有機合成化学協会誌　第33巻 第10号　別刷

シ ア ン 化 ベ ン ジ ル

福　永　公　寿

（昭 和 50 年 10 月 発 行）

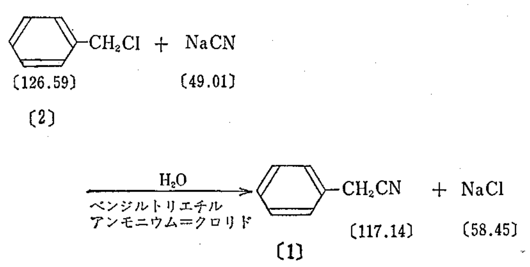
シアン化ベンジル

福　永　公　寿
（山口大・工）

シアン化ベンジル〔1〕はフェニル酢酸やフェニルニトロメタンなどの合成中間体として応用の広い物質である。

〔1〕の合成法としては，塩化ベンジル〔2〕とシアン化ナトリウムあるいはシアン化カリウムとの反応[1]，マンデロニトリルの接触還元[2]，シリカゲル触媒を用いてフェニル酢酸とアンモニアとから合成する方法[3]，あるいはベンズアルデヒドとローダニンを縮合させ，アルカリで処理し，ヒドロキシルアミンでオキシムとして無水酢酸で処理する方法[4]などがあるが，〔2〕とシアン化ナトリウの反応による合成法が一般的である。しかし，この方法では〔2〕とシアン化ナトリウムの溶媒として含水エタノールを使用し，反応後，析出した塩化ナトリウムを一たんろ過して除いた反応液をそのまま減圧濃縮するのであるが，濃縮中にさらに塩化ナトリウムが析出するため突沸して蒸留困難になることが多く，塩化ナトリウムを除く操作を何度もくりかえさなければならない。改善策としてシアン化ナトリウム水溶液と〔2〕を煮沸する合成法[5]が考案されているが，不均一系反応のため，収率があまりよくない。そこで，種々検討した結果，次にのべるように相間移動触媒[6]としてベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを少量加えたシアン化ナトリウム水溶液と〔2〕との反応で満足すべき反応結果が得られた。本法は従来の方法にくらべ，反応時間が短くて収率がよい，析出する塩化ナトリウムのろ過操作を必要としない（注１）などの点においてすぐれている。

製法〔置換〕



還流冷却器，かきまぜ機，温度計を備えた 500ml の三ッ口フラスコにシアン化ナトリウム 49.0 g(0.10 mol)を入れ，水 100 ml を加え水浴上で温めて溶解する（注２）。これにベンジルトリエチルアンモニウムクロリド（注３）2.27 g (0.01 mol) を加え，さらに，〔2〕88.6 g (0.70 mol) を添加してかくはんしながら水浴上で 90～98℃ に煮沸する。反応の進行につれ反応液が赤色に着色し（注４），生成した塩化ナトリウムの白色沈殿が析出する。内容物を分液ロートに入れた水 250 ml に注ぎ，エーテルで抽出する（注５）。エーテル相をとり，無水炭酸カリウムで乾燥させたのち水浴上でエーテルを蒸留して除き，ついで減圧蒸留して bp 117～120℃/10 mmHg の留分をとると純粋な〔1〕が得られる。収量 76.8 g（収率 94%）。

（注１）化合物〔1〕は悪臭が強いので，何度もろ過する操作は好ましくない。

（注２）シアン化ナトリウムの溶解度は 35℃ で 45.0g/100g H_2O である。

（注３）化合物〔2〕とトリエチルアミンを 3：1 のモル比でかきまぜ，しばらく放置すると白色結晶として得られる。結晶を吸引ろ過し，少量のベンゼン洗ったのち減圧乾燥して使用する。

（注４）反応時間約50分で反応液は濃赤色になり，この時点で反応はすでにほぼ完結している。

（注５）水相と油相とがはっきり分離するので，油相をうまくとればエーテル抽出は，はぶいてよい。

文　献

1) Br. Radziszewski, *Ber*. **3** 198〔1870〕; W. Mann, *Ber*. **14** 1645 (1881); W. Staedel. *Ber*. **19** 1950 (1886); R. Adams, A.F. Thal, *"Organic Syntheses"* Coll. Vol. **1**, 107 (1948)
2) N.D. Zelinsky, K. Packendorff, L. Leder-Packendorff, *Ber*. **67** 300 (1934)
3) J.A. Mitchell, E.E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc*. **53** 328 (1931)
4) N. Campbell, J.E. Mckail, *J. Chem. Soc*. **1948** 1251
5) M. Gomberg, C.C. Buchler, *J. Amer. Chem. Soc*. **42** 2059 (1920)
6) C.M. Starks, *J. Amer. Chem. Soc*. **93** 195(1971)