IIは9:10に二重結合があると考えられる。I, IIとも赤外吸収スペクトルより 1100 cm^{-1} にエーテルの大きい吸収があることおよび以上の結果から化合物Iはおそらく、アルコキシ-10-ウンデセン酸メチル、化合物IIは11-アルコキシ-9-ウンデセン酸メチルと考えられる。

主生成物である11-アルコキシ-9-ウンデセン酸メチルは、ア

ルコール中10-ウンデセン酸メチルと酢酸第二水銀との反応で生じたアルコキシ、アセトキシ水銀ウンデカン酸メチルに過塩素酸が反応してアセトキシ水銀基が脱離して(アセトキシ水銀基の分解により金属水銀が析出)生じたと推定される。

(昭和42年10月、油化学研究発表会講演(名古屋大学))

本研究に対し御支援を戴いた茂木今朝吉博士に深謝します。

6,13-ジクロルキナクリドンの脱塩素^{*1}

(昭和42年11月16日受理)

永井芳男^{*2}・西久夫^{*2}・永井祥介^{*3}・森久保邦男^{*2}

種々の還元剤をもちい、6,13-ジクロルキナクリドン(I)を脱塩素し、キナクリドンを得ようと試みた。

酸と金属すなわち、酢酸-亜鉛またはポリリン酸-スズをもちいた場合、Iの脱塩素によりキナクリドンとそのジヒドロ化合物を得た。

しかし、アルカリと金属すなわち、N,N-ジメチルホルムアミド中水酸化カリウム水溶液とスズ粉末をもちいた場合、Iの脱塩素によりただ一種の化合物のキナクリドンを87%の収率で得た。

芳香族炭化水素の炭素に結合したハロゲンを脱離させ、水素で置換する方法は、たとえばHouben-Weyl¹⁾に詳しいが、これらの例はベンゼン核がせいぜい2個程度までのものか、ヘテロ環化合物ではピリジン、キノリン誘導体の場合に限られている。しかも、結合ハロゲンの多い場合には、完全脱離していない例が多い。また、多環式化合物ではたとえばFrdl, 19, p.2097に脱ハロゲンの数例の記載があるが、いずれも完全には脱離されていない。著者らは6,13-ジクロルキナクリドン(I)を脱塩素反応にかければ、キナクリドン(II)が生成するとの期待から、種々の還元剤をもちいてIを処理し、主生成物の検討を行なった。その結果、Iの脱塩素反応では、条件の選定いかんによってはIIを経て6,13-ジヒドロキナクリドン(IV)へと移行するが、また、IIのみを得る当初の目的をも達成できることがわかった。すなわち、酸性媒体中の反応ではI→II→IVの反応が進み、IVの副生ないしは主生成をさげ難かったが、アルカリ性媒体中の反応では好収率でIIのみを生成した。いずれも還元が進むにつれて、生成物の色はIの橙赤色からIIの青味赤色に類似し、また、生成物の硫酸呈色はIの青色からIIの赤色系に変化するが、これだけでは反応の進行状態を判定し難い。他方、キナクリドンキノン(III)の酸性還元ではIVが副生しやすいので、Iの脱塩素反応にさいしても当然これを考慮に入れる必要がある。IVの混在は紫外吸収スペクトル(溶媒:97%硫酸)を測定すれば判定しやすい。たとえ、IVが副生したとしてもアルカリ性媒体中での弱酸化で容易にIIに変え得るので所期の目的は達成できる。この反応経路を図1に示す。

図1 反応経路

1 実験の部

1.1 試料の調製

IはIIIのロイコ体をオキシン塩化リン中、五塩化リンで処理して合成し、IVはIIIをポリリン酸とスズで還元して合成し、IIはIVをアルカリ性アルコール中ニトロベンゼン-*m*-スルホン酸ナトリウムで酸化し、硫酸法で精製してそれぞれ純品とした。 $\lambda_{\max}$ はIでは $310\text{ m}\mu$, $\epsilon=1.2\times 10^5$, IIでは $296\text{ m}\mu$, $\epsilon=2.7\times 10^5$, IVでは $241\text{ m}\mu$, $\epsilon=1.5\times 10^5$ であった。いずれも溶媒は97%硫酸である。

1.2 脱塩素反応

1.2.1 酸性媒体をもちいた場合

1.2.1.1 酢酸と亜鉛末による6,13-ジクロルキナクリドンの処理 カキマゼ装置、還流冷却器、温度計をつけた100 mlの四つ口フラスコに6,13-ジクロルキナクリドンと亜鉛末、酢酸を加え、その沸点で還流する。反応は不溶のまま進行する。反応終了後、口過し、熱湯で洗い、希塩酸と煮沸し、未反応の亜鉛を除き、水洗、乾燥し、生成物の塩素分析を行なった。この二、三の例を表1に示す。このうち、実験番号D-4の生成物は青味赤色で収量は0.21 g、収率は85.4%であった。N分析値8.87%, Cl分

^{*1} 本研究を「キナクリドン系化合物に関する研究(第9報)」とする。前報(第8報)、永井、西、後藤、工化、71, 386(1968)。

^{*2} Yoshio NAGAI, Hisao NISHI, Kunio MORIKUBO 埼玉大学理工学部：浦和市下大久保。

^{*3} Shōsuke NAGAI 東京理科大学工学部：東京都新宿区神楽坂。

1) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", 5/4, p.769.

表 1 6,13-ジクロルキナクリドンの酢酸と亜鉛による処理

実験番号	ジクロル 体 (g)	Cl (%)	亜鉛末 (g)	酢酸 (ml)	時間 (hr)	Cl (%)
D-1	0.70	20.3	0.7	60	10	3.04
D-2	1.00	20.4	1.0	30	12	7.62
D-3	0.90	21.5	1.0	80	"	10.03
D-4	0.30	18.8	0.9	30	24	1.54

図 2 6,13-ジクロルキナクリドンの脱塩素生成物(酢酸と亜鉛)の紫外吸収スペクトル(溶媒: 97% 硫酸)
 $c=0.99 \text{ mg}/10 \text{ ml}$ を 100 倍に希釈

析値 1.54% でキナクリドンの N 計算値 8.97% に近い。その紫外吸収スペクトル(溶媒: 97% 硫酸)を図 2 に示す。吸収極大位置には 241 mμ のジヒドロキナクリドンと 296 mμ のキナクリドンの吸収が認められるほか、310 mμ に I の吸収がまだいく分残っている。還元不十分な場合、たとえば Cl 分析値 9.74% (この値は塩素 1 個をもつキナクリドンの値に近い) の生成物の色は橙赤色である。その紫外吸収スペクトルを図 3 に示す。241 mμ には IV, 296 mμ には II, 310 mμ には I の吸収極大があり、これら 3 成分の混在が明白である。この混在は元素分析値、粉見、硫酸呈色などからは判断し難い。

図 3 6,13-ジクロルキナクリドン脱塩素生成物(酢酸と亜鉛, Cl: 9.74%)の紫外吸収スペクトル(溶媒: 97% 硫酸)
 $c=0.95 \text{ mg}/10 \text{ ml}$ を 100 倍に希釈

1.2.1.2 酢酸と亜鉛末によるキナクリドンの処理 キナクリドンのこの還元剤に対する安定性をみるために、II 0.10 g を亜鉛 0.1 g, 酢酸 10 ml で 24 時間煮沸処理を行なった。生成物の紫外吸収スペクトルを図 4 に示す。吸収極大は 296 mμ と 241 mμ の 2 カ所にあり、ピークの高さの比較では割合が判然としないが、241 mμ の吸収の存在は IV がいく分生成していることを示している。

1.2.1.3 ポリリン酸とスズによる 6,13-ジクロルキナクリドンの処理 1.2.1.1 と同様な装置をもちい 85% $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 =$

図 4 キナクリドンの酢酸-亜鉛処理生成物の紫外吸収スペクトル(溶媒: 97% 硫酸)
 $c=1.35 \text{ mg}/10 \text{ ml}$ を 100 倍に希釈

図 5 6,13-ジクロルキナクリドンの脱塩素(ポリリンとスズ)生成物の紫外吸収スペクトル(溶媒: 97% 硫酸)
 $c=1.5 \text{ mg}/10 \text{ ml}$ を 100 倍に希釈

1:1 のポリリン酸中で還元を行なった。ポリリン酸 20 g に I を 0.10 g, スズを 2.4 g 加え、130°C で 2 時間反応を行なった。反応の進行につれ、反応液の色は青→紫→紫赤→ピンクと変わり、後処理の結果、0.07 g の淡赤色粉末を得た。収率 85%。生成物の紫外吸収スペクトルを図 5 に示す。241 mμ, 296 mμ, 310 mμ に吸収があるが、241 mμ の吸収極大のピークから IV が主体と考えられる。

1.2.2 アルカリ性媒体をもちいた場合

1.2.2.1 水酸化カリウム・ジメチルホルムアミド・スズによる 6,13-ジクロルキナクリドンの処理 IV がアルカリ性媒体中で酸化されやすい性質を利用し、I の還元を試みた。1.2.1.1 と同様な装置をもちい、還元剤としてジメチルホルムアミド、50% 水酸化カリウム溶液、スズの組合せを選び、反応温度を -10~60°C に、反応時間を 30 分~10 時間に変えて行なった。一例を示せば、I の 0.50 g に 50 ml のジメチルホルムアミドを加え、ついでスズ 1.0 g を加えてかきまぜる。

つぎに 50 ml の水と 50 g の水酸化カリウムを加え、室温で 5 時間かきまぜた後、生成物を得た。この場合反応液の色は緑青色からしだいに深青色に変わり、生成物の硫酸呈色は 1 時間後青紫色、2 時間後紫色、3 時間後赤紫色、4 時間後紫赤色、5 時間後赤色と変わる。さきの生成物を硫酸法により精製し、精製品 0.36 g を得た。収率 87.8%。青味赤色粉末で紫外スペクトルは λ_{max} 296 mμ のみで 310 mμ, 241 mμ には吸収極大はなく分子吸光係

表 2 6,13-ジクロルキナクリドンの脱塩素

実験番号	ジクロル 体 (g)	溶 剤 (ml)	脱 塩 素 剤 (g)	温 度 (℃)	時 間 (hr)	生 成 物 (g)	硫酸精製 物 (g)	Cl (%)	硫酸呈色		
D'-1	1.0	DMF*	150	銅 ヒドロキノン	0.32 0.5	150	7	0.6	0.35	9.21	紫 赤
D'-2	0.5	DMF	100	銅 ヒドロキノン	0.17 0.3	〃	5	0.32	0.23	9.10	紫
D'-3	1.0	フェノール	200	ナトリウム	1.5	〃	7	0.5	—		青 紫
D'-4	1.0	フェノール	40	亜 鉛	1	〃	16	0.6	→	9.51	紫 赤

*DMF：ジメチルホルムアミド

数は 2.6×10^5 で、キナクリドンのそれと一致した。

1・2・3 その他の諸方法

ほかに試みた種々の脱塩素法を表 2 に示す。生成物の硫酸呈色が赤味がかつたものだけを塩素分析したが、満足できる結果は得られなかった。

ジシアンジアミドの加熱初期反応における脱アンモニア縮合物の生成の検討^{*1,*2}

(昭和 42 年 10 月 9 日 受理)

舟 川 隆 義^{*3}・滝 本 雅 祥^{*4}

ジシアンジアミドを加熱したさいにメラミンとともに生成するメラム、メレム、メロンなどのいわゆるメラミンの脱アンモニア縮合物は、これまでの研究からメラミンを経ずに生成されることが明らかにされたが、本報ではこれらの生成機構を検討するために、ジシアンジアミドを加熱したさいに中間に一時的に生成するグアニジン、ビグアニド、グアニルメラミン、シアノメラミンにつき前報同様示差熱分析と加熱生成物の組成分析を行なった。

その結果倉林らが予見したようにメラミンの脱アンモニア縮合物はそのほとんどがグアニルメラミン、シアノメラミンを経て生成されるもので、とくにグアニルメラミンからはメラムが、シアノメラミンからはメレムまたはメロンに似た水不溶物 (2,4,6-トリメラニール-S-トリアジン) が生成されやすく、またこれらをジシアンジアミドと共融した場合には脱アンモニア縮合物の生成が促進され、いずれもメラムが多量に生ずるなどの点を明らかにした。

1 緒 言

ジシアンジアミドをアンモニア加圧または常圧で加熱重合させてメラミンを製造するさいに副生するメラム、メレム、メロンなどのいわゆるメラミンの脱アンモニア縮合物の生成には、ジシアンジアミドからメラミンを経ずに 250°C 以下の比較的低温で生成する過程 (一次的生成) と、 350°C 以上の高温で一度生成したメラミンが溶融分解して生成する過程 (二次的生成) があるが^{1a)}、そのうちのメラミンから脱アンモニア縮合によって生成する場合の反応条件、機構については前報で詳細に述べた。

ジシアンジアミドからメラミンないしはメラム、メレム、メロンなどの脱アンモニア縮合物ができる一次的生成過程はすこぶる複雑である。倉林ら

はジシアンジアミドの常圧またはアンモニア加圧下での加熱によりメラミンやその脱アンモニア縮合物が生成するさい、中間生成物としてそれまでに知られていたシアナミド、グアニジン、ビグアニド^{*5}以外に未知のシアノメラミン、グアニルメラミンが生成することを見出し、その生成反応機構を検討し考察した²⁾。倉林らはまたジシアンジアミド、シアノメラミン、グアニルメラミンおよびそれらの混合物を常圧で加熱溶融してこれらの化合物の変化と生成した水不溶物^{*6}の量を測定し、脱アンモニア縮合物の

*1 この報文を「ジシアンジアミドの重縮合 (メラミン化) 反応の研究 (第3報)」とする。

*2 前報 (第2報), 滝本 雅祥, 舟川 隆義, 工化, 66, 804 (1963).

*3 Takayoshi FUNAKAWA 日本カーバイド工業株式会社魚津工場研究所: 魚津市本新.

*4 Masayoshi TAKIMOTO 日本カーバイド工業株式会社企画部: 東京都千代田区丸の内3丁目, 新東京ビル.

*5 ジシアンジアミドからビグアニドが生成することは倉林らにより見いだされた。

1) a) 滝本 雅祥, 舟川 隆義, 工化, 66, 797 (1963); b) 滝本 雅祥, 舟川 隆義, 工化, 66, 804 (1963).

2) 倉林正弘, 柳谷康新, 工化, 58, 750 (1955).