報 文

羊毛防蟲劑の研究

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool

第13報 化學構造と羊毛防蝕効果との關係 (X)

XIII On the Relation between the Chemical Constitution of Moth-Proof Agents and their Moth-Proofing Effects for Wool (part 10)

松 井 弘 次*

Koji Matsui

要旨 アリルグアニジン系化合物の化學構造とそれ等のヒメカツオブシムシに対する羊毛防蝕効果との關係に就いての既述(第10報)の結果から、同害蟲に對し優れた防蝕効果の期待されるN,N'-o-フェニレングアニジン型化合物を合成し、それ等に於ける化學構造と防蝕効果との關係を明らかにするため同害蟲に對する防蝕試験をした結果、N,N'-o-フェニレン-N''-アリルグアニジンが一般に優れた防蝕効果を有することが明らかとなり、特にN''-トリル誘導體が優れていることが判つた。

著者は既に第6報(本誌, 8, 報 61)に於いてN,N'-ジフェニル-及びN,N',N''-トリフェニルグアニジン並びにその鹽素置換體が羊毛害蟲ヒメカツオブシムシ(*Attagenus Piceus* Olivier)に對して優れた羊毛防蝕効果あることを認め、引續き第9報(本誌, 10, 51)及び第10報(同, 10, 54)に於て種々な置換基を有するN,N'-ジフェニルグアニジン, N-アルキル-N'-フェニルグアニジン, N,N'-ジフェニル-N''-アルキルグアニジン並びにN,N',N''-トリフェニルグアニジン型化合物のヒメカツオブシムシに對する羊毛防蝕効果を試験して、それらが一般に同害蟲に對し優れた羊毛防蝕効果を有することを述べ、グアニジン誘導體としてヒメカツオブシムシに對して優れた羊毛防蝕効果を有するためにはグアニジン分子の2ヶないし3ヶの夫々異なる窒素に結合した水素がアリル基で置換されていることが必要であると推定した。

以上の結果からグアニジン誘導體としてN,N'-o-フェニレングアニジン型化合物も又上記害蟲に對して優れた羊毛防蝕効果を持つものと期待出来るのであるがこの點を明らかにし、更にアリルグアニジン系化合物の化學構造と羊毛防蝕効果に關する前記の推察がこの型の化合物に於いても同様に適應されるか否かを確め同時に効果に與えるアリル基に導入された置換基の影響等も合わせて考察するため、著者はN,N'-o-フェニレングアニジンの數種の誘導體を合成し、それらのヒメカツオブシムシに對する羊毛防蝕試験をして大體豫期の結果を得たので

ここに報告する。

處理方法、試験方法及び効果の判定方法は第5報と同様にして、試験期間は1951年9月12日~同25日(14日間)であり、室温(平均22°C)に放置した。

得られた結果は次の表の如くである。

番 號	處 理 剤	處理 法 %	効果	害 蟲 死 滅 數
1		1		(1)
		2		(0)
		4		(0)
2		1		(0)
		2	V	(0)
		4	V	(0)
3		1	V	(0)
		2	V	(1)
		4	V	(0)
4		1	V	(0)
		2	V	(0)
		4	V	(0)
5		1	V	(0)
		2	V	(1)
		4	V	(0)
6		1	V	(0)
		2	III ~ IV	(0)
		4	V	(0)
7		1	V	(1)
		2	V	(0)
		4	V	(0)
8		1	III ~ IV	(0)
		2	V	(0)
		4	V	(0)
9		1	IV	(0)
		2	IV ~ V	(0)
		4	V	(0)

結果の考察 前報同様害蟲の死滅數は少數不規則で効果との直接の關連は見出せなかつた。一般にN,N'-o-フェニレングアニジン型化合物も他のアリルグアニジン

*群馬大學工學部染料化學教室(群馬縣桐生市)

系化合物同様にヒメカツブシムシに對して優れた防蝕効果を現したが効果發現には N,N' -アリル- N,N' - α -フェニレンジアニジン型化合物であることが必要と考えられた。即ち N,N' - α -フェニレンジアニジン自身は効果弱少であつて、第 10 報で述べたグアニジン系化合物に於ける置換アリル基の數と効果との關係と類似の關係が、 N,N' - α -フェニレンジアニジン型化合物に於いても成立つものと推察された。

N,N' - α -フェニレン- N,N' -アリルグアニジンの N,N' -アリル基に導入された置換基の種類及びその位置と効果との關係に就いては試料が少數であつたことと何れも効果優れていた爲に明らかにすることは出来なかつたが、メチル置換體は特に優れ、鹽素置換體は僅に劣る如く考えられ、これら化合物に於いても効果はアリルグアニジンに就いて第 9 報に於いて述べたと同様にこれら化合物の鹽基としての性狀と密接に關係しているものと考えられた。

合成法 供試化合物の中既に文献に記載のあるものは使用した化合物の融點とその化合物に關する文献の所在を記し、新化合物は簡単に合成法を記載した。

1) N,N' - α -フェニレングアニジン, mp 223~224°C. (Pellizzari; Gazz. chim. ital., 48, II, 173)

2) N,N' - α -フェニレン- N,N' -フェニルグアニジン, mp 190~191°C. (Keller; Ber., 24, 2499) 上記文献は N,N' - α -フェニレン- N,N' -フェニルグアニジンをカルボジフェニルイミドと當量の α -フェニレンジアミンを約 5min 210~220°C に加熱して得ているが、著者は N,N' -ジフェニルチオ尿素と當量の α -フェニレンジアミンの酒精溶液を酸化鉛の存在下加熱し、脱硫と同時に縮合せしめる方法をとつた。

即ち、 N,N' -ジフェニルチオ尿素 (mp 155°C) 2.3g (1/100), α -フェニレンジアミン (mp 102~103°C) 1.1g (1/100 モル) を 50cc の酒精に溶解し、過剰 (10.0g) の酸化鉛を加え還流下 1hr 振盪煮沸せしめ、冷後硫化鉛を濾去し硫化鉛は少量の酒精で 2 回洗滌し洗液は濾液に合わせ、濾液から酒精を溜去して油狀の殘留物を得た。これをそのまま 210°C に加熱することなく熱湯でくりかえし処理すると次第に結晶狀となり 1.7g の粗生成物を得、トルエンより 1 回再結晶して mp 183~187°C の結晶 0.6g を得たが收量、純度共に悪く、下記の如く高温に加熱して反應を完結せしめることが必要であつた。

即ち、上記の方法と全く同様にして得た酒精溜去後の油狀殘留物を 210~220°C に 5 分間加熱し冷後水を加えて水蒸氣蒸溜に付して微量のアニリンを溜去し殘留物と

して結晶狀の粗生成物 2.0g (mp 170~180°C) を得た。これをトルエンより 1 回再結晶して殆ど無色の結晶として N,N' - α -フェニレン- N,N' -フェニルグアニジン, mp 187~190°C 1.5g を得た。更にトルエンから再結晶して mp 190~191°C

他の同型化合物の合成には上記の方法をとつた。

3) N,N' - α -フェニレン- N,N' - p -トリルグアニジン, mp 208~209°C. (Keller; Ber., 24, 2509)

4) N,N' - α -フェニレン- N,N' - o -トリルグアニジン (2) の N,N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N,N' -ジ o -トリルチオ尿素 (mp 160°C) を用い (2) 同様に α -フェニレンジアミンと反應せしめた。トルエンから再結晶して mp 190~191°C. 無色微細針狀結晶。

分析値 1.986mg 試料 N_2 cc 0.317cc

(17°C, 758mm) N, 18.7%

計算値 $C_{14}H_{13}N_3$ として N, 18.8%

5) N,N' - α -フェニレン- N,N' - p -クロロフェニルグアニジン

(2) の N,N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N,N' -ビス-(p -クロロフェニル)-チオ尿素 (mp 174~175°C) を用い (2) 同様に α -フェニレンジアミンと反應せしめた。

酒精から繰返し再結晶して無色粉末狀結晶, mp 195~196°C

分析値 1.919mg, 試料 N_2 cc 0.277cc (17°C, 758mm) N, 17.0%

計算値 $C_{13}H_{10}N_3Cl$ として N, 17.3%

6) N,N' - α -フェニレン- N,N' - m -クロロフェニルグアニジン

(2) の N,N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N,N' -ビス-(m -クロロフェニル)-チオ尿素 (mp 122~123°C) を用い (2) 同様に α -フェニレンジアミンと反應せしめた。

トルエンから繰返し再結晶して、無色の粉末狀結晶 mp 188.5~190°C

分析値 1.940mg, 試料 N_2 cc 0.293cc (17°C, 748mm) N, 17.5%

計算値 $C_{13}H_{10}N_3Cl$ として N, 17.3%

7) N,N' - α -フェニレン- N,N' - o -クロロフェニルグアニジン

(2) の N,N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N,N' -ビス-(o -クロロフェニル)-チオ尿素 (mp 139~140°C) を用い (2) 同様に α -フェニレンジアミンと反應せしめた。

トルエンから繰返し再結晶して mp 160~161°C, 無色針狀結晶。

分析値 3.326mg, 試料 N/100HCl 4.08cc (キ-

ルダール法) N, 17.2%

計算値 $C_{13}H_{10}N_3Cl$ として N, 17.3%

8) N,N' -*o*-フェニレン- N'' -*p*-エトオキシフェニル
グアニジン

(2) の N, N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N, N' -ビス
-(*p*-エトオキシフェニル)-チオ尿素 (mp 169~170°C)
を用い (2) 同様に *o*-フェニレンジアミンと反応せしめ
た。

トルエンから、次で酒精から再結晶して mp 171~
171.5°C, 無色微細板状結晶

分析値 2.534mg, 試料 N_2cc 0.363cc (18°C, 758
mm) N, 16.8%

計算値 $C_{15}H_{15}ON_3$ として N, 16.6%

9) N, N' -*o*-フェニレン- N'' -*p*-メトオキシフェニル
グアニジン

(2) の N, N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N, N' -ビス
-(*p*-メトオキシフェニル)-チオ尿素 (mp 188°C)を用い
(2) 同様に *o*-フェニレンジアミンと反応せしめた。

少量の酒精を加えたトルエンから繰り返し再結晶して
mp 184°C, 無色小針状結晶。

分析値 2.283mg, 試料 N_2cc 0.338cc (19°C, 754
mm)

計算値 N, 17.2% $C_{14}H_{13}N_3O$ として N, 17.6%

本研究に於いて岩本教授の御指導を頂いた, 研究費は
大阪市化研工業株式會社の御援助を受けた。記して感謝
の意を表す。(昭和 27 年 6 月 4 日受理)

アセチレンと青酸とからアクリルニトリルの合成に 關する研究

第 3 報 鹽化第一銅——第一級アミン化合物系觸媒作用に就て

Studies on the Synthesis of Acrylonitrile from Acetylene
and Hydrocyanic acid

II. On the Catalytic Action of Cuprous chloride—Primary Amine Compounds

吉 田 壽 隆*・立 川 利 久*

Toshitaka Yoshida Toshihisa Tachikawa

要旨 諸アミノ化合物(主として第一級)と鹽化第一銅とからなる觸媒に就いてアク
リルニトリル生成能とアセチレンの吸収能とを比較した結果大體兩者の間には平行的な關係
が見出された。又吸収量は觸媒溶液の pH により可成り變化するが條件如何によつてはモ
ノビニルアセチレン, アセトアルデヒド等の生成が考慮せられる故に見掛けの吸収状態は測
定出來ても眞の吸収量の測定は困難となる。

緒 言

前報¹⁾に於いてアセチレンに對する青酸の附加反應觸媒
として鹽化第一銅——第一級アミン化合物系觸媒を用い
て研宄した結果此の種第一級アミン化合物の作用機構は
錯鹽を生成する事によつて水に對する鹽化第一銅の溶解
度を增大せしめる事及び此の場合生成せられる錯イオン
構造によつて觸媒能が左右せられるものである事を述べ
た。本報では更に此の種鹽化第一銅——第一級アミン化
合物系觸媒のアクリルニトリル生成能とその觸媒溶液の
アセチレン吸収能との關係を知る目的でアセチレンの吸
收曲線を各觸媒組成のものについて測定した。その結果
兩者の間には全く平行的な關係が存在する事が判つたの
で此の點に就いて行つた實驗結果を報告する。

實驗之部

1) 觸媒組成とアクリルニトリルの收率

鹽化第一銅と種々なアミン化合物とからなる觸媒を用
いてアクリルニトリルを合成した結果前報で詳細報告し
た如く青酸に對するアクリルニトリル生成觸媒能はモノ
エタノールアミン>トリエタノールアミン>尿素~鹽化
アンモニウム>エチレンジアミン>グリシン>グアニジ
ン>グルタミン酸……等の順であつて鹽化第一銅と鹽酸
とから成る觸媒では全くアクリルニトリルを生成しなかつ
た。第 1 表は青酸並びに吸収アセチレンに對するアク
リルニトリルの收率を示したものである。

2) 吸収装置と測定法

吸収測定装置は第 1 圖の如くである。

測定には最初 (1) のコックを開き (3) のコックを閉

*工業技術院大阪工業技術試験所(大阪市)