シアナミドとその誘導体の化学と工業

杉 野 喜 一 郎*

The Chemistry and Industry of Cyanamide and its Derivatives.

Kiichiro SUGINO

シアナミドおよびその誘導体の化学と工業は相変らず順調な進展が続けていると言って差支えない。しかしそれなら画期的発展が期待され、またされつつあるかと言えばそれほどでもない。特に世界的に見ていちじるしい発展があったとも思えない。むしろ量的には世界一の石灰窒素生産国であるわが国が工業的実績並びに研究においてリードしていると言っても過言ではない。これはわが国が世界一の石灰窒素生産国であることを考慮すればあるいは当然かも知れない。したがって以下記すことはわが国におけることが大部分であるが、この範囲の仕事の実績が以上のような状態であるからこれを諒とされたい。なおシアナミド誘導体は石灰窒素からでなく、青酸より誘導する途があり、用途のある化合物の種類によっては将来そのような転換もあることを考慮しなければならない。われわれの研究結果もまたこの点を明らかにしている。

I. ジシアンジアミド

ジシアンジアミドはシアナミドの二量体であるが、この系の化学工業では目下最大最重要の基本原料の一つである。現在わが国の生産能力は約 25,000 t/年 で漸増の体勢にある。わが国では稼働能力から言って日本カーバイド会社が終始 1 位 (50% 強) を保っている。このことは同社が昭和 11 年創立以来この方面に絶えず努力を傾注してきたことによるものと思う。外国では North American Cyanamide Co. の Welland 工場 (Ontario, Canada) が最大で、Niagara Falls 工場の石灰窒素を原料としてこの製造を行っており、同社のメラミン能力 50,000 t/年 に匹敵するだけの設備を持っていると考えられる。わが国と北米大陸以外は西独が主な生産国であり、ほかに欧州の 2~3 の国でもこの生産が行なわれて

いる。

石灰窒素よりこの製造の基本は前に筆者が化学と工業¹⁾で述べた通りであって、次の三段階からなる。

- (1) 石灰窒素よりシアナミドの製造
- (2) シアナミドの重合
- (3) ジシアンジアミドの晶出と母液の循環

ここに再び繰り返して見よう。要は石灰窒素を水 (母液) と炭酸ガスで処理して、(1) 希または (2) 中濃度シアナミド水溶液としてこれを泥と分離後適当な pH で重合してジシアンジアミドとして晶出、母液を反覆使用する方式が最も普通である。

(1) の段階は炭酸ガスによる中和浸出が唯一のものであることは石灰窒素製造会社の特殊性よりしても当然で、これより安価な方法は考えられない。石灰炉ガスは通常 40% 以上の炭酸ガス含量で、そのまま石灰窒素スラリーの中和に使用可能である。シアナミド水溶液の重合には (1) スラリー中で重合を行なうもの、(2) 泥と分離後重合を行なうものに分かれ、(1) は昔愛谷美彦博士により創められ、日本カーバイド社で実施されていた方法であるが、今日は連続操作上の問題から全部 (2) になったと言ってよい。(2) にも (イ) 希薄溶液のまま重合反応を行なうもの、(ロ) 濃厚溶液として行なうものの 2 種があり、後者は反応は迅速であり、かつ熱補給不要の利はあるが、副成物の混入は避けられぬ。希薄溶液のまま行なう場合の pH 調節剤にも種々あろうが、母液循環を考慮に入れると、われわれの考案である石灰窒素自体を用いるのが最良のようである²⁾。最後にジシアンジアミドの晶出と母液の循環であるが、重合の程度、晶出率は種々他の条件を考慮しつつ最適の状態に定むべきであり、特に母液循環による不純物の蓄積には最も留意する必要がある。収率は石灰窒素 N* に対して約 90% 程

* 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山 1)

* 今日の石灰窒素 N 含量は 24% である。

度* で問題はなく、要はその中に含まれる不純物、殊にイオウ化合物(チオ尿素)、グアニル尿素、グアニジン、メラミン等が最も問題となる。わが国で最も大規模な設備を持つ日本カーバイド社の方式がイタリーエジソン社(Societa Edison)に技術導入されたのも以上の諸要因を十分考慮した合理的な方法であり、製品の不純物含量は最低と考えられること、ならびに全自動制御による連続操作を可能ならしめた点にあると思われる。

II. メ ラ ミ ン

メラミンはこの種工業での最大のものであり、現在のところジシアンジアミドの相当量はこの製造に用いられていると言っても過言ではない。しかし数量的に言って同じ有機合成品で最近伸びのいちぢるしい塩ビには比すべくもなく、ほぼ酢ビ程度のものであろう。現在まで最大の生産国であった米国のそれは長い間アメリカンサイアナミド社(American Cyanamide Co., 以後 A.C.C. 社と略記)の独占に近く、最近まで約 30,000 t/年 の生産であったと考えられる。しかし同社は最近従来の Willow Island (W. Va) 工場のほか、Wallingford (Conn.) に新工場を建設したと伝えられ、全能力 50,000 t/年 と言われている。これに昨年独占禁止法騒ぎで同社の特許その他の権利分譲が決定したため、アライド・ケミカル(Allied Chemical)社が約 10,000 t/年 の計画を、またライヒホルド(Reichhold)社は 2,000 t/年 のパイロットプラントを計画中とのことである。前者は尿素を原料とする法を採用すると言われているので、成功の暁にはこのシアナミド系合成に別の原料を持ちこむこととなる。ほかにモンサント(Monsanto)社も従来からこの製造を行っていたが、独自の計画を持っているようである。次に欧州を見渡すと西独、英、スイス、スカンジナビアが挙げられるが、量的に見れば、西独の 7,000 t (1959 年) が最高ではなかろうか。しかし英のブリティッシュオキシゼン社(British Oxygen Co.)がこの方面に意欲的であり、スイスシバ(Ciba)社は創始者としての榮譽を担いつつ堅実な歩みを続けている。そこでわが国のそれであるが、これが一昨年の石灰窒素不況期を契機に原料ジシアンジアミドの製造と共に上昇をたどりつつあり、正に米国の線に到達せんとしていて、あるいはこれをりょうがするかも知れない。それにはメラミンがジシアンジアミドより製造される限り、わが国には石灰窒素の大生産国としての優位があるからである。

メラミンの製造技術は(1)ジシアンジアミドを原料とするもの、(2)尿素を原料とするもの、(3)その他の

三つに分たれるが、今日実用化されているのは(1)のみである。(1)にも(イ)液安中でジシアンジアミドを高温(200℃以上)に加熱するものと、(ロ)液安メタノール混溶媒中でジシアンジアミドを 180℃ 付近に加熱する方式とがあり、(イ)はシバ、(ロ)は A.C.C. 社の開発したものである。(イ)の方式は収率 100% であるが、少量(2~3%)の不純物は不可避であり、この除去は再結晶以外ない。(ロ)の方式は粗製品をアルカリで洗うのみで 99.0% 品(灰分 0.1%, 溶液の色調 APHA standard, 70)の得られることが報ぜられ、その特徴とされていた。しかし現在わが国をはじめ欧州諸国の方法は何れも(イ)の改良法であり、したがって純品取得は再結晶による。このさいの 2% 強生成する不純物は主としてトリアジン系高縮合物で、メレム、メロン等の外反応系内に水の存在する場合はアムメリン類をも含み、数年前筆者の研究室で山下素治博士により詳しく研究され³⁾、その成果はその後の滝本氏の研究⁴⁾と共に日本カーバイド社メラミンの品質改良に役立っている。(ロ)の方法の不純物は当時不明であったが、その後、後述するようにこれがシアノメラミンを主とするものであることがわかり、それが希アルカリ洗浄で除かれることも明らかとなった。

さてこのジシアンジアミドのメラミン化であるが、式で書くと次のような簡単な反応であり、かつ上述のよう

にほとんど定量的に進行するにもかかわらず、その機構はすこぶる複雑であると思われる。この機構についても種々の説はあったが、最近東京工試の倉林正弘博士がこの機構の解明を試みた⁵⁾。同氏の研究はジシアンジアミドの液安中における 120℃ 付近の低温での加熱変化を主として取り扱い、反応進行の途中を観察して種々の中間生成物を見出したが、その中でもかなり量的に多く生成し、興味あるのはシアノメラミンである。このものの発見はこの反応解析に有力な手掛りを与えると共に、比較的低温におけるジシアンジアミドのメラミン化反応のさいの不純物はシアノメラミンで、それが高温になるとトリアジン系高縮合物へ移行することが分った。この発見により先述のようにわれわれが米国 A.C.C. 法を追試し、不純物を調べたところ大部分シアノメラミンよりなるアルカリ可溶性物であることを知った。したがって同法で粗製メラミンをアルカリ洗浄だけで 99.0% 保証品の得られる理由が明らかとなった。しかし 1% 以下のメレム

* シアナミド N に対し約 93%。

類は依然として残存する。われわれはさらに進んでこれの全く存在しない換言すれば粗生成物をアルカリ洗浄のみで純品となしうる条件を求めるため、まず(ロ)の方法よりさらに低温での実験を行なった⁶⁾。その結果を示すと表1の通りである。

表 1

反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	ジシア ンジア ミド (g)	液安 (g)	メタノ ール (cc)	生成メラミン			
					収量 (g)	収率 (%)	mp (°C)	純度 (アルカリ 洗浄品) (%)
130	2	6.3	9	—	1.8	(28)	348	
150	2	4.2	6	—	3.6	(86)	348	
160	2	6.3	9	6	4.8	(76)	348~9	(99.6)
170	2	6.3	9	6	5.2	(83)	348~9	(99.4)
180	2	6.3	9	6	5.5	(87)	349~350	(99.4)

すなわち温度を実用反応速度の 130°C 付近より A.C.C. 法の 180°C まで 150, 160, 170°C 等で行なった結果は上の如く、アルカリ洗浄でほとんどの不純物は除去されるが、なお微量の不溶物を残し、これは再結晶でないと除去されぬ。しかしこの程度の製品で十分な時には再結晶を要さない一つの製造法であると思う。なお溶媒メタノールは幾分反応速度を遅延さすが反応容器の腐蝕を防止する効果を持っていることが分り、エタノールでは同じ効果の期待できないことも分った。

以上に関連してわれわれの研究室で白井孝三博士の行なった一つの新しい方式は純メラミン合成の立場から興味があると思うのでご紹介する⁷⁾。これは後述するシアナミド結晶の利用研究の一環として開始したもので、シアナミドへアルコールの付加で得られる *o*-アルキルイソ尿素が加熱により脱アルコール重合して簡単に純メラミンを与える反応に関連したものである。この反応はす

で 1909 年 McKee が定性的に発見しており、彼は 100°C 以上で上記の反応を観察した⁸⁾。しかし白井氏の研究でこの反応はさらに低温で起こることが明らかとなり、場合によっては途中に生成するジシアンジアミドとの相互反応も考えられるに至った。

そこでジシアンジアミドと *o*-アルキルイソ尿素との

反応を試みたところ、たとえば前者のみでは全く変化のない 80°C の如き低温でも両者の反応は起こり、純メラミンを与えることが分った。そこでこの反応を上記ジシアンジアミドの比較的低温におけるメラミン化反応に利用し、一挙に純メラミンを得ようと試みて多くの実験を重ねた。

その結果は両者の反応は (1:1 mol) 130~50°C で略定量的に起こり、少量のシアノメラミンを副生するだけでアルカリ洗浄により完全な純メラミンを与えることを知った。しかしジシアンジアミドを主とし、少量の *o*-アルキルイソ尿素を加えたもの (たとえば 1:1 /2mol) では同一処理で完全純粋とは言えず、水に溶解した場合ほんのわずかの濁りを与える程度の製品となる。もちろんジシアンジアミド単独のものに比すれば相当優れている。

以上を通覧して言えることは将来完全純粋なメラミンが要求される場合は (1) (イ)、(ロ) の、いずれの方法によるも粗製品の再結晶は免れず、そのさいは (イ) の方が単純なだけ有利と言えよう。また再結晶を避ける一方式として、反応温度をさらに下げる方法、または *o*-アルキルイソ尿素を副原料として使用する方法等が考えられ、後者はさらに結晶シアナミド製造技術の発展によるところ大と考えられる。さらに上の考えと全く逆に一たん生成したトリアジン系不純物を再び加アンモニアしてメラミンに戻すことも、メラミンが高温で安定なため可能であり、すでにかような考えで相当な成果を挙げておところもあるが、詳細は差し控えたい。

ジシアンジアミドのメラミン化を常圧で行なう方式はわれわれの創始した直接法⁹⁾を含め、収率の低いことから今日大体過去のものとなっている。しかし信越化学ではアンモニア 1 atm 下で特殊な操作条件によりかなり高い収率を与える方式を案出したことを発表しており¹⁰⁾、将来要求されるような純メラミンの製造方式として上記高压法に対抗して優位に立つか否か興味はある。

次に尿素からの方法は古く A.C.C. 社がいわゆる保護特許を取ったまま実行しなかったため、方々で研究されながら実用にまで踏み切れなかったものである。今回前述のようにこの特許権の分譲によりアライドケミカル社が本法の工業化に乗り出すと伝えられているが、尿素ジシアンジアミドの価格差が漸次狭まることと、尿素よりの脱水反応の反応および材料両面よりのかなりの困難さを思い合わせると現在の方法が急にこの方式に変換されるとも思えない。

その他の方法とすれば青酸を原料とし、塩化シアヌールよりの方法等が考えられるが、当分メラミ

ンはシアナミドよりの方が有利ではあるまいか。

III. メラミン樹脂

メラミンの用途はほとんど 100% メラミンホルマリン樹脂である。その用途はやはりスイスおよび米国における開発研究が先駆となっており、わが国のそれはこの点に関しては phase のずれが感じられる。すなわちわが国のメラミンは塗料および繊維、紙加工からはじまり、次いでメラミン化粧板が登場、最近に至ってやっと食器が注目の的となってきた。これには原料メラミンの価格の低下も大きく寄与していると思うが、わが国の市場の後進性も一因である。今後メラミン樹脂はその硬いこと、自由に着色できること等を特色として、食器等の型造物にやく進することは米国の市場に徴しても明らかである。もちろん塗料としても同様の特徴を持ち、堅実な歩みを続けると思う。

さて以上のメラミンホルマリン樹脂に関しての応用研究は特許として枚挙にいとまのないほど多く行なわれているが、基礎研究は必ずしも多いとは言えない。最近これに関してわが国と西独で二つの注目すべき研究が行なわれ、この樹脂化反応につきかなりの解析が行なわれたので、それを簡単に紹介することとする。

小枝幾久雄博士（日本カーバイド）¹¹⁾ は主としてペーパークロマトグラフ法を縦横に駆使してメラミンとホルムアルデヒドとの反応経過を追跡し、メチロール化反応がモノメチロール体から逐次高次のメチロール体に移行することを明らかにすると共にこの反応を速度論的に解析して平衡定数、速度定数を求め、はじめてこの反応の活性化エネルギー、反応熱を求めることができた。また第二段階であるメチロールメラミンのメチレン化反応についても同様の解析を行ない、反応終結点の認定に便利な白濁点を定義すると共に、この反応におよぼす温度、pH、反応モル比等を検討してその機構に論及し、さらに進んでこれらの反応に対するメタノールの挙動を明らかにしている。

H. Kämmerer, W. Heitz¹²⁾ はヘキサメチロールメラミンを白金皿中で窒素気流中で 110~150°C に加熱すると熔融することなく重縮合反応を起こし白色粉末を与えることを見出し、この反応における重量減、発生する水、ホルムアルデヒドの定量、生成物の元素分析等をもととして、基本単位の式を導出し、重合物の構造に一つの目安を与えることに成功した。型造物製造のさいの如き高圧下の縮重合反応ではないので必ずしも一般的とは言えないが、メラミンホルムアルデヒド樹脂の構造に一つの手掛りを与えたものと言えよう。

IV. 結晶シアナミド

さてシアナミド ($\text{NH}_2\cdot\text{CN}$) はこの系有機合成の基本物質であり、すべてこれを出発物質とすべきである。ところがシアナミド有機合成はシアナミド自体をしばらく措き、その二量体であるジシアンジアミドを出発物として成立し、漸次大をなすに至ったものであり、前記メラミンあるいはグアニジン塩等全部ジシアンジアミドより製される。そして基本物質であるシアナミドは水溶液として多少他の合成反応に利用された例はあるが、シアナミドを結晶として取得し、この利用を計ろうとする計画はきわめてわずかであった。筆者が見聞した範囲では、たとえば 1953 年渡欧当時フランスサンゴバン (Saint-Govant) 社の子会社アザミド (Azamide) 社がピレネー山ろくのランネメサン (Lannemesan) 地区で結晶シアナミドの製造を行なっていると聞いたが、その後どうなったか知らない。当時の製法は従来通りシアナミド水溶液を注意して濃縮し、最終段階で有機溶媒（酢酸エチル）に移し、脱水後結晶さす方法であり、かなりやかいかである¹³⁾。この点について大戸敬二郎博士の研究室で市川英一博士の開発した方式はまだ工業化されていないが、きわめて興味があるので下に紹介しよう¹⁴⁾。

同氏らの方法は要するにシアナミドは水溶液中できわめて不安定の如く考えられているが、完全な純水中では非常に安定であることの発見に基づくものである。石灰窒素よりシアナミドを水溶液として浸出するさい入る不純物は Ca^{++} が最も重要であることは言うまでもない。そのさい Ca は CaCO_3 として完全にロ別されるはずであるが、一部酸性塩その他として溶液中に含まれている。同氏らはこの Ca^{++} を徹底的に除去し、その濃度を溶存シアナミドに対し 0.1% 以下とすれば、シアナミド水溶液を常圧下に濃縮してもほとんど変化しないことを発見し、 Ca^{++} の除去にイオン交換樹脂を利用したのである。これによりシアナミドは安全に濃縮され、水溶液中より晶出し、得られた製品も長期保存に堪える。これは一見きわめて当然のこのようであるが、今日まで結晶シアナミドの製造を困難化していたシアナミドの水溶液内および結晶化後における不安定性を一掃した点で大きな発見と考えられる。なおこの方式はわが国のみならず米、独、仏等の特許となっている。

V. シアナミドよりの新しい合成反応

1. o-アルキルイソ尿素の合成と応用 さて結晶シアナミドが製造された時には、これを原料としてシアナミドの非水溶媒内の反応が考えられる。その一つとして

である。

さらにできたグアニル-*o*-アルキルイソ尿素はアンモニアを含むアミン類と定量的に反応してそれぞれのビグアニドを与える。

このうちジシアンジアミドのアルコール化はかなり困難で、従来行われなかったのも原因はそのような点にあると思う。通常法では注意しても約 50% 程度しか進行しないが、銅塩 (CuCl_2 , CuAc_2) を触媒として行えば 85% の収率でグアニル-*o*-アルキルイソ尿素塩酸塩が得られる¹⁹⁾。

この方法は前の方式と並んでビグアニド自体の一製法であるだけでなく、従来生成困難なビグアニド類の合成試薬として優秀な力を発揮する。大戸、河野、石田氏ら²⁰⁾はこの方法でジアミンのビグアニド化を行い、相当するジビグアニドまたは半ビグアニドの合成に成功した。(表 3) 興味ある応用が考えられる。

1. ビグアニドを用いるグアナミンの合成 以上のごとくして従来定量的製法のなかったビグアニドの合成にほぼ実施可能の方式が確立されたので、われわれはグアナミンの合成法をいま一度考えることとした。

グアナミン類はメラミン類似のトリアジン環を持つ化合物であるが、メラミンの三官能性に比し、二官能性であり、ホルマリンと樹脂を製したさい、また異なった持味のものを与える。従来から数種のグアナミン類が実用上有名であったが、その合成法は今日ほとんどジシアンジアミドとニトリル類の反応によっている。

たとえば Rohm & Haas 社で製造しているベンゾグアナミンもこの一例で、同社がニトリル類製造のパイオニアであることから上記の反応が行われていると想像される。

しかしグアナミン類のいま一つの合成法は相当する有機酸エステルまたは塩化物とビグアニドとの反応である。

この反応はビグアニドの合成が困難であったことから今日顧みられなくなっていた。しかしもし有機酸が廃物その他として得られる場合、あるいはニトリルの合成困難な場合などにはこの方法も脚光を浴びるに至る。われわれは前述のようにビグアニドの合成法を完成したので、ベンゾグアナミンを例として、この方法を実施してみたところ、この場合は酸エステルは好ましくないが、酸塩化物は適当な条件で反応してほとんど定量的の収率を与え、連続操作も可能であることを知った²¹⁾。

表 4

連続実験結果 反応条件: 温度; 20~25°C, 時間; 2 hr

No.	溶 媒	塩 化 ベ ン ゾ イ ル		ビ グ ア ニ ド 塩 酸 塩		NaOH (モル比)	生成ベン ゾグアナ ミン**	
		(g)	(モル比)	(g)	(モル比)		(g)	(%)
1	アセトン 35cc 水 35cc	7.0	(1.0)	13.8	(2.0)	(2.0)	7.5	80*
2	第 1 回 母 液	+7.0	(1.0)	+6.9	(1.0)	(2.0)	8.8	94*
3	第 2 回 母 液	+7.0	(1.0)	+6.9	(1.0)	(2.0)	8.6	92*

* 析出したベンゾグアナミン収率

** ベンゾグアナミン融点: 221~2°C

したがってニトリルの合成が容易なものは除き、その困難なものであるいは有機酸の安価に得られる場合などにはグアナミン類の合成法として一考の余地がある。

われわれと全く別の意味で、N-置換グアナミン類の合成を行っている Shapiro²²⁾ らはいずれもこの方法を用い、それぞれ相当する置換ビグアニド類²³⁾と有機酸誘導体との反応により目的物を得ているが、このさいも合成困難なビグアニドには前記の方法が適用できるはずである。

2. シアナミドの還元反応 シアナミド自体の示す反応で、われわれの見出した興味の深いものはその還元反応である。これは水溶液内の通常の反応であるが、いままで見出されなかったのが不思議なくらいである。

そもそもシアナミドの還元は決して新しい課題ではなく、大昔 Drechsel により酸性で亜鉛と塩酸により行われ、彼は反応最終物質としてメチルアミンとアンモニア

である。

さらにできたグアニル-*o*-アルキルイソ尿素はアンモニアを含むアミン類と定量的に反応してそれぞれのビグアニドを与える。

このうちジシアンジアミドのアルコール化はかなり困難で、従来行われなかったのも原因はそのような点にあると思う。通常法では注意しても約 50% 程度しか進行しないが、銅塩 (CuCl_2 , CuAc_2) を触媒として行えば 85% の収率でグアニル-*o*-アルキルイソ尿素塩酸塩が得られる¹⁹⁾。

この方法は前の方式と並んでビグアニド自体の一製法であるだけでなく、従来生成困難なビグアニド類の合成試薬として優秀な力を発揮する。大戸、河野、石田氏ら²⁰⁾はこの方法でジアミンのビグアニド化を行い、相当するジビグアニドまたは半ビグアニドの合成に成功した。(表 3) 興味ある応用が考えられる。

1. ビグアニドを用いるグアナミンの合成 以上のごとくして従来定量的製法のなかったビグアニドの合成にほぼ実施可能の方式が確立されたので、われわれはグアナミンの合成法をいま一度考えることとした。

グアナミン類はメラミン類似のトリアジン環を持つ化合物であるが、メラミンの三官能性に比し、二官能性であり、ホルマリンと樹脂を製したさい、また異なった持味のものを与える。従来から数種のグアナミン類が実用上有名であったが、その合成法は今日ほとんどジシアンジアミドとニトリル類の反応によっている。

たとえば Rohm & Haas 社で製造しているベンゾグアナミンもこの一例で、同社がニトリル類製造のパイオニアであることから上記の反応が行われていると想像される。

しかしグアナミン類のいま一つの合成法は相当する有機酸エステルまたは塩化物とビグアニドとの反応である。

この反応はビグアニドの合成が困難であったことから今日顧みられなくなっていた。しかしもし有機酸が廃物その他として得られる場合、あるいはニトリルの合成困難な場合などにはこの方法も脚光を浴びるに至る。われわれは前述のようにビグアニドの合成法を完成したので、ベンゾグアナミンを例として、この方法を実施してみたところ、この場合は酸エステルは好ましくないが、酸塩化物は適当な条件で反応してほとんど定量的の収率を与え、連続操作も可能であることを知った²¹⁾。

表 4

連続実験結果 反応条件: 温度; 20~25°C, 時間; 2 hr

No.	溶 媒	塩 化 ベ ン ゾ イ ル		ビ グ ア ニ ド 塩 酸 塩		NaOH (モル比)	生成ベン ゾグアナ ミン**	
		(g)	(モル比)	(g)	(モル比)		(g)	(%)
1	アセトン 35cc 水 35cc	7.0	(1.0)	13.8	(2.0)	(2.0)	7.5	80*
2	第 1 回 母 液	+7.0	(1.0)	+6.9	(1.0)	(2.0)	8.8	94*
3	第 2 回 母 液	+7.0	(1.0)	+6.9	(1.0)	(2.0)	8.6	92*

* 析出したベンゾグアナミン収率

** ベンゾグアナミン融点: 221~2°C

したがってニトリルの合成が容易なものは除き、その困難なものあるいは有機酸の安価に得られる場合などにはグアナミン類の合成法として一考の余地がある。

われわれと全く別の意味で、N-置換グアナミン類の合成を行っている Shapiro²²⁾ らはいずれもこの方法を用い、それぞれ相当する置換ビグアニド類²³⁾と有機酸誘導体との反応により目的物を得ているが、このさいも合成困難なビグアニドには前記の方法が適用できるはずである。

2. シアナミドの還元反応 シアナミド自体の示す反応で、われわれの見出した興味の深いものはその還元反応である。これは水溶液内の通常の反応であるが、いままで見出されなかったのが不思議なくらいである。

そもそもシアナミドの還元は決して新しい課題ではなく、大昔 Drechsel により酸性で亜鉛と塩酸により行われ、彼は反応最終物質としてメチルアミンとアンモニア

を得、次のような反応過程を想像した。

その後、亀山博士により電解還元が行われたが、同じく生成物としてメチルアミンとアンモニアを定性的に確認したに過ぎず、反応経路上記のものを踏襲している。

われわれはまず電解還元を試みたわけであるが、この電解還元が有機電解反応としてはきわめて特殊な case に属するものであることを確認すると共に、初めて 2H 還元体であるホルムアミジンを確実に取得することができた²⁴⁾。

この発見に力を得て、この反応の円滑に進行する条件を探索した結果、Pd 黒による接触還元が電解をも含めて最も効果的であることを見出した。すなわちシアナミド水溶液を Pd 黒付着陰極を用いて電解還元するか、あるいは Pd 黒付着触媒の存在下に水素と振とうすればほぼ定量的に 2H の水素を吸収してホルムアミジン塩を与える²⁵⁾。

この研究はその後主として市川英一氏により行われ、工業化を目的とした電解還元法ならびに接触還元法²⁶⁾の許細が明らかにされた。この反応の最大の難点はシアナミド水溶液が Pd 黒触媒に対し、毒作用を呈することがある点である。これはシアナミド中に含まれる不純物すなわち S-化合物によるものが主であるが、シアナミド自体にもこのような性質があり、工業的にこの反応を実施する場合やっかいな問題である。市川氏は電解還元の場合は S 化合物の除去（ラネーニッケル使用）と陰極の陽極の処理とで電流効率の低下を防ぎ、連続電解を可能とした。また接触還元の場合は触媒活性化後、シアナミド水溶液を徐々に加える方法で、反応を円滑に進行させることができた。

ホルムアミジンは従来非水溶媒内でのイミドエーテル法あるいはチオ尿素を原料とするやっかいな方式で製されていたものであるが、本法の発見で一躍シアナミド系合成の基礎原料物質になったと思う。特にこの場合はシアナミド結晶を製する必要はなく、シアナミドのある程度の濃厚な水溶液で十分であることはなおさら便利である。なおこのものは別の研究でグアニジンを無水アルコール中で金属ソーダで還元するさいにも定量的ではないが、生成することが分った²⁷⁾。

シアナミドの還元反応はその後同じく市川氏によりア

ルキル置換シアナミドを原料として実施されたが、いずれもほとんど同様の反応で相当するアミジン類がほぼ定量的に得られることが分った²⁸⁾。

3. ホルムアミジンよりの合成反応 さてかくして得られたホルムアミジンよりの合成反応の一例として、白井氏はこれとジシアンジアミドとの反応でホルモグアナミン（およびグアニジン塩）の得られることを明らかにした²⁹⁾。

ホルモグアナミンはグアニミンの一種であるが、前述の一般法に従えばジシアンジアミドと青酸との反応によらねばならず、これは普通では実施困難である。次でビグアニドとギ酸エステルとの反応が考えられるが³⁰⁾、これまた収率の点で若干問題があり、本法が最もよいように思われた。

かようにアミジンを用いる *sym*-トリアジン環の合成は米国 A.C.C. 社でも時を同じくして試みており、彼らはホルムアミジンを 20 mm 圧下に 250°C に加熱して HCN の 3 量体である *sym*-トリアジンを 72% の収量で得ているのを始め、諸種のアミジン類、あるいは混合アミジン類の反応により種々の *sym*-トリアジン誘導体の合成を行っている³¹⁾。またかくして得た *sym*-トリアジンとアミジンとの反応によりモノ置換トリアジンの合成も行っており興味が多い³²⁾。

4. シアナミドの示す脱アンモニア反応 一寸途中でその記述から離れたが、先に結晶シアナミドの性質に関連してシアナミドの非水溶媒内の反応を種々取り扱っているうち、興味のある一つの現象に遭遇した。それはいずれの窒素が離れるかは別としてシアナミドから誘導した化合物とシアナミドとが低温でも反応して脱アンモニアを起し、N-シアノ化合物を生成する点である。たとえば先のホルムアミジンとシアナミドとは無水アルコール中で相反して N-シアノホルムアミジンと与

える³³⁾。

この化合物はわれわれがはじめて得たもので、mp 137 ~8°C の中性物質であり、興味ある応用が考えられる。

これと同種の反応が *o*-アルキルイソ尿素とシアナミドの反応で見出され、いずれも *N*-シアノ *o*-アルキルイソ尿素を与えることが河野賢太郎博士の研究³⁴⁾で明らかとなった。

表 5

N-シアノ *o*-アルキルイソ尿素 ($\text{NH} \cdot \text{C}(:\text{OR}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$)

R	mp (°C)	結晶形 (ベンゼンより)	溶 解 性
メチル	117~8	プリズム状	アルコール、エーテルに易溶 水に溶 (弱酸性) ベンゼンに難溶
エチル	118~9 (119)*	りん片状	"
<i>n</i> -プロピル	97~8	"	水、ベンゼンに溶
イソプロピル	103~35	柱 状	"
<i>n</i> -ブチル	97~8	針 状	"

* 文献値³⁵⁾

これらの *N*-シアノ *o*-アルキルイソ尿素類はほとんど未知であり、本法はこのものを得る最も簡単な方法である。もっともこの反応と併行して、脱アルコールによるジシアンジアミド生成反応が併行するので収率は約 35~40% である。(原料モル比 1:1, エーテル中)

VI. シアナミドのアルキル誘導体について

最後にシアナミドのアルキル誘導体について一言する。この分野については米国 A.C.C. 社で主にジアルキルシアナミドについて数種のものが合成され、それぞれの応用が考案されたことがあるが、モノアルキルシアナミドについては寥々たるものであり、またアルキレンジシアナミドについてはほとんど皆無といってよかった。そこで筆者の研究室では北脇六郎博士が主となり、この問題と取り組んだわけである。

同氏はまずモノメチルシアナミドを合成、その性質を明らかにした。この合成はシアナミドのメチル化は無理 (ジメチルシアナミド生成のため) で青酸を原料とするハロゲンシアンとメチルアミンとよりが有利である。

(X: Cl, Br, I)

注意して製したモノメチルシアナミドは融点約 -40°C の液体で、保存中に三分子重合してトリメチルイソメラミンに移行し易い。しかし冷所ではかなりの間保存可能で、それぞれアミン類と反応して対称二置換グアニジンを与える³⁶⁾。

かようにモノメチルシアナミドは不安定で、次の段階に誘導してはじめて安定な化合物を与える。これに対し前記ジアルキルシアナミド類は安定で、従来から興味ある応用が考えられていた。たとえばジメチルシアナミドは含窒素高分子化合物の溶剤として、またジアルリル (Diallyl) シアナミドはジシアンジアミドと反応させてジアルリルメラミンの合成にというふうである。

これらジアルキルシアナミドの合成はシアナミドを原料として、このアルキル化によるか、あるいはハロゲンシアンとアミンとの反応いずれでも製される。case by case に考えるべきである。たとえば前記ジメチルシアナミドはシアナミド水溶液をジメチル硫酸によってメチル化しても得られるが、ハロゲンシアンとジメチルアミンよりも容易に誘導され、後者の方がやや有利かと考えられる。これに対し、ジアルリルシアナミドは塩化アルリルとシアナミドとの反応で容易に定量的に得られ、この方が有利であろう。

北脇氏はこれらアルキルシアナミド類とシアナミドとを相互に反応して *N*¹-置換ジシアンジアミドの合成に成功した。

これらのものは従来やや複雑な方法で製されていたもので、この方法が円滑に進めば応用上も興味が多い。上記ジメチルシアナミドの場合は適当な条件下では収率約 70% に達する³⁷⁾。

次にアルキレンジシアナミドについて一言する。この興味が多い化合物については従来一つの誤った特許以外

全く記録がなかった。われわれは上記研究に引続き、このものの合成を企て、ハロゲンシアンとアルキレンジアミンとを酸性メジウムで注意深く反応させた後、生成物を水で処理して原料と速かに分離することにより結晶化することに成功した。

これらアルキレンジシアナミド類はいずれも融点 60°C 前後の結晶であり、次に表示する。

表 6

	mp (°C)	収率 (実験室 的操作) (%)
ヘキサメチレンジシアナミド	64~5	89
ヘブタ	60~2	78
オクタ	73~4	87
ノナ	40~2	82
デカ	75~6	87

これらの結晶はシアナミド自体同様相当不安定なものであるが、完全に純粋なものは比較的安定である。このものの特徴はシアナミドの特徴として非常に反応性に富むことで、たとえば融点付近に溶解すれば非常な発熱と共に重合して樹脂状となる。この重合反応を注意して発熱を避けつつ行えば無色透明不融不溶の樹脂を与え、適当な形状に型造可能である。またこのものの自体右のような反応を起すことにより、非常に強力な接着剤として使用しうことも明らかとなった。次にこの一連の化合物の重合によって生成する高分子物の諸性質を通常の合成樹脂と比較して次に示すこととする。

表 7

	フェノール 樹脂	エポキシ 樹脂	メタクリ ル酸メチ ル樹脂	メラミン樹脂 (α-セルロース)	ヘキサメチレン ジシアナミド樹 脂
引張強さ kg/cm ²	432~648	864	432~720	504~936	1,170
圧縮 kg/cm ²	864~1,080	1,150	792~1,370	1,800~3,100	3,020
曲げ	792~1,224	1,350	864~1,220	720~1,150	890
力率 tan δ (1kc)	0.01~0.05	0.0024	0.04~0.06	0.015~0.036	0.014
誘電率 (1kc)	5.5~6.0	3.67	3.0~3.5	7.8~9.2	4.0

アルキレンジシアナミド類は以上のように興味深い諸特性を有する化合物であり、今後の応用方面への発展が期待される³⁹⁾。(この一連の化合物も全く新規なもの故、この製造および重合に関し、わが国を初め、米欧各国に特許出願中である。)

アルキレンジシアナミド類が従来合成されていないの

はやはりこの化合物がきわめて不安定な特性によるものと考えられる。ことに原料であるアミン類の存在は禁物であり、上記合成もこれらに注意して初めて達せられたものであり、有機化学反応の成否はその取り扱い化合物の特性をきわめることがいかに必要かを示してあまりがある。

次にこのアルキレンジシアナミド類は相互反応による高分子物生成のみでなく、その両シアナミド基の反応性より考えて、他の物質と反応して同じく高分子物を形成し易いことは容易に想像されるところである。われわれはポリアルキレンジアニジンを製しようとして、このものとアルキレンジアミン塩との反応を試みた。

たとえば $n=6$ すなわちヘキサの場合については両者の反応で水不溶の高分子体が生成し、このものは酸根を持つと共に強力な陰イオン交換性を有することが明らかとなった。生成物は大体ポリヘキサメチレンジアニジンと考えて差支えないと思われ、イオン交換体その他に興味深い応用が考えられる³⁹⁾。

VII. その他注目すべき問題について

以上今回は主としてシアナミドを原料として得られる主要なシアナミド誘導体についてのみ一言した。従来数回の総説で触れたところは極力省略し、また特別の例外第二、三次の製品には触れなかった。たとえばグアニ

ジンを原料とする諸合成などはこれを省いたときである。以上を御覧になると筆者の研究室の研究を初めとして、わが国のそれを紹介し過ぎた嫌いがなくてもないが、最初お断りしたように諸外国ことに米国におけるこの種研究はすでに峠を越した憾があるに反し、わが国では正に市場が活発化せんとするところである

ことなどから自然にそのようになるのではないかと思う。最後に必ずしもシアナミド誘導体ではないが、右に関連した分野での興味ある仕事として次の二つを紹介して筆を措くこととする。

1. Grundmann の研究⁴⁰⁾ 先に述べた A.C.C. 社のトリアジン環合成研究の序文にあるように 1954 年

シカゴにおける米国化学会席上ドイツの化学者 Grundmann の発表した HCN の trimer すなわち *sym*-triazine 合成の報告はこの種化合物に携わっているものの興味を引くこと大なるものがあったようである。同氏らはそれまで Nef により合成されてはいたが、HCN 二量体と考えられていた物質が実は *sym*-トリアジンであることを改めて確認したもので、それ以来米 Columbus 市 (Ohio 州) Ohio State Univ. に止まってこの方面に多くの研究を発表している。かれらの最初採用した *sym*-トリアジンの合成法は先に Hinkel らによって試みられた HCN と HCl が反応して得られる中間物質“セスキ塩化水素化シアン化水素”，あるいは“クロロメチレンホルムアミジン”をキノリンのような第三アミンの存在下に熱する方式であるが、後にホルムアミジンの熱分解による方式その他 2~3 を提案している。彼は右の発見に引続き *sym*-トリアジンについてその示す反応あるいはその誘導体の合成などについて多くの研究を発表しており、それらの仕事はこの方面に携わる者にとって興味深い。

2. Lieber 教授の研究 故 G.B.L. Smith 教授はグアニジンおよびその関連化合物、とくにアミノグアニジンおよびその誘導体である多窒素環化合物の研究者として注目すべき人であったが⁴¹⁾、同氏の逝去後は協同研究者であった E. Lieber 教授によって続けられている⁴²⁾。同氏はトリアゾール、テトラゾールなど含窒素五員環化合物を初め、含 S テトラゾール環などを主としてアジド類、チオセミカルバジドなどより誘導しており、興味ある結果を得ている。

結 言

以上与えられた紙面でこの方面の化学に関する最近の傾向を記述したつもりであるが、身近のことが主になり恐縮にたえない。しかし最初お断りしたようにこの方面では目下わが国が工業的にも米欧にならび一つの活性中心であるため当然かとも考えられる。最も興味ありかつ注意すべきはあたかもアセチレン化学工業がその原料をエチレンあるいはプロピレンなどに転換するものが出てくるようにシアナミド誘導体にも原料を石灰窒素でなく青酸とするものが続出することで、将来この両者を二元原料とした工業を考えるべきであろう。最後に本文中に記したわれわれの研究に対し終始資金的に援助をされている日本カーバイド工業会社に対し改めて深甚の謝意を表すると共に本稿に記した筆者の共同研究者各位に対し敬意を表するしだいである。

(昭和 36 年 11 月 16 日受理)

文 献

- 1) 杉野, 化学と工業 2 54 (1948)
- 2) たとえば日特 183357 (1949) 記載
- 3) 山下素治, 未発表
- 4) 滝本雅祥, 工化 64 1234, 1452, 1456 (1961)
- 5) 倉林正弘 学位請求論文, 一部倉林, 柳谷, 工化 56 426 (1953); 58 750 (1955)
- 6) 白井孝三, 未発表
- 7) 白井他, 日化 11 年会および 13 年会講演 (1958, 1960); 日特 277626 (1961)
- 8) McKee, *Am. Chem. J.* 42 29 (1909)
- 9) 日特 170177 (1944); 173220 (1945)
- 10) 日特 232863 (1957)
- 11) 小枝幾久雄 学位請求論文, 一部日化 75 571 574, 1226 (1954); 工化 60 1567 (1957); 高分子 16 62 (1959)
- 12) H. Kämmerer, W. Heitz, *Die Makromolekulare Chemie* 41 174 (1960)
- 13) *Chimie & Industrie* 58 545 (1947)
- 14) 日特 252636 (1959); USP 2982616 (1961); DRP 1094721 (1961); FP 1219227 (1961); 一部日化第 9 年会講演 (1956)
- 15) 白井, 未発表
- 16) K. Shirai, K. Sugino, *J. Org. Chem.* 25 1045 (1960)
- 17) たとえば杉野, 日化 60 351 (1939)
- 18) 河野, 大戸, 日化第 10 年会講演 (1957); 日特 265037 (1960); 日化 82 1672 (1961); 有合化 20 649 (1962)
- 19) 河野, 大戸, 日化第 14 年会講演 (1961); 有合化 20 568 (1962)
- 20) 河野他, 日化第 14 年会講演 (1961)
- 21) 白井, 奥村, 未発表
- 22) 最近の分たたとえば S.L. Shapiro et al., *J. Org. Chem.* 26 68 (1961)
- 23) たとえば S.L. Shapiro et al., *J. Am. Chem. Soc.* 81 3728 (1959)
- 24) K. Odo, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.* 104 160 (1957)
- 25) K. Odo, E. Ichikawa, K. Shirai, K. Sugino, *J. Org. Chem.* 22 1715 (1957); K. Odo, E. Ichikawa, K. Shimogai, K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.* 105 598 (1958)
- 26) 市川, 大戸, 有合化 19 716 (1961)
- 27) K. Odo, K. Shirai, K. Sugino, *Bull. Chem. Soc. Japan* 28 614 (1955); K. Shirai, K. Odo, K. Sugino, *J. Org. Chem.* 23 100 (1958)
- 28) 市川, 未発表
- 29) K. Shirai, K. Sugino, *J. Org. Chem.* 25 1046 (1960)
- 30) 山下, 工化 54 786 (1951)
- 31) F.C. Schaefer, I. Hechenbleikner, G.A. Peters, V.P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* 81 1466 (1959)
- 32) F.C. Schaefer, G.A. Peters, *ibid.* 81 1470 (1959)

- 33) K. Shirai, K. Odo, K. Sugino, *J. Org. Chem.* **23** 100 (1958)
- 34) 河野, 大戸, 日化第13年会講演(1960)
- 35) Madelung, *Ann.* **427** 22 (1922)
- 36) 北脇, 日化 **78** 567, 1435 (1957)
- 37) 北脇, 日化第9年会講演(1956)
- 38) K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki, *J. Org. Chem.* **26** 4122 (1961) 北脇六郎学位請求論文の一部
- 39) 北脇他, 日化第14年会講演(1961)
- 40) C. Grundmann, A. Krentzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 632, 5646 (1954); 外15篇 "Triazines" 9~22 報, たとえば C. Grundmann et al., *Ber.* **87** 1865 (1954); C. Grundmann, R. Rätz, *J. Org. Chem.* **21** 1037(1956); C. Grundmann, *J. Polymer Science* **38** 425 (1959)
- 41) E. Lieber, G.B.L. Smith, *Chem. Revs.* **25** 213 (1939)
- 42) たとえば *J. Am. Chem. Soc.* **74** 2684 (1952); *J. Org. Chem.* **17** 518 (1952); *J. Am. Chem. Soc.* **77** 2264 (1955); *J. Org. Chem.* **22** 654 (1957); *Can. J. Chem.* **35** 832 (1957); **37** 101 (1959)

「有機化合物合成法」原稿募集についてのお知らせ

かねてから当協会が編集、発行いたしております「有機化合物合成法」の原稿を下記により広く募集いたします。有機化合物の合成についてのデータをお持ちのかたはこの際ふるってご投稿ください。

はじめに化合物の名と、その合成方法の概要(反応式でもよい, 収率を入れること)をハガキに書いて当協会内「有機化合物合成法」出版委員会あてお送りください。重複をしらべたうえ原稿用紙をお送りいたします。

執筆についてお願い

1. ある特定の有機化合物をとりあげ, これを1項目としてその合成法をくわしく記載すること(具体的な執筆要項は「合成法」第12集もしくは第13集の巻頭に記載されておりますからご参照ください)。

2. とりあげるべき合成方法としては, なんらかの意味で特徴をもっていること(たとえば収率がよいこと, ひじょうに純粋なものが得られること, 操作がかんたんであること, あるいは原料がきわめて入手しやすいこと)。実験室でまちがいなく, そのまま操作できることが

確実ならば, 既刊の成書あるいは報告書にある方法をもとにして, あるいは少し改良して, それをくわしく述べてもさしつかえない。

3. 合成法にかぎらず, 工業製品の実験室的な精製法(たとえば *m*-キシレンの精製法), あるいは天然物の分離精製法でもさしつかえない。

4. すでに本書に採用されている項目は第13集巻末に記載されてあります。