



## 実 験

## 1) 原料及反応温度と収率との関係

硫酸に硝酸グアニチンを仕込む際の仕込温度と収率との関係を明かにし尙其の際粗製硝酸グアニチンと精製硝酸グアニチンとを原料とする時の硝酸グアニチンの純度に依る製品の差異を明かにするため 0~5°C, 5~10°C, 10~15°C, 15~20°C, 20~25°C, 25~

30°C の各温度に於て実験を行つた。実験に用いた硝酸グアニチンは前報告の方法に依り合成したものでデシヤンチアミドと硝酸アンモンの熔融反応を熱湯抽出して大部分の水不溶解物を除去して冷却結晶させたものを粗製硝酸グアニチンとし精製硝酸グアニチンは之れと同一製品を水及び更にアルコールを用ひて精製したものである。実験成績は表1に示す。

表 1

原 料	粗製硝酸グアニチンを原料とする実験						精製硝酸グアニチンを原料とする実験					
	硝酸グアニチン			ニトログアニチン			硝酸グアニチン			ニトログアニチン		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	仕込量 (g)	純 度 (%)	収量 (g)	収 率 (%)	N 量 (%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	仕込量 (g)	純 度 (%)	収量 (g)	収 率 (%)	N 量 (%)
仕込温度 (°C)												
0~5	185	100	92.15	67	78.6	52.88	185	100	91.15	69	81.0	52.86
5~10	♠	♠	♠	58	68.1	53.15	♠	♠	♠	64	75.1	53.03
10~15	♠	♠	♠	59	69.2	52.08	♠	♠	♠	65	76.2	52.87
15~20	♠	♠	♠	70	82.1	52.87	♠	♠	♠	74	86.8	52.92
20~25	♠	♠	♠	65	76.2	52.94	♠	♠	♠	68	79.4	52.78
25~30	920	500	92.25	347	81.2	52.85	920	500	96.85	368	87.4	52.75

\* 理論値 53.8%

表1のニトログアニチン試料は除酸水洗乾燥した儘の試料で水に依る再結晶を行つていない。N量より見れば粗製硝酸グアニチンを原料として相当高純度のニトログアニチンを容易に得られる。尙粗製品を原料としたニトログアニチンの収率が同右の同一品を精製した硝酸グアニチンを原料としたものに比し幾分少いのは当然で試料の純度を考慮すれば平均略硝酸グアニチンの80~90%程度の収率である。ニトログアニチンの合成の原料としては粗製品で十分で手を要して高純度の硝酸グアニチンとして用ひる必要はなく品質収量に殆ど差異がない。又硫酸中への仕込温度は0~30°Cの間の何れの温度でも収率に殆ど影響がない。次にデシヤンチアミドと硝酸アンモンの熔融反応物を水抽出することなく其儘直接硫酸と反応させてニトログアニチンとする方法を研究した。

デシヤンチアミドと硝酸アンモンの熔融反応に依り得られる硝酸グアニチンを前報の如く湯で抽出し不溶解物を分離する操作は相当手を要し尙熱湯で長時間処理する時は硝酸グアニチンが更に一部分解する傾向すら認められる。前報の結果に依れば熔融反応の儘の粗製硝酸グアニチンの純度は約80%程度で湯抽出品は約90%程度である。

尙之れを精製するも95%程度で更に高純度のものを得るにはアルコール精製を要し手数甚だ煩雑である。表1では不溶物を殆ど除去した粗製品を原料としたが表2では湯抽出の如き煩雑な操作を一切省略して

熔融反応物を其儘原料としてニトログアニチンとして後湯を用ひて精製する方法を検討した。Smith<sup>3)</sup>等の条件では粗製硝酸グアニチンを原料とすれば量として大差ないが生成するニトログアニチン中に水不溶解物が原因となる不純物が導入せられて純粋な硝酸グアニチンを原料とするものよりも繊維状となる傾向が大になると述べている。然し実験の結果はSmith等の云ふ如きニトログアニチンの純品を得るには純硝酸グアニチンを原料とするを要すると云ふ結果と一致せず粗製硝酸グアニチンを用ひても高純度の硝酸グアニチンを原料とするものと全く同様の製品が得られた。此の原因は本研究に於てはSmith法とは使用した硫酸の量も異り反応時間も長くSmith法では硝酸グアニチンは完全に濃硫酸に溶解しないが本法では完全に溶解して透明溶液状態で反応する等の点に原因があるものと考えられる。

水抽出を省略した熔融反応物を其儘原料とした実験成績を表2に示し此れと比較のため行つた高純度の硝酸グアニチンを原料とした実験成績を表3に示す。

表2, 3の成績を比較するに25~45°の反応の時は熔融反応物の儘の粗製硝酸グアニチンを原料としても高純度原料を用ひた製品と殆ど差異を認めない故工業的製造には熔融反応粗製物を原料とすればよい。尙何れの原料を用ひても製品のニトログアニチンの水洗の儘の粗製品は酸度0.05~0.17程度で多少の酸分は避けられないが、更に熱湯水で再結晶すれば、酸度は

表 2  
 熔融反応薬 (粗製硝酸グアニジン) を原料とする実験

項	目	実 験 番 号			
		1	2	3	
原 料	純 度 (%)	79.5	79.5	79.5	
	融 点 (°C)	189.6~197.1	189.6~197.1	189.6~197.1	
反 応	硝酸グアニジン (g)	100	100	100	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g) (98%)	184	184	184	
	仕 込 温 度 (°C)	20	20	20	
	稀 釈 水 (cc)	643	643	643	
	收 量 (g)	62	62	61	
粗 製 薬 (水洗薬)	收 率 (%)	72.76	72.76	71.71	
	融 点 (°C)	234.4	235.2	235.6	
	N量 {	全窒素量 (%)	52.95	53.01	52.21
		ナイトロメータ法	13.14	12.91	12.97
	酸 度 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として) (%)	0.069	0.020	0.070	
水 分 (%)	0.27	0.28	0.29		
精 製 薬 (熱湯水に依り 再結晶)	粗 製 薬 (g)	50	50	50	
		精 製 水 量 (cc)	1000	1000	1000
	收 量 (g)	44	44	45	
		收 率 (%)	88	88	90
	融 点 (°C)	244.2	244.5	244.2	
	N量 {	全窒素量 (%)	53.38	53.32	53.45
		ナイトロメータ法	13.29	13.05	13.16
	酸 度 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として) (%)	0.008	0.006	0.008	
水 分 (%)	0.89	1.00	1.13		

表 3  
 高純度硝酸グアニジンを原料とする実験

項	目		
原 料	純 度 (%)	98.06	
	融 点 (°C)	214~217	
反 応	硝酸グアニジン (g)	50	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	92	
	仕 込 温 度 (°C)	20	
	稀 釈 水 (cc)	322	
	收 量 (g)	37	
粗 製 薬 (水洗薬)	收 率 (%)	85.68	
	融 点 (°C)	235.5	
	N量 {	全窒素量 (%)	52.91
		ナイトロメータ法	13.05
	酸 度 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として) (%)	0.121	
水 分 (%)	0.26		
精 製 薬	粗 製 薬 (g)	25	
		精 製 水 量 (cc)	500
	收 量 (g)	23	
		收 率 (%)	92
	融 点 (°C)	244.4	
	N量 {	全窒素量 (%)	53.23
		ナイトロメータ法	13.09
	酸 度 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として) (%)	0.006	
水 分 (%)	0.80		

0.006% 程度に減少する。然し洗滌したまゝのニトログアニジンは割合結晶は小さいが熱湯水再結晶に依る粗製品は長針状結晶となりこれを避けるには後述の如く膠溶液で再結晶すればよい。

#### 2) ニトログアニジン製法の比較

次にギンキアミドと硝酸アンモンとの熔融反応薬を其他原料として Davis 法, Smith 法及び本法の3種の製法に依りニトログアニジンを合成して其等の製品を比較した成績を表4に示す。

以上の実験結果では本法が最も合成容易で製品の各種成績も良好である。仍つて本法に依り更にスケール大にして粗製硝酸グアニジン 500g を用ひてニトログアニジンの合成を行ひ収率約 78% に達した。合成条件は表2と同様なる故省略する。

#### 3) ニトログアニジンの結晶及び純度に関する問題

以上の反応に依つて得たニトログアニジンは尚酸度 0.05~0.1% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> として) を含有し十分アルカリ洗滌しても此以下に酸度を低下させることが困難である。此の結晶は割合に細かい軟い結晶で之れを熱湯で再結晶すると酸度は 0.006% 程度に減少するが水分は精製前に比し幾分増大の傾向を示しガラス線状のカサの大きい長針状結晶となる。従つて再結晶共に之

表 4

熔融反応薬 (粗製硝酸グアニチン) を原料とする各種製法の比較

項	目	製 法		
		Davis 法	Smith 法	本 法
硝酸グアニチン	純 度 (%)	79.5	79.5	79.5
	融 点 (°C)	189.6~197.1	189.6~197.1	189.6~197.1
反 応	試 料 (g)	112	50	100
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (cc)	100	150	184
	仕 込 温 度 (°C)	20°C 以下	-10	25-30
	稀 釈 水 (cc)	1200	1000	643
製 品 (ニトロ グアニチン)	收 量 (g)	65	28	62
	收 率 (%) (理論)	71.98	65.73	72.76
	融 点 (°C)	239.1	232.5	239.6
	N量 { 全 窒 素 量 (%) ナ イ ト ロ メ ー タ 法	52.92	53.39	53.10
		13.17	13.09	13.17
	酸 度 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> として) (%)	0.201	0.112	0.153
水 分 (%)	0.5	0.3	0.4	

れを其の塩混懸液原料として鑄造すれば比重が付かず実用上の難点がある。然るに精製に際して稀薄な膠溶液から再結晶すると全く結晶状態の異なるピクリン酸状の結晶を容易に簡単に製造出来混懸鑄造の際に比重を大にすることが出来た。

#### 1) 膠溶液を用ひる精製法

膠溶液よりニトログアニチンを再結晶する際に結晶形の全く異なるニトログアニチンが得られることを見出した。その結晶析出速度、溶液の濃度及び量に依り結晶の大きさに差異を生ずる。放冷して徐々に結晶させると長方形板状結晶となり流水で外部より冷却して速かに結晶させると比較的小さく氷で外部より急冷し、且つ攪拌して速かに結晶させると微粉末状の板状結晶となる。此等の中放冷して徐々に結晶させるのが最も実用に適する。

膠 0.5%, 1%, 3%, 5%, 溶液をニトログアニチンに対し 20 倍量使用して再結晶した。更に 20 倍量、

表 5

母液使用回数	再結晶母液 (l)	ニトログアニチン (g)	收量 (g)	收率 (%)
第一回	4.00	100	82.5	82.5
第二回	3.75	94	93.5	99.5
第三回	3.32	83	84.0	100.0
第四回	2.95	74	73.0	98.6
第五回	2.60	87	86.0	99.0
第六回	2.28	76	74.5	98.0
第七回	2.00	67	65.0	97.1
第八回	1.71	86	84.5	98.3
第九回	1.45	72	71.0	98.5
第十回	1.24	62	61.5	99.2

40 倍量, 60 倍量を用ひて行つた結果は各濃度共に 20 倍量の溶媒を用ひた場合結晶粒子大で溶媒量の増加と共に粒子は小となる。膠 5% 溶液 60 倍量使用した場合最も粒子が小さく、膠 0.5% 溶液 20 倍量を用ひた時結晶粒子最も大である。混懸鑄造用には 5% 膠溶液精製が適して居る。その再結晶成績を表 5 に示す。

膠溶液より再結晶したニトログアニチンの窒素分析の結果は次に示す如く水精製ニトログアニチンと何等窒素量の変化を示さず。単に膠コロイド溶液中より結晶が析出する際には異つた結晶形をとるものと考えられ膠溶液は反覆使用するも膠濃度には変化がない模様である。

	N量 (ab) 実測値	平均 値	理論 値
水精製ニトログアニチン	53.22, 53.20, 53.24;	53.22	53.84
0.5% 膠溶液精製ニトログアニチン	53.23, 53.20, 53.23;	53.22	♠
5% 膠溶液精製ニトログアニチン	53.20, 53.22, 53.24;	53.22	♠

(窒素分析はマイクロデュマ法に依る)

次に膠溶液より種々の條件で再結晶して得たニトログアニチンの真比重を測定した結果は次に示す如くで膠溶液より再結晶したものの方が比重は稍大でその濃度に関係なく  $d_4^{20}=1,748$  であり水再結晶ニトログアニチンは  $d_4^{20}=1,728$  で全く結晶系の別なもの様である。

	ニトログアニチンの真比重 $d_4^{20}$
原料ニトログアニチン	: 1,723, 1,729; 平均 1,726
水再結晶ニトログアニチン	: 1,728, 1,728; ♠ 1,728
4% 膠水再結晶品	: 1,749, 1,747; ♠ 1,748

1%  $\rho$  : 1,746, 1,749;  $\rho$  1,748

0.3%  $\rho$  : 1,752, 1,746;  $\rho$  1,749

註 容量 50 cc 「ピクノメーター」を使用し正オクタン中で測定した。

#### ロ) ニトログアニチンの純度測定法

ニトログアニチンの純度測定法として文献に表はれた良法は現在迄の如く本物質の性質上其の全窒素量に依つては眞の純度を測定すること困難で簡単な測定法が望ましい。然るに表 2, 及表 3 の実験成績に見られる如くルンゲナイトロメーター法に依る時はニトログアニチンのニトロ基の定量が可能でニトログアニチンの新純度測定法として採用出来ると考えられる。

#### 要 約

- 1) デシヤンヂアמידと硝酸アンモンを原料とするニトログアニチンの工業的製法を決定した。
- 2) ニトログアニチン合成に於ける半作品の硝酸グアニチンは高純度の製品を必要とせずデシヤンヂアמידと硝酸アンモンとの熔融反応薬を其の儘使用出来る。
- 3) 硝酸グアニチンと硝酸との反応は  $0\sim 30^\circ$  の何れの温度でもニトログアニチンの収率に殆ど影響がない。
- 4) ニトログアニチンの再結晶に膠溶液を使用すれば比重の大きい異つた結晶系のものが得られる。
- 5) ニトログアニチンの純度測定法としてルンゲナ

イトロメーター法が有望である。

終りに本研究を行ふに当り膠溶液精製法の研究に協力せられた赤松二郎理学士及び終始御帳籠を賜つた山本祐徳教授、難波桂芳助教授に厚く感謝致します。

#### 文 献

- 1) Jouselin: *Compt. rend.*, 85 548 (1877); 88, 814, 1086 (1879); Tranchimont: *Ree. trav. chim.*, 10, 231 (1891); Pellizari: *Gazz. chim. ital.* 21, II, 406 (1891); Thiele: *D. R. P.* 59241 (1891); *Ann.* 270, 16 (1892); *Trdl.* 3, 16 (1890~1894); *Ann.*, 273, 139 (1893); Tlemming: *Z. Angew. chem.*, 11, 1053 (1898); Garner: *Ann. chem. J.*, 25, 178 (1901); Viecller: *Mem. Poudr. Salp.* 11, 194 (1901); Patard: *Mem. Poudr. Salp.* 13, 153 (1905/6); Lacque: *Z. ges. Schiess. Spreng.*, 1, 208 (1906); Odd: *Ann. chim. appl.* 11, 197 (1919); Zvan, Young: *J. Soc. chem. Ind.*, 40, 109 (1921); Davis, Ashdown, Couch: *J. A. C. S.*, 47, 1063 (1925); Smith, Sabetta, Steinbach: *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1124 (1931)
- 2) Davis: *J. A. C. S.*, 47, 1063 (1925)
- 3) Smith: *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1124 (1931)
- 4) 野口: 窒素化合物に関する研究 (第4報)

### Preparation of Nitroguanidine

By J. Noguchi

The method of preparation of nitroguanidine from dicyandiamide and ammonium nitrate was studied.

Guanidine nitrate, the material of nitroguanidine was not needed high purity, so that the melting substance of dicyandiamide and ammonium nitrate could be used in that condition. The reaction of guanidine nitrate and sulphuric acid was not affected by the reaction temperature between the range of  $0^\circ$  to  $30^\circ$  C. When nitroguanidine was purified from dil. gelatin-soln., another crystal having high specific gravity was obtained. As the determination method of purity of nitroguanidins Lunge's nitrometer method was efficient. (Lab. of Chemistry, University of Osaka)