総 説

第 9 回日本油化学協会賞 (論文賞)

油化学関連領域における含窒素誘導体の
合成化学的研究

阿 河 利 男

大阪大学工学部 (吹田市山田上)

Synthetic Study of Nitrogen Containing Derivatives
in Oil Chemistry

Toshio AGAWA

Faculty of Engineering, Osaka University (Yamada-kami, Suita, Osaka)

はじめに

昭和 20 年 9 月終戦と共に大阪帝国大学を卒業した私は上野誠一先生の助手になり、小森三郎先生の直接の御指導を受けることになったのは、今考えると非常な幸運であった。廃墟のような大阪ではあったが幸運にも戦災をまぬがれ不十分とはいいながら薬品も器具も一応は揃っていたことは恵まれていたと言えよう。

最初の与えられた仕事は油脂の分子蒸留であるが¹⁾、高真空装置を組み立てるのに苦勞したことを記憶している。当時日本唯一の資源であった海産動物肝油の分子蒸留が二、三の工場が始まりつつあった²⁾。ビタミン A 不足から日本の肝油および分子蒸留工業は大きな発展を遂げ、外貨獲得に大きく貢献したことは周知のとおりである。しかし肝油は精製しても特有の悪臭が再発するので何とか無臭化、あるいは固体化しなければと考えてエステルよりは一般に融点の高いウレタンを取りあげた³⁾。その後ビタミン A は全合成され、医薬用にはそちらが使用されるようになったが、分子蒸留肝油も動物飼料として現在も一部使用されている。

この実験のために種々のアミン、イソシアネートを合成する必要が生じ、これが研究の方向を決定づけたと思われる。これらの研究の間に世界的な情勢は大きく変化した。その一番大なるものは原料の変換であろう。

油化学の分野はそれまでは天然物の油脂を主原料としていたが石油化学の発展と共に原料転換を余儀なくされ、質量共に大きく変化した。さらに大きな用途のなかったイソシアネートがポリウレタン工業の主役として大きく浮かび上がってきた。この工業は非イオン界面活性剤として、油化学の領域で既に研究の進んだポリエーテルが大きな役割を果たしているわけで、油化学工業とは非常に深い関係がある。小森先生の研究室ではエチレン

オキシドの研究は相当進んでいたのでイソシアネートの研究、特にウレタン塗料のためのイソシアネートの合成を目的とした研究を行った。イソシアネート基 ($-NCO$) およびその類似化合物、N-スルフィニルアミン ($-NSO$)、スルホジイミド ($-N=S=N-$)、カーボジイミド ($-N=C=N-$) 等の反応。それらに及ぼす脂肪族、芳香族の置換基の差等を主として検討した。

脂肪族イソシアネートの合成に関連して、脂肪族第一アミンの合成が問題になる。脂肪族第一アミンはカチオン界面活性剤として大きな用途を持つが、その合成を脂肪酸からでなく、他の原料、たとえば石油化学で大量生産されるアルコールを使う方向を検討した。高級アルコールと低級第三アミンから得られる長鎖第三アミンはカチオン界面活性剤として重要な原料となるものである。

脂肪族アミンと関係深い化合物でエチレンジイミンのようなヘテロ三員環化合物類、オキサジリジン

も興味の深い反応をすることがわかった。概説すると以上のようなものであるがその代表的なものについて説明する。

1 イソシアネートの反応に関する研究

α -ヨードビフェニルイソシアネート、 β -ナフチルイソシアネートを用いて結晶性あるいは固体化ビタミン A ウレタンを合成したことは前に述べたが、イソシアネート、ケテン等を代表とするヘテロクムレン類の反応は未開拓の分野で、種々のヘテロ環化合物の合成が考えられる。その内イソシアネートはすでに多数の文献が見られるので、 $-NSO$ を最初に取り上げた。N-スルフィニルアミンとイソシアネートの反応では

表-1 モノアルキルシヨ糖ウレタンの性質

ウレタン	軟化点 (°C)	窒素 (%)*		性 質	吸水性	水に対する 溶解度** (%)
		実測値	理論値			
ラウリル	96~100	2.49	2.53	無色、無味、 無臭粉末	強	2.0
ミリスチル	83~86	2.41	2.41	"	弱	1.0
パルミチル	67~68	2.27	2.29	"	なし	0.1
ステアリル	57~61	2.21	2.19	"	"	0.02

* ケルダール法で測定した。

** 40°C において透明に溶解した時の溶液を蒸発して測定。

図-1 ウレタンの表面張力

図-2 界面張力 (対ケロシン)

図-3 界面張力 (対綿実油)

れているトリレンジイソシアネート (T.D.I) は反応性が大きすぎて、繊維と反応するよりは繊維の平衡水分と反応してしまうために使用できない。T.D.I にオクタデシルアルコールを作用させて得られるモノウレタン・モノイソシアネートにエチレンイミンを反応させた

を合成し、セルロースの防水試験を行い良い結果を得た。繊維を尿素と熱処理し

たものに (C) を反応させるとさらに良い結果が得られた¹³⁾。

④イソシアネートの最も大きい分野はポリウレタン工業である。その原動力となったものはトリレンジイソシアネートの工業生産とポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールの製造法の確立であろう。ポリウレタン工業は大別してホーム、エラストマー、塗料に分けられる。その内最も油化学工業に関係の深い塗料についてその問題点を検討した。塗料として極めて優れた性質を持つウレタン塗料ではあるが、最大の難点は、ポリウレタン全般についていえる黄色化である。これは脂肪族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート等を使用すれば防ぐことができるが、脂肪族イソシアネートは反応性が小で良い物性の塗料は得られない。この欠点を解消するようなジイソシアネートの合成を試みた。式-1 のような経路で合成した。

式-1

図-4 ウレタン塗料の耐光性

図-5 ウレタン塗料の耐光性

ビスイソシアネートエチルキシレンについてウレタン塗料を調製し、耐光性を調べた結果を図-4、図-5、に示したが極めて良い結果を得た¹⁶⁾。

その反応性は 図-6 のようにいくらか悪くなるが塗膜の性質は 表-2 に示すとおり良好であった。

ウレタン塗料の主鎖に bulky group を入れて物性を改良する方法も考えられ、ペンタエリトリールとアクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒドを反応さ

図-6 第一アルコールと第二アルコールとの反応性の比較

セスピロジオキサン環 (D.A.P.) を導き、

強酸触媒でエチレングリコール、ジエチレングリコール等と反応させ、ポリオールを合成した。これらはウレタン塗料用ポリオールとして良い性質の塗膜を与えた¹⁷⁾。さらに一液型ウレタン塗料のために安定化イソシアネートの合成を検討した。一般にこの種のウレタン塗料にはイソシアネート付加体として、フェノールが主として使用されていたが、焼き付け時に発生するフェノールに問題があった。Sn 系化合物を触媒として使用すれば解離温度を下げることで、付加体として、ペルフルオロアルコールを用いれば良い結果が得られることを見いだした¹⁸⁾。焼き付け前の塗料組成を表-3、焼き付け温度と硬度の関係を図-7に示した。

塗膜IVは焼成後も硬度が上昇せず、良い塗膜を生成しなかった。この活性水素化合物とイソシアネートの付加体は一般にいわれているように熱解離を必ずしもししないと推測されたのでイソシアネート・マロン酸付加体の熱分解について詳しい検討を行い、この分解には、ケテン中間体を通っていることが推論された¹⁹⁾。この反応を追求

表-2 ポリエーテル・ベースウレタン塗料の物性

(TP 400)		イソシアネート					
試験項目		TDI	MDI	m-XDI	p-BIEX	mix BIEX	HDI
乾燥指触 (min)		5	5	30	60	60	100
時間硬化 (hr)		1	1	3	4	4	5
スウォードロッカー硬度		34	26	26	38	40	6
抗張力 (kg/cm ²)		217	243	110	161	133	77
伸び (%)		110	117	185	105	170	120
耐衝撃性 (kg・cm)		19	<57	>57	>57	>57	>57
耐屈曲性		0	○	○	○	○	○
摩耗減量 mg/1000 cycle (テーパー)		50	22	10	5	14	4
耐水性 25°C, 24 hr		斑点腐食乳白色*	斑点腐食	斑点腐食	斑点腐食青紫色けい光*	斑点腐食乳白色*	はく離
耐薬 20% NaOH 20°C		○	○	○	○	○	○
品性 20% HNO ₃ 20°C		斑点腐食淡黄色	○	斑点腐食	○	斑点腐食青紫色けい光*	斑点腐食はく離
耐溶 トルエン 25°C, 4 hr		○	○	○	○	○	○
酢酸エチル 25°C, 4 hr		○	膨潤	○	○	○	○
媒性 メチルエチルケトン 25°C, 4 hr		膨潤	膨潤	○	膨潤	膨潤	○

* テスト後数時間空気に放置しておくで全く消失した。

ポリエステル・ベースウレタン塗料の物性

(Pesmophen)		イソシアネート					
試験項目		TDI	MDI	m-XDI	p-BIEX	mix BIEX	HDI
乾燥指触 (min)		20	10	40	100	120	150
時間硬化 (hr)		1	1/2	2	4	4	4.5
スウォードロッカー硬度		30	24	14	18	12	6
抗張力 (kg/cm ²)		210	232	185	267	286	114
伸び (%)		68	73	120	85	120	110
耐衝撃性 (kg・cm)		>57	>57	>57	>57	>57	>57
耐屈曲性		○	○	○	○	○	○
摩耗減量 mg/100 cycle (テーパー)		27	22	6	4	7	4
耐水性 25°C, 24 hr		○	斑点腐食	○	細かいフクレ	斑点腐食	細かいフクレ
耐薬 20% NaOH 4 hr, 20°C		○	○	○	○	○	○
品性 20% HNO ₃ 4 hr, 20°C		細かいフクレ	○	斑点腐食	細かいフクレシワ	細かいフクレ	斑点腐食
耐溶 トルエン 4 hr, 25°C		○	○	○	○	○	○
酢酸エチル 4 hr, 52°C		○	○	○	○	○	膨潤
媒性 メチルエチルケトン 4 hr, 25°C		膨潤	膨潤	○	膨潤	膨潤	膨潤

表-3 焼成前の塗料組成

組成	塗膜	ブロックジソシアネート	ポリオール	溶媒	触媒
I	H(CF ₃) ₂ CH ₂ OH	3.8 g	デスモフエン 1100 2.8 g	エチルセロソルブ アセテート 4.0 g	A.T.S. DABCO 0.015g, 0.013g
II	n-ペンタノール	1.8 g	デスモフエン 2.0 g	トルエン80%, アセトン20% 2.7 g	A.T.S. 0.022g
III	エチレングリコールビドリン	1.7 g	デスモフエン 2.0 g	エチルセロソルブ アセテート 3.5 g	A.T.S. 0.043g
IV	マロン酸エチル		デスモフエン 1100 2.5 g	ジオキサン 10.0 g	—

図-7 焼成温度と硬度の関係

表-4 他のイソシアナートの重合^{a)}

実験番号	イソシアナート	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	溶 媒	収 率 (%)	融 点 (°C)	備 考
11	n-ブチル	-50	4	ジメチルホルムアミド	16	200 (分解)	[η]=865 分子量=205,000 ^{b)} 重合度=2070 η _{rel} =1.026 ^{c)} η _{inh} =2.05
12	"	-75	20	トルエン	61	200 (分解)	
13	カルベトキシメチル	"	4	"	70	173 (分解)	
14	シクロヘキシル	"	24	"	0	—	
15	"	"	"	テトラヒドロフラン	0	—	
16	オクタデシル	室温	48	トルエン	25	53.5~54	

- a) イソシアナート, 溶媒, 触媒の使用量は表-1と同量である。使用触媒は全て表-2の1と同じである。
 b) Burchard の程度-分子量関係式 (Makromol Chem., **67**, 182 (1963)) より求む。
 c) 試料 250 mg を濃硫酸 50 ml に溶解 (0.5 wt/vol%) し, 30°C で測定した値である。なお $\eta_{inh} = \eta_{rel}/c$ である。

ポリマーの元素分析値

n-ブチルイソシアナートポリマー (C₄H₉NCO)_n

計算値 C: 60.58%, H: 9.15%, N: 14.13%

測定値 C: 59.84%, H: 9.38%, N: 14.10%

カルベトキシメチルイソシアナートポリマー (H₅C₂COO·CH₂NCO)_n

計算値 C: 46.51%, H: 5.47%, N: 10.85%

測定値 C: 46.35%, H: 5.63%, N: 10.64%

する途中で Na-マロン酸ジエチルとイソシアネートの反応でイソシアネートが極めて速く重合することがわかり, 各種イソシアネートのアニオン重合を検討したが, 低温で重合を行うことにより, 1-ナイロンを生成することを見いだした²⁰⁾。他のイソシアナートの重合結果を示すと表-4 である。

このようなイソシアネート基の多様な反応を追求している内に, 前節に述べたイソシアネート及びその類似化合物の 1, 2 シクロ付加反応に発展したのである。

3 長鎖アルキル第三アミンの合成に関する研究

カチオン界面活性剤として最も重要な長鎖アルキル第三アミンは現在工業的に脂肪酸とアンモニアから脂肪酸ニトリルを作り, この還元によって得られる長鎖アルキル第一アミンを第三級化して合成されている。

石油化学原料からの合成を考えると, α-オレフィンが考えられ, 二, 三検討されているようである。次に考えられる原料としては脂肪族高級アルコールがある。

アルコールとアンモニア, あるいは低級アミンの反応は古くから試みられている。一般には触媒を用いる脱水反応と考えられているが生成物が種々のアミンの混合物となる点を考えると反応は複雑である²¹⁾。オクタノールとジエチルアミンの反応でも, 主反応生成物であるオクチルジエチルアミンのほかに, オクチルエチルアミン, ジオクチルエチルアミン等が生成することが認められた²²⁾。このメカニズムを検討する

ためにオクタノールとトリエチルアミンで銅系触媒を用いて反応を行った²³⁾。主反応は

で低級第三アミンのアルキル基交換反応が起こることが確認された。これらは水素加圧下, 銅系触媒を用いて, 250~300°Cにおいて収率良く長鎖アルキル第三アミンを合成する方法として非常に有利な方法である²⁴⁾。工業の見地から常圧下にこの反応を検討した。触媒としては, Cu-Cr-O, 200~225°Cで水素をキャリアガスとして流通法でオクタノールとトリエチルアミンの反応を行った。反応の結果は表-5 のようで, 良い収率で第三アミンが得られる。

しかし, さらに長鎖のアルコールでは揮発性に難点があると思わ

れる。不飽和第三アミンを得るために, オレイルアルコールとトリエチルアミンの反応を行った²⁵⁾。常圧反応では良い結果が得られなかったが, 加圧で行った結果は表-6 である。

表-5 生成アミンの収率

No.	触 媒	温度 (°C)	収量 (g)	収 率 (%)			アルコール変換率 (%)
				オクチルエチルアミン	オクチルジエチルアミン	ジオクチルエチルアミン	
1	CuO-アルミナ	200	6.5	6.7	18.8	—	39.4
2	CuO-アルミナ	250	6.4	1.9	22.3	—	75.6
3	CuO-アルミナ	300	7.2	10.5	30.5	1.7	97.0
4	CuO-軽石	200	6.6	—	35.2	—	27.4
5	CuO-軽石	250	6.5	10.4	35.7	—	34.4
6	CuO-軽石	300	6.4	15.6	39.2	—	37.3
7	Cu-Cr-O	200	8.5	2.3	64.6	2.1	61.7

Cu-Cr-O(Mn 変性) が良い結果を示し、二重結合の変化もあまり無く、良い収率で不飽和長鎖第三アミンが得られた。水素加圧 20 kg/cm² 下で 200~250°C, 反応圧力 30~50 kg/cm² が良い反応条件である。生成物は無色、無臭で、蒸留せずに工業的にカチオン界面活性剤原

料となる利点も認められた。アルコールのみならず脂肪酸エステルと低級第三アミンからでも同じ方法で高級第三アミンが合成できる²⁹⁾ (表-7)。

ただ、この場合脂肪酸の高圧還元が含まれるので初圧 150 kg/cm², 300°C と反応条件はきびしくしなければなら

ない(表-8)。

不飽和脂肪酸エステルを原料とした場合は、表-9。

Cu-Cr-O 触媒では、水素添加が起こる。しかしカドミウムを添加することにより、ある程度防ぐことができる²⁷⁾。パラフィンの酸化によって得られる第二アルコールによる長鎖第三アミンの合成は、第二アルコールが反応性が悪いので、反応温度を高くし、反応時間も長くしなければならず、そのためオレフィンの生成が多くなるので、高

表-6 反応温度の影響

No.	触 媒	反応温度(°C)	最高圧力(kg/cm ²)	bp(°C/mmHg)	アミン価		I.V.	OH.V.	収量(g)	第三アミン収率(%)
					全	第三				
1	N-203	250	39	150~156/1	169.2	167.6	70.0	20.4	9.3	74.3
8		200	35	155~160/1	166.3	163.6	82.2	18.7	8.3	65.0
29		190	35	155~162/2	43.8	43.0	75.0	—	9.8	20.1
14		180	28	140~150/1	33.0	32.3	51.3	153.8	9.6	14.8
4	Cu	350	60	120~140/1	112.0	113.4	—	41.4	4.2	22.8
5		300	65	130~140/1	17.0	17.1	78.8	171.5	9.4	7.7
6		250	35	132~140/1	14.2	15.4	82.0	175.8	9.2	6.9
18	CuO	350	65	140~160/1	85.1	73.3	83.9	118.6	9.0	31.6
16		300	53	134~140/1	7.7	8.8	82.2	178.2	10.1	4.2
11		250	45	136~142/1	16.2	16.4	60.9	174.4	9.5	7.3

* 反応時間: 3 hr

表-7 ラウリン酸エチルとトリエチルアミンの反応によるラウリルジエチルアミン

No.	反 応 条 件						生 成 物					
	E.L.(g)	TEA(g)	Cu-Cr-O(g)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	H ₂ 初圧(kg/cm ²)	アミン価	C ₁₂ NEt ₂ (wt%)*	(C ₁₂) ₂ NEt(wt%)*	L.A.(wt%)*	E.L.*	H.C.*
1	5.0	11.1	1.0	300	3	50	153.6	57	15	4	f	Tr.
2	"	"	"	"	"	100	196.7	74	"	"	Tr.	"
3	"	"	"	"	"	150	198.6	74	16	"	"	"
4	"	"	"	"	"	200	198.4	72	19	"	"	"
5	"	"	"	"	1	150	168.9	67	10	20	"	non
6	"	"	"	"	2	"	199.1	77	14	7	"	Tr.
7	"	"	"	"	5	"	199.9	76	15	3	non	"
8	"	"	"	260	3	"	76.3	30	non	1	l	non
9	"	"	"	330	"	"	193.6	72	17	4	Tr.	f
10	"	"	0.5	300	"	"	39.8	**14	5	1	l	non
11	"	"	0.75	"	"	"	199.5	76	14	5	non	Tr.
12	"	15.5	"	"	"	"	207.6	83	9	5	"	"
13	"	6.7	1.0	"	"	"	174.9	61	21	11	Tr.	"
14	"	15.5	"	"	"	"	206.9	82	10	4	non	"
15	4.3***	"	"	"	"	"	205.7	77	20	"	—	non
16	5.6***	8.9	"	"	"	"	206.7	75	"	2	—	"

E.L.: ラウリン酸エチル, TEA: トリエチルアミン, L.A.: ラウリルアルコール, H.C.: ドデカン, Tr: 微量, f: 相当量, l: 大量。

* GLC から計算, ** 少量の N,N-ジエチルラウリルアミド, *** ラウリルアルコール (No. 15), N,N-ジエチルラウリルアミド (No. 16) を使用した。

表-8 触媒量の影響*

No.	触媒量(wt%)	最高圧力(kg/cm ²)	bp(°C/mmHg)	アミン価		I.V.	OH.V.	収量(g)	第三アミン収率(%)
				全	第三				
1	20	39	150~156/1	169.2	167.6	70.0	20.4	9.3	74.3
22	15	45	166~172/2	160.9	158.1	65.2	—	8.0	76.6
9	10	38	135~146/1	105.3	103.1	81.2	68.1	9.6	47.3
2	5	50	145~153/1	103.9	101.3	67.5	88.2	9.8	47.4
3	1	39	130~135/1	24.5	24.2	79.9	170.4	9.8	11.3

* 反応温度: 250°C, 反応時間: 3hr

収率で第三アミンは得られない。しかし、第二アルコールにエチレンオキシドを付加したものは第一アルコールであるから反応性は良いと考えられる²⁸⁾。トリオキシエチレングリコールエーテルおよびトリオキシエチレンとトリエチルアミンの反応は表-10で、それらで得られた第三アミンの第四級塩

表-9 トリエチルアミンと $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 量の効果

No.	反 応 条 件			生 成 物					
	トリエチルアミン (g)	エステル アミン (mol)	$\text{Cd}(\text{OAc})_2$ (g)	ア ミ ン 価		第三アミン価 計算アミン価	I.V.	不 残 飽 和 存 (%)	備 考
				全	第 三				
6	4.9	1/3	0	149.3	148.9	0.834	34.1	42.3	
1	8.2	1/5	0	156.7	155.3	0.874	35.4	43.8	
9	16.4	1/10	0	161.9	160.5	0.899	41.2	51.0	
2	8.2	1/5	0.1	155.8	153.6	0.861	40.9	50.6	(S.V. 11.0 OH.V. 9.8)
27	16.4	1/10	0.1	162.0	158.9	0.890	43.2	53.5	
3	8.2	1/5	0.2	158.5	153.2	0.858	48.3	59.8	(S.V. 14.7 OH.V. 8.2)
4	"	"	0.3	158.2	151.7	0.850	48.5	60.0	(S.V. 20.5 OH.V. 7.3)
5	"	"	0.4	72.1	53.3	0.299	44.6	55.2	(S.V. 60.8 OH.V. 12.1)
7	4.9	1/3	0.2	149.4	141.2	0.791	38.0	47.0	
8	11.5	1/7	"	160.9	150.0	0.840	45.5	56.3	
10	16.4	1/10	"	161.0	152.2	0.855	45.0	55.8	
26*	8.2	1/5	0	152.7	151.8	0.850	34.8	43.1	(S.V. 22.2)

エステル：オレイン酸エチル 5.0 g, * エタノール 1.0 g, 反応温度：300°C, 反応時間：3 hr, H_2 初圧：100 kg/cm²

表-10 トリオキシエチレングリコールアルキルエーテルとトリエチルアミンの反応

R-	計 算 アミン 価	ア ミ ン 価		収率 (%)	OH. V.	未反応 アルコール (%)
		全	第三			
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$	150.2	132.6	131.9	87.8	7.3	4.1
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}-$	139.7	121.3	120.2	86.1	9.2	5.8
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}-$	130.6	111.4	111.0	85.0	8.9	5.9
$(\text{C}_8\text{H}_{13})_2\text{CH}-$	144.7	123.2	122.4	84.6	13.1	7.7
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{CH}-$	126.4	117.3	106.5	84.3	12.2	8.2

アルコール 10 g, トリエチルアミン：アルコール=5：1 (mol), 触媒 Cr-Mn-O 2.0 g, 水素初圧 20 kg/cm², 反応時間 3 hr, 反応温度 270°C

図-8 トリオキシエチレンアルキルエーテルアミンから得られた界面活性剤の比界面張力

の表面張力, 界面張力は, 図-8, 図-9 である。

また, 合成した第三アミンのオキシドの浸透力は 図-10, 図-11 である。

第二アルコールはそのままではアルキル基交換反応に

$\text{R}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{-N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (45°C)

純水の界面張力：68.73 dyne/cm

図-9 トリオキシエチレンアルキルエーテルアミンから得られた界面活性剤の比界面張力

不適であるがエチレンオキシドを付加したものは支障なく, 新しい型の第三アミンが合成できる。トランスアルキレーションの触媒を各種触媒と比較すると 表-11 となり, 酸化物では Cu-Cr-Mn-O が最も良い結果を示した。金属粉末の触媒活性は, 表-12 で, Ru, Co が良い活性を示した²⁹⁾。

4 ヘテロ三員環化合物の合成と反応

エチレンオキシド, エチレンイミン等のヘテロ三員環化合物は界面活性剤原料として重要な化合物で多くの研究がなされている。エチレンイミンはエチレンオキシド程用途は開拓されていないが, カチオン界面活性剤の合成には大切である。その反応性を検討すると共に, 1,3 dipole としてシクロ付加する性質を調べるために種々の反応を行った。エチレンイミンとプロピレンオキシドの共重合については, 生成物はポリ N-(2オキシ

濃度 (%)
R-(OC₂H₅)₃-N-(C₂H₅)₂ (Canvas)
disk method Measured at 25°C)

図-10 トリオキシエチレンアルキルエーテルアミンオキシドの湿潤力

濃度 (%)
R-(OC₂H₅)₃-N-(C₂H₅)₂ (Canvas)
disk method Measured at 45°C)

図-11 トリオキシエチレンアルキルエーテルアミンオキシドの湿潤力

表-12 金属粉末の触媒効果

金 属	収 率(%対アルコール)			選 択 率 (%)	備 考
	C ₁₂ H ₂₅ NEt ₂	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NEt	未反応ア ルコール		
Fe	13.1	Tr.	80.7	67.9	300°C*
Co	79.3	13.8	5.8	84.2	*
Co	75.1	11.4	10.5	83.9	**
Ni	56.1	10.2	20.3	70.4	*
Ni	55.0	9.1	23.3	71.7	**
Cu	25.7	5.6	65.9	75.4	*
Cu	20.0	4.0	73.8	76.3	**
Ru	82.9	9.0	4.2	86.5	**

Ti, V, Cr, Mn, Zn, Ag, W, Pt, Pd, Ir は触媒活性なし, 反応条件: ドデシルアルコール 10 g, アルコール/Et₃N=1/5 触媒量 2.0g, 反応温度 250°C 反応時間 3 hr. * 水素初圧 20 kg/cm² ** 窒素置換

プロピル) エチレンイミンであった³⁰⁾。種々の置換基をもつオレフィンとの反応では電子吸引性置換基があるオレフィンとエチレンイミンとの反応性は大であるが, 電子供与基をもつものとは反応しない³¹⁾。その他のヘテロ

三員環化合物, 例えばオキサジリジン は二硫

化炭素とはチオイソシアネートを与え, さらに反応してチアジリジンを与える³²⁾。

表-11 金属酸化物の触媒効果

金属酸化物	収率(%対アルコール)			選 択 率 (%)
	C ₁₂ H ₂₅ NEt ₂	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NEt	未反応ア ルコール	
Fe ₂ O ₃	1.0	—	98.3	58.8
Cu ₂ O	4.7	Tr.	92.9	66.2
CuO	5.1	Tr.	93.3	76.1
Cu-Mn-O	25.0	5.3	61.9	65.6
Cu-Cr-Mn-O	72.3	18.9	6.7	77.5
" *	71.9	19.8	6.7	77.1
" **	75.2	17.4	4.1	78.5
" ***	62.8	16.8	15.9	74.7
Cu-Cr-Ba-O	73.0	17.8	7.3	78.7
Co ₂ O ₃	25.3	≤1.0	70.2	84.9
CoO	20.5	≤1.0	74.7	81.1
Ni ₂ O ₃	12.5	≤1.0	76.0	52.1
NiO	12.0	≤1.0	77.4	53.1

Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO₂, Ag₂O, ZnO, CdO, Ir₂O₃, Rh₂O₃ 等は触媒活性なし。

反応条件: ドデシルアルコール 10 g, アルコール/Et₃N=1/5 触媒量 2.0 g, 反応時間 3 hr, 反応温度 250°C,

** 300°C, *** 200°C, 水素初圧 20 kg/cm², * 60 kg/cm²

オキサジリジンはケテンと反応してスクシンイミド誘導体を与える³³⁾。

ジアジリジンは違った反応を示す³⁴⁾。

オキサジリジンとケテンの反応ではオキサゾリジノンになる³⁵⁾。

オキサゾリジンとジイソシアネートの反応から種々のポリウレタンへの用途が考えられる³⁶⁾。

ジアリジノンもまたシクロ付加物を与える³⁷⁾。

このような分野は油化学において現在利用されていないが、生成する異節環化合物の生化学的あるいは界面活性剤原料としての応用が今後期待される。

む す び

まとまりの無い研究ではあるが合成化学を通じて、油脂化学と石油化学を緊密に結びつける努力を推察願えれば幸甚である。

終わりに恩師、小森先生をはじめ、本研究に甚大な御協力をいただいた大阪大学大城助教授、南博士、小松博士他多くの方々に深謝の意を表します。(昭和50年7月21日受理)

文 献

- 上野誠一, 小森三郎, 阿河利男, 工化, **52**, 67, 68, 90 (1949); 阿河利男, 小森三郎, 西村洋一, 油化学, **1**, 12 (1952); 阿河利男, 辻本純三, 小森三郎, 工化, **59**, 460 (1956)
- 小森三郎, 菊池正士, 蜂谷謙一, 新杉 晃, 阿河利男, 工化, **54**, 225 (1951)
- 阿河利男, 鶴岡 誠, 小森三郎, 工化, **57**, 323 (1954) 阿河利男, 江幡泰行, 小森三郎, 工化, **58**, 106 (1955) 阿河利男, 横井繁雄, 小森三郎, 工化, **58**, 686 (1955) 阿河利男, 塩見卓司, 小森三郎, 工化, **59**, 1040 (1956)
- 南 享, 三木久也, 阿河利男, 工化, **70**, 1831 (1967)
- T. Minami, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 4109 (1968)
- T. Minami, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 2651 (1968)
- T. Minami, H. Miki, H. Matsumoto, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 3049 (1968)
- T. Minami, O. Aoki, H. Miki, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 447 (1969); N. Yasuoka, N. Kasai, T. Minami, Y. Ohshiro, T. Agawa, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 1905 (1970); Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, T. Minami, K. Yamataka, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Chem. Commun.*, 1532 (1971); T. Minami, K. Yamataka, Y. Ohshiro, T. Agawa, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Org. Chem.*, **37**, 3810 (1972)
- Y. Ohshiro, K. Kinugasa, T. Minami, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **35**, 2136 (1970); K. Kinugasa, T. Agawa, *Organometal Chem. Synth.*, **1**, 472 (1972)
- Y. Ohshiro, Y. Mori, M. Komatsu, T. Agawa, *J. Org. Chem.*, **36**, 2030 (1971)
- I. Yamamoto, Y. Tabo, H. Goto, T. Minami, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 2295 (1971)
- T. Minami, M. Fukuda, M. Abe, T. Agawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **46**, 2156 (1973)
- 小森三郎, 阿河利男, 渡辺厚, 小林忠之, ビタミン, **8**, 209 (1955)
- S. Komori, T. Agawa, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, **8**, 488 (1958); 小森三郎, 阿河利男, 殿谷三郎, 野崎賢吾, 工化, **61**, 1250 (1958)
- T. Agawa, T. Minami, S. Komori, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, **16**, 725 (1966)
- 阿河利男, 飯坂陽治, 木村守男, 小谷栄作, 小森三郎, 色材, **38**, 465 (1965)
- 阿河利男, 石川 毅, 宮田信義, 小森三郎, 色材, **37**, 338 (1964)
- 阿河利男, 園山裕三, 服部恭平, 小森三郎, 色材, **38**, 461 (1965)
- 阿河利男, 南 享, 小森三郎, 工化, **69**, 2153 (1966)
- 南 享, 河合弘隆, 阿河利男, 小森三郎, 工化, **70**, 100 (1967)
- 阿河利男, 松井宏次, 小森三郎, 油化学, **13**, 523 (1964)
- 阿河利男, 松井宏次, 小森三郎, 油化学, **14**, 9 (1965)
- 阿河利男, 三枝志貴夫, 松井宏次, 小森三郎, 油化学, **14**, 556 (1965)
- 阿河利男, 吉田芳男, 竹原喜久男, 小森三郎, 工化, **68**, 2089 (1965)
- 竹原喜久男, 岡嶋成晃, 長尾 晋, 阿河利男, 小森三郎, 油化学, **15**, 252 (1966)
- 池田 功, 阿河利男, 小森三郎, 油化学, **15**, 150 (1966)
- 竹原喜久男, 岡嶋成晃, 池田 功, 阿河利男, 小森三郎, 油化学, **18**, 858 (1969)
- 竹原喜久男, 岡嶋成晃, 池田 功, 阿河利男, 小森三郎, 油化学, **19**, 28 (1970); K. Takehara, S. Okajima, T. Agawa, S. Komori, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 748 (1961)
- 竹原喜久男, 岡嶋成晃, 池田 功, 阿河利男, 小森三郎, 油化学, **19**, 957 (1970)
- 大城芳樹, 山本勝男, 阿河利男, 小森三郎, 工化, **68**, 2113 (1965); 大城芳樹, 山本勝男, 札本進一, 阿河利男, 小森三郎, 工化, **68**, 2121 (1965); 大城芳樹, 茅田信彦, 小野紀夫, 阿河利男, 小森三郎, 工化, **68**, 2217 (1965)
- Y. Ohshiro, T. Agawa, S. Komori, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, **17**, 541 (1967)
- M. Komatsu, Y. Ohshiro, K. Yasuda, S. Ichijima, T. Agawa, *J. Org. Chem.*, **39**, 957 (1974)
- Y. Ohshiro, T. Minami, K. Yasuda, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 263 (1969)
- M. Komatsu, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.*, 3999 (1972)
- M. Komatsu, Y. Ohshiro, H. Hotta, M. Sato, T. Agawa, *J. Org. Chem.*, **39**, 948 (1974)
- M. Komatsu, Y. Ohshiro, S. Hayami, T. Agawa, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 437 (1974)
- Y. Ohshiro, M. Komatsu, Y. Yamamoto, K. Takaki, T. Agawa, *Chem. Lett.*, 383 (1974); M. Komatsu, N. Nishikaze, M. Sakamoto, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.*, **39**, in press