相では重合しないという事実からも予想されることである), またはイオン化しても, 電子が十分な運動エネルギーをもっていないので, 再結合する確率が大きいために, エネルギー密度が非常に大きいにもかかわらず, 重合の効率が非常に悪いという結果をもたらしていると思われる。これは更に波長の短い紫外線を用いれば更によい知見が得られであろう。

また, 低温域ではこれ迄の放射線による重合と全く異なってニトリルの三重結合も, 同時に重合し環化が進むということは, 真空紫外の場合は固体内部まで光が均一にとどかず, 表面の影響を受けた結晶の部分のみで重合が進行するためと考えられる。結晶表面では界面エネルギーにより, その状態は内部とかなり大きな差異があることが予想される。この場合“界面固相重合”とも呼ぶことができるかも知れない。

以上が実験結果とその考察であるが, 収量が少ないために赤外吸収スペクトルによる分析しか行なうことができなかった。さらに, エネルギーの高い光を用いたり, 各種のモノマーについても同様な実験を行えば更に詳しい知見を得ることができるであろう。

(なお, 内容の大部分は昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会(東京)にて講演したものである)

最後に本実験の測定にあたり, 顕微赤外の測定をして下さいました工業分析化学教室の田中誠之助教授及び研究室の方々, 微量天秤の秤量に便宜を与えて下さいました生物化学教室の方々に厚く御礼申し上げます。また本装置の作製にあたり, 助言をしていただいた東工大田中郁三教授, 実験結果について討論をしていただいた物性研長倉教授に厚く御礼申し上げます。

N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体の合成†

(昭和 39 年 7 月 8 日 受理)

飯山 比呂美・伊藤 功・木本 浩二*

主鎖に第 3 級窒素を導入した重縮合体の原料を得る目的で, 各種の N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体 $R-N-(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ を合成した。合成法は, 第 1 級アミンとアクリロニトリルのシアノエチル化反応により得られる N-置換-ビス(2-シアノエチル)アミン誘導体を経由して, ラネーニッケルを触媒とし, 加圧水添を行った。側鎖 R が n-アルキル基で, 炭素数 1~5, 9, 12, 16, 18 のものは, ビスシアノエチル化反応の収率が, 原料第 1 級アミンに対し, 85% 以上, 水添による収率は, ジニトリルに対し, 80% 以上の収率で得られた。R がベンジル基のものは, ビスシアノエチル化反応が 75%, 水添 90% で得られ, R がフェニル基, p-トリル基のものは, ビスシアノエチル化反応が, それぞれ 54%, 82%, 水添 88%, 80% の収率で得られた。合成された N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体をエタノールに溶解し, 電圧, 電導度滴定により, アミノ基の定量を検討した結果, R が n-アルキル基のものは, 第 1 級, 第 3 級アミノ基の合計された量が, 明確に定量され, R がフェニル基のものは, 第 1 級アミノ基のみが定量される。R がベンジル基のものは, 両者の中間的挙動を示すことがわかった。

1 緒 言

アクリロニトリルが第 1 級アミンの活性水素原子 2 個に付加して, ビスシアノエチル化合物が得られることは, 既に知られている¹⁾。

ビスシアノエチル化合物を水添すると, 容易に N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体²⁾が得られる。

第 3 級窒素 (>N-R 結合) を有するジアミンの中, 側鎖 R が,

炭素数の大きい n-アルキル基のものは, 防蝕剤, 表面活性剤の効果があることが認められている³⁾。著者らは, これらのジアミンと尿素より, 新しい型のポリ尿素を合成し, その物性を検討するために, 各種の N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体を合成した。

(1) 式のビスシアノエチル化合物の合成について, 従来の文献²⁻⁵⁾の方法では低収率であるが, 最近似内らは, モノメチルアミン, ヘキシルアミン, ノニルアミン, セチルアミンのビスシアノエチル化反応にあたり, メタノール溶媒, 無触媒で高収率を得ている^{6,7,8)}。似内らとはほぼ同じ方法により, 脂肪族第一アミンの n-アルキル基の炭素数 1~5, 9, 12, 16, 18 およびベンジルア

2) 神原, 勝野, 小森, 油化学 6, 263 (1957)。

3) F. C. Whitmore et al., *J. Am. Chem. Soc.* 66, 725 (1944)。

4) I. N. Nazarov, A. G. Shvekhgeimer, *Zhur. Obshchei Khim.*, 24, 163 (1954); *Chem. Abst.*, 49, 3034 c (1955)。

5) A. A. Strepikheev, M. N. Bogdanov, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, 2, 1463 (1953); *Chem. Abst.*, 49, 4551 i (1955)。

6) 似内, 斎藤, 油化学 12, 154 (1963)。

7) 似内, 川村, 油化学 12, 210 (1963)。

8) 似内, 高橋, 油化学 13, 27 (1964)。

† 本報を「主鎖に第 3 級窒素を有するポリ尿素の研究 (第 1 報)」とする。

* Hiromi Iiyama, Isao ITO, Koji KIMOTO 東洋高圧工業株式会社中央研究所: 横浜市戸塚区公田町。

1) 神原, “アクリロニトリル—その化学と工業”, 技報堂版 (1959) p. 64。

表1 ビスシアノエチル化反応条件

実験 番号	原料第1級ア ミン名称	原 料		触 媒 (g)	溶 媒 (g)	反 応 条 件			収 量* (g)	収 率** (%)
		第1級アミ ン g(モル)	アクリロニ トリル g(モル)			還流温度 (°C)	還流時間 (hr)	室温放置日 数 (day)		
1	モノメチルアミン	46.5(1.50)	239(4.50)	—	水 108	100	2	4	194	94 (51 ⁹⁾ , 79 ⁴⁾ , 97 ⁹⁾
2	モノエチルアミン	90.0(2.00)	318(6.00)	—	水 40	—	—	4	267	89(60) ⁹⁾
3	n-プロピルアミン	75.1(1.27)	202(3.81)	—	メタノール 75	60	2	7	199	95
4	n-ブチルアミン	156(2.14)	340(6.42)	—	— 156	—	—	7	364	95
5	n-ペンチルアミン	153(1.76)	280(5.28)	—	— 153	—	—	7	303	89
6	n-ニルアミン	185(1.29)	206(3.84)	—	— 185	—	—	6	280	87(94) ⁷⁾
7	ラウリルアミン	185(1.00)	159(3.00)	—	— 241	—	—	7	248	85
8	セチルアミン	241(1.00)	159(3.00)	—	— 241	—	—	4	302	87(90以上) ⁹⁾
9	ステアリルアミン	90.0(0.33)	53.0(1.00)	—	— 90	—	—	4	117	94
10	ベンジルアミン	107(1.00)	159(3.00)	—	— 107	—	—	7	160	75
11	アニリン	180(1.94)	314(5.82)	酢酸 120 第1塩化銅 20	—	95~100	12	—	208	54(55) ⁹⁾
12	p-トルイジン	107(1.00)	159(3.00)	酢酸 100 第1塩化銅 10	—	90~100	12	—	175	82(50) ⁹⁾

* 真空蒸留による精製後の N-置換-ビス(2-シアノエチル)アミン誘導体の収量
() 内は文献値を示し, 添字は引用文献を示す。

** 原料第1級アミンに対するビスシアノエチル化合物の収率

ミンのビスシアノエチル化合物を収率よく合成した。芳香属第1級アミンのビスシアノエチル化反応は, 文献⁹⁾の方法に従い, 酢酸, 塩化銅(I)を触媒として合成し, アニリン, p-トルイジンのビスシアノエチル化合物を得た。これらジニトリルの合成法, 性質, ならびに水添して得られた N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体の合成法, 性質, および電圧, 電導度滴定によるアミノ基定量結果について報告する。

2 実験ならびに結果

2.1 N-置換-ビス(2-シアノエチル)アミン誘導体の合成

2.1.1 原料 原料第1級アミンは, 表1記載の12種を使用し, いずれも市販1級試薬である。モノメチルアミン, モノエチルアミンは, それぞれ30%, 70%水溶液製品を使用した。

アクリロニトリルは, 市販工業薬品を蒸留精製して使用した。

溶媒メタノール, 触媒の酢酸, 塩化銅(I)は, 市販1級試薬を使用した。

2.1.2 合成法 ビスシアノエチル化反応の主要条件, ならびに収率を表1に記載した。合成された一連の N-置換-ビス(2-シアノエチル)アミン誘導体の性質を表2に記載した。合成された化合物の確認は, 赤外吸収スペクトル, 窒素分析により, 沸点, 融点の文献値のあるものは, 比較検討を行なった。合成法の2~3の例について述べる。

(1) N-エチル-ビス(2-シアノエチル)アミンの合成: 温度計, カキマゼ機, 還流冷却器および滴下漏斗をとりつけた1lの四つ口フラスコに, 70%モノエチルアミン水溶液130g(2mol)を入れ, 滴下漏斗にアクリロニトリル318g(6mol)を入れる。内温が60°Cを越えぬように, フラスコを水冷しながら, アクリロニトリルを滴下する。滴下終了後, 湯浴で加熱し, 2時間還流す

表2 N-置換-ビス(2-シアノエチル)アミン誘導体の性質

実験 番号	生 成 物	沸点 °C/mmHg	融点 (°C)	窒素分 析値% [値]	外 観
1	N-メチル-ビス(2-シアノエチル)アミン	190~192/20 (195~197/22) ⁹⁾	—	30.40[30.66]	淡黄色, 液体
2	N-エチル-ビス(2-シアノエチル)アミン	201~202/30 (202~205/30) ⁹⁾	—	27.97[27.80]	—
3	N-プロピル-ビス(2-シアノエチル)アミン	187~188/11	—	25.60[25.40]	—
4	N-ブチル-ビス(2-シアノエチル)アミン	180~182/10	—	23.51[23.41]	—
5	N-ペンチル-ビス(2-シアノエチル)アミン	156~159/2	—	22.04[21.73]	—
6	N-ニル-ビス(2-シアノエチル)アミン	173~174/1 (172~173/1) ⁷⁾	—	16.54[16.84]	—
7	N-ラウリル-ビス(2-シアノエチル)アミン	190~195/0.5 (215~220/2) ²⁾	—	14.06[14.43]	白色, 粘い 液体
8	N-セチル-ビス(2-シアノエチル)アミン	234~238/1 (242~249/2) ²⁾	52~53 (50.0~50.7) ²⁾	12.50[12.10]	白色, 固体
9	N-ステアリル-ビス(2-シアノエチル)アミン	223~230/0.2	52~54	11.62[11.20]	—
10	N-ベンジル-ビス(2-シアノエチル)アミン	185~188/1.5	—	19.66[19.69]	淡黄色, 液体
11	N-フェニル-ビス(2-シアノエチル)アミン	175~180/0.3	81~82 (83~84) ⁹⁾	21.19[21.08]	白色, 固体
12	N-p-トルル-ビス(2-シアノエチル)アミン	178~182/0.3	55~56 (58~60) ⁹⁾	19.49[19.69]	—

注) 沸点, 融点の()内の値は, 文献値を示し, 添字は引用文献を示す。

表3 反応生成物の蒸留結果

蒸留区分	温 度 (°C)	真空度 mmHg	収 量 (g)	窒素分析値(%) [理論値]*	備 考
第1留分	91以下	26	8	—	未反応物, 水
第2留分	93	28.5	7	28.41[28.54]	C ₂ H ₅ NHCH ₂ CH ₂ CN と考えられる
第3留分	201~202	30	267	27.97[27.80]	C ₂ H ₅ N(CH ₂ CH ₂ CN) ₂ と考えられる
残 分	—	—	11	—	—

* 理論値は備考欄の物質としたときの値

る。反応物を室温迄放冷し, 3日間室温で放置する。3日後, 無水炭酸カリ40gを添加し, さらに24時間放置後, 分液漏斗で下層の無水炭酸カリおよび水を分離する。上層の部分を水流ポンプで減圧にし, アクリロニトリル, 未反応モノエチルアミンを留出させ, 反応生成物298gを得た。この生成物をウッドマーの精留塔をつけ真空蒸留すると, 表3に示す留分が得られた。

表3の第2, 第3留分の赤外吸収スペクトルを図1, 図2に示

図1 第2留分 C₂H₅-N-CH₂CH₂CN の赤外吸収スペクトル
H (NaCl 液膜法)

9) J. T. Braunholtz, F. G. Mann, J. Chem. Soc. 1953, 1817.

表4 *N*-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体の合成条件ならびに性質

実験 番号	生 成 物	水 添 条 件			沸 点** ℃/mmHg	融 点** (℃)	分子量 「理論値」	元素分析値(%) [理論値]			外 観
		反応 温度 (℃)	反応 時間 (hr)	収率 (%)				N	C	H	
1	<i>N</i> -メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	100	3	84	114.5~115.0/14 (110~112/6) ⁶⁾	—	145.3 [145.3]	28.46 [28.93]	58.13 [57.89]	13.16 [13.18]	無色透明, 液体
2	<i>N</i> -エチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	80	125.0~126.0/15 (135/20) ⁶⁾	—	159.7 [159.3]	26.17 [26.38]	60.04 [60.33]	12.64 [13.29]	"
3	<i>N</i> -プロピル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	92	138.5~139.5/19	—	172.4 [172.3]	24.10 [24.25]	62.28 [62.38]	12.90 [13.38]	"
4	<i>N</i> -ブチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	85	136.0~138.0/10	—	187.9 [187.3]	22.38 [22.43]	64.28 [64.12]	13.70 [13.45]	"
5	<i>N</i> -ペンチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	2	83	101.0~102.0/0.5	—	201.1 [201.3]	20.55 [20.87]	66.00 [65.61]	12.86 [13.52]	"
6	<i>N</i> -ノニル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	4	80	138.0~140.0/1.5 (136~138/1.5) ⁷⁾	—	259.0 [257.5]	16.49 [16.32]	69.39 [69.98]	13.25 [13.70]	無色透明, 粘い液体
7	<i>N</i> -ラウリル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	3	81	170.5~173.0/1.3 (173~177/1.5) ²⁾	—	307.1 [299.4]	14.12 [14.03]	72.54 [72.17]	13.39 [13.80]	"
8	<i>N</i> -セチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	85	205.0~208.0/1.5	35.5~36.0 (33.1~35.1) ⁶⁾	361.9 [355.6]	11.12 [11.81]	70.08 [74.30]	13.69 [13.89]	白色, 固体
9	<i>N</i> -ステアリル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	85	204.5~206.0/0.5	45.0~46.0	392.1 [383.7]	11.02 [10.95]	72.96 [75.12]	13.89 [13.92]	"
10	<i>N</i> -ベンジル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	90	162.0~163.0/3.0	—	221.6 [221.3]	18.45 [18.98]	70.31 [70.54]	10.51 [10.47]	淡黄色, 液 体
11	<i>N</i> -フェニル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	"	88	157.5~159.0/0.2	—	208.4 [207.3]	19.63 [20.27]	68.02 [69.52]	10.32 [10.21]	"
12	<i>N</i> - <i>p</i> -トリル-ビス(3-アミノプロピル)アミン	"	2	80	148.5~150.0/0.5	—	221.9 [221.3]	18.36 [18.98]	70.29 [70.54]	10.40 [10.47]	"

* 原料ジニトリルに対し、真空蒸留による精製後の生成物の収率を示す。 ** () 内の数値は文献値を示し、添字は引用文献を示す。

図2 第3留分 $C_2H_5-N-(CH_2CH_2CN)_2$ の赤外吸収スペクトル (NaCl 液膜法)

す。図1, 2より第2留分は、 3.05μ に第2級アミン $-NH-$ の伸縮振動による特性吸収帯があり、一方、第3留分は消失している。 4.46μ の $-CN$ 基の特性吸収帯は、いずれも認められ、 $-CN$ 基の存在を示している。表3の素素分析値よりも明らかになるごとく、第2留分は、モノシアノエチル化合物であり、第3留分は、ビスシアノエチル化合物と考えられる。赤外吸収スペクトルの試験結果は、モノメチルアミンのシアノエチル化反応についての文献⁹⁾と同じ傾向を示している。

N-メチル-ビス(2-シアノエチル)アミンの合成も本法と同じ方法に従った。

(2) *N*-ブチル-ビス(2-シアノエチル)アミンの合成：*n*-ブチルアミン 156 g (2.14 mol), メタノール 156 g を(1)と同じ四つ口フラスコに入れ、滴下漏斗にアクリロニトリル 340 g (6.42 mol)を入れる。フラスコを氷水で冷却し、内温が $60^\circ C$ 以上に上らないように注意して、アクリロニトリルを滴下する。滴下終了後、 $60^\circ C$ 迄温度を上げて、2時間還流させる。室温迄冷却しそのまま放置した。1週間後、水流ポンプで減圧し、未反応アクリロニトリル、メタノール等を回収する。フラスコに残った反応物を真空蒸留し、 $180\sim 184^\circ C/10\sim 11$ mmHgの主留分 364 gを得た。主留分の赤外吸収スペクトルは、図3に示すごとく、 4.46μ にニトリル基の特性吸収帯が認められる。表2に示す素素分析値より、(1)と同様に主留分は、ビスシアノエチル化合物と考えられる。

N-プロピル、*N*-ペンチル、*N*-ノニル、*N*-ラウリル、*N*-セチ

図3 *N*-ブチル-ビス(2-シアノエチル)アミンの赤外吸収スペクトル (NaCl 液膜法)

ル、*N*-ステアリルおよび *N*-ベンジル-ビス(2-シアノエチル)アミンは、上記と同じ方法に従って合成した。

(3) *N*-フェニル-ビス(2-シアノエチル)アミンの合成：反応条件は、文献⁹⁾と同じ方法で行なった。分離精製は、反応物を常温迄冷却して、20% アンモニア水に注ぎ、下層の部分をエーテルで抽出し、真空蒸留によった。

(4) *N*-*p*-トリル-ビス(2-シアノエチル)アミンの合成：反応条件は、文献⁹⁾と同じ方法によった。分離精製は、反応物を常温迄冷却し、20% アンモニア水に氷塊を浮べたものに注ぎ、析出する茶色の結晶を分離して、真空蒸留によった。

2.2 *N*-置換-ビス(2-シアノエチル)アミン誘導体の水添

2.1 で合成された 12 種のジニトリルを、ラネーニッケルを触媒として、常法により水添し、*N*-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体を合成した。水添温度、時間、ならびに収率を表4に示した。生成物は、真空蒸留により精製し、赤外吸収スペクトル、元素分析を行ない、また、アミノ基定量による分子量の測定(2.3に記載)、沸点、融点の測定結果とともに、表4に示した。つぎに水添の一例を記載する。

N-ブチル-ビス(2-シアノエチル)アミンの水添：*N*-ブチル-ビス(2-シアノエチル)アミン 100 g, メタノール 100 ml, ラネーニッケル 10 g, 液安 100 ml を 1 l のふりませ式オートクレープに入れ、水素初圧 120 kg/cm^2 で加圧し、 $100^\circ C$ に保つ。4時間後、水素の吸収が認められなくなるので、放冷し、反応物を取り出す。溶媒メタノールを留去させた後、ウッドマー精留塔をつけ

て真空蒸留を行ない、沸点 $136\sim 138^{\circ}\text{C}/10\text{ mmHg}$ の主留分 89 g を得た。主留分の赤外吸収スペクトルを、図4に示す。図3の水添前のジニトリルの吸収との比較から、 4.46μ のニトリル基の特性吸収帯が消失し、 $3.0, 3.03\mu$ の $-\text{NH}-$ 伸縮振動、 6.2μ の第1級アミン $\text{N}-\text{H}$ 変角振動が現われていることがわかる。表4の元素分析値、分子量測定結果より、理論値とよく一致しており、 N -ブチル-ビス(3-アミノプロピル)アミンであることを示している。

図4 N -ブチル-ビス(3-アミノプロピル)アミンの赤外吸収スペクトル (NaCl 液膜法)

2.3 分子量の測定

N -置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体について、アミノ基量を、全アミン価、部分アミン価(第3級窒素)に分けて測定した報告¹⁰⁾があるが、著者らは電圧滴定、電導度滴定を行ない、酸に対する挙動を検討して、アミノ基量により分子量を決定した。

2.3.1 測定方法 滴定試料は、合成されたアミン約 0.033 mol を精秤し、エタノール(1級試薬)を加えて 100 ml とし、この 10 ml をとり、エタノールを加えて 50 ml としたものをを用いた。滴定液は、 $\text{N}/10$ 過塩素酸エタノール溶液を用い、マイクロビュレットで滴下する。電圧滴定は、ガラス電極の pH メーターを用い、電導度滴定は、白金板に白金黒を付着せしめた電極を用いた¹¹⁾。

2.3.2 測定結果 電圧滴定曲線、電導度滴定曲線(酸の滴下量～抵抗値 $R \times 1$)の代表例として、つぎに示すアミンの測定結果を図5、図6に示す。

- (1) N -ラウリル-ビス(3-アミノプロピル)アミン (L-APA と略記する)
- (2) N -ベンジル-ビス(3-アミノプロピル)アミン (B-APA)
- (3) N -フェニル-ビス(3-アミノプロピル)アミン (P-APA)

N -置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ は、分子式に示されるように、中央に第3級アミノ基1個、両端に2個の第1級アミノ基があり、酸で滴定すると3個の当量点が、等間隔で現われる可能性がある。この点に着目して図5、図6の滴定曲線について考察する。L-APA の場合、電圧滴定では、第1当量点が不明、第2当量点が僅かに現われ、第3当量点が明確に現われる。一方、電導度滴定では、第1当量点が不明、第2、第3当量点が現われる。P-APA の場合、電圧、電導度滴定のいずれによっても、第1当量点は不明確、第2当量点

図5 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ の電圧滴定曲線

図6 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ の電導度滴定曲線

は明確、第3当量点は現われない。以上の結果より、第1、第2当量点は、両末端の第1級アミノ基、第3当量点は、中央の第3級アミノ基によるものと推定される。P-APA の第3級アミノ基は、ベンゼン核が直接 N に結合しているため、塩基性が減少され、酸による定量が不可能となっている。一方、L-APA のごとく、アルキル基が結合している N は、つぎのごとく解離し、酸で定量が可能となる。

B-APA は、置換基がベンジル基で、 N にメチレン基1個を介して、ベンゼン核が結合している。このためベンゼン核の効果が減少し、L-APA、P-APA の中間的挙動を示している。電圧滴定

10) 柳原、小森、日化 56, 429 (1953).

11) 武者、"分析化学講座 5-B", 共立出版 (1957), p. 6.

※1 電導度滴定装置によりブリッジの釣合点を求め、液の抵抗値 $R_x = R_0/R$ (R_0 定数) の R を測定した。液の電導度 K は、セル定数を S とすれば $K = R \cdot S/R_0$ となり、 R は K に比例した値となる。

では、いずれの当量点も不明確であり、電導度滴定では、第3当量点において、他のものほど、明確ではないが、定量可能である。分子量測定にあたり、L-APAのごとく、置換基がアルキル基のものは、電圧滴定により、第3当量点を測定した。P-APAのごとく、置換基がフェニル基、 α -トリル基のものは、電圧滴定によ

り、第2当量点を測定した。置換基がベンジル基のものは、電導度滴定により、第3当量点を測定した。それぞれの測定結果を表4に記載した。

本研究にあたり御指導を戴いた当社稲葉博士、当社中央研究所大塚所長に厚く感謝いたします。

N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体と尿素の初期重縮合反応†

(昭和39年7月8日受理)

飯山 比呂美・浅倉 政美・木本 浩二*

ジアミンと尿素の初期重縮合反応は、先ず尿素が、アンモニアとイソシアン酸に熱解離して、次に生成したイソシアン酸が、ジアミンに付加し、2分子縮合物を形成する。この初期反応段階は、生成するアンモニア量より測定すると、尿素について1次反応に従い、尿素の熱解離が反応の律速段階であることが推定できた。原料ジアミンとして、N-ブチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、N-ノニル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、N-セチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、N-ベンジル-ビス(3-アミノプロピル)アミンを用い、尿素と加熱反応させ、初期反応段階の活性化エネルギーを測定し、25~30 kcal/molを得た。1,7-ジアミノヘプタン、1,9-ジアミノノナンを用いた場合は、27~28 kcal/molで、ほぼ同じ結果を得た。

1 緒 言

尿素とジアミンの重縮合反応により、ポリ尿素が生成する機構については、次の段階を経て逐次反応により、アンモニアを発生しつつ高分子に成長してゆくことが知られている¹⁾。

(2)式のN-アミノアルキル尿素が生成する反応は、尿素の解離により生成したイソシアン酸が、ジアミンに付加する機構である。モノアミンと尿素の反応では、(2)は非常に速く、(1)が律速段階であることが報告されている^{2,3)}。

著者らは、各種のN-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体を合成し、尿素との重縮合反応により、新しい型のポリ尿素を合成する目的で、初期重縮合反応について検討を加えた。

N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体は、分子内に、>N-R結合を有し、この第3級窒素が、上記反応の(1)、(2)式に与える影響の有無について、重縮合反応の際生成するアンモニアを捕集し、反応速度を測定することにより検討を進めた。ポリメチレンジアミンについても、同様な方法で試験を行ない、比較検討を行なった。

2 実験方法

2.1 原料

† 本報を「主鎖に第3級窒素を有するポリ尿素の研究(第2報)」とする。

* Hiromi Iiyama, Masami Asakura, Koji Kimoto 東洋高圧工業株式会社中央研究所：横浜市戸塚区公田町。

1) 稲葉、木本、木村、化学工業 15, 1247 (1962)。

2) 三川、日化 71, 55 (1950)。

3) 三宅、有機合成化学 20, 993 (1962)。

2.1.1 ジアミン N-置換-ビス(3-アミノプロピル)アミン誘導体は、次の4種を使用し、合成法、物性値は前報⁴⁾に記載した。

N-ブチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン

N-ノニル-ビス(3-アミノプロピル)アミン

N-セチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン

N-ベンジル-ビス(3-アミノプロピル)アミン

ポリメチレンジアミンは、次の2種を使用した。

1,7-ジアミノヘプタン：木村、近岡らが合成したもので、合成法、物性値は文献⁵⁾記載のものである。

1,9-ジアミノノナン：東洋高圧工業KK製のものを、真空蒸留により精製し、115~114°C/10 mmHgの留分を使用した。分子量は158.6 [理論値158.28]である。

2.1.2 尿素 東洋高圧工業KK製精製尿素を再結晶して、乾燥したものを用いた。

図1 反応装置

①：窒素流量計、②：反応器、③：温度計、④：冷却器、⑤：アンモニア吸収器、⑥：炭酸ガス吸収器、⑦：逆流防止器、⑧：ビュレット、⑨：油浴、⑩：カキマゼ機、⑪：温度計、⑫：ヒーター、⑬：磁気カキマゼ器

4) 飯山、伊藤、木本、工化 68, 232 (1965)。

5) 木村、近岡、有化投稿中。