2) 感度補正係数は無水マレイン酸, 無水フタル酸について特に大で, しかもピーク面積による変化が大きい。これは有機酸の熱伝導度感度が低く, 濃度と感度とが直線関係にないことを物語っており, ピーク面積に対応する補正法をとらねばならない。そのため, 本定量法においては各成分のピーク面積に対応した補正係数を図2から求め, ピーク面積に乗じて, 補正ピーク面積を得て, これより定量値を算出する。

3) 感度補正係数測定時における標準偏差も無水マレイン酸お

よび無水フタル酸の両者は大きい。従って, これらの成分については測定値のバラツキが大きくなり易いことを示している。

4) 感度補正係数を用いて, 既知試料の組成分析を行なった結果, およびニトロベンゼンを内部標準とし, 感度補正係数を併用して既知試料の成分存在量を測定した結果は酸についての誤差がやや大きい, 1,4-ナフトキノン, ナフタリンについては, 精度1%以上で定量できた。

ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) の立体構造

(昭和40年6月4日受理)

吉田 善一*・中川 公二**

液体亜硫酸中でシクロヘキセンに塩化ニトロシルを付加させると, ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) [I] が生成する。このものの水素化リチウムアルミニウム還元物より [I] の立体配置を決定し, また I の赤外吸収スペクトルよりその立体配座を決定した。

1 緒 言

ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) [I] は 1894 年に Baeyer¹⁾ によって合成されているが, その立体構造に関する研究は現在までのところ皆無の状態である。そこで, 著者らは U. S. P. 2,485,180 の方法に従い, 液体亜硫酸中でシクロヘキセンに塩化ニトロシルを反応させることにより I を合成し, このものの水素化リチウムアルミニウム還元物より I の立体配置を決定し, また, I の赤外吸収スペクトルを測定し, C-Cl 伸縮振動から立体配座を決定することができたので報告する。

2 実 験

2-1 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルの測定は日本分光回折格子型 402 G 赤外分光器を用い, 臭化カリウム錠剤法により行なった。波数較正はポリスチレン膜により行なった。

2-2 ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) [I] の合成

U. S. P. 2,485,180 の方法に従い, 液体亜硫酸 175 ml およびシクロヘキセン (bp 82~83°C, シクロヘキサノールの脱水により合成²⁾) 41 g の混合物を -50°C に冷却し, これに塩化ニトロシル³⁾ 30 g を 45 分間に吹込む。この温度で3時間かきまぜ, 生成した結晶を冷時吸引口過し, 四塩化炭素から再結晶すると, mp 137~138°C (分解) の結晶が得られる。収率 76%。

分 析 値 C 49.29%, H 6.87%, N 9.35%

C₆H₁₀NOCl としての計算値 C 48.82%, H 6.83%, N 9.43%

2-3 水素化リチウムアルミニウムによる [I] の還元ならびに還元物のベンゾイル化

水素化リチウムアルミニウム 1.7 g を脱水テトラヒドロフラン 60 ml に溶解し, これに室温で [I] 2.9 g を脱水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解した溶液を 15 分間に滴下する。滴下後 80 分間還流したのち放冷し, 水 20 ml を加え過剰の水素化リチウムアルミニウムを分解する。ついで, ロッセル塩 10 g および水酸化ナトリウム 1 g を水 60 ml に溶解した溶液を加え, 15 分間かきまぜ, 連続液液抽出器を用いて, エーテルで 15 時間抽出する。エーテル抽出液を無水炭酸カリウムで乾燥したのち, 減圧蒸留する。bp 74~84°C/17 mmHg の留分をエーテルに溶解し, 乾燥塩化水素ガスを吹き込むと塩酸塩 (mp 156~160°C) が析出する。

このアミン中には目的とする 2-クロルシクロヘキシルアミンのほかに還元脱ハロゲン化物であるシクロヘキシルアミンが一部含まれていることがわかったので, 精製の目的で上に得たアミンを常法⁴⁾に従ってベンゾイル化し, エタノール-水溶媒から再結晶すると mp 163~164°C の結晶が得られた。このものは別途合成 (2-4 に示す) したトランス-1-ベンゾイルアミノ-2-クロルシクロヘキサンとの混融結果, 融点降下を示さなかった。

2-4 トランス-2-クロルシクロヘキシルアミンおよびそのベンゾイル体の合成

Paris ら⁵⁾の方法に従い, シクロヘキセンイミン (bp 50~51°C/20 mmHg) のエーテル溶液に乾燥塩化水素ガスを吹き込み, トランス-2-クロルシクロヘキシルアミン塩酸塩 (mp 214~215°C) を合成した。

* Zenichi YOSHIDA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田。

** Koji NAKAGAWA 帝人株式会社生産技術研究所: 岩国市日出町。

1) A. Baeyer, *Ann.*, 278, 88 (1894).

2) W. M. Dehn, K. E. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4285 (1933).

3) H. S. Booth, *Inorg. Synth.* 1, 55 (1939).

4) R. L. Shriner, "The Systematic Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York (1956) p. 226.

5) O. E. Paris, P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3007 (1952).

分析値 C 42.19%, H 7.61%, N 8.12%
 $C_6H_{13}NCl_2$ としての計算値 C 42.37%, H 7.70%, N 8.24%
 これを, Shriner⁴⁾の方法でベンゾイル化して, トランス-1-ベンゾイルアミノ-2-クロルシクロヘキサン (mp 163~164°C) を得た。

分析値 C 65.43%, H 6.59%, N 5.85%
 $C_{13}H_{16}NOCl$ としての計算値 C 65.68%, H 6.79%, N 5.89%

2.5 シス-2-クロルシクロヘキシルアミンおよびそのベンゾイル体の合成

McCasland ら⁶⁾の方法に従い, トランス-2-アミノシクロヘキサノール (mp 62~64°C) に五塩化リンを作用させて, シス-2-クロルシクロヘキシルアミン塩酸塩 (mp 201~202°C) を合成した。

分析値 C 42.63%, H 7.89%, N 8.22%
 $C_6H_{13}NCl_2$ としての計算値 C 42.37%, H 7.70%, N 8.24%
 これを常法⁴⁾でベンゾイル化して, シス-1-ベンゾイルアミノ-2-クロルシクロヘキサン (mp 145~146°C) を得た。

分析値 C 65.50%, H 6.68%, N 5.86%
 $C_{13}H_{16}NOCl$ としての計算値 C 65.68%, H 6.79%, N 5.89%

3 結果と考察

臭化カリウム錠剤法による [I] の赤外吸収スペクトル測定結果を図1に示す。

図1 ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン)の赤外吸収スペクトル

この図にみられるように, C-Cl 伸縮振動として 742 cm^{-1} と 687 cm^{-1} の二つの吸収帯が存在する。シクロヘキサン誘導体ではエカトリアル C-Cl は 736~856 cm^{-1} に, アキシアル C-Cl は 646~730 cm^{-1} に伸縮振動を示すことがよく知られている⁷⁾ので, 前者はエカトリアル C-Cl 伸縮振動に, 後者はアキシアル C-Cl 伸縮振動に帰属できる。

つぎに, トランス-1,2-ジ置換シクロヘキサンにおいて, 優位立体配座はエカトリアル型であると考えられる。実際に, トランス-1,2-ジメチルシクロヘキサンは室温でほとんど完全に (99%) エカトリアル型で存在する⁸⁾。これに反し, シス-1,2-ジ置換シクロヘキサンではいずれか一方の置換基が不安定なアキシアルの位置をしめなければならないので, 両置換基の空間的大きさが余り変わらない場合は (a,e) $\rightleftharpoons$ (e,a) の平衡にあると思われる。

I の赤外吸収スペクトルはアキシアル C-Cl およびエカトリアル C-Cl の両伸縮振動を有するので, 一見シクロヘキセンに塩化

ニトロシルがシス付加しているように思われる。テトラヒドロフラン中水素化リチウムアルミニウムによる I の還元は実験の部に示したようにトランス-2-クロルシクロヘキシルアミン (とシクロヘキシルアミン) を与え, シス-2-クロルシクロヘキシルアミンは全く得られなかった。これは I の還元物のベンゾイル体と別途合成品との混融試験のほか I の還元生成物の塩酸塩の赤外吸収スペクトル測定の結果, その C-Cl 伸縮振動はエカトリアル C-Cl に帰属できる 938 cm^{-1} にあり, アキシアル C-Cl に帰属できる 692 cm^{-1} には全く吸収がなかったことから明白である。参考までに別途合成したトランスおよびシス両 2-クロルシクロヘキシルアミン塩酸塩の赤外吸収スペクトルを図2および図3に示す。

図にみられるように, C-Cl 伸縮振動は, トランス体では 738 cm^{-1} に, シス体では 692 cm^{-1} にみられる。

図2 トランス-2-クロルシクロヘキシルアミン塩酸塩の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

図3 シス-2-クロルシクロヘキシルアミン塩酸塩の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

ニトロ基がアミノ基に還元されるさい, 立体配置が反転することは考えられぬので, 上の事実からニトロ基とクロル原子はトランスの立体配置を有するものと結論される。

また, I の赤外吸収スペクトル (図1) において, トランスニトロソダイマーの特性吸収位置である 1190 cm^{-1} に吸収が認められるから, ダイマーの立体配置はトランスであることがわかる。

図4 ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン)の立体構造

以上のことがらから, I の立体構造は図4に示すように [A], [B], [C] の3種のコンホマーが平衡の状態にあるものと推定される。

687 cm^{-1} のアキシアル C-Cl の伸縮振動の吸収強度と 742 cm^{-1} のエカトリアル C-Cl の伸縮振動の吸収強度より考え, [A] お

- 6) G. E. McCasland, R. E. Clark Jr., H. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 637 (1949).
- 7) D. H. R. Barton, "Some Recent Progress in Conformational Analysis, Experimentia" Suppl. II, 121 (1955).
- 8) E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds" McGraw-Hill (1962) p. 211,

よび [B] の存在割合は 1.4 : 1 程度と考えられる^{※1}。一般に、ジアキシアル型は 1,3-ジアキシアル相互作用のため不安定と考

※1 エカトリアルおよびアキシアル両 C-Cl 伸縮振動吸収帯の分子吸光係数には大差ないものとし、両吸収帯に base line 補正を行なった上で、両者の吸収強度 $\log(I_0/I)$ から [A] および [B] の存在割合を算出した。

えられるが、I においてはジアキシアル型とジエカトリアル型との安定性にはあまり差がないように思われる。このことは、ジエカトリアル型においてはクロル原子とニトロソ基が近距離に存在するため、両置換基間に静電的反発作用が働き、比較的不安定になるためとして説明される。

イソシアナート・マロン酸ジエステル付加体の熱分解反応†

(昭和40年6月22日受理)

阿河 利男・南 享・小森 三郎*

イソシアナート・マロン酸ジエステル付加体の熱分解反応を行なったところ、脂肪族イソシアナート・マロン酸ジエステル付加体 (VI) は従来から認められているようにイソシアナートとマロン酸ジエステルに熱分解することが認められたが、芳香族イソシアナート・マロン酸ジエステル付加体 (I) は融点付近の分解反応では、芳香族イソシアナートとマロン酸ジエステルへの分解がほとんど認められず、メタントリカルボン酸トリアニリド (II) やメタントリカルボン酸エステル (III) の生成が認められ、I の熱分解反応は、ケテン中間体を通して進行していると考えられ、従来の熱分解反応とは異なることを見出した。

1 緒 言

イソシアナートはカルボン酸、ポリオール、ポリアミン等活性水素を持つ物質と反応して、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア等を生成し、繊維、フォーム、塗料等として大きな用途を持っている。イソシアナートの反応性の大きいことは、これらの用途に対しては非常に重要であるが、一方、空気中の湿気と反応して尿素誘導体を作り易く、保存が困難な欠点がある。この欠点を解消するために、イソシアナート活性水素付加体が考えられた。これは式 (1) のように熱、触媒で分解してイソシアナートを再成する。

この活性水素物質には、フェノールが主として使われているが、分解温度は 150°C を必要とすること、アミノ基が存在すると常温で分解すること、フェノールの臭気強い等の点で、その使用に制限がある²⁾。前報において著者らは、各種アルコールによるイソシアナートのブロック体と分解温度の関係を報告した¹⁾。その

際マロン酸ジエステルもブロック体を与える。しかもその分解温度は低く、非常にブロック試薬として適していると考えられたが、ブロック体をポリオールと共にガラス板上に塗布して、加熱したところ他のアルコール類と異なり、高い硬度の塗膜を与えなかった。その原因について追求し、式 (1) とは異なる反応が起きていること、イソシアナートは生成せず、メタントリカルボン酸トリアニリド、メタントリカルボン酸エステルが生成することを確認したので、その結果について報告する。

2 実験 結果

2.1 フェニルイソシアナート・マロン酸ジエステル付加体の熱分解反応

フェニルイソシアナート・マロン酸ジエステル付加物 (メタントリカルボン酸ジメチルエステルアニリド) (Ia) およびメタントリカルボン酸ジエチルエステルアニリド (Ib) を減圧下種々の温度で熱分解した結果を表 1 に示した。これらの分解反応においては高温では従来から報告されまた一般に認められているイソシアナート発生剤としての役割を果たすが、融点付近で分解反応を

表 1 フェニルイソシアナート・マロン酸ジエステル付加体の熱分解

No.	試料	試料量 (g)	反応温度*2 (°C)	反応時間 (hr)	減圧度 (mmHg)	生 成 物*1				
						II	III*3	IV*3	V*4	VI
1	Ia	3.00	100	4	3	0.53 g (1.42 mmol)	0.41 g (2.16 mmol)	—	—	—
	Ia	5.05	130	2.5	3	コン跡	0.04 g	コン跡	コン跡	2.77 g
3	Ib	3.00	125	2	3	0.62 g (1.67 mmol)	0.66 g (2.84 mmol)	コン跡	コン跡	コン跡
4	Ib	4.20	150	1	3	コン跡	0.17 g (0.73 mmol)	0.77 g (4.81 mmol)	0.44 g (3.72 mmol)	1.58 g

*1 生成物以外は原料回収 *2 反応温度誤差は ±1°C *3 No. 1, No. 2 に対しては, IIIa, IVa が No. 3, No. 4 に対しては IIIb, IVb が生成する。

*4 ジフェニル尿素として定量

† この報文を「ウレタン塗料に関する研究 (第5報)」とする。

* Toshio AGAWA, Tōru MINAMI, Saburo KOMORI 大阪大学工学部応用化学科: 大阪市都島区東野田。

- 1) 阿河, 服部, 園山, 小森, 色材協会誌 38, 465 (1965).
- 2) たとえば J. H. Saunders, et al., "Poly urethanes I", John Wiley, New York (1962), p. 120 ; G. Griffin et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 1, 265 (1962).