図 2 ベンゼンとエピクロルヒドリンとの反応生成物の赤外吸収スペクトル

A: II 留分, ピーク 1 (1-クロル-3-フェニル-2-プロパノール) (KBr 錠剤法)
 B: II 留分, ピーク 2 (KBr 錠剤法)
 C: 1-クロル-3-(2-クロル-1-クロルメチルエトキシ)-2-プロパノール (液膜法)

(図 2) との比較から, 1,3-ジクロル-2-プロパノールにエピクロルヒドリンが付加した $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OH}$ であることを確かめた。III 留分および残分は, さらにエピクロルヒドリンが付加した $\text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O})_n\text{H}$ であろうと推定される。

結局この反応では生成するアルコールがすべて第二水酸基を有していることから, エピクロルヒドリンがルイス酸媒体下で 100% 正常開環することを示している。これは従来の酸性触媒中での開環反応の例^{9,10)}とも一致している。すなわち, クロルメチル基の電子吸引性によって, 隣接した α 炭素が $\text{ClCH}_2\text{CH}^{\alpha}-\text{CH}_2^{\beta}$ δ^+ となり, 正常開環し易い。また異常開環したときに生じる α 炭素のカルボニウムイオンは, 正常開環をしたときに生じる β 炭素のカルボニウムイオンよりも反応に際してクロルメチル基による立体障害を受け易く生成し難い。これらの理由によって正常開環の起こることが定性的には説明できる。しかしプロピレンオキシドとまったく対照的な結果を示すことを説明するには, これらの付加錯体の生成および構造についてさらに検討しなければならない。

(昭和 41 年 4 月 1 日, 日本化学会第 19 年会講演)

16) J.K. Addy, R.E. Parker, *J. Chem. Soc.*, 1965, 644.

各種置換基を有するトリフルオルメチルフェニルイソシアナート類の合成

(昭和 41 年 9 月 16 日 受理)

犬 飼 鑑・牧 保 夫^{*1}

クロル, ニトロ, トリフルオルメチル, メトキシ置換のトリフルオルメチルアニリンをエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し, ホスゲンを導入して加熱反応させることによって新しい対応する 11 種のクロル, ニトロ, トリフルオルメチルまたはメトキシ基の置換したトリフルオルメチルフェニルイソシアナートを合成し, さらに水との反応により対応する対称型尿素誘導体を得た。これらの反応条件, 物理的性質を明らかにするとともに, 各種の置換基のイソシアナート基におよぼす影響を検討するためベンゼン中での *m*-ニトロアニリン, アセトン中での水との反応を行ないイソシアナート類の相対的反応性を明らかにした。その結果, 電子吸引性の強い置換基を有するイソシアナートが最も反応性が大であった。

1 緒 言

さきに著者らは *o*-, *m*-, *p*-ブロムベンゾトリフルオリドおよび 2,4-, 2,5-, 3,4-ジブロムベンゾトリフルオリドを出発原料とし, 一連の合成経路によりそれぞれ対応するトリフルオルメチル置換のフェニルイソシアナート¹⁾ およびフェニレンジイソシアナート²⁾ の合成を行ない, さらにまた 2,5-, 3,5-ジアミノベンゾトリフルオリドとホスゲンとの反応によって対応するトリフルオルメチルフェニレンジイソシアナート³⁾ が得られることを報告した。一般にトリフルオルメチル基の置換した芳香族イソシアナート類は, いろいろな合成中間体として有用なものと考えられるが, これまで前記の報告以外にはこの方面の研究⁴⁾ はほとんどな

い。トリフルオルメチル基のほかに, 第二の置換基を持つフェニルイソシアナート類についても同様であり, わずかに二, 三の特許⁵⁾ にビストリフルオルメチルフェニルイソシアナートよりの尿素誘導体の合成が発表されているが, このイソシアナートの合成, 物理的性質についてはまったく記載されていない。

このため著者らは既報³⁾の結果にもとづき, クロル, ニトロ, トリフルオルメチル, メトキシなどの置換基を持つトリフルオルメチルアニリン誘導体を出発物質とし, これとホスゲンとを反応させて対応する 11 種のクロル, ニトロ, トリフルオルメチル, メトキシ置換のトリフルオルメチルフェニルイソシアナート類を合成し, その物理的性質を明らかにした。さらに尿素誘導体の合成, イソシアナート基の反応性などを検討したのでその結果を報

*1 Kan INUKAI, Yasuo MAKI 工業技術院名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

1) 犬飼 鑑, 牧 保夫, 工化, 67, 807 (1964).

2) 犬飼 鑑, 牧 保夫, 工化, 68, 315 (1965).

3) 犬飼 鑑, 牧 保夫, 工化, 69, 2229 (1966).

4) A.E. Pavlath, A.L. Leffler, "Aromatic Fluorine Compounds", Reinhold Pub. Co., (1962).

5) (a) Brit. P., 921,682 (1963); (b) Belg. P., 630,411 (1963).

告する。

2 実験および結果

2-1 トリフルオルメチルアニリン誘導体

出発物質として使用したトリフルオルメチルアニリン誘導体はつぎの 11 種である。

2-クロル-5-トリフルオルメチルアニリン, 4-クロル-3-トリフルオルメチルアニリン, 4-クロル-2-トリフルオルメチルアニリン, 2-ニトロ-4-トリフルオルメチルアニリン, 3-ニトロ-5-トリフルオルメチルアニリン, 4-ニトロ-3-トリフルオルメチルアニリン, 4-ニトロ-2-トリフルオルメチルアニリン, 3,5-ビストリフルオルメチルアニリン, 2-メトキシ-5-トリフルオルメチルアニリン, 4-メトキシ-3-トリフルオルメチルアニリンおよび 4-メトキシ-2-トリフルオルメチルアニリン

これらは既知の方法で合成したかまたはダイキン工業株式会社より提供されたもので、使用前に精留した。

2-2 トリフルオルメチルアニリン誘導体とホスゲンとの反応

既報⁹⁾の方法に準じてトリフルオルメチルアニリン誘導体とホスゲンとを溶媒中で加熱反応させて目的物であるイソシアナート類を合成した。溶媒は既報⁹⁾で良好な結果を示したエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)を使用し、またアニリン類の反応性の比較の意味も含めて同一の反応条件下で実験を行なった。

すなわち、グライム 65 ml にホスゲンを飽和後、50~60°C で 50 ml/min のホスゲンを導入、かきまぜながらトリフルオルメチルアニリン誘導体 0.05 mol のグライム 50 ml 溶液を 1 時間で加える。ついでホスゲンの導入速度を 25 ml/min とし、80~83°C で 2 時間加熱して反応を完結させた。このさい反応液は均一の溶液となった。反応後窒素気流下で塩化水素、過剰のホスゲンを除去し、溶媒を留去したのち、減圧分留してイソシアナート類を得た。また、蒸留残留物として少量の固体が分離されたが、これは 2-3 の尿素誘導体と同一の融点、赤外吸収スペクトルを示し、未反応アニリン誘導体の残存は認められなかった。この結果を、表 1 に、物理的性質を表 2 に示した。

表 1 イソシアナート類の合成

	置 換 基	イソシアナート類の収率 (%)	尿素誘導体の収率 (%) ^{a)}	
			計算値	実測値
I	2-Cl-5-CF ₃	77.5	4.8	
II	4-Cl-3-CF ₃	71.2	2.9	
III	4-Cl-2-CF ₃	82.0	0.9	
IV	2-NO ₂ -4-CF ₃	72.5	18.2	
V	3-NO ₂ -5-CF ₃	71.5	18.2	
VI	4-NO ₂ -3-CF ₃	62.9	9.1	
VII	4-NO ₂ -2-CF ₃	60.4	36.4	
VIII	3,5-(CF ₃) ₂	58.3	19.8	
IX	2-OCH ₃ -5-CF ₃	85.2	0	
X	4-OCH ₃ -3-CF ₃	86.1	14.0	
XI	4-OCH ₃ -2-CF ₃	90.8	0	

a) アニリン誘導体 2 mol を基礎として計算した値

表 2 イソシアナート類の性質

	置 換 基	沸 点 (°C/mmHg)	融 点 (°C)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	N 分析値 (%)		備考
						計算値	実測値	
I	2-Cl-5-CF ₃	63.0~63.5/5	—	1.4802	1.4887	6.32	6.35	
II	4-Cl-3-CF ₃	65.0~65.5/5	27.2~27.5	—	—	—	6.24	
III	4-Cl-2-CF ₃	64.0~64.5/5	—	1.4666	1.5006	—	6.31	
IV	2-NO ₂ -4-CF ₃	104~105/5	—	1.5231	1.5161	12.07	12.18	黄色
V	3-NO ₂ -5-CF ₃	102.0~102.5/5	22.0~22.3	—	—	—	11.97	—
VI	4-NO ₂ -3-CF ₃	112~113/5	20.0~20.5	—	—	—	12.01	—
VII	4-NO ₂ -2-CF ₃	101.5~102.5/5	—	1.5302	1.5342	—	12.15	—
VIII	3,5-(CF ₃) ₂	60.0~60.5/10	—	1.4879	1.4295	5.49	5.53	
IX	2-OCH ₃ -5-CF ₃	102.0~102.5/10	31.8~32.0	—	—	6.45	6.48	
X	4-OCH ₃ -3-CF ₃	90~91/5	34.0~34.5	—	—	—	6.55	
XI	4-OCH ₃ -2-CF ₃	101~102/10	—	1.3668	1.4905	—	6.52	

2-3 尿素誘導体の合成

トリフルオルメチル基の置換した尿素誘導体は農薬としての作用⁶⁾が期待されるため、2-2 で得たイソシアナート類と対応するアニリン誘導体とを反応させて図 1 の一般構造式 (C) の対称型のジフェニル尿素誘導体を合成した。

イソシアナート類 0.03 mol と同 mol の対応するアニリン誘導体とを混合し、室温で一晩密閉器中で放置すると、全体が固化し、これを再結晶した。しかしニトロ置換体ではこの方法ではほとんど反応しないため、5 ml のベンゼン中触媒としてピリジン 1 滴を加えて 1 時間加熱した。収率はほぼ定量的であった。

表 3 に合成した尿素誘導体の性質を示した。

表 3 尿素誘導体の性質

置 換 基	再結晶溶媒	融 点 (°C)	N 分析値 (%)		備考
			計算値	実測値	
2,2'-(Cl) ₂ -5,5'-(CF ₃) ₂	80%エタノール	239~240	6.71	6.66	
4,4'-(Cl) ₂ -3,3'-(CF ₃) ₂	60%エタノール	241~242	—	6.72	
4,4'-(Cl) ₂ -2,2'-(CF ₃) ₂	エタノール	271~272	—	6.54	
2,2'-(NO ₂) ₂ -4,4'-(CF ₃) ₂	90%エタノール	196~198	12.79	12.62	淡黄色
3,3'-(NO ₂) ₂ -5,5'-(CF ₃) ₂	60%エタノール	245~246	—	12.53	—
4,4'-(NO ₂) ₂ -3,3'-(CF ₃) ₂	—	282~283	—	12.93	—
4,4'-(NO ₂) ₂ -2,2'-(CF ₃) ₂	酢酸エチル	266~267	—	12.59	—
3,3',5,5'-(CF ₃) ₄	70%エタノール	249~250	5.79	5.85	
2,2'-(OCH ₃) ₂ -5,5'-(CF ₃) ₂	85%エタノール	241~242	6.86	6.73	
4,4'-(OCH ₃) ₂ -3,3'-(CF ₃) ₂	70%エタノール	201~202	—	6.83	
4,4'-(OCH ₃) ₂ -2,2'-(CF ₃) ₂	グライム	278~279	—	6.72

図 2 赤外吸収スペクトル

1: 3,5-ビス(トリフルオルメチル)フェニルイソシアナート
2: N,N'-ビス[3,5-ビス(トリフルオルメチル)フェニル]尿素

図2にイソシアナート類、尿素誘導体の代表的なものの赤外吸収スペクトルを示した。

2・4 イソシアナート類の反応

従来芳香族のイソシアナート基の反応性におよぼすトリフルオルメチル基の影響は明らかにされていない。2・2 で合成したイソシアナート類はトリフルオルメチル基のほかにクロル、ニトロ、メトキシなどの置換基を有し、イソシアナート基の反応性は当然置換基の種類、位置によって異なることが考えられる。これらの間の関係を検討するため、Naegeli らの方法^{6,7)}を参照して水および *m*-ニトロアニリンとの反応を行なった。

2・4・1 水との反応 アセトンで溶媒としてイソシアナート類と水とを反応させると、対応するトリフルオルメチルアニリン誘導体(図1のA)と尿素誘導体(C)のみが生成した。

0.003 mol のイソシアナート類を 95% の含水アセトン 5 ml に溶解し、恒温槽中 20°C でかきまぜながら5時間反応させた。反応終了時にはイソシアナート類の残存は認められなかった。反応後溶媒を減圧で除去し、残留物に四塩化炭素を加えて不溶部を分離し、可溶部は減圧で溶媒を留去したのち秤量した。前者はその赤外吸収スペクトル、融点が2・3の尿素誘導体のそれと完全に一致し、後者は2・1のアニリン誘導体のそれと完全に一致した。これらの結果を表4に示した。

表4 イソシアナート類と水との反応

イソシアナート類	生成物の組成(%)	
	トリフルオルメチル アニリン誘導体(A)	尿素誘導体 (C)
I 2-Cl-5-CF ₃	65.8	34.2
II 4-Cl-3-CF ₃	8.8	91.2
III 4-Cl-2-CF ₃	92.7	7.3
IV 2-NO ₂ -4-CF ₃	100.0	0
V 3-NO ₂ -5-CF ₃	〃	〃
VI 4-NO ₂ -3-CF ₃	99.7	0.3
VII 4-NO ₂ -2-CF ₃	99.2	0.8
VIII 3,5-(CF ₃) ₂	72.0	28.0
IX 2-OCH ₃ -5-CF ₃	17.8	82.2
X 4-OCH ₃ -3-CF ₃	3.9	96.1
XI 4-OCH ₃ -2-CF ₃	35.6	64.4
フェニルイソシアナート	1.5	98.5

2・4・2 *m*-ニトロアニリンとの反応 イソシアナート類と *m*-ニトロアニリンを反応させると図1の一般構造式(D)の非対称型ジフェニル尿素誘導体を得られた。また比較のためフェニルイソシアナート、2-, 3- および 4-トリフルオルメチルフェニルイソシアナートも同一条件下で反応させた。

イソシアナート類、*m*-ニトロアニリンのおおの 0.002 mol をベンゼン 20 ml に加え、1時間 80°C で反応させた。反応後析出している尿素誘導体をただちにこしわけ、ベンゼンで洗浄、乾燥した。これら尿素誘導体は熱時でもベンゼンにほとんど溶解しなかった。表5に収率およびフェニルイソシアナートのそれを基準とした相対値を示した。

これらの尿素誘導体はいずれも新化合物であり、元素分析によりその構造を確認したが、ここでは代表例として2例の物理的性質を示すにとどめ、ほかは省略した。

N-[3,5-ビス(トリフルオルメチル)フェニル]-*N'*-(3-ニトロフェニル)尿素、黄色結晶、mp 226~227°C。

窒素分析値：計算値 10.69%，実測値 10.58%

6) C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, F. Litwan, *Helv. Chim. Acta.*, 21, 1100 (1938).

7) C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, *ibid.*, 21, 1127(1938).

表5 イソシアナート類と *m*-ニトロアニリンとの反応

イソシアナート類	尿素誘導体	
	収率(%)	生成比
I 2-Cl-5-CF ₃	16.7	1.5
II 4-Cl-3-CF ₃	20.9	1.9
III 4-Cl-2-CF ₃	30.9	2.7
IV 2-NO ₂ -4-CF ₃	75.7	6.7
V 3-NO ₂ -5-CF ₃	50.0	4.4
VI 4-NO ₂ -3-CF ₃	43.3	3.8
VII 4-NO ₂ -2-CF ₃	66.9	5.9
VIII 3,5-(CF ₃) ₂	28.6	2.5
IX 2-OCH ₃ -5-CF ₃	0	0
X 4-OCH ₃ -3-CF ₃	41.1	3.6
XI 4-OCH ₃ -2-CF ₃	2.8	0.25
フェニルイソシアナート	11.3	1
2-CF ₃	18.5	1.6
3-CF ₃	39.2	3.5
4-CF ₃	30.7	2.7

N-(2-クロル-5-トリフルオルメチルフェニル)-*N'*-(3-ニトロフェニル)尿素、黄色結晶、mp 245~246°C。

窒素分析値：計算値 11.68%，実測値 11.49%

3 結果の考察

3・1 ホスゲン化反応

アミンとホスゲンとの反応によるイソシアナートの合成経路はかなり複雑であるがよく研究されており^{8,9)}、アミンの塩基性が大となれば反応はより容易となることが推定される。表1に示したように、本実験で使用したトリフルオルメチルアニリン誘導体においても置換基の種類、位置とイソシアナート類の収率との関係はほぼ同一の傾向を示し、メトキシ置換体は85~90%程度的好収率で得られるのに対し、トリフルオルメチル、ニトロ置換体の収率は60~70%程度であった。トリフルオルメチル基およびニトロ基の Hammett の σ_m 値¹⁰⁾はそれぞれ 0.43, 0.71 であるにもかかわらずイソシアナート(VIII)の収率はVと比較してかなり悪く、また副生した尿素誘導体の収率を加えても78.1%にすぎずVの89.7%よりかなり劣っている。本実験条件下ではいずれの場合にも未反応原料および中間体のカルバモイルクロリドはまったく分離されなかったため、VIIIの場合に反応温度が低すぎて反応が中間段階で止まったとも考えられず、この原因はよくわからない。

3・2 イソシアナート類の反応性

イソシアナートと活性水素化合物との反応はイソシアナート基のカルボニル炭素への試薬の求核反応であり、電子吸引性の置換基を有するものほど反応性は大となることが知られている¹¹⁾。水との反応はその反応経路は複雑であるが、最終的には対応するアミンと尿素誘導体が生成し、ニトロ基の置換によって前者の生成量が增大することが報告⁶⁾されている。本実験でも表4の結果からわかるようにほぼ同一の傾向を示し、フェニルイソシアナートと比較していずれの場合もトリフルオルメチル基の影響によって対応するアニリン誘導体(A)の生成量が增大する。イソシアナート類を(A)の生成量の多い順序にならべるとつぎのようにな

8) J. H. Saunders, R. J. Sloombe, *Chem. Revs.*, 43, 208 (1948).

9) 村上知久, 有機合成化学, 21, 458 (1963).

10) D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).

11) R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chem. Revs.*, 57, 47 (1957).

る。

それぞれの置換基の種類、位置と反応性の間には相関関係が認められ、また *o*-位のトリフルオルメチル基の立体効果は認められないようである。

アミンとの反応においても電子吸引性の置換基は尿素誘導体の収率を増大する⁷⁾。本実験の *m*-ニトロアニリンとの反応では尿素誘導体 (D) が生成し、表 5 に示したようにその収率すなわちイソシアナートの反応性はつぎの順である。

すなわち、一般にニトロ置換体は反応性が良好であり、メトキシ置換体は未置換のフェニルイソシアナートより劣っている。特にイソシアナート (K) は本実験条件下では尿素誘導体をまったく生成せず、3 時間の加熱反応により 1.7% の生成物が得られるのみであった。しかしこの反応性の順序には 2・3 の一般的傾向と

一致しない点が認められる。イソシアナート (V), (VI) を比較すると当然 VI の反応性が大と考えられるにもかかわらず、それらの反応性比は V 4.4, VI 3.8 である。イソシアナートとアミンとの反応では生成する尿素誘導体の強い触媒作用により 2 次反応速度式を示さない場合があることが認められている¹¹⁾。V, VI をそれぞれ等モルの *m*-ニトロアニリンとベンゼン中 80°C で反応させると前者では約 10 分後に尿素誘導体が析出し始め、ついで急速にその量が増加する。これに対し VI では約 5 分後に尿素誘導体が析出し始めるが、その量は徐々に増加する。すなわち V では触媒作用が認められ、このため本実験条件下では、反応性が良好となったものと考えられる。メトキシ置換体 X の反応性の大きいのも同様な原因によるものであり、また 2-, 3- および 4-トリフルオルメチルフェニルイソシアナートの反応性が 3-体 > 4-体 > 2-体の順であってトリフルオルメチル基の極性効果よりの予想とは異なった結果を示したが、これらの原因も恐らく尿素誘導体の触媒作用によるものと考えられる。

(昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会発表)

終りにベンゾトリフルオリド誘導体をいただいたダイキン工業株式会社に感謝します。

7-メチル-2,6-ジクロロプリン基を有する反応性染料^{*1}

(昭和 41 年 9 月 5 日 受理)

飯田 博子^{*2}・樋口 孝^{*3}・飯田 弘忠^{*2}

新しい反応性染料を合成する目的で、7-メチル-2,6-ジクロロプリン基を有する二、三の染料を合成して、染色性を検討した。得られた染料を 0.5%, 炭酸ナトリウムを 2%, および尿素を 10% 含む水溶液をビスコースレーヨン布にパッドし、140°C で 10 分間乾熱処理すると、布に吸収された染料の 72.4% が繊維と反応した。

7-メチル-2,6,8-トリクロロプリン (I) 分子中の塩素原子は、メトキシイオンなどの求核試薬によって置換されやすいこと、また、2-<6-<8-位の順に反応性を増すことが知られている^{1,2)}。したがって I の 8 位塩素原子を色素原子団で置換すれば、7-メチル-2,6-ジクロロプリン基を有する染料 (II) が得られ、II は次式のように、残りの主として 6 位塩素原子により、セルロースなどと反応すると考えられる。

(D: 色素原子団) (Cell-O: イオン化したセルロース分子)

このような推定のもとに、まず I と簡単な芳香族第一アミンとの反応性を検討し、その結果を基礎にして、II 式に相当する 7-メチル-2,6-ジクロロプリン基を有する二、三の染料を合成して、これらの染色性を調べた。

7-メチル-2,6,8-トリクロロプリン (I) の合成

Fischer¹⁾ の方法に従って、テオブロミンを五塩化リンおよびオキシ塩化リンとともに、封管中で、3 時間、160°C で加熱し、収率 61% で I を得た。I の収率および融点は、文献値と一致した。

^{*3} Takashi HIGUCHI 東京理科大学学生。

- 1) E. Fischer, *Ber.*, 28, 2480 (1895); *ibid.*, 30, 1846 (1897).
- 2) E. Y. Sutcliffe, R. K. Robins, *J. Org. Chem.*, 28, 1662 (1963).

^{*1} 本報を「反応性染料に関する研究 (第 3 報)」とする。

^{*2} Hiroko IIDA, Hirotada IIDA 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。