アリルアミン誘導体と一酸化炭素の反応

(昭和 43 年 3 月 28 日 受理)

古川 淳二^{*1}・山本 隆造^{*2}・覚 前 恒 夫^{*2}

α, α' -アゾビスイソブチロニトリルをラジカル開始剤として、アリルアミン誘導体をメタノール溶媒中、加圧下で一酸化炭素と反応させた。アリルアミンは *N*-アリルホルムアミドを生成し、同様にジアリルアミンは *N, N*-ジアリルホルムアミドを生成した。各生成物は、赤外分光分析、NMR スペクトル解析および元素分析より確認した。アリルアミン誘導体として、塩酸塩を用いた場合、本報の反応条件下では、アリルアミン塩酸塩に一酸化炭素は反応しなかったが、ジアリルアミン塩酸塩に一酸化炭素は結合して、赤外分光分析的にカルボニルを含む高分子物質を与えた。

生成物の分析結果より、ジアリルアミン塩酸塩と一酸化炭素の共重合体であると考えられる。

1 緒 言

ニッケル化合物を触媒とした一酸化炭素によるアリルアミン誘導体のホルミル化反応は、Reppe¹⁾ により見出されたが、その後触媒として、コリン誘導体²⁾、あるいは銅化合物³⁾を用いたホルミル化反応に関しても報告されている。また、コバルト化合物を触媒として、アリルアミンと一酸化炭素の環状化付加により、ラクタムを生成する反応⁴⁾も見出され、一酸化炭素とアミンの反応に関して多くの興味ある問題が提示された。一方、Butler^{5,6)}らは、分子内-分子間連鎖反応によりアリルアミン誘導体から高分子を得る反応の詳細な検討を試み、その反応機構については次のように推定している。

また、イオン交換樹脂としての用途を示した。さらに原田⁷⁾は、ジアリルアミン誘導体と二酸化イオウの交互共重合により新しい高分子物質を見出した。

本報においては、アリルアミン、アリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン、およびジアリルアミン塩酸塩と一酸化炭素との反応生成物について検討した。

2 実 験

2.1 ジアリルアミン塩酸塩と一酸化炭素の共重合

窒素置換した内容 30 ml のステンレス製オートクレーブに精製したジアリルアミン塩酸塩 3.3 g (0.025 mol)、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 164 mg (0.001 mol) およびメタノール 7 ml を入れ、ゲージ圧 100 kg/cm² に一酸化炭素を圧入する (0.09 mol)。ついで 90°C、72 時間連続反応させると溶媒に不溶な生成物 0.5 g および可溶性生成物 3.0 g を得た。不溶部は黄白色粉末、水に可溶のポリマーであった (収率 12%)。このポリマーを Butler の方法⁸⁾に従ってヒドロキシル化した誘導体の元素分析結果は、

Found C: 60.52, H: 9.63, N: 11.27%

Calc for C₇H₁₃NO₂ C: 58.74, H: 9.10, N: 9.79%

であった。さらに Butler⁸⁾の方法に従って合成したジアリルアミン塩酸塩の単独重合物のヒドロキシル化誘導体の元素分析結果は、

Found C: 62.12, H: 10.53, N: 11.61%

Calc. for C₆H₁₃NO C: 62.61, H: 11.30, N: 12.17%

であった。

2.2 ジアリルアミンと一酸化炭素の反応

ジアリルアミン 3.1 ml (0.025 mol)、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル 164 mg (0.001 mol) およびメタノール 6.7 ml を前記オートクレーブに入れ、ゲージ圧 100 kg/cm² に一酸化炭素を圧入する (0.09 mol)。ついで 90°C、72 時間連続反応させ、bp 50°C/2 mmHg の液体 *N, N*-ジアリルホルムアミド 0.6 g が得られた (収率 19%)。

元素分析 Found C: 66.86, H: 9.28, N: 10.96%

Calc. for C₇H₁₁NO C: 67.20, H: 8.80, N: 11.20%

2.3 アリルアミンと一酸化炭素の反応

アリルアミン 1.9 ml (0.025 mol)、 α, α' -アゾビスイソブチロ

*1 Junji FURUKAWA 京都大学工学部：京都市左京区吉田本町。

*2 Ryuzo YAMAMOTO, Tsuneo KAKUZEN 京都大学化学研究所：宇治市五ヶ庄。

1) W. Reppe *Ann.*, 582, 1 (1953).

2) J. C. Cicero, N. J. Moorestown, T. Robert, U. S. P., 2793211 (1957).

3) T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, *Tetrahedron Letters*, 49, 6125 (1966).

4) J. Folbe et al., *Ber.*, 98, 1928 (1965); *Angew. Chem.*, 78, 532 (1966).

5) G. Butler, R. J. Angelo *J. A. C. S.*, 79, 3128 (1957).

6) G. Butler, T. W. Brooks *J. Macromol. Chem.*, 1, 231 (1966).

7) S. Harada, M. Katayama, *Mackromol. Chem.*, 90, 177 (1966); 日特公, 昭 41-14587 (1966).

8) G. B. Butler, R. L. Bunck, *J. A. C. S.*, 71, 3120 (1949).

ニトリル 164 mg (0.001 mol) およびメタノール 6.7 ml を前記オートクレープに入れ 90°C, 72 時間連続反応させ, bp 82°C/4 mmHg (文献値 215~216°C)⁹⁾ の *N*-アリルホルムアミド 0.61 g を得た。

元素分析 Found C: 55.82, H: 8.90, N: 16.11%

Calc. for C_4H_7NO C: 56.48, H: 8.23, N: 16.47%

2.4 アリルアミン塩酸塩と一酸化炭素の反応

本報の反応条件によるアリルアミン塩酸塩と一酸化炭素は反応しなかった。

3 結果および考察

アリルアミンと一酸化炭素をラジカル開始剤の存在のもとに反応させた生成物は, 1665 cm^{-1} 付近にカルボニルの強い吸収があり, 920 cm^{-1} および 990 cm^{-1} 付近にビニル基の吸収がある。さらに生成物の NMR スペクトルは 4.5~5.0 ppm 付近にビニル基が強度比 5 H, 3.9~4.5 ppm 付近にメチン基が強度比 2 H, 5.9~6.3 ppm 付近にメチレン基が強度比 5 H, 3.0~3.6 ppm に 2 級アミンに基づく吸収が強度比 2 H, および 1.8 ppm 付近にアルデヒド基の吸収が強度比 2.5 H で現われ, 明らかに *N*-アリルホルムアミドの構造を示しており元素分析結果からも支持される。

ジアリルアミンと一酸化炭素の反応生成物についても赤外分光分析, NMR スペクトル分析および元素分析結果より, *N,N*-ジアリルホルムアミドと一致しており, 本報の反応条件においては 1 級アミン, 2 級アミンにかかわらずホルミル化が進行することを示している。

ラジカル開始反応を検討するためアリルアミンについて, ラジカル開始剤の変量試験を試みた。その結果を第 1 図に示す。

明らかにラジカル開始剤の量が増加するにつれて *N*-アリルホルムアミドの生成量は増加しており, 見掛けの増加は 1 モル当り開始剤の約 4 倍の値を示している。無添加の場合にも 10% の収量があるのは注意を要するが, ラジカル開始剤の添加により収量が増大すること, およびアルキルペルオキシドをラジカル開始剤に用いた場合も, 同一の傾向にあるためラジカル開始剤により反

図 1 アリルアミンのホルミル化反応

AIBN (mol %)	0	0.25	1.0	4.0
反応率 (mol %)	11	12	15	29

応が促進されていると考えられる。

反応の機構解明に関する積極的な実験はないが, 反応が連鎖的に進行しているところよりつぎのような反応が考えられる。

$R\cdot$: 開始剤からのラジカル R_1 : H またはアリル基

R_2 : アリル基

ジアリルアミン塩酸塩と一酸化炭素をラジカル開始剤の存在のもとで反応させた場合, 溶媒に不溶な黄白色の粉末が得られた。この生成物は水に可溶性でありその水溶液には粘性があり飽和食塩水によって得られた極限粘度は $[\eta]=0.1$ であった。Butler⁶⁾ らはアリルアミン塩酸塩は重合しないが, ジアリルアミン塩酸塩は単独重合する事実を示しており, 本実験で得られた結果と同じである。しかし単独重合物は赤外分光分析よりカルボニル基が含まれないが, 本実験で得られた重合物は 1700 cm^{-1} 付近に強いカルボニル基の吸収があり一酸化炭素との共重合を示している。さらに両重合物についての NMR スペクトルの比較をした。単独重合物は 8.4~8.7 ppm 付近にメチレン基の吸収が強度比 4 H, および 6.7~7.8 ppm 付近に強度比 6 H で現われている。これに対して共重合物は 8.4~8.7 ppm にメチレン基の吸収が強度比 2 H, および 6.0~7.8 ppm 付近に吸収強度比 8 H で現われている。これは一酸化炭素が結合したため, カルボニル基の隣りのメチレン基が 6.0~7.8 ppm の領域にシフトしたものと考えられる。また測定時に溶媒として D_2O を用いるため, カルボニル基の隣りの活性化されたメチレン基が D 置換を起こし得る。試料を 100°C, 5 時間加熱した後測定すると 6.0~7.8 ppm の領域が減少しており活性メチレン基の D 置換を示している。また, 確認のためメチルエチルケトンの 1% 塩酸 D_2O 溶液中における NMR スペクトルの経時変化を測定した結果あきらかに活性メチレン基の D 置換を示している。さらに最近活性メチレン基の塩酸塩溶液中における D 置換の例も報告されている⁹⁾。以上の結果, 得られた重合物はジアリルアミン塩酸塩と一酸化炭素の共重合物であると考えられる。また, 一酸化炭素の共重合物中の含量はヒドロキシ化した重合物の元素分析との比較より 25~33% 程度で完全に交互共重合物ではないと推定されるが, 本質的には交互共重合と考えられる重合物を得た。しかし一酸化炭素の含有量が少なく, 分子量が小さいため新しい高分子材料として今後の発展が期待されよう。

共重合体生成に関して, 各段階の確認はしていないがつぎのように反応が考えられる。

9) N.Glund, *J. Chem. Soc.*, 103, 941 (1913).

10) W.A.Ayer, *Can. J. Chem.*, 45, 433 (1967).