図 22 モノマー組成とゲル化点における架橋指数の関係 (塊状重合)

ダントなアリリデン基が free となって、立体障害が緩和されることがあげられる。

一方、塊状重合におけるモノマー組成と r_0 の関係をプロットすると図 22 のようになり、 r_0 は DAPE-AN > DAPE-MMA > DAPE-VAc の順に低下しており、また DAPE-VAc 系では DAPE の仕込みモル比が増すにつれて r_0 も増加するという特異現象が見られたが、DAPE-AN, MMA 系では予想したように逆の傾向が認められた。このことも各系における高分子鎖長および共重合性の違いを考慮すれば理解できる。

以上の結果、前報で求めたジビニル化合物とモノビニル化合物の共重合におけるゲル化の理論が DAPE-VAc 以外の系にも適用できることを知った。

カルバミン酸ベンジル類とホルムアルデヒドとの反応生成物^{*1}

(昭和 45 年 5 月 8 日 受理)

竹内 茂弥^{*2}・木下 雅悦^{*3}・黄 慶雲^{*4}・井本 稔^{*3}

塩基および酸触媒を用いてカルバミン酸ベンジル類とホルムアルデヒドとの反応を行なった。塩基触媒ではおのおののモノメチロール体を単離し、酸触媒ではその二量体を得た。生成物は元素分析、IR および NMR によってその構造を確認した。また、カルバミン酸ベンジルのモノメチロール体は、酸触媒下でカルバミン酸ベンジルと縮合反応により *N, N'*-メチレンビス(カルバミン酸ベンジル) 酸ベンジルとなることより、付加縮合による反応経路が認められた。

1 緒 言

カルバミン酸ベンジル (以下 BC と略記) とホルムアルデヒド (以下 F と略記) との反応に関しては、わずかに垣内¹⁾が磷酸触媒下で *N, N'*-メチレンビス(カルバミン酸ベンジル) を得た報告と、著者らが前報²⁾で、塩基性触媒下での BC と F との初期反応について報告しているだけである。

本報では、BC と F との反応よりモノメチロール体を得、また BC と F との反応の塩基性触媒下での置換基効果測定の試料とするために、*p*-置換カルバミン酸ベンジル類 (以下 *p*-XBC と略記) を合成し、おのおののモノメチロール体とその二量体を得てその

構造を元素分析、IR, NMR により確認したことについて報告する。また、BC と F とがつぎの反応経路で付加縮合することとも BC とモノメチロール体との反応で二量体を得たことにより確認された。

2 実験と結果

2.1 試 料

原料のカルバミン酸エチルはベンゼンで 2 回再結晶し、ベンジラルアルコールは減圧蒸留して用いた。*p*-クロルベンジラルアルコール、*p*-ブロムベンジラルアルコールは、おのおの *p*-ジクロルベンゼン、*p*-ジブロムベンゼンより、グリニャール反応を経て合成し、

*1 本報を「ホルムアルデヒド系樹脂に関する研究(第 96 報)」とする。前報は、竹内、木下、黄、井本、工化、72, 1362 (1969)。

*2 Shigeya TAKEUCHI 富山大学教育学部：富山市五福。

*3 Masayoshi KINOSHITA, Minoru IMOTO 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

*4 Chingyun HUANG 日本瓦斯化学工業(株) 大阪研究所：尼崎市長洲西通。

1) 直川、石井、垣内、工化、66, 514 (1963)。

2) 竹内、木下、黄、井本、工化、72, 1362 (1969)。

常法により精製した。*p*-ニトロベンジルアルコールは、*p*-ニトロベンズアルデヒドのメーアワイン-ポンドルフ還元により合成した。*p*-メトキシベンジルアルコール、溶媒として用いたエチルベンゼンおよびトルエンはいずれも市販1級品をそのまま使用した。F は市販の α -ポリオキシメチレンあるいは 37% ホルマリオン水溶液を使用した。触媒のアルミニウムイソプロポキシドは、常法により合成しそのまま使用した。

2・2・1 *p*-XBC の合成 ベンジルアルコールとカルバミン酸エチルから BC を合成する Kraft の方法³⁾ にならって以下の *p*-XBC を合成した。

表1に合成の条件と収量を示す。

表1 *p*-置換カルバミン酸ベンジル (*p*-XBC) の合成条件と収量

X	<i>p</i> -XBA*1 (g)	EC*2 (g)	EB*3 (ml)	触媒 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (g)	収率 (%)
H	54.1	53.5	100	2	130~140	9	51	67.6
OCH ₃	42.8	31.2	100	5	140~150	6.5	33	61.1
Cl	13	10	100	5	135~145	6	10	58.8
Br	25	10	100	5	150~155	6	—	—
NO ₂	15.3	10	100	5	140~150	5	11	56.1

*1 *p*-置換ベンジルアルコール

*2 カルバミン酸エチル

*3 エチルベンゼン

2・2・2 *p*-XBC の確認 表2に生成物の元素分析値、分子量測定値および性状を示す。

表2 *p*-置換カルバミン酸ベンジル (*p*-XBC) の分析値

X	元素分析値			融点 (°C)	分子量	性状
	C%	H%	N%			
H	63.45 (63.51)	6.16 (5.96)	9.22 (9.27)	85~86 (86°C)*	153.3 (151.2)	無色板状結晶
OCH ₃	59.65 (59.65)	6.13 (6.13)	7.79 (7.73)	101~103	183.6 (181.2)	"
Cl	51.62 (51.76)	4.23 (4.35)	7.61 (7.55)	155~156	190.6 (185.6)	"
Br	41.39 (41.76)	3.26 (3.51)	6.03 (6.09)	156~156.5	237.7 (230.1)	"
NO ₂	49.18 (48.98)	4.11 (4.12)	14.31 (14.28)	160~161	211.2 (196.2)	淡黄色針状結晶

(*) 内は文献値⁴⁾, () 内は計算値

BC の NMR スペクトルの結果を図1に示す。7.4 ppm のピークはその積分曲線よりベンゼン核のプロトンであると推測される。また 5.0 ppm のピークは、BC のモノメチロール体の結果(図3)と比較すると、2個のベンジルプロトンから生ずると考えられ、したがって 6.6 ppm のピークは -NH₂ の2個のプロトンであると推論される。この結果と IR スペクトルおよび表2の分析結果より BC の構造が確認された。表3に他の *p*-XBC の IR スペクトルの特性吸収帯と NMR スペクトルの結果を示す。これと表2の分析結果より構造 (I) がおのおのの確認された。

3) W. M. Kraft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 3569 (1948).

4) "Beilstein", 6, 437.

表3 *p*-置換カルバミン酸ベンジル (I) の IR および NMR スペクトル

(IR: KBr 法, NMR: 溶媒重ジメチルスルホキシド)

X	IR スペクトル (特性吸収, cm ⁻¹)				NMR スペクトル (ppm)			
	ν (NH ₂), asym	ν (NH ₂), sym	ν (C=O)	δ (NH ₂)	ベンゼン核	-CH ₂ -	-NH ₂	-OCH ₃
OCH ₃	3447	3347, 3257 3217	1690	1612	6.9~7.8	4.9	6.5	3.7
Cl	3390	3300, 3250 3206	1680	1608	7.43	5.0	6.63	—
Br	"	"	1685	1610	7.2~7.7	4.97	"	—
NO ₂	3460	3390, 3305 3260	1700	1619	7.6~8.4	5.2	6.8	—

図1 カルバミン酸ベンジル (BC) の NMR スペクトル (溶媒: 重ジメチルスルホキシド)

2・3 塩基性触媒下での *p*-XBC と F との反応

2・3・1・1 BC と F との反応

BC 15.1 g (0.1 mol), 37% の F 12.2 g (0.15 mol), 水 100 ml を三つ口フラスコに入れ、かきまぜ機、温度計、還流冷却器を取りつけて湯浴中に入れる。6 N-KOH で pH=8.6 に調整しながら 60°C で 30 分間反応させた後、冷メタノール 30 ml 中に入れ冷蔵庫中で結晶を析出せしめる。生成物を吸引口過し、トルエンで再結晶して、針状の白色結晶 10.2 g を得た。収率 56%。融点 86.5~87.5°C。元素分析値: C 59.22%, H 6.38%, N 7.81% (C₉H₁₁NO₃ としての計算値: C 59.35%, H 6.59%, N 7.69%)。トレンス試薬に対して陽性であった。

2・3・1・2 生成物の確認 生成物の IR および NMR スペクトルをおのおの図 2, 3 に示す。

図2 *N*-メチロールカルバミン酸ベンジル (II) の IR スペクトル (KBr 法) (点線はカルバミン酸ベンジル)

図3 *N*-メチロールカルバミン酸ベンジル(II)のNMRスペクトル(溶媒: 重ジメチルスルホキシド)

図2において点線で示したBCの吸収と比較してみると, 3250~3500 cm^{-1} の $-\text{NH}_2$ の吸収が消失し, 3330 cm^{-1} に1本の吸収がみられるが, これは *N,N'*-メチレンビス(カルバミン酸ベンジル)のIRスペクトルと比較すると, $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH}_2)$ の混合したものとして推測できる。1630 cm^{-1} の $\delta(\text{NH}_2)$ の吸収も消失している。

図3のNMRスペクトルでは, 7.39 ppm (ベンゼン核), 7.94 ppm ($-\text{OH}$), 5.5, 5.6, 5.7 ppm ($-\text{NH}-$), 5.1 ppm ($-\text{CH}_2-$), 4.64, 4.5, 4.4 ppm ($-\text{CH}_2\text{OH}$) のシグナルが認められ, したがって, 2・3・1の結果とともにこの生成物は構造(II)の物質であることが確認された。

2・3・2・1 他の *p*-XBC と F との反応

反応は2・3・1と同様の方法で行ない, 反応終了後エバポレータで溶媒を除去したのち, 水を加えると白色の沈殿物を得る。これをトルエンで再結晶する。表4に反応の条件と収量を示す。トルエンス試薬に対してはいずれも陽性であった。

表4 *p*-置換カルバミン酸ベンジルとホルムアルデヒドとの反応条件および収量(塩基触媒)

X	<i>p</i> -XBC (g)	F* (g)	溶媒 (ml)	KOH (g)	温度 (°C)	時間 (min)	収量 (g)	収率 (%)
OCH ₃	6	37% F 5ml	水 30	0.1	60	67	4.6	66
Cl	3	0.5	ジオキサン 20	0.09	54	13	1.5	42
Br	1	0.2	ジオキサン 20	0.09	55	20	1	88
NO ₂	0.9	0.2	水 30 ジオキサン 10	0.09	60	95	0.6	53

* α -ポリオキシメチレン

2・3・2・2 生成物の確認 表5に生成物の元素分析値, 融点および性状を示す。

表6に生成物のIRスペクトルの特性吸収帯およびNMRスペクトルの結果を示す。これらのことより構造(III)が正しいと確認された。

表5 *N*-メチロール-*p*-置換カルバミン酸ベンジル (*p*-XBCM) の分析値

X	元素分析値			融点 (°C)	性状
	C%	H%	N%		
OCH ₃	57.09 (56.85)	6.22 (6.22)	6.72 (6.63)	101~102	無色板状結晶
Cl	50.41 (50.12)	4.63 (4.68)	6.62 (6.50)	123~125	"
Br	41.25 (41.56)	3.83 (3.88)	5.10 (5.39)	94.5~96	"
NO ₂	47.60 (47.80)	4.43 (4.43)	12.31 (12.39)	140~142	淡黄色塊状結晶

表6 *N*-メチロール-*p*-置換カルバミン酸ベンジル(III)のIR, NMRスペクトル

X	IRスペクトル(cm^{-1})		NMRスペクトル(ppm)					
	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	ベンゼン核	H _a	H _b	H _c	H _d	$-\text{OCH}_3$
OCH ₃	3,340	1,695	6.83 ~7.38	4.95	5.4 ~5.6	4.35 ~4.55	7.8	3.75
Cl	3,300	1,690	7.4	5.03	5.45 ~5.65	4.37 ~4.6	7.85	—
Br	"	"	7.3 ~7.6	4.95 ~5.05	5.4	4.3 ~4.75	7.65 ~8.0	—
NO ₂	3,500, 3,320 2,960	1,700	7.5 ~8.25	5.1	5.4 ~5.6	4.3 ~4.5	7.95	—

2・4 酸触媒下での *p*-XBC と F との反応

2・4・1 *p*-XBC と F との反応 垣内ら¹⁾は, 60% リン酸を触媒とし, トリクレン溶媒中で BC と F との反応を行ない, *N,N'*-メチレンビス(カルバミン酸ベンジル) (以下, M2 BC と略記) を得ている。著者らは濃硫酸を触媒とし, ジオキサン溶媒中でこの反応を行ない同一物質を得た。融点 147~148°C (文献値¹⁾ 149°C)。元素分析値: C 64.76%, H 5.89%, N 9.19% (C₁₇H₁₈O₄N₂ としての計算値: C 64.98%, H 5.73%, N 8.92%)。3347 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} ($-\text{NH}-$), 1695 cm^{-1} (C=O), 1270 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-$)。

同様に, *p*-XBC と F とは酸触媒下で反応して, 次式のように二量体 (以下, M2 (*p*-XBC) と略記) を生成すると思われる。

X = -OCH₃ の場合を例として合成の方法を述べる。

p-メトキシカルバミン酸ベンジル 5.4 g (0.03 mol), α -ポリオキシメチレン 1.0 g (0.03 mol) をジオキサン 30 ml 中 70°C でかきまぜながら, 濃硫酸を数滴加えると反応液は次第に透明となる。さらに1時間かくはんをつづけてから, 反応液に約 100 ml の水を加えると白色粉末が沈殿してくる。これをメタノールで再

表7 *p*-置換カルバミン酸ベンジルとホルムアルデヒドとの反応条件および収量(酸触媒)

X	<i>p</i> -XBC (g)	F* (g)	溶媒 (ml)	濃硫酸 (ml)	温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (g)	収率 (%)
Br	1.2	0.1	ジオキサン 25	1	62	1	0.8	68
Cl	0.9	0.08	25	1	58	5	0.55	64
NO ₂	0.5	0.05	20	0.1	50	5	0.2	4

* α -ポリオキシメチレン

結晶する。3.8 g の無色板状結晶を得た。収率 68%。融点 151~152°C。元素分析値：C 61.01%，H 5.78%，N 7.42% ($C_{19}H_{22}O_6N_2$ としての計算値：C 60.94%，H 5.93%，N 7.48%)。他の p -XBC と F との反応条件と収量を表 7 に示す。

2・4・2 生成物の確認 p -メトキシカルバミン酸ベンジルと F との反応生成物は，元素分析値および IR 分析の結果より M2 (p -OCH₃, BC) であることが確認される。すなわち，3350 cm⁻¹，1530 cm⁻¹ の吸収は第二アミンの存在を示し，1695 cm⁻¹ (>C=O)，1250 cm⁻¹ (-C-O-) は，構造 (IV) を支持した。X = -Br, -Cl, -NO₂ について，その F との反応生成物の元素分析値，融点，IR の結果を表 8 に示す。いずれも，次の構造 (IV) が確認された。

2.5 反応経路

2・3・1 で合成した MMBC と BC とを硫酸触媒下で反応させて得た生成物は，融点と IR より M2 BC であることが認められた。したがって，BC と F とは次の反応経路で中間体 MMBC を

表 8 メチレンビス(p -置換カルバミン酸ベンジル)の分析値および IR スペクトル

X	元素分析値			融点 (°C)	IR スペクトル (cm ⁻¹)		性状
	C%	H%	N%		ν (NH)	ν (C=O)	
Br	43.47 (43.24)	3.44 (3.42)	5.93 (5.93)	223.5~225	3310 1530	1690	無色針状
Cl	53.00 (53.28)	4.08 (4.22)	7.30 (7.31)	209~211.5	3360 1530	1695	無色粉状
NO ₂	50.36 (50.49)	3.87 (3.99)	13.57 (13.86)	175~177	3290 1520	1690	淡黄色塊状

経て M2 BC となることが明らかとなった。

(昭和 43 年 9 月，第 18 回熱硬化性樹脂討論会，昭和 44 年 4 月，日本化学会第 22 年会で一部報告)

セルロースとフェニルイソシアナートの反応^{*1}

(昭和 45 年 2 月 4 日 受理)

大野 泰雄・内本 岩宏^{*2}

セルロースのアルコール性水酸基にウレタン基を繊維状で導入し，高窒素含量のセルロースカルバニレートを得るため，芳香族モノイソシアナート，特にフェニルイソシアナートを反応させた。ジメチルホルムアミド溶媒，窒素気流中で，コットンリントーとフェニルイソシアナートを反応させた結果，反応温度 120°C，反応時間 5 時間，フェニルイソシアナート量は理論量の 3 倍で，最高窒素量 7.4% のセルロースカルバニレートを得，置換度に換算すると 2.4 であった。さらに生成した種々の置換度のセルロースカルバニレートにつき，X 線回折図をとり，残存セルロース I の結晶化度，結晶粒子の大きさを測定し，反応過程の追跡を行なった結果，この反応は非晶部分から結晶部分へと進行する極めて不均一な反応である事が判明した。また，結晶化度減少曲線から推察すると，本反応に関してはセルロースの持つ一級，二級水酸基の反応性の差に比して，セルロースの結晶部分，非晶部分の反応性の差の方が大であると考えられる。セルロースカルバニレートの生成確認は，赤外線吸収スペクトルによった。

1 緒言

セルロースとイソシアナートの反応に関しては，多くの報告が特許となってあらわされているが，それらの報告は主として物理的性質の変化を取扱ったものが多い¹⁻⁴⁾。セルロースとフェニルイソシアナートの反応に関しては，Ellzey⁵⁾ らによって報告されているが，これも生成したセルロースカルバニレートの布としての性質を検討する事が主題である。

セルロースとフェニルイソシアナートの反応に関して，反応条件を詳細に検討した報告はほとんどない。著者らは，無触媒，ジメチルホルムアミド（以下 DMF とする）溶媒中で，セルロースカルバニレート高置換体を生成する条件を求め，反応条件，すなわち，反応時間，反応温度，フェニルイソシアナート量等の置換度に対する影響を検討した。また，X 線回折図をとり，Wakelin 法により残存セルロース I の結晶化度を，Scherrer の式によって結晶粒子の大きさを測定し，種々検討を加えた。

2 実験方法

2・1 原料の精製

2・1・1 コットンリントー セルロース原料としてコットンリントーを用い，Corey & Gray 法⁶⁾ によって精製した。風乾後，真空乾燥 (1~2 mmHg，常温，10 日間) を行ない，五酸化リン上で減圧デシケーター中に保存し，さらに反応直前にアプデルハ

*1 この報文を「セルロースとイソシアナートの反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Yasuo OHNO, Iwahiro UCHIMOTO 東京農工大学工学部工業化学科：東京都小金井市中町。

1) C. M. Welch, U.S.P., 2993888.

2) Kaase, Walther, Waltmann, U.S.P., 2303363.

3) L. W. Georges, C. H. Leinen, U.S.P., 2428843.

4) P. Schneebeli, *Compt. rend.*, 234, 738 (1952).

5) S. E. Ellzey, Jr., C. H. Mack, *Text. Res. J.*, 32, 1023 (1962).

6) A. B. Corey, H. L. Gray, *Ind. Eng. Chem.*, 15, 748 (1923).