2-エチル-2-ヘキセナールの還元アミノ化

(昭和39年10月13日受理)

中溝 喜博・塩崎 和雄・工藤 士郎†

ニッケルを触媒として、2-エチル-2-ヘキセナールを還元アミノ化し、2-エチルヘキシルアミン、およびビス(2-エチルヘキシル)アミンを合成する反応について研究を行なった。その結果、この反応の機構がニトリルの水素化反応によるアミン合成のそれに類似して、アルジミンの諸種の重合体の水素添加または水素添加分解を経て反応が進むことを明らかにし、その中間体の一つと考えられる *N*-(2'-エチルヘキシリデン)-2-エチルヘキシルアミンを単離、確認した。また、主反応であるアルデヒド基の還元アミノ化以外に、一部は 2-エチル-2-ヘキセナールの α, β -不飽和二重結合にもアンモニアが付加して、1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサが副生することを見いだした。

水素添加反応を行なう前に、アルデヒドとアンモニアとから生成する水を除いた方が、一般に結果は良好であり、水を除かない場合には、とくに溶媒の選択と使用量とがアミン収率に大きな影響をおよぼすことがわかった。

1 緒 言

アルデヒドとアンモニアとを、還元触媒存在下で水素添加してアミンを合成する反応は広く用いられている¹⁾²⁾が、その機構についての研究は意外に少ない^{3)~5)}。芳香族アルデヒドは、アンモニアと縮合していわゆるヒドロアミド形の化合物を生成することが知られており、それが還元アミノ化の場合の中間体の一つと考えられている。カルボニル基の α 位置に水素原子をもった脂肪族アルデヒドの場合には、アンモニアとの反応はさらに複雑になるとされているが、その機構は十分に明らかとはいえない。

一方、ニトリルの還元によるアミンの生成反応の機構については古くから多くの研究が見られるが、比較的近年、Adkins ら⁶⁾、および畑、渡辺ら^{7)~9)}によって従来の諸説を総括したほぼ妥当と思われる機構が提出されている。すなわちニトリルの還元反応では、ニトリルがアルジミンを経て第一アミンになる反応

以外に種々な高沸点生成物、たとえば第二アミン、第三アミン、Schiff 塩基などの生成反応が併起するのがつねであるが、これは中間生成物であるアルジミンが、つぎのような複雑な縮合反応を起していくためと考えられている。

また、別に第一アミンの接触脱アンモニア反応に際しても、同様な機構が可能であることが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。

† Nobuhiro NAKAMIZO, Kazuo SHIOZAKI, Shirô KUDÔ 協和隆興工業株式会社堺工場、堺市高須町

1) R. Adams, ed., "Organic Reactions IV" John Wiley & Sons, Inc., New York (1948) p. 174.

2) 渡辺, 桑田, "実験化学講座 XX" 丸善(1956) p. 447.

3) C. F. Winans, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2051 (1933).

4) E. J. Schwoegler, H. Adkins, *ibid.* **61**, 3499 (1939).

5) C. F. Winans, *ibid.* **61**, 3566 (1939).

6) R. Juday, H. Adkins, *ibid.* **77**, 4559 (1955).

7) 田中, 渡辺, 畑, 日化 **76**, 1392 (1955).

8) 尾畑, 渡辺, 畑, 日化 **78**, 116 (1957).

9) 渡辺, 日化 **78**, 1478 (1957).

10) R. E. Miller, *J. Org. Chem.* **25**, 2126 (1960).

11) 安村, 日化 **82**, 1697 (1961).

著者らは、2-エチル-2-ヘキセナールとアンモニアとを、ニッケルを触媒として水素添加し、2-エチルヘキシルアミン、およびビス(2-エチルヘキシル)アミンを合成する反応¹²⁾について研究を行ない、その反応機構が上記ニトリル水素添加の場合ときわめて類似したものであることを見いだした。また過去において他のアルデヒドについて指摘されていた²⁾¹³⁾ことと一致して、2-エチル-2-ヘキセナールとアンモニアとの縮合によって生ずる水を、水素添加反応を行なう前にあらかじめ除去しておく方が、還元アミノ化に好結果をもたらすことを明らかにし、その理由について考察を行なった。

2 結果および考察

2.1 2-エチル-2-ヘキセナールとアンモニアとの縮合反応

2-エチル-2-ヘキセナールの還元アミノ化により、2-エチルヘキシルアミンおよびビス(2-エチルヘキシル)アミンを合成する反応は、つぎのとおりである。

(ただし, Et はエチル基を, Pr は *n*-プロピル基を示す)

しかし、実際の反応はこの式に示されるような簡単なものではなく、水素添加反応が起る前にアルデヒドとアンモニアとから種々の生成物が生じていると考えられる。事実、2-エチル-2-ヘキセナールと液体アンモニアとを、触媒なしでオートクレープ中、50°C に 30 分加熱することによって、以下に示す式にしたがって計算した生成水の 85% 前後が分離してくることがわかった。触媒の存在下では還元アミノ化を行なう場合でも、水素吸収は 100°C 以下でほとんど起らず、この温度に到達するまでに 40~60 分を要するところから、水素添加反応の開始以前にすでにつぎのような縮合反応が起っていることは明らかである。

12) K. Baur, U. S. P. 1,966,478, July 17(1934).

13) M. R. Brimer, J. E. Magoffin, H. von Bramer, U. S. P. 2,518,659, Aug. 15(1950).

一般に、このようにして生ずるアルジミン(III)は不安定で、単離することは難しく、(2)ないし(5)式で示したようなニトリル水素添加の場合と同様に、ただちに重合もしくは縮合を起していくものと思われる。

最近 Hasek ら¹⁴⁾は、イソブチルアルデヒドとアンモニアとの反応混合物の蒸留により、ヒドロアミド形化合物、および Schiff 塩基を単離確認したと報告しているので、著者らも 2-エチル-2-ヘキセナールとアンモニアとの縮合物の蒸留を試みた。その結果、生成水の量からも推定できるように、約 17% の未反応アルデヒドが回収されたほか、0.8mmHg で 77°~96°C の留分が約 32% の収率で得られ、残りは蒸留残分となった。上記留分はその沸点からアルジミン二量体程度の分子量を有する化合物と推定されるが、留出温度も一定しがたく、留出後も徐々にアンモニアを放って分解し、組成的に単一なものとは考えられない。

このように、現在までのところ単一の縮合生成物を得るにはいっていない。しかしこのような高沸点生成物が得られるということから、つぎのような縮合反応が起っていることが推察される。

縮合反応の生成物は、十分な時間をかければ I ないし VI で示されるような諸種化合物の平衡混合物になると考えられる。2-エチル-2-ヘキセナールは α -水素をもたないので、IV が脱アンモニアを起すことは、構造的に不可能である。したがって上述した留分がアンモニアを放って分解していくのは、アルジミン二量体(IV)が、三量体(V)を経て、ヒドロアミド形化合物(VI)に変化していくためであろう。

ところでこのような縮合反応を長時間(70 時間)行なった場合には、生成物はより精稠になる。これは上述した縮合反応がさらに進んだことのほかに、その水素添加により、1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサール(VII)が多量に得られる(後述)ことから明らかなように、2-エチル-2-ヘキセナールのエチレン結合にアンモニアが付加して、ここに新たに生じたアミノ基が種々の縮合反応に関与するためもあると考えられる。

2.2 還元アミノ化

前節でアルデヒドとアンモニアとは、容易に高沸点の縮合生成物に変化することを明らかにした。したがってアルデヒドの還元アミノ化反応は、縮合生成物をいったん取りだすかどうかには関係なく、これら高沸点縮合物の水素添加、または水素添加分解反応と考えるべきものである。本研究では 2-エチルヘキシルアミンの合成を主目的としたが、反応条件によって生成物がどのように変わるかの検討を行なった。その結果を表 1 および図 1 に示

表 1 2-エチル-2-ヘキセナールの還元アミノ化

実験番号	反応温度 (°C)	2-エチル-2-ヘキセナール (mol)	予備縮合物 (mol)	アンモニア (mol)	溶媒 (g)	触媒 (対アルデヒド wt%)	生成物収率 (%)			
							2-エチルヘキシルアミン	ビス(2-エチルヘキシル)アミン	1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサール	蒸留残分 (g)
1	130	1.0	—	2.35	D 100	10.0	77.3	3.0	3.7	6.3
2	130	1.0	—	2.35	D 100	5.0	49.7	4.0	3.0	28.7
3	130	1.0	—	2.35	D 50	10.0	0.0	2.5	3.2	112.3
4	130	—	1.0 ^{c)}	2.0	D 100	10.0	82.1	1.2	9.4 ^{c)}	4.4
5	130	—	1.0 ^{c)}	2.0	D 100	5.0	81.2	5.0	9.3 ^{c)}	5.8
6	130	—	1.0	2.0	D 100	3.0	67.5	1.2	4.9	22.7
7	130	—	1.0	2.0	0	10.0	72.1	4.1	3.2	22.3
8	130	—	1.0	2.0	P 100	10.0	82.4	1.3	5.3	7.6
9	130	1.0	—	2.35	P 100	5.0	61.3	7.0	9.1	10.6
10	130	—	1.0	0.0	D 100	10.0	10.8	66.2	2.4	16.5
11	130	—	1.0	1.0	D 100	10.0	79.0	1.9	9.3	7.8
12	130	—	1.0 ^{d)}	3.0	D 100	10.0	82.7	1.3	6.5	4.9
13	150	—	1.0 ^{d)}	2.0	D 100	10.0	84.3	1.5	6.8	2.3
14	130	—	1.0	2.0	D 200	10.0	81.8	1.2	7.6	4.6
15	130	—	1.0 ^{c)}	2.0	D 100	10.0	54.5	1.9	32.3	7.7

注 a) とくにことわらないかぎり、2-エチル-2-ヘキセナールと 2.35 倍 mol の液体アンモニアとを 50°C で 30 分縮合させて、生成した水を分液除去したものを使用した。モルの計算には縮合物の分子式を $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CH} : \text{NH}$ と仮定した。

b) D はジオキサン、P は 2-プロパノールを示す。

c) 50°C で 3 時間縮合したものをを用いたため、1,3-ジアミンの生成量がやや増加したものと思われる。

d) 55°~60°C で 1 時間縮合したもの。 e) 50°~60°C で 70 時間縮合したもの。

○：ジオキサン(表1, No. 4)
 □：2-プロパノール(表1, No. 8)
 △：無溶媒(表1, No. 7)
 図1 溶媒の種類と水素吸収速度

す。

その結果、2-エチルヘキシルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミンのほかに必ず多少の1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサンが副生成してくることがわかった。表1の実験15は、アルデヒドとアンモニアとの縮合(以下予備縮合と呼ぶ)を長時間行なった場合の結果で、予想されるように1,3-ジアミンが大量に得られた(32.3%)。このジアミンは、すでに*n*-ブチロニトリルのThorpe反応で生成するβ-イミノニトリルの水素化¹⁵⁾、および4-エチル-3-プロピルピラゾリンの水素添加分解¹⁶⁾によって得られているが、2-エチルヘキセナールからの生成はまだ報告されていない。

以上3種のアミン以外に、より高沸点の成分が蒸留残分として得られるが、この量は反応条件によって大きく変動する。

表1の結果より、これら各生物の生成量の反応条件による変化のようすを検討してみる。

まず、アルデヒドとアンモニアとの混合物を直接還元アミノ化した場合(実験1, 2, 3および9)と、予備縮合を行ないこのとき生成する水を除いてやった場合とを比較してみると、一般に後者の方がアミン収率が高く、蒸留残分が減少する。触媒をアルデヒド重量の10%使用した場合でもその傾向が見られる(実験1と4)が、触媒量を5%に減らすとその差はいちじるしくなる(実験2と5)。とくに驚くべき違いは溶媒量を少なくした場合の両者の差であって、実験3に見られるように水が存在すると溶媒ジオキサン量を半減させただけで、目的とするアミンの収率はきわめて悪く、ほとんどが蒸留残分となった。一方縮合物から水を除いてやれば、無溶媒ですらかなりのアミンが得られる(実験7)。ただ無溶媒では水素吸収速度はかなり低下する(図1)。これらの事実、水の存在が反応の成否に大きな影響をおよぼすことを示している。

水を除去しないで高沸点物の生成が増えるときには、オートクレープから取りだした反応液が2層に分液しており、その場合には触媒が水層中に沈降して凝結したような状態になっていることが

多い。このことから考えると、水は反応の本質に化学的に影響をおよぼしているというよりは、むしろ反応相の物理的均一性を悪くすることによって触媒の分散状態を悪化させ、大幅な収率低下をきたしたものである。従来、カルボニル化合物の還元アミノ化反応では、メタノール、エタノール、ジオキサンなどの親水性溶媒を使用して、生成する水による反応系の不均一化を防ぐのが一般的方法とされているが、比較的高級なアルデヒドの場合には分子量の大きい、高度に疎水性の化合物が中間に生成するので、水が共存するとこれら親水性の溶媒を用いた際、必ずしも均一液が得られるとはかぎらない。したがって、縮合によって生成した水を除かないで反応を行なう場合には、とくに溶媒の種類と量が問題になる。

溶媒選択に関してはつぎのような簡単なテストを行なった。後述するように、反応の中間体の一つとみなされる*N*-(2'-エチルヘキシリデン)-2-エチルヘキシルアミン(Ⅷ)を例として、この1mlを各種溶媒の5mlに溶解し、これにビュレットから水を滴下して白濁を生ずるにいたった点までの水量を読む。その結果は表2に示すとおりである。

表2 *N*-(2'-エチルヘキシリデン)-2-エチルヘキシルアミンの含水溶媒に対する溶解性

溶 媒	白濁点までに加えた水の量 (ml) (20°C)
ジメチルホルムアミド	0.20
ピ リ ジ ン	0.61
ジ オ キ サ ン	0.80
メ タ ノ ー ル	0.80
エ タ ノ ー ル	1.50
2-プロパノール	2.58

表2からわかるように、ジオキサンやメタノールより2-プロパノールが反応液を均一にするという意味においてよりすぐれた溶媒であるといえる。事実、水を除いた場合ではジオキサン溶媒(表1, 実験4)と2-プロパノール溶媒(実験8)とで大差ないアミン収率が得られているが、水が共存する場合(実験2と9)では、収率的にかなりの差を生じるのみならず、図1で見られるように水素吸収速度も相当の差を示している。

アンモニアのモル比の生成物収率におよぼす影響は、表1の実験10, 11, 4および12から明らかである。すなわち予備縮合物のみを水素添加した場合(実験10)には、第一アミンの生成は少なく、かわりに第二アミンの生成量がいちじるしく増加する。予備縮合物1molに対しアンモニアを1mol使用した場合には、第一アミンが主生成物になり、それ以上アンモニアを増しても生成物の比率にはほとんど影響がない。

つぎに反応温度の影響であるが、本研究に使用したニッケル触媒では50°C ぐらいから徐々に水素吸収が始まり、80°C を越えるとその速度が急にはやくなる。開封後、時日を経過した触媒では100°C 以下ではほとんど水素の吸収は起らない。ラネーニッケルを使用した場合も100°C 以下ではエチレン結合が飽和されるのみで還元アミノ化反応は起らない。

藤井ら¹⁸⁾¹⁹⁾によると、高級のアミンは水素添加触媒に可逆的に吸着されてその物質特有のある“臨界温度”以下では水素添加反

15) H. Adkins, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 150(1942).

16) L. M. Soffer, M. Katz, *ibid.* **78**, 1705(1956).

17) A. N. Kost, G. A. Golubeva, A. P. Terent'ev, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **129**, 1300(1959).

18) 藤井, 小林, 防食技術 **8**, 49(1959).

19) 藤井, 小林, 防食技術 **9**, 241(1960).

応を抑制し、それ以上では脱着して触媒活性を復活させるという。また、渡辺¹⁹もニトリルの水素添加の際に高分子量のアミンは触媒毒としての作用が強いことを認めている。著者の場合、アルデヒドとアンモニアとの縮合物は相当高分子量のアミンと見なし得るが、その吸脱着の“臨界温度”が 80~100°C 付近にあって、その温度以上では C=N 二重結合の水素添加、または C=N 結合の水素添加分解を抑制するのではないかと考えられる。

本研究ではほとんどの実験を 130°C で行なったが、150°C の方がわずかながら第一アミンの収率が向上し、残留物の量も少なかった(表1, 実験 13)。

一般にアミン収率が低い場合には、高沸物の生成量が増えるが、この高沸物の大部分は副反応によって生成したものではなく、反応温度、触媒量、溶媒の種類と量などの条件が満たされなかったために、分子量の大きい反応中間体の水素添加、または水素添加分解が十分に進行し得なかったものと考えられる。たとえばラネーニッケルを触媒として、60°C 以下という低温で水素添加を不完全に終わらせると、目的とするアミンはほとんど生成せず高沸物のみが得られる。この高沸物からは 3 で述べるように、Schiff 塩基の一種である *N*-(2'-エチルヘキシリデン)-2-エチルヘキシルアミン(VII)が分離された。この化合物を単独に 130°C で接触還元すると、80% の収率でビス(2-エチルヘキシル)アミンが得られ、等モルのアンモニアの存在下での還元では、58.8% の 2-エチルヘキシルアミンと 17.5% のビス(2-エチルヘキシル)アミンが得られた。

(ここで R は、PrCH₂CH(Et)-基を示す)

この結果から VII は反応中間体の一つと考えられる。ただし、この Schiff 塩基(VII)が、当モルのアンモニアの存在下での水素添加によって、第二アミンより第一アミンをより多く生成させるということは、(15)式の反応が容易に右辺へ進行し得ることを示すものであって、アンモニア過剰の存在下での還元アミノ化反応では、中間体として多量に存在するのは VII よりむしろ K であろうと考えられる。この化合物(K)は、前述のアルジミン二量体(W)の水素化によって生成し得るものである。このほかに中間体としては V または VI が水素化された化合物も当然考えられる。

なお、トリス(2-エチルヘキシル)アミンは、どのような実験からも確認できなかった。

3 実 験

3.1 原 料

2-エチル-2-ヘキセナール: *n*-ブチルアルデヒドをアルドール縮合させ、100mmHg で 1 回減圧蒸留したもの。

ニッケル触媒: 日揮化学製安定化ニッケル N-103。

ラネーニッケル触媒: 日揮化学製 N-154 を、使用直前に W-5 展開法で展開した。

3.2 各種アミンの分析方法

全アミンは酢酸溶媒中、過塩素酸による滴定²⁰⁾で定量した。第一アミンは、サリチルアルデヒド法²⁰⁾により求め、第二アミンは二硫化炭素法²⁰⁾により求めた第一アミンと第二アミンの含量から第一アミンの量を差し引くことによって求めた。第三アミンは二硫化炭素法で求めた第一、第二アミンの含量を、過塩素酸法による全アミン量から差し引いて求めた。

2-エチルヘキシルアミンと、1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサンとの混合留分については、その他に第三成分を含まないとして両成分の量を計算したので、とくにアンモニア使用量の少ない実験などにおいて、2-エチルヘキサノールが混入する可能性のある場合は若干の誤差を含んでいる。

3.3 2-エチル-2-ヘキセナールとアンモニアとの縮合

SUS-27 製 500ml 容、横型フリマゼ式オートクレーブに、2-エチル-2-ヘキセナール 252.4 g (2.0 mol) と液体アンモニア 80.0 g (4.7 mol) を仕込み、50°C に所定の時間加熱する。反応後、室温まで冷却し、過剰のアンモニアを追いだしたのち、生成物を分液漏斗中に密塞して静置すれば、淡黄緑色の粘稠な有機液層と水層とに分離する。この水層を抜きだし、この層が水とアンモニアとからなると仮定して、Sher の指示薬²²⁾を用い、1% ホウ酸中、0.1N 塩酸で滴定してアンモニア量を求め、差し引いたものを生成水の量とし反応率を計算する。

残りの有機層は 30°~50°C の水浴上で加温しつつアスピレーターで吸引し、アンモニアを完全に追いだし縮合生成物として水素添加実験に供する。

なお生成水の量から計算した反応率は、アンモニアを 2 倍 mol 以上使用してもほとんど変化はない。

3.4 2-エチル-2-ヘキセナールの還元アミノ化

3.3 で述べたオートクレーブにアルデヒド(または予備縮合物)、溶媒、触媒、アンモニアを仕込み加熱を開始する。反応温度に達してから水素を圧入し(約 150 kg/cm²)、水素吸収が完了するまで反応をつづける。1 回で水素が不足する場合にはその都度補給する。反応後、過剰の水素とアンモニアを放出し終ったのち、ガラスフィルターで触媒をロ別し、エーテルで洗浄する。ロ液と洗液を合わせて直径 18mm、高さ 400mm のヘリックス充テン塔で蒸留する。常用でまず溶存するアンモニアとエーテルが留出し、溶媒と水の共沸物(無溶媒の場合は 2-エチルヘキシルアミンと水が共沸する)について溶媒が留出する。溶媒の留出が終わったら 20mmHg の減圧蒸留に切りかえ、約 70°C の 2-エチルヘキシルアミン留分と、103°~104°C の 1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサン留分とを採取する。この後、蒸留残分をクライゼンフラスコに移して 4 mmHg で蒸留し、沸点約 125°C までの高沸物を得る。以上の各留分を 3.2 で述べた方法で分析し収率を計算した。

3.5 *N*-(2'-エチルヘキシリデン)-2-エチルヘキシルアミン(VIII)

フリマゼ式オートクレーブに、W-5 法で展開したラネーニッケル(50% 合金 65 g)、メタノール 500ml、2-エチル-2-ヘキセナール 650 g (5.0 mol)、およびアンモニア 250 g (14.7 mol) を

20) "Organic Analysis III" J. Mitchell, Jr. ed., Interscience Publishers, Inc., New York (1954) p. 129.

21) F. E. Critchfield, J. B. Johnson, *Anal. Chem.* **28**, 430 (1956).

22) I. H. Sher, *ibid.* **24**, 831 (1952).

入れて反応させた。水素の吸収は 30°C ぐらいから始まり、その後徐々に昇温して 60°C まで加熱することにより、エチレン結合の飽和に必要な理論量の約 80% の水素吸収が起った。生成物はほぼ等量の 2 液層にわかれていたが、これをそのまま McMahon 充テン塔をつけて蒸留し、溶媒と水を留出させる。得られた蒸留残分 525 g を、ヘリックス充テン塔で 1 回、さらに留出物を Widmer 蒸留塔で 1 回、減圧蒸留を行えば、*N*-(2'-エチルヘキシリデン)-2-エチルヘキシルアミン 194 g (32.7%) が得られた。

bp_s 129°C, n_D^{20} 1.4434, d_4^{20} 0.8080, 中和価 99.8%。

分析値 C 80.59%, H 13.74%, N 5.96%

C₁₆H₃₃N としての計算値 C 80.26%, H 13.89%, N 5.85%

この Schiff 塩基(Ⅷ)を少過剰の 6N 硫酸で氷冷下加水分解すると、その生成物から 2-エチルヘキサナールが計算量の 96%, また同時に 2-エチルヘキシルアミンが 93% の収率で得られた。ここに得られた 2-エチルヘキサナールは、ガスクロマトグラフィー、およびその 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点が 121°~122.5°C (文献値 120°~121°C²³⁾, 122°~123°C²⁴⁾ であることから確認された。2-エチルヘキシルアミンはそのピクラーとおよび 2-ニトロ-1,3-インダンジオン塩²⁵⁾をつくってつぎのように確認された。

ピクラー mp 154.6°C

分析値 N 15.39%

計算値 N 15.64%

2-ニトロ-1,3-インダンジオン塩

mp 110.7°~112.3°C

分析値 N 8.75%

計算値 N 8.74%

なお別途調製した純品からの各誘導体との混融によっても融点は下らなかった。

また、この Schiff 塩基(Ⅷ) 71.8 g (0.3 mol) に ジオキサン 60 g, 安定化ニッケル触媒 7.2 g を加えて 130°C で 6 時間水素添加したところ、ほぼ計算量の水素を吸収して 2-エチルヘキシルアミン 2.7%, ビス(2-エチルヘキシル)アミン 80% を生成した。一方、Ⅷ 71.8 g にアンモニア 5.1 g (0.3 mol), ジオキサン 60 g, 触媒 7.2 g を加えて水素添加すると計算量の 98% の水素

を吸収して、2-エチルヘキシルアミン 58.8%, ビス(2-エチルヘキシル)アミン 17.5% が得られた。ここで得られたビス(2-エチルヘキシル)アミンは、2-ニトロ-1,3-インダンジオン塩をつくって確認した。

2-ニトロ-1,3-インダンジオン塩

mp 145.6°~146°C (文献値 147°C²⁵⁾)

分析値 N 6.48%

計算値 N 6.50%

なおⅧは前述のとおり酸の存在により容易に加水分解するので、強酸であるピクリン酸や 2-ニトロ-1,3-インダンジオンを作用させるとそのまま塩を形成しないで加水分解を起し、2-エチルヘキシルアミンの誘導体を与えた。

3.6 1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサン

著者らの反応でたいていの場合副生するところの bp₂₀ 103°~104°C のやや粘潤な無色透明の留分は、過去の文献^{15)~17)}に見られる 1,3-ジアミノ-2-エチルヘキサンとあらゆる点において一致し、各種分析値も計算とよく一致した。

bp₂₀ 103°~104°C (文献値 bp₁₇ 99°C¹⁵⁾, 99°~100°C¹⁷⁾, bp_s 78°~84°C¹⁶⁾), n_D^{20} 1.4552 (文献値 1.4554¹⁵⁾, 1.4541¹⁶⁾), d_4^{20} 0.8626 (文献値 d_4^{20} 0.8645¹⁵⁾, d_4^{20} 0.8629¹⁷⁾), 中和価 98.1%。

分析値 C 66.25%, H 13.87%, N 19.30%
19.88%

C₈H₂₀N₂ としての計算値 C 66.60%, H 13.98%, N 19.42%

サリチルアルデヒド法による第一アミン定量値 96.0%

二硫化炭素法によるアミン定量値 99.1%

このジアミンは水、エタノール、エーテルと任意の割合に混合する。容易に空気中の二酸化炭素を吸収して白色の結晶(mp 123.5°C)を与える。この結晶はジアミンを無水エタノールに溶かし、過剰のドライアイスを加えて沈殿した結晶と同一融点を示し、混融によっても融点降下を認めない。この結晶の元素分析値、および過塩素酸による中和価は C₈H₂₀N₂O₂ なる実験式に一致することから、1 分子の二酸化炭素と反応して、分子内でカルバミン酸アンモニウムを形成しているものと考えられる。

中和値 99.3%。

分析値 C 57.42%, H 10.68%, N 15.22%

C₈H₂₀N₂O₂ としての計算値 C 57.42%, H 10.71%, N 14.88%

なおこのカルバミン酸誘導体は、鉍酸または強アルカリの添加により容易にもとのジアミンと二酸化炭素に分解する。

23) C. Weizman, E. Bergman, L. Haskelberg, *Chem. & Ind.* 1937, 587.

24) W. Reeve, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2876 (1940).

25) B. E. Christensen, C. H. Wang, I. W. Davies, D. Harris, *Anal. Chem.* 21, 1573 (1949).