終りに、終始ご懇切なご指導をたまわった島村修先生
ならびに実験に協力された三田達氏に感謝する。

[昭和33年5月13日受理]

文 献

- 1) 稲本直樹, 有合化 **16** 523 (1958)
- 2) M. C. Ford, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1952** 2240; M. C. Ford, L. J. Hunt, W. A. Waters, *ibid.* **1953** 3529
- 3) A. Perret, R. Perrot, *Bull. Soc. Chim. France* [5], **1** 1531 (1934)
- 4) T. B. Johnson, J. A. Ambler, *J. Am. Chem. Soc.* **36** 372 (1914)
- 5) M. Talât-Erben, S. Bywater, *ibid.* **77** 3712 (1955)
- 6) Idem, *ibid.* **77** 3710 (1955)
- 7) J. F. Tilney-Bassett, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1957** 3129
- 8) J. Thiele, K. Heuser, *Ann.* **290** 1 (1896)
- 9) I. B. Douglass, T. B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 1486 (1938)
- 10) T. B. Johnson, J. M. Sprague, *ibid.* **58** 1348 (1936)
- 11) C. G. Overberger, M. B. Berenbaum, *ibid.* **73** 4884 (1951)
- 12) M. C. Ford, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1951** 1851
- 13) P. Bruin, A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *Rec. Trav. Chim.* **71** 1115 (1952)
- 14) H. T. Clarke, H. J. Bean, *Org. Syntheses Coll.* Vol. II 29 (1943)

ジイソシアナートと活性水素を有する化合物との付加化合物の合成とその反応

Preparations and Reactions of Addition-Compounds of
Diisocyanates with Compounds having Active Hydrogen

岩 倉 義 男*・林 勝 美*

Yoshio IWAKURA

Katsumi HAYASHI

A series of addition-Compounds as an isocyanate generator was synthesized by reaction of tetramethylenediisocyanate or methylene di-(*p*-phenylene) diisocyanate with a active hydrogen compound. The active hydrogen compounds used here were phenol, *m*-cresol, diethyl malonate, ethyl acetoacetate, ethyl cgnanoacetate, α -pyrrolidone, ϵ -caprolactam, and sodium hydrogen sulfite.

As a qualitative test for easiness of thermal dissociation, diamine test was made and the same result was obtained as that of Cellit test as reported by Petersen.

ジイソシアナートは活性水素を有する化合物ときわめて容易に反応するため高分子化合物の架橋剤として広く応用されている。しかし架橋剤として使用する場合、架橋反応を行う前の処理にさいしてジイソシアナートが安定な形で存在していることが必要である。イソシアナートのある種の付加化合物は常温においては安定であるが加熱により容易にもとのイソシアナートへ解離するかあるいは活性水素化合物と交換反応することが知られている¹⁻⁴⁾。これらの付加化合物は安定化したイソシアナートすなわちイソシアナート発生剤として上記の目的に利

用することができる。われわれはテトラメチレンジイソシアナートおよびメチレンジ-(*p*-フェニレン)ジイソシアナートについてジイソシアナート発生剤としての一連の付加化合物を合成し、これら付加化合物の解離のしやすさについての定性的な検討を行ったので報告する。

イソシアナートとジアリールアミン、酸アミド、第三アルコール、フェノール、エノール性水酸基をもった化合物、活性メチレン化合物または亜硫酸水素ナトリウムとの付加化合物は熱時比較的容易にイソシアナートを再生するものである。イソシアナートと第一アミン、第一アルコールなどとの付加物は熱的に安定であり、イソシ

*東京工業大学資源化学研究所 (東京都目黒区大岡山)

アナート発生剤としては用いられないが、これらの化合物も高温においては全く同様の熱解離反応を行うものである。すなわち多種のイソシアナート付加体は共通した熱解離反応を行うものであるが、その構造の差異により熱的に安定なものから不安定なものまでの一連の化合物が存在する。それゆえイソシアナート発生剤とは“比較的低温においてイソシアナートへの解離反応を行いうる化合物”に対する実用上での総称といえる。

この種の化合物の合成方法については、われわれの報告¹⁾および Petersen らの報告²⁾があるのでそれらに準じて行った。ジイソシアナートとフェノールおよびクレゾールとの反応は無水トルエン中溶媒の沸点下で行う。マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチルおよびシアノ酢酸エチルとの反応は、これらの活性メチレン化合物を無水エーテル溶液として金属ナトリウムを反応させモノナトリウム化合物としジイソシアナートを加える。生成する付加体は水溶性のナトリウム塩となっているから、水溶液としこれに氷酢酸を加えて遊離させ、再結晶により精製する。

α -ピロリドンおよび ϵ -カプロラクタム との反応は無溶剤で加熱して行う。亜硫酸水素ナトリウムとテトラメチレンジイソシアナートとの反応は、亜硫酸水素ナトリウム水溶液にジイソシアナートを加え常温で激しくかくはんして水に不溶のジイソシアナートをよく分散させて行う。反応後塩化カリウムを加えて溶解度の比較的小さいカリウム塩として析出させる。

イソシアナート発生剤の熱解離のしやすさについての定性的な試験法に関しては Petersen らの Cellit 試験法³⁾が報告されているが、われわれはこの方法を試みるとともに、新たにジアミン試験法を行い両者が同じ結果を与えることを認めた。Cellit 試験の方法はアセトン可溶のアセチルセルローズ (Cellit) の 10%アセトン溶液に試料のジイソシアナート付加体 1% (重量) を溶解させ、平らなガラス板上で乾燥させて膜をつくる。この膜を所定の温度で 30 min 加熱したのち溶解性を試験し、不溶性の膜を与える温度を相互に比較する。ジイソシアナートへ解離すれば、アセチルセルローズ中のヒドロキシル基と反応し架橋を生成し膜を不溶化する。新たに行

ったジアミン試験の方法は、ジイソシアナート付加体 (0.1~0.2 g) とやや過剰のヘキサメチレンジアミンとを試験管にとり 3 min 所定の温度に加熱し、直ちに冷却し溶解試験を行い不溶性生成物を与える温度を相互に比較する。ジイソシアナートへの解離が起ればポリ尿素を生成し、これは普通の有機溶剤には不溶である。

表 1 ジイソシアナート付加物

ジイソシアナート	ジイソシアナートに付加させる活性水素化合物	融点(°C)	ジアミンテストの温度(°C)
T*)	石炭酸	161.5~3.5	約 160
M**)	"	143~5	—
T	m-クレゾール	189~91	約 150
M	"	146~7	—
T	マロン酸ジエチル	116.5~8	115~25
M	"	130~3	—
T	アセト酢酸エチル	102	130~40
M	"	123~9	—
T	シアノ酢酸エチル	182~3	—
M	"	159~61	—
T	α -ピロリドン	103~7	約 180
M	"	220~5	—
T	ϵ -カプロラクタム	154~5	約 180
M	"	172~4	—
T	亜硫酸水素ナトリウム	—	約 100

*) テトラメチレンジイソシアナート

***) メチレンジ-(*p*-フェニレン)ジイソシアナート

合成した各化合物の融点およびジアミンテストの結果を表 1 に示す。

両法とも付加体相互の解離のしやすさの順位のみがわかり、また鋭敏な結果を期待することはむずかしく熱解離性の相当異なる付加体間の差のみしかあらわれない。なお Cellit 試験は溶媒に不溶および Cellit との相溶性のない試料については適用できず、ジアミン試験も解離温度の高いもの、ジアミンに不溶の試料には用いられない。

テトラメチレンジイソシアナートとの付加体についての結果を示す (解離しやすいものの順に列記する)。

亜硫酸水素ナトリウム付加体>マロン酸ジエチル>アセト酢酸エチル>m-クレゾール>石炭酸> α -ピロリドン、 ϵ -カプロラクタム

実験の部

ジイソシアナート テトラメチレンジイソシアナート
アジピン酸ジヒドラジドより合成した。bp 112~3°C/20

mm

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナート 市販品を一度蒸留して使用した。bp 152~4°/1 mm, mp 45°C

ジイソシアナートとフェノール および *m*-クレゾールとの反応 フェノール類との反応はすべて同じ操作で行うので一例のみ詳細を示す。粗収率はすべて定量的である。

テトラメチレンジイソシアナートとフェノール テトラメチレンジイソシアナート 14.0 g とフェノール 18.8 g とを無水トルエン 20 cc に溶解し 2 hr 加熱還流する。冷却すれば結晶を析出する。エタノールより再結晶精製する。mp 155~6°C。白色針状結晶。収量 25 g。

テトラメチレンジイソシアナートと *m*-クレゾール エタノールより再結晶する。mp 189~91°C。元素分析値, N, 実測値 8.14%, $C_{20}H_{24}O_4N_2$ に対する計算値 7.86%。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートとフェノール エタノールより再結晶する。mp 143~5°C。元素分析値, N 実測値 6.31%, $C_{27}H_{22}O_4N_2$ に対する計算値 6.39%。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートと *m*-クレゾール ベンゼンより再結晶する。mp 146~7°C。元素分析値, N 実測値 6.18%, $C_{23}H_{20}O_4H_2$ に対する計算値 6.01%。

テトラメチレンジイソシアナートとシアノ酢酸エチル 前報²⁾にしたがって合成した。エタノールより再結晶する。mp 181.5°C。

テトラメチレンジイソシアナートとアセト酢酸エチル 前報²⁾にしたがって合成した。エタノールより再結晶する。mp 102°C。白色針状結晶。

テトラメチレンジイソシアナートとマロン酸ジエチル マロン酸ジエチル 32 g を 150 cc の無水エーテルにとかし, 金属ナトリウム小片 4.6 g を加えて常温でかくはんしながらテトラメチレンジイソシアナート 14.0 g を 20 min を要して滴下する。発熱を呈する。滴下後さらに 2 hr 室温の下でかくはんをつづける。析出結晶を吸引口過し, エーテルで十分洗浄する。結晶を 200 ml の水に溶解させ, これに酢酸を加えて酸性とする。析出する白色沈殿を吸引口過し, 乾燥する。11 g。メタノール-水 (1:1) より再結晶する。mp 116.5~8°C。白色針状結晶。元素分析値, N, 実測値 6.23%, $C_{20}H_{30}O_{10}N_2$ に対する計算値 6.08%。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートとマロン酸ジエチル マロン酸ジエチル 32.0 g より前記実験

例と全く同じ操作でマロン酸ジエチルナトリウムのエーテル懸濁液をつくる。これにメチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナート 25.0 g を 20 cc のベンゼンにとかした溶液を室温の下でかくはんしながら 30 min を要して滴下する。滴下後なお 2 hr 同温度でかきまぜをつづける。結晶を吸引口過しエーテルで洗浄する。結晶を 200 cc の水に溶解させ, 酢酸を加えて酸性にする。析出する沈殿を吸引口過し, 十分水洗し乾燥する。41 g。エタノール-水 (1:1) より再結晶する。mp 130~3°C。白色リン片状結晶。元素分析値 N 実測値 4.98%, $C_{29}H_{32}O_{10}N_2$ に対する計算値 4.93%。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートとアセト酢酸エチル マロン酸ジエチルの場合と同じ操作により合成する。エタノールより再結晶する。mp 123~9°C。白色リン片状結晶。元素分析値 N 実測値 5.65%, $C_{27}H_{30}O_8N_2$ に対する計算値 5.49%。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートとシアノ酢酸エチル マロン酸ジエチルの場合と同じ操作により合成する。多量のエタノールより再結晶する。mp 159~61°C。淡黄色を帯びた粉末状結晶。元素分析値 N 実測値 11.38%, $C_{25}H_{24}O_6N_4$ に対する計算値 11.76%。

テトラメチレンジイソシアナートと ϵ -カプロラクタム テトラメチレンジイソシアナート 14.0 g と ϵ -カプロラクタム 22.4 g とを 150~60°C の油浴上で 5 hr 加熱する。冷却すれば固化する。これを砕き, エタノールあるいはアセトンより二回再結晶する。白色プリズム状結晶。mp 154~5°C。収量 29~30 g。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートと ϵ -カプロラクタム ジイソシアナート 18.0 g と ϵ -カプロラクタム 18.0 g とを前実験と同様に反応させる。氷酢酸より再結晶する。白色粉末状。mp 172~4°C。収量 31 g。元素分析値 N 実測値 11.44%, $C_{27}H_{32}O_4N_4$ に対する計算値 11.76%。

テトラメチレンジイソシアナートと α -ピロリドン テトラメチレンジイソシアナート 14.0 g と α -ピロリドン 17.0 g とを油浴上で加熱する。浴温が 120° 付近に上ると激しい反応が起るが間もなく終る。その後 130~40°C で 4 hr 加熱する。冷却すれば固化する。砕いて粉末とし 90% 酢酸より再結晶する。白色粉末状。mp 103~7°C。収量 26 g。元素分析値 N 実測値 18.01%, $C_{11}H_{22}O_4N_4$ に対する計算値 18.05%。

メチレンジ-(*p*-フェニレン) ジイソシアナートと α -ピロリドン ジイソシアナート 25.0 g と α -ピロリドン 17.0 g とを前実験と同様に反応させる。粗収量は定量的である。氷酢酸より再結晶する。白色リン片状結晶。

mp 220~5°C. 元素分析値 N 実測値 13.30%, $C_{25}H_{24}O_4N_4$ に対する計算値 13.33%。

テトラメチレンジイソシアナートと亜硫酸水素ナトリウム 亜硫酸水素ナトリウム 60 g を水 75 cc にとかす。これにテトラメチレンジイソシアナート 14.0 g を一時に加え室温のもとで激しくかきまぜる。始めの 1 ないし 2 hr の間やや発熱を呈する。8~10 hr かきまぜをつづける。反応後反応液に 50 cc の水を加え、一部析出している結晶を溶解させる。これに 14 g の塩化カリウムを加え、60°C にあたため、温時ろ過する(沈殿はほとんどない)。放置すれば結晶を析出する。一夜放置後吸引ろ過し、少量の冷水で洗浄する。白色結晶。収量 19 g。元素

分析値 N 実測値 7.39%, $C_6H_{10}O_8N_2S_2K_2$ として計算値 7.37 %。

(昭和 32 年 4 月, 日本化学会第 10 年会発表)

終りに元素分析を担当された東京工業大学有機化学教室の近藤朝士氏ならびに実験上種々のご討議をいただいた長久保国治氏に厚く感謝の意を表する。

[昭和 33 年 5 月 14 日受理]

文 献

- 1) 岩倉義男, 高分子化学 **2** 282 (1945)
- 2) S. Petersen, *Ann.* **562** 205 (1949)
- 3) O. Bayer, *Angew. Chem. A* **59** 265 (1947)
- 4) R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chem. Rev.* **57** 70 (1957)

1,4-ナフトキノンの利用に関する研究(第4報)

Studies on the Utilization of 1,4-Naphthoquinone. IV

カルバゾールキノン誘導体

Derivatives from Carbazole-quinone

井 上 聰*・野 村 幸 雄*

Akira INOUE

Yukio NOMURA

黒 木 宜 彦*・小 西 謙 三*

Nobuhiko KUROKI

Kenzō KONISHI

Syntheses of vat dyes containing carbazole ring were made by condensation 2,3-dichloro- and 5-nitro-2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone with aromatic primary amine by dehydrochlorination, substitution of the ortho position of imino group with bromine, then dehalogenation and cyclization with the use of activated copper. The aromatic primary amines used for formation of carbazole ring were *p*-toluidine, β -naphthylamine, benzidine, *o*-dianisidine, and 1,5-diaminoanthraquinone. Since the condensation of 1,5-diaminoanthraquinone and dichloro naphthoquinone was difficult, 1,4-additive reaction of the naphthoquinone was applied.

1,4-ナフトキノンの Helindon Yellow R (C. I. 56070, 2,3-ベンゾカルバゾール-1,4-キノン) 型の構造をもつ建染メ染料の合成には、つぎの 3 方法が知られている。第 1 の方法は、ナフトキノンの塩素化によってえられる 2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノンを芳香族第一アミンと、アルコールまたは氷酢酸中で加熱して脱塩

酸縮合させ、つぎに氷酢酸中で臭素化して、イミノ基のオルト位を臭素で置換した後、ニトロベンゼン中で銅粉と加熱することにより脱ハロゲンして閉環させるものである¹⁾。

*大阪府立大学工学部 (堺市百舌鳥東之町)