高級脂肪族誘導体の新合成法に関する研究

寺 村 一 広*・小 田 良 平**

New Syntheses of Fatty Derivatives

Kazuhiro TERAMURA Ryohei ODA

Summaries on Report I.

For mono-alkylation of amino group in aromatic primary amines, it is necessary to use a special alkylating method and alkylating agent. The object is easily attainable by use of W-2 Raney Ni. Namely, heating of aniline in higher alcohol at 120~130°C in the presence of W-2 Raney Ni catalyst gives N-higher alkylaniline with comparatively good yield. This reaction is useful for syntheses of intermediates of surface-active agent and textile auxiliarity.

Summaries on Report II.

N-Dodecyl urethane was synthesized by the condensation of dodecylamine and ethyl chloroformate, and interesterification between this and ethylenebromohydrin gave bromomethyl N-dodecylcarbamate. Cyclization of this bromomethyl N-dodecylcarbamate in the presence of alkali condensation agent gave an objective N-dodecyloxazolidone. Also, heating of N-dodecyloxazolidone in vacuo caused its decomposition with the liberation of CO₂ and gave a polymer.

Summaries on Report III.

6-Undecyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine was synthesized by heating lauronitrile and dicyandiamide in Ethyl Cellosolve. Similarly, 6-lauroylaminoethyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine was obtained from lauroylaminopropionitrile and dicyandiamide. The amino group in these diaminotriazines having long alkyl group can easily be hydroxymethylated with formalin and these are useful for permanent softening and water-proofing of textiles as they have the property of combining with the hydroxyl group in cellulose.

第 1 報 芳香族アミンの高級アルコールによる N-アルキル化反応

I. N-Alkylation of Aromatic Amine with Higher Alcohol

R. G. Rice および C. Ainsworth¹⁾ はラネーニッケルを使用して芳香族アミンの低級アルコールによる N-アルキル化反応を行ない、次式のような機構で反応が進行することを報告している。

本研究においてはさらに上の反応を拡張して、高級ア

ルコールによる芳香族アミンの N-アルキル化反応を行ない、ドデシルアルコールとアニリンから N-ドデシルアニリン (1) を収率よく合成することができた。

この反応は芳香族第一アミンを特殊なアルキル化剤を使用することなく、単にラネーニッケルを触媒としてア

* 京都工芸繊維大学工学部 (京都市左京区松ヶ崎)

** 京都大学工学部 (京都市左京区吉田本町)

ルコールと加熱するだけで N-モノアルキル化が達せられ、誠に興味ある反応であり、種々の界面活性剤や繊維助剤の中間体合成法として活用が期待される。

実験の部

1. W-2 ラネーニッケルの調製²⁾ 2l の三つ口フラスコ中で 127 g の水酸化ナトリウムを 500 cc の蒸留水に溶かし、水浴中で冷却して 10°C とする。この中へ有効なかきまぜ機を使用して 100 g のニッケル-アルミニウム合金 (ニッケル 50%) の粉末を少しずつ加え、この間フラスコ内温が 25°C をこえないように外部から冷却する。アワ立ちのはげしい時は 1~2 cc の n-オクチルアルコールを加えて消ホウする。2hr を要して合金を加え終るようにし、ここでフラスコを水浴から出し、かきまぜることなく室温にて放置する。水素の発生がおだやかになれば次いで湯浴上で約 10 hr 徐々に温めると水素の発生はほとんどしづまる。加温の間は蒸留水をときどき補給して水面の位置を一定に保つ。水素の発生がしづまったら、傾瀉法で上澄みをすてる。蒸留水を加えてもとの容積となし、かきまぜ、放置し、上澄みをすてる。ニッケルを 1l のビーカー中に蒸留水でうつし、上澄み液は傾瀉法でまたすてる。次いで 10% 水酸化ナトリウム水溶液 200 cc を加え、触媒とよくかきまぜて放置し、上澄みをすてる。蒸留水でニッケルを洗い、3~10 min 放置してから上澄みをすてる。この蒸留水による傾瀉法をくりかえして行ない、その洗液がリトマス中性になってから、さらに 10 回洗って完全にアルカリを除く。ついで 200 cc の 95% アルコールで 3 回、無水エタノール

ルで 3 回洗い、生成ラネーニッケルを無水エタノールで充たした密栓付容器中に保存する。

2. ドデシルアルコールによるアニリンの N-アルキル化 32 g (0.344 mol) のアニリン, 150 g (0.805 mol) の精製ドデシルアルコール (bp 141°C/13 mm, mp 22.5°C) および 18 g の上記ラネーニッケルを、気密かくはん機、温度計、還流冷却器を付した四つ口フラスコ中へれる。

油浴上で加温しフラスコ内温 120~130°C にて 16 hr よくかきまぜながら加熱をつづける。

反応終了後まずニッケルを口別してから口液を減圧蒸留に付し、未反応アニリンおよび過剰のラウリルアルコールを留去する。次いで目的の N-ドデシルアニリンが bp 185~195°C/5 mm の範囲で得られる。

この留分をさらに再蒸留することにより bp 190°C/5 mm の精製留分 60 g が得られる。収率はアニリンに対して 66.7% である。生成物は放置すると固化し mp 25.5~26°C である。

生成 N-ドデシルアニリンの分析結果は次の通りである。

理論値 ($C_{18}H_{31}N$)

C=82.69% H=11.95% N=5.36%

分析値 C=82.44% H=12.20% N=5.48%

文 献

- 1) R. G. Rice, C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 1635 (1956)
- 2) R. Mozingo, *Organic Syntheses* **21** p. 15 (1941)
実験化学講座 **17**-下. p. 304 (1956) 丸善

第 2 報 N-高級アルキルオキサゾリドンの合成

II. Synthesis of N-Higher Alkyl Oxazolidone

J. I. Jones¹⁾ はホスゲンとエチレンオキシドからまずクロルギ酸クロルエチルエステル (1) を合成し、次いでアンモニアおよび第一級低級アミンと縮合させて、クロルエチルカルバメート (2) となし、これをアルカリで処理することにより閉環してオキサゾリドン (3) を合成している。

なお生成オキサゾリドンを高温度で加熱分解することにより、エチレンジイミンのポリマー (4) が得られることを報告している。

熱分解の途中でエチレンジイミン単量体は単離されていないが、ポリエチレンジイミンの新合成法として興味ある反応と思われる。

ここで原料アミンとして高級アミンを使用すれば、上

記同様の工程で長鎖アルキル基を有するオキサゾリドン誘導体が合成できることは当然予想されるところであり、油脂応用合成化学の一分野が開拓できるわけである。

すなわち

本研究では次のコースで N-高級アルキルオキサゾリドンの合成を行い、さらにその熱分解を行った。

すなわち、まずドデシルアミンとクロルギ酸エチルエステルの縮合によって N-ドデシルウレタン (5) を合成し、次いでエチレンブromヒドリンとの間でエステル交換反応を行ってブromエチル N-ドデシルカルバメート (6) となし、これをアルカリを使用して閉環することにより目的の N-ドデシルオキサゾリドン (7) を得ることができた。

実験の部

1. N-ドデシルウレタン 185 g (1 mol) の精製ドデシルアミン (bp 135~136°C/16 mm, mp 28.5°C) を 500 cc のエーテルに溶かし、この中へ 54 g (0.5 mol) のクロルギ酸エチルエステルをよくかきまぜながら、20°C にて 2 hr を要して徐々に滴加する。

反応後析出したドデシルアミン塩酸塩をこしわけ、ロ液からエーテルを留去し、次いで減圧蒸留すると N-ドデシルウレタン (bp 185~190°C/10 mm) が 107 g 得られる。収率=83%

分析結果

理論値 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$)

C=69.99% H=12.14% N=5.44%

分析値 C=69.95% H=12.22% N=5.40%

2. N-ドデシルカルバミン酸ブromエチルエステル 43 g (0.17 mol) の N-ドデシルウレタンを過剰のエチレンブromヒドリン (70 g) とともに、触媒として 1 g の *p*-トルエンスルホン酸の存在下で、200°C の油浴上で 1.5 hr かきまぜながら煮沸してエステル交換反応を行う。この間生成するエタノールを精留器を経て反応系外に留去させる。

反応生成物は放冷すると固化するから、これをエーテルでよく洗浄後ベンゼンより再結晶すると、N-ドデシルカルバミン酸ブromエチルエステル (mp 185°C) が 25 g 得られる。収率=46%

分析結果

理論値 ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{Br}$)

C=53.57% H=8.99% N=4.17%

分析値 C=53.65% H=8.98% N=4.12%

3. N-ドデシルオキサゾリドン 60 g (0.18 mol) の N-ドデシルカルバミン酸ブromエチルエステルを 200 cc のエタノールに溶解し、この中へ 10 g の水酸化カリウムを 50 cc の 70% エタノールに溶かした溶液を、35~40°C にてよくかきまぜながら滴加する。滴加が終ってから 5 min 還流煮沸する。

反応後生成分離してきた臭化カリウムをこしわけ、ロ液のエタノールを留去する。

残査をエーテルで洗浄後、エタノールより再結晶すると N-ドデシルオキサゾリドン (mp 62°C) が 24 g 得られる。収率=53%

生成オキサゾリドンの分析結果は次の通りである。

理論値 ($\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}$)

C=70.54% H=11.45% N=5.48%

分析値 C=70.60% H=11.52% N=5.41%

4. N-ドデシルオキサゾリドンの熱分解 5 g の N-ドデシルオキサゾリドン をクライゼンフラスコ中に、7 mm の減圧下油浴上で徐々に加熱する。まず浴温 150~160°C で分解の始まることが明らかに認められ、さらに昇温して浴温 220°C 付近にて加熱を続けると、さかんに分解して約 2 hr 後にはフラスコ内容物はこの温度にてついに固化するに至る。

生成薄黄色ポリマーはエタノールで再結晶することができ、融点は 170°C 以上である。収量=2.5 g

文 献

- 1) J. I. Jones, *Chem. and Ind.* 1956 1454

第3報 トリアジン誘導体の合成

III. Synthesis of Triazine Derivatives

繊維の防水剤、柔軟剤として、また樹脂加工助剤として、長鎖アルキル基を有する 2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン誘導体は有用な化合物である。

すなわちそのアミノ基はホルムアルデヒドによって容易にメチロール化することができる。

しかしてこのメチロール基はセルローズなどのヒドロキシル基と直接結合し得る性質を有するとともに、それ自身加熱により容易に縮重合して樹脂を生成する性質も具備するゆえ、恒久性の繊維助剤としての広範囲の応用が期待される。

一般に 6-アルキル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンはニトリルとジシアンジアミドの反応で合成できる。

本研究ではとくに高級アルキル基を有する誘導体の合成を目的とする関係上、ラウロニトリルとジシアンジアミドの反応による 6-ウンデシル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン (1) の合成を基として、さらに β -ラウロイルアミノプロピオニトリルとジシアンジアミドとの反応により、アミド結合を有する助剤としての 6-ラウロイルアミノエチル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン (2) を合成し、助剤としての応用を検討した。

実験の部

1. 6-ウンデシル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンの合成 54 g (0.3 mol) のラウロニトリルと 30 g (0.36 mol) のジシアンジアミドを、60 cc のエチルセロソルブ中にてよくかきまぜながら加熱する。この中へ 2 g の水

酸化カリウムを 40 cc のエチルセロソルブに溶かした溶液を滴下する。滴下後 2.5 hr 還流煮沸する。

フラスコ内容物を一旦口過してから、口液のエチルセロソルブを減圧にて留去する。

残渣をイソプロピルアルコールで再結晶すると、6-ウンデシル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン (mp 115~118°C) が 38 g 得られる。収率=48%

分析結果

理論値 ($\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_5$)

C=63.36% H=10.25% N=26.39%

分析値 C=63.42% H=10.19% N=26.32%

なおここに生成したジアミノトリアジン誘導体 10 g を 40 cc の 30% ホルマリン水溶液中で、少量の炭酸ナトリウムを触媒として、よくかきまぜながら 70°C にて 2.5 hr 加熱する。反応の間フラスコ内容物は透明な均一溶液となる。

フラスコ内容物を一たん熱時口過してから冷却すると、生成物は固化析出してくる。

これを口集して、ベンゼンで再結晶すると、ほとんど定量的にメチロール化合物が得られる。生成物の融点は 97~99°C で、分析結果より次のテトラメチロール化合物と思われる。

理論値 ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_5$)

C=56.08% H=9.15% N=18.17%

分析値 C=56.6% H=9.38% N=18.93%

2. 6-ラウロイルアミノエチル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンの合成

i. β -アミノプロピオニトリル 氷冷した 28% アンモニヤ水 500 g (8.2 mol) の中へ、徐々によくかきまぜながら 100 g (1.9 mol) のアクリロニトリルを滴下する。滴下後 30°C にて 1 hr 保ち、さらに一夜放置する。

水およびアンモニヤを減圧で留去する。

次いで減圧蒸留を行い、 β -アミノプロピオニトリル (bp 76~77°C/13 mm) が 30 g 得られる。

このアクリロニトリルの付加反応ではジ付加物も同時に生成するゆえ、 β -アミノプロピオニトリルの収率は低く、アクリロニトリルに対し 22% である。

ii. β -ラウロイルアミノプロピオニトリル 30 g (0.43 mol) の β -アミノプロピオニトリルを 150 cc のベンゼンに溶解し、この中へ 47 g (0.215 mol) の精製ラウリン酸クロライド (bp 150°C/22 mm) を 50 cc のベンゼンで希釈して、常温でよくかきまぜながら滴下する。滴下後 65°C にて 2 hr 加熱する。

反応生成物を熱時口過して、生成析出している β -アミノプロピオニトリル塩酸塩を口別する。

口液を放冷すると生成物が析出するから、口集してベンゼンで再結晶すると、 β -ラウロイルアミノプロピオニトリル (mp 94~95°C) が 44 g 得られる。収率=81%

iii. 6-ラウロイルアミノエチル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン 40 g (0.16 mol) の β -ラウロイルアミノプロピオニトリルと 13 g (0.16 mol) のジシアンジアミドを 150 cc のエチルセロソルブ中にて、よくかきまぜながら加熱する。

この中へ 1 g の細粉乾燥水酸化カリウムを加え、7 hr 還流煮沸を続ける。

フラスコ内容物を熱時口過し、口液のエチルセロソルブを減圧留去する。

残査をイソプロピルアルコールで再結晶すると 6-ラウロイルアミノエチル-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン (mp 159~160°C) が 47 g 得られる。収率=89%

分析結果

理論値 ($C_{17}H_{32}N_6O$)

C=60.68% H=9.59% N=24.96%

分析値 C=60.89% H=9.71% N=25.02%

なおここに生成したジアミノトリアジン誘導体 20 g

を 70 cc のホルマリン水溶液中にて、少量の炭酸ナトリウムの存在下で 60°C にてかきまぜながら加熱すると、暫時にして透明溶液となる。この温度で 3 hr かきまぜながら加熱を続ける。

フラスコ内容物を熱時口過してから溶液を放冷すると、生成メチロール化合物は析出してくる。

生成物を口集し、エタノール・水混液で再結晶すると、ほとんど定量的にメチロール化合物が得られる。

生成物の融点は 107~108°C で、その元素分析結果よりアミド基もヒドロキシメチル化された次の化合物であると思われる。

理論値 C=53.14% H=8.92% N=17.71%

分析値 C=52.95% H=9.05% N=17.82%

3. 繊維助剤としての応用 以上の方法により合成した 2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンのホルムアルデヒドによるメチロール化合物を、分散剤を使用して水中によく分散させる。

この中へ綿布をよく浸漬してから軽くしぼり、乾燥、加熱処理することにより、良好な柔軟、防水効果が達せられる。なおこの処理布は水洗ならびに洗たくに耐え、恒久性も良好である。

またメチロール化合物を先に加熱樹脂化しておいてから、これを適当な有機溶剤を使用して溶かし、繊維を処理することによっても同様の効果が達せられる。