(昭和 37 年 4 月 16 日受理)

尿素およびその誘導体と各種アミンとの 反応(第 6 報)

尿素の 1 置換体とジアミンの反応

三 宅 康 彦*

Reactions of Amines With Urea and its Derivatives, VI

Reactions of mono-substituted Urea with Diamines

Yasuhiko MIYAKE

Although the reaction of mono-substituted urea 2 moles with diamine 1 mole seems to produce a N_1N_4 -di-substituted compound. There happens also a substitution reaction in the substituted side of mono-substituted urea and gives a polymer. That is the formation of the polymer or N_1N_4 -di-substituted compound depends on easiness or difficulty of exchange reaction between the substituted group of urea and the primary amine. Accordingly, N_1N_4 -di-substituted compound is only formed from the reaction of aromatic diamine and alkylurea, considering its velocity of reaction. All other cases give polymers and not N_1N_4 -di-substituted compounds

I. 緒 言

尿素の 1 置換体とジアミンの反応は、次の〔1〕,〔2〕式の反応のみが起るように思われるが、第 4 報で

報告した尿素の 1 置換体と第一アミンの反応からわかるように、〔1〕,〔2〕式の反応だけでなく、尿素の 1 置換体の置換基側にも置換反応が起り、重合体を生成する。

その反応機構を考えると、

〔3〕,〔4〕式の反応だけが起る場合、〔1〕式の反応が行なわれる。しかし、〔5〕,〔6〕式の反応が起る場合には、ジアミンのジ尿素が生成し、重合を起して行く。重合を起す場合は、〔6〕式のジアミンのジ尿素に、さらにジアミンが反応する時と、〔4〕式の反応生成物が次のような反応を起す時である。

* 東洋高圧工業株式会社中央研究所 (横浜市戸塚区公田町)

これらのことは、脂肪族ジアミンと同様に、芳香族ジアミンについても考えられる。

II. 脂肪族ジアミンと尿素の1置換体の反応

1. 実験および結果

i. 脂肪族ジアミンとアルキル尿素の反応

ノナメチレンジアミン 1 mol と *n*-ヘキシル尿素 2 mol を 120°C で 2 hr 反応させ、その時まで発生したアンモニアを測定した結果、11.35% 反応していた。次いで 180°C で 2 hr 反応させたところ、さらに 81.29% 反応が進み、合計 92.64% 反応した。反応後冷却し、反応物質を大量のアルコールに溶解し、析出させ精製することはできるけれども、非結晶性の重合体物質で、mp. 150°C 前後のものである。この反応生成物からは、ベンゼン、エーテル、アセトン、クロロホルムを用いても結晶は得られない。

ii. 脂肪族ジアミンとアリール尿素の反応

ノナメチレンジアミン 1 mol と モノフェニル尿素 2 mol を 120°C で 2 hr 反応した。激しくアンモニアが発生して固化する。発生アンモニアの測定結果 62.21% 反応が行なわれていた。同時に反応物質中のアニリンを分析した結果、8.73% 含んでおり、モノフェニル尿素の約 20% がアニリンを遊離したことになる。反応生成物は、大量のアルコール、ベンゼンによって、精製することはできるが、非結晶性の重合体物質で、アルコールからのものは、mp. 163°C を示す。

別に、ノナメチレンジアミンとフェニルイソシアナートから合成し、アルコールから再結晶したものは、mp. 192°C の針状結晶である。

ノナメチレンジアミンとモノフェニル尿素からは、これに相当する物質は得られない。[11] 式で合成した N_1N_4 -ジフェニル・ノナメチレンジアミン 1 mol と、ラウリルアミン 2 mol を 180°C で 4 hr 反応させ、その

反応液を分析した結果、11.27% のアニリンが存在しており、これは、 N_1N_4 -ジフェニル・ノナメチレンジアミンの 52% が [12] 式の置換反応を起したことを示す。

2. 考察 脂肪族ジアミンに対する尿素の1置換体の

反応は、脂肪族、芳香族いずれの置換尿素でも重合体が生成し、脂肪族ジアミン 1 mol と尿素の1置換体 2 mol の反応した次の化合物は得られない。

このことは、第4報で述べた各種アミンと1置換尿素との反応から、当然予想される。

脂肪族ジアミンとアルキル尿素の場合は、

(A) 反応と (B) 反応を比較してみると、(B) 反応における [15] 式の逆反応と [16] 式の反応は、いずれも脂肪族第一アミンがイソシアナートと反応する場合であるから、同種の反応であって、その反応速度は、ほとんど同じと考えられる。そうすると、(A) 反応と (B) 反応は同程度に起り得ることである。すなわち、アルキル尿素のアルキル基と、ジアミンが置換されやすい。(B) 反応が起ると、[16] 式の生成物は、さらにジアミンあるいは、モノアミンと反応する。

このうち [18] 式の反応が起れば、 N_1N_4 -ジアリル

置換体が得られるが、これらの反応はいずれも、脂肪族 1 置換体尿素から 2 置換体尿素のできる反応で、モノアミンでも、ジアミンでも、第一脂肪族アミンであるから、その反応速度は同一とみることができる。さらに〔17〕,〔18〕,〔19〕式の反応生成物が、再び熱解離を起し、いろいろな組合わせの反応を起すことを考えると、〔18〕式のみ反応が起る確率は非常に小さい。したがって、脂肪族ジアミンとアルキル尿素から N_1N_4 -ジアルキル置換体を得ることは、非常に困難である。

脂肪族ジアミンとアリール尿素の場合は、

(C), (D) の反応中、(D) 反応は、アリール尿素が脂肪族第一アミンと反応する場合で、第4報で述べたように、容易にアリール基と脂肪族第一アミンの置換が起る。したがって、(C), (D) の反応は同時に起っており、さらに次の〔24〕式の反応も起り得る。

〔21〕式の反応によって生成する N_1N_4 -ジアリール置換体と、〔23〕式の反応によって生成するジ尿素化合物は、さらに次のような熱解離を起す。

ここに脂肪族のジアミンが存在すると、前に述べたように、アリール基は脂肪族第一アミンと置換し易いということ、また尿素 1 置換体に対しては、芳香族アミンより脂肪族アミンの方が、みかけの反応速度が大きいということから、〔27〕,〔28〕式の反応が起り易い。この

種の反応が起ると重合体が生成する。

以上の結果から、全ての反応が、芳香族アミンを遊離し、重合体を生成するのに有利になっている。したがって、脂肪族ジアミンとアリール尿素の場合にも、 N_1N_4 -ジアリール置換体を得ることはむづかしい。

III. 芳香族ジアミンと尿素の 1 置換体の反応

1. 実験および結果

i. 芳香族ジアミンとアルキル尿素の反応

p-フェニレンジアミン 1 mol と *n*-ヘキシル尿素 2 mol を 120°C で 2 hr 反応し、発生したアンモニアを測定した結果、4.54% 反応しているだけであった。次いで 180°C で 2 hr 反応しアンモニアを測定したところ、約 60% 反応していた。反応物質を大量のアルコールで処理し、未反応の *p*-フェニレンジアミンと *n*-ヘキシル尿素を除く。未反応物質を除いた生成物を、もう一度大量のアルコールから再結晶すると、きれいな綿状結晶が得られ、300°C 以上でも溶融せず、徐々に結晶のまま炭化する。窒素分析値は 15.4% で、〔29〕式の反応生成物 N_1N_4 -ジヘキシル-1,4-フェニレンジアミンの理論窒素量が 15.47% であることから、同一物質と考えることができる。

ii. 芳香族ジアミンとアリール尿素の反応

p-フェニレンジアミン 1 mol とモノフェニル尿素 2 mol を 120°C で 2 hr 反応した。反応物質は 1 hr 後に固化し、この間に発生したアンモニアを測定した結果 36.76% の反応率を示した。反応物質からアルコールによって、未反応の *p*-フェニレンジアミン、モノフェニル尿素を除く。未反応物質を除いた生成物をアルコール、ベンゾール、エーテルなど、ほとんどの有機溶剤で処理しても結晶は全く得られない。重合体物質が得られるだけである。

2. 考察 芳香族ジアミンと尿素の 1 置換体との反応では、脂肪族の 1 置換体尿素の時には、次のような構造を有する N_1N_4 -ジアルキル置換体を得られる。

しかし、芳香族の 1 置換体尿素の時には、重合体が生成し、次のような化合物は得られない。これらの事実も

脂肪族ジアミンの場合と同様に、各種アミンと尿素、あ

るいは 1 置換体尿素との反応速度から、予想できることである。

芳香族ジアミンとアルキル尿素の場合は、

(F) の反応は、アルキル尿素のアルキル基と芳香族第一アミンの置換反応で、この反応は第 4 報で述べたように、低級アルキル基以外ではほとんど起きない。このため、(F) 反応よりも (E) 反応の方が起り易い。しかも、[34] 式の反応生成物である *p*-フェニレンジ尿素は、さらに次のような反応をする。

この [35]、[36] 式は、芳香族の 1 置換体尿素に芳香族アミンまたは脂肪族アミンが反応し、それぞれ 2 置換体

尿素を造る場合と同じである。この両反応のみかけの速度定数は、第 4 報から 120°C では、

$$k_{6-35} = 0.00143/\text{min}$$

$$k_{6-36} = 0.0114/\text{min}$$

したがって、[35] 式の反応より、[36] 式の反応の方が起り易い。以上の説明からわかるように、全ての反応が、反応速度論的にみて、 N_1N_4 -ジアルキル-*p*-フェニレンジ尿素が生成し易い方向にある。したがって、芳香族ジアミンとアルキル尿素の場合には、重合しないで、 N_1N_4 ジアルキル置換体を得ることができる。

芳香族ジアミンとアリール尿素の場合は、

モノアリール尿素から熱解離反応によって遊離するアミンも、また、反応させるアミンも、いずれも同種の芳香族第一アミンである。したがって、イソシアナ酸、芳香族イソシアナートに対する反応速度は、いずれも同一と考えることができる。すなわち、脂肪族ジアミンとアルキル尿素の場合と同じように、芳香族ジアミンとアリール尿素の場合にも重合体得られ、 N_1N_4 -ジアリール置換体は得られにくい。

「報文執筆に当って特に注意して頂きたいこと」

報文執筆に当っては本会の報文投稿規定をよく読んで頂きたい。

特に下記の点には十分注意されたい。

1. 印刷物として未発表（内外誌を問わず）であること。
2. 有機合成化学、有機合成化学工業およびそれらに関連する化学ないし技術に関する研究であること。
3. 独創的な内容、価値ある結論または新しい事実を含んでいること。
4. 論理、数式、実験記述および図表などに誤りがないこと。
5. 簡潔明瞭でありかつ機械的に分割されていないものであること。（機械的分割とはたとえば研究の対象、方法など大部分が共通の内容を別個の論文とすることである）。
6. 報文は総説のような緒言を省き、冗長にしないこと。
7. 和文要旨は得られた新しい知見だけを簡潔明瞭に表わしたものであること。
8. 本文と実験、図表の記述などが重複してないこと。

以 上