(昭和44年2月3日受理)

p-キシリレンジクロリドのアンモノリシスによる *p*-キシリレンジアミンの合成[†]

西 鉄 之 輔*・安 部 行 太**

The Synthesis of *p*-Xylylenediamine by the Ammonolysis of
p-Xylylene Dichloride.

Tetsunosuke NISHI* and Yukio ABE**

It was found that, when *p*-xylylene dichloride was treated with aqueous methanol saturated with ammonia in the presence of ammonium carbonate, *p*-xylylenediamine (*p*-XDA) was formed in a good yield. The product *p*-XDA was isolated in the form of its N,N'-diacetyl derivative. The diacetyl-*p*-XDA was hydrolyzed with hydrochloric acid into *p*-XDA hydrochloride, from which the free base was obtained upon treatment with methanolic sodium hydroxide.

In the course of ammonolysis, a large amount of 4-aminomethylbenzylcarbamic acid (AMBC) was precipitated. AMBC was obtainable in a pure state (mp 168~173°C) from *p*-XDA, and was also readily converted into *p*-XDA and its derivatives in a good yield. AMBC is a new intermediate to *p*-XDA.

I. 緒 言

p-キシリレンジクロリド (*p*-XDC) 関連化合物の研究^{1,2)}の一部として、*p*-XDC を原料として *p*-キシリレンジアミン (*p*-XDA) を合成する方法^{3~5)}中の一つの新しいアンモノリシスを試みた。すなわち、炭酸アンモニウムの存在で含水メタノールにアンモニアを飽和した溶液中で、文献³⁾より好収率で得ることができた。また、

† 本研究を「*p*-キシリレンジクロリド 関連化合物の研究 (第3報)」とする

* 日本大学工学部 ()

* Faculty of Engineering, Nihon University ()

** 山形大学工学部 ()

** Faculty of Engineering, Yamagata University ()

p-XDA の新中間体 4-アミノメチルベンジルカルバミン酸 (AMBC) を、沈でんとして反応液から分離することができた。AMBCは結晶状で安定、かつ、*p*-XDA およびその誘導体へ、ほぼ定量的に転化することがわかった。

II. 実 験

1. 実験装置 図1に示す反応装置を使用した。

2. Ac-*p*-XDA の合成 500 ml の四ッロフラスコに 23% アンモニア水 65 g, メタノール 165 g, 炭酸アンモニウム一水塩 57 g をいれ、かきまぜながら 35~38 °C に加熱し、約 1.1 atm. の加圧で、アンモニアを飽和させた。つぎに *p*-XDC (mp 98~100°C) 7 g を約 15 時間で添加 (図1のゴムセンAを上下し) した。さらに約 10 時間、同温度にかきまぜながらアンモニアを通した後、温口過、して得た沈でんをメタノールで洗浄し、ほ

図 1 *p*-キシリレンジクロリドのアンモノリシス装置

ば純粋な AMBC (結晶 A) 4.6 g を得た。収率 63% このロ液は氷冷して結晶 C を析出させ、さらにそのロ液よりメタノールを減圧留去して残留液 B を得た。

結晶 A を水 40 ml に加熱、溶解した後室温まで冷却し、激しくかきまぜながら無水酢酸 12 g を 2 時間で滴下した。氷冷後析出した結晶をロ別し、メタノールより再結晶し mp 222~224°C のジアセチル誘導体 (文献値 225°C) (Ac-*p*-XDA) 5.1 g を得た。

B (約 55 g) は A のアセチル化ロ液に加え 75°C で約 30 ml まで、減圧濃縮した後 A の場合と同じ方法でアセチル化して mp 221~224°C (メタノールから) の Ac-*p*-XDA 2.4 g を得た。

C (約 15 g) の主体は炭酸アンモニウムであるが、このまま A と同じ方法でアセチル化して mp 220~223°C (メタノールから) の Ac-*p*-XDA, 0.2 g を得た。以上を合算すると mp 220~224°C の (ほぼ純粋) Ac-*p*-XDA は 7.7 g となる。収率 87%。

3. Ac-*p*-XDA より *p*-XDA の合成

i. Ac-*p*-XDA より *p*-XDA 塩酸塩の合成 前記, Ac-*p*-XDA 7.7 g を 5*N* 塩酸 35 ml と 2 時間煮沸し、氷冷後口過して 6.5 g の *p*-XDA 塩酸塩を得た。またロ液より水を減圧留去し、残査をエタノールで洗浄して同塩 0.6 g を得た。合計すると 7.1 g となる。収率 97%。

ii. *p*-XDA 塩酸塩より *p*-XDA の合成 上記, *p*-XDA 塩酸塩 7.1 g を計算量の水酸化ナトリウムおよびメタノール 150 ml と共に 1 時間煮沸後冷却し、析出した食塩をロ別、ロ液よりメタノールを除去し、残査をクロロホルムで抽出して、mp 60°C の *p*-XDA 4.6 g を得た。これを減圧蒸留によって精製し、mp 63°C の *p*-XDA⁹⁾ 4.3 g を得た。収率 94%。2 の実験原料 *p*-XDC に対する収率 80%。

4. AMBC の精製, 合成および性質

i. 精製 アンモノリシス中に析出した結晶 A は炭酸アンモニウムを少量含む AMBC である。前者は後者に比較して冷水に溶解し易いので少量の水と共によくすりつぶした後口過するとほぼ純粋になる。さらにこれを 200 倍のメタノールに 50°C で溶解し、温口過後ロ液に炭酸ガスを通しながら氷冷すると mp 168~173°C (dec.) の結晶が得られた。

分析値: C 59.93%; H 6.96%; N 15.66%

C₉H₁₂N₂O₂ としての計算値

C 59.98%; H 6.71%; N 15.54%

ii. 合成 *p*-XDA⁹⁾ 8.5 g をエタノール 54 ml に溶解し、氷冷後炭酸ガスを飽和させて析出した結晶を口過、エタノール洗浄し mp 168~173°C (dec.) の結晶 10.7 g を得た。収率 95%。i の AMBC と混融試験で融点の降下なく同定した。

分析値 : C 59.77% ; H 6.72% ; N 15.49%

計算値 : C 59.98% ; H 6.71% ; N 15.54%

iii. 性質 白色結晶, 乾燥した結晶は室温で安定に保存することができる。50°C以下で, 水および含水溶媒に溶解した後氷冷しただけでは AMBC の析出は少ないが炭酸ガスを飽和すると析出する。加熱, 溶解し, 後溶媒を留去すると温度と時間にしたがって *p*-XDA が得られる。たとえば水に 75°C 以上で溶解し, 同温度で水を減圧留去して mp 60°C の *p*-XDA を定量的に得ることができた。

iv. AMBC の加水分解による炭酸の定量 i および ii で得た AMBC をそれぞれ 0.4240 g および 0.3707 g をとり, 塩化カルシウム (10% 過剰) 水溶液 100 ml と濃アンモニア水 1 ml の混合物で 80°C に数時間加熱した。生成, 炭酸カルシウムを酸化カルシウムにして秤量し, それぞれ 0.1317 g および 0.1165 g を得た。

分析値 : CO₂, 24.34% および 24.61%

C₆H₁₂N₂O₂ としての計算値 CO₂, 24.42%

v. AMBC より *p*-XDA の合成 AMBC 3.7 g, メタノール 100 ml, 水酸化カルシウム 2 g の混合物を 65°C に数時間かきまぜた。温時口過, 口液よりメタノールを減圧留去した残査をクロロホルム 25 ml で抽出, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後クロロホルムを留去して mp 60°C の *p*-XDA 3 g を得た。収率 100%。これを

減圧蒸留によって精製し bp 138°C/11 mmHg, mp 63°C の純品 2.8 g を得た。収率 94%

vi. AMBC より Ac-*p*-XDA の合成 AMBC 1 g, 水 0.5 ml, アセトン 10 ml の混合物に, 無水酢酸 2.5 g を 1 時間で滴下, さらに 2 時間煮沸した後氷冷, 生じた結晶を口過して mp 222~225°C の純 Ac-*p*-XDA 1.1 g を得た。収率 90%。

vii. AMBC より *p*-XDA 塩酸塩の合成 AMBC 4.1 g を 5*N* 塩酸 20 ml と 2 時間煮沸し, 氷冷後口過して 4.3 g の塩酸塩を得た。また口液より水を減圧留去し, 残査をエタノールで洗浄して同塩 0.4 g を得た。これを加えると *p*-XDA 塩酸塩の収率は 98% になる。

この研究に対し助言を受けた山形大学曽根助教授および実験の一部に協力下さった同大学の卒研生諸君に感謝します。また元素分析をしていただいた東北大学非水溶液化学研究所に深く感謝します。

(昭和 39 年 9 月, 日本化学会東北地方大会にて一部講演)

文 献

- 1) 西, 小野寺, 工化 **71** 869 (1968)
- 2) 西, 小野寺, 安部, 酒井, 油井, 山形大学紀要 (工学) **10** 9 (1968)
- 3) du Pont, *USP* 2,640,080 (1953)
- 4) I.P. Losev, O. Fedova, M.L. Kerber, *Zhur. Obshchei Khim.* **26** 548 (1956); *J. Gen. Chem. U.S.S.R* **26** 585 (1956) Engl. translation
- 5) F. Bayer, *GP* 1,003,219 (1957)
- 6) M. Sander, D. Burmeister, *Chem. Ber.* **95** 964 (1962)