イソシアナートの化学—最近の進歩

尾 崎 庄 一 郎*

Recent Advances in Isocyanate Chemistry.

Shoichiro OZAKI*

New isocyanates, new synthetic methods of isocyanates, new reactions of isocyanates and industrial applications of isocyanates are reviewed, based on primary journals and Chemical Titles published in recent 10 years.

1. はじめに

イソシアナート ($R-NCO$) は古くから知られた化合物であり、その合成法、反応については数多くの研究がある。1972年までの研究については本誌¹⁾, *Chemical Reviews*²⁾等³⁾に総説を書いた。その後、一般^{4,5)}あるいは特殊イソシアナート⁶⁾についての総説も出ているが、著者が集めている資料をもとに1972年以降の進歩を、1. 新しいイソシアナート、2. イソシアナートの新しい合成法、イソシアナートの新製造法(ニトロ基の一酸化炭素による還元カルボニル化)のその後の進展、3. イソシアナートの新しい反応の3項についてまとめて記すことにする。

2. 新しいイソシアナート

次の6種、すなわち、ヒドロキシイソシアナート、クロルカルボニルイソシアナート、カルボニルイソシアナート、ハロアルキルイソシアナート、アルキルチオビニルイソシアナート、アミノイソシアナートがある。

2.1. ヒドロキシイソシアナート アミノフェノールにホスゲンを低温で作用させついで70℃に加熱するとイソシアナートフェノール類が生成する。4-ヒドロキシ-2-メチルフェニルイソシアナート(1)は5℃で数週間安定である⁷⁾。

4-ヒドロキシベンゾイルアジドの熱分解によって得られるポリ(オキシカルボニルイミノ-1,4-フェニレン)(2)を200~280℃で熱分解するとコンデンサーに同じ構造のポリマーが付着し、見かけ上ポリマーが昇華したような現象がおこる⁸⁾。これは耐熱コーティングに使うことができる。

2.2. クロルカルボニルイソシアナート、カルボニルイソシアナート 塩化リチウム-塩化カリウムの熔融塩にシアン酸カリウムを溶かし、これにホスゲンを通じるとクロルカルボニルイソシアナート(3)、およびカルボニルイソシアナート(4)が生成する⁹⁾。

3

4

これらは反応性の高い化合物でありカルバメートと反応して新規イソシアナートであるN-アルキル-N-イソシアナートカルボニルカルバメート(5)を与える¹⁰⁾。

5

* 愛媛大学工学部資源化学科 ()

* Department of Resources Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University ()

2.3. α -ハロアルキルイソシアナート 古くから知られていたが最近 α -フッ素化合物の合成が容易になり急に数多くつくられるようになった⁵⁾。 α -ハロアルキルアミンのホスゲン化によって合成されるが、ケチミンにホスゲン¹⁰⁾またはシュウ酸クロリド¹²⁾を作用させて合成することもできる。

トリフルオロアセチルクロリドとトリメチルシリルアジドからトリフルオロメチルイソシアナート(7)が合成されている¹³⁾。

2.4. α -アルキル(アリール)チオビニルイソシアナート(8) 式(1)のようにして α -アルキルチオアクリル酸アジドを経由して合成できる¹⁴⁾。

(1)

2.5. 芳香族アミノイソシアナート ジアリールカルバモイルアジドを加熱するときイソシアナートは単離できないが、ダイマー(9)、トリマー(11)、その他(10, 12, 13)が得られる¹⁵⁾。

2.6. エステル結合をもつジイソシアナート(14),(15)が ϵ -カプロラクタム、アミノ安息香酸とエタノールアミンより合成された¹⁶⁾。

14

15

3. イソシアナートの新しい合成法, 新製造法

イソシアナートは実験室的¹⁷⁾にも工業的³⁾にもアミンにホスゲンを作用させてつくられる。ところが最近ホスゲンボンベが実験室では入手できなくなった関係もあると思われるが、イソシアナートの新合成法という報文の見出しにホスゲンを使わない方法というサブタイトルがついたものが多い。工業的にもホスゲンを使わない方法が各所で研究されている(3.11. 参照)。

3.1. トリクロロメチルクロロフォメート トリク

ロロメチルククロフォメート (TCF) は活性炭と接触すると室温でホスゲンに分解するのでホスゲンダイマーとも呼ばれ、液体であるので定量もし易く簡易なホスゲン発生剤として用いられている¹⁸⁾。

TCF はホスゲンに分解してから用いる他に、アミンと直接反応させることによってイソシアナートを合成することもできる¹⁹⁾。

3.2. フロキサン²⁰⁾の熱分解 フロキサン(16)を加熱するとイソシアナートが留出する。

環状オレフィンに酸化窒素と空気とを作用させてシュールドニトロサイト(17)をつくり 17 を硫酸またはリン酸で脱水してフロキサン(18)とし、18 を熱分解するとジイソシアナート(19)が得られる²⁰⁻²²⁾。

3.3. ギ酸エステルアジドとトリフェニルホスフィンより得られる *N*-アルコキシカルボニルホスフィンイミド(20)を 120~280 °C で熱分解するとイソシアナートが得られる²³⁾。

3.4. ケトアミジン(21)に光をあてるとアミノシクロプロピルイソシアナート(22)が得られる²⁴⁾。

2-エトキシピロリン-5-オン(23)に光を照射すると、2-エトキシシクロプロピルイソシアナート(24)が得られた^{25,26)}。

3.5. イソシアナートとオレフィンが付加してイソシアナートを与えるが、ジビニルエーテルとイソシアナートの反応によってジイソシアナート(25)を合成することができる²⁷⁾。

3.6. アミンにギ酸²⁸⁾ついで3級アミンの存在下にハロゲンとを作用させる²⁸⁾。

3.7. アミドに水酸化ナトリウムとハロゲンとを作用させるとアミンが生成することは Hofmann 反応として有名であるが、この反応を2相で行うとアミンまで行かないでイソシアナートの段階で止めることができる²⁹⁾。

3.8. *N*-アロイル尿素を加熱すると *N*-アロイルアミノアルケンイソシアナート(26)が生成する³⁰⁾。

3.9. トリブチルスズ化アジド(27)にジアルシルスルフィド、アシルクロリド、酸無水物のようなカルボン酸誘導体を作用させると対応するイソシアナートが得られる³¹⁾。

3.10. ケトンを含むアミンのホスゲン化 1,1-ジメチル-3-オキソブチルアミンを一般的方法でホスゲン化しようとするとき酸性のための環化反応がおこって目的とするイソシアナートが単離できない。そこでジクロロメタンにホスゲンをとかけた溶液に0℃で、2つの滴下ロートからアミンと水酸化ナトリウムの水溶液を別々に滴下する方法で中性条件で2相ホスゲン化することにより目的物(28)を得ることができた³²⁾。

3.11. ニトロ化合物と一酸化炭素の反応^{33,34)} 芳香族イソシアナートの工業的製造法はニトロ化合物を水素で還元してアミンとしこれにハロゲンを作用させる2段階法である。ニトロ化合物に一酸化炭素を作用させると還元とカルボニル化が同時に起こりイソシアナートが得られることが1963年ACCで発明された³⁵⁻³⁷⁾。ニトロ基が一酸化炭素で還元されて生成したシングレットニトロレンに一酸化炭素が付加してイソシアナート基が生成する³⁸⁾。トリレンジイソシアナートの生成を例にして記せば(2)式のようになる。

この方法を従来法[式(3)]と比べてみる。

従来法では、ニトロ基の還元工程、塩素ガス製造工程、ホスゲン製造工程、ホスゲン化工程と、原料として6モルの水素、2モルの塩素、2モルの一酸化炭素が必要で

ある。これに対して式(2)のプロセスでは、一工程で済み、原料としての水素、塩素が不要であるが6モルの一酸化炭素とパラジウム等の高価な触媒が必要である。本プロセスはOlin³⁹⁻⁴¹⁾、住友化学^{42,43)}、三井東圧⁴⁴⁻⁴⁷⁾、Nefedov⁴⁸⁾、Schwetlick⁴⁹⁾らにより精力的に研究され、ジニトロトルエンの転化率、トリレンジイソシアナート(TDI)の生成選択率ともに高まり、TDIの収率70%、触媒に対する生成イソシアナートのモル比(ターンオーバー数)は100近くになっている。

アルコールの存在下に式(2)の反応を行ってジカルバメートを合成し、これを熱分解してTDIを製造するプロセスも研究されている⁵⁰⁻⁵⁵⁾。

この方法は2工程になるが、触媒活性、選択率ともに上るのでTDIが90%以上の収率で得られる。メチレンビス(フェニルイソシアナート)(MDI)の製造についてもこの方法が検討されている。

ニトロ基と一酸化炭素の反応によるプロセスは従来法により反応式でみる限りすぐれているので従来法にとって代わりうる可能性をもっている。触媒の回収、活性の向上等まだ研究の余地があり、投資額も大きいため未だ工業化されていない。

3.12. カルバメートの熱分解 イソシアナートと求核試薬の付加物は加熱すると熱解離してイソシアナートを生成することは知られている。

上記式(4)中に記したカルバメート(29)の熱解離は、気相⁵⁶⁾でも液相⁵⁷⁾でも進行する。

イソシアナートの合成法を1972年以前のものと合せて表1に記す。

4. イソシアナートの新しい反応

イソシアナートの反応を考えると、次の2つのことを知っていればほとんどの反応が理解できる。

(a) イソシアナート基の窒素は(-)、炭素は(+)である。

Table 1 Synthetic methods of isocyanates.

Reactions	Reaction schemes	Explanation or literatures	Chapter
1. Phosgenation of amines	$R-NH_2 + COCl_2$	Technical manufacturing and laboratory methods ^{17,58)}	3-1
2. Amines with trichloromethyl chloroformate	$R-NH_2 + Cl_3C-OCCl$	Convenient method ¹⁹⁾	3-1
3. Curtius rearrangement	$R-CON_3 + \Delta$ (heat)	Laboratory method	3-1
4. Thermolysis of furoxanes	$+ \Delta$		3-2
5. Thermolysis of alkoxycarbonylphosphinimides	$R-OCN=PPh_3$		3-3
6. Photochemical rearrangement of keto amidines	$+ h\nu$		3-4
7. Olefins with isocyanic acid	$>C=C< + HNCO$		3-5
8. Amines with formic acid and halogens	$R-NH_2 + HCOOH + Br_2$		3-6
9. Amides with halogens	$R-CONH_2 + Br_2 + NaOH$	Two phase method	3-7
10. Thermal dissociation of aroylureas	$R-NHCON-COR^2 + \Delta$ R^1		3-8
11. Tributyltinazide with diacylsulfide	$R_3SnN_3 + (RCO)_2S$		3-9
12. Nitro compounds with carbon monoxide	$R-NO_2 + CO$		3-10
13. Thermal dissociation of carbamates	$R-NHCOOR' + \Delta$		3-11
14. Amides with oxalyl chloride	$R-CONH_2 + (COCl)_2$	Synthetic method of acyl isocyanate ⁶⁰⁾	
15. Organometallic oxides with urea	$(RMet)_2O + H_2NCONH_2$	Preparation of R_3SnNCO ⁶⁰⁾	
16. Olefins with iodo isocyanate	$>C=C< + INCO$	Addition at room temperature ⁶¹⁾	
17. Halides with isocyanic acid	$R-Cl + HNCO$	Effective for $R'COCl$, $SiCl_4$, PCl_3 ⁶²⁾	
18. Acid anhydride with isocyanic acid	$(R'CO)_2O + HNCO$	Preparation of $R'CO NCO$ ⁶³⁾	
19. Carbonyl compounds with isocyanic acid	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array} + HNCO$	Preparation of $\begin{array}{c} HO \quad NCO \\ \diagdown \quad / \\ -C- \end{array}$ ⁶⁴⁾	
20. Oxidations of isocyanides	$R-NC + O$	⁶⁵⁾	
21. Azides with carbon monoxide	$R-N_3 + CO$	⁶⁶⁾	
22. Amines with thionyl chlorides and then phosgen	$R-NH_2 + SOCl_2 \rightarrow R-NSO$ $R-NSO + COCl_2$	⁶⁷⁾	
23. Amines with diphenyl carbonates	$R-NH_2 + (\phi O)_2CO$	⁶⁸⁾	
24. Hydrolysis of isocyanodihalides	$R-N=CCl_2 + H_2O$	⁶⁹⁾	
25. Rearrangement of β -lactams		Preparation of $\begin{array}{c} R \\ \\ X-C-C-NCO \end{array}$ ⁷⁰⁾

たとえば、イソシアナートと活性水素をもつ化合物 (HA) が反応する場合、水素はイソシアナート基の窒素と結合し、残り (A) はカルボニル炭素と結合する。

HA の求核性が大きいほど反応性が高い (立体因子を考える必要がある場合もあるが)。また式 (5) のような付加でなく 4.2. のべる環形成反応の場合にも、4.3. のべる重合反応の場合にも N が (-), C が (+) の概念は変わらない。

(b) R が電子吸引性のものほどイソシアナートの反応性は大きい。

4.1. 付加反応

4.1.1. 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オンのオキシムと等モルのイソシアナートの反応では、オキシムとの反応が優先しカルバメート (30) ができる⁷¹⁾。

4.1.2. トリエチルシランとアルキルイソシアナートは通常の付加をするが、アリールイソシアナートは逆に付加し 32 が得られる⁷²⁾。これは式 (5) にしたがわないまれな例である。

4.1.3. トリメチルシリルズヒドロキシドとイソシアナートは付加してカルバメート (33) を与える⁷³⁾。

4.1.4. アミドラゾンとイソシアナートは室温で付加する⁷⁴⁾。

4.1.5. 1,4-ベンゾキノンとイソシアナートは反応に用いる溶媒の極性の強弱によって異なった生成物を与える。アセトニトリル中では酸素のカルバモイル化物 (35)、ジメチルスルホキシド中では炭素のカルバモイル化物 (36) を与える⁷⁵⁾。

4.1.6. S-メチルチオラクチムとの反応 5 員環の S-メチル-1,4-チオラクチムとイソシアナートはまず炭素との付加物 (37) ついで窒素との付加物 (38) を与える。これに対し、6 ないし 7 員環のチオラクチムは窒素との付加物 (39) を与える⁷⁶⁾。

4.1.7. 2-アミノピロール-3,4-ジカルボン酸エステルは 3 モルのイソシアナートと反応する⁷⁷⁾。

4.1.8. イナミンとイソシアナートは4員環化合物(41)を経由して直鎖化合物(42)を与える⁷⁸⁾。

4.1.9. ジエチル (フェニル (フェニルチオ) メチル) ホスホン酸とフェニルイソシアナートの反応によって、フェニルチオケチミン類(43)が生成する⁷⁹⁾。

4.2. 環形成反応

4.2.1. 2-イソシアナトベンゾイルクロリドと2官能性求核試薬との反応で各種の縮合環(44~47)が得られる⁸⁰⁾。

4.2.2. o-アミノベンズニトリルとイソシアナートはピリミジン誘導体(48)を与えるが、クロロエチルイソシアナートの場合には更に環化が進んでイミダゾキナゾリン(49)を与える⁸¹⁾。

4.2.3. イソシアノアセトアミドとイソシアナートの反応によりオキサゾール類(50)が生成する⁸²⁾。

4.2.4. 3-ジメチルアミノ-2H-アジリンとイソシアナートは1:3の付加物(51)⁸³⁾(52)⁸⁴⁾を与える。

4.2.5. α,α-ジクロロエチルイソシアナートに水を作らせると通常のイソシアナート(尿素が生成する)と異なって、1,3-オキサゼチジノン(53)が生成する⁸⁵⁾。

4.2.6. ジアゾアゾールとイソシアナートは[7+2]環化付加によってピラゾロテトラジノン(54)を与える⁸⁶⁾

4.2.7. エノール化しやすいアシルシアニドとイソシアナートは反応して1-シアノ-1-アルケニルカルバメート(55)を与えるが、55を酸で処理すると1,3-オキサゾリジオン(56)が得られる⁸⁷⁾。

4.2.8. β-アリールエチルイソシアナートは、無水リン酸⁸⁸⁾、オキシ塩化リン+四塩化スズ+水⁸⁹⁾により環化してジヒドロイソカルボスチル類(57),(58)⁹⁰⁾を与える。

4.2.9. 8-アザヘプタフルベンとイソシアナートは付加して環化物(59)を与える⁹¹⁾。

4.2.10. ピリジン-N-オキシドとフェニルイソシアナートは転位反応によって2環化合物(60)を与える^{92,93)}。

4.2.11. クロロアセト酢酸エステルとイソシアナートはトリエチルアミン触媒の存在下0℃ですみやかに反応し、フラノン(61)の沈殿を与える⁹⁴⁾。

4.2.12. 三重結合、二重結合、カルボニルをもつ3級アルコールとイソシアナートの反応はカルバメートを經由して2-オキサゾリジノン(62~64)を与える⁹⁵⁾。

4.2.13. 脂肪族アルデヒドとイソシアナートはキノリン類(65)、ウラシル類(66)を与える⁹⁶⁾。

4.2.14. ケトンヒドラゾンとイソシアナートとの反応ではトリアゾリジン(67,68)が生成する⁹⁷⁾。

4.3. ポリマー生成反応, ポリマーの反応

4.3.1. イソシアナートの重合、重合物の構造については総説⁹⁸⁾がある。

4.3.2. クロラルールのみの重合物は安定性において劣るが、イソシアナートと共重合することによって安定な結合を導入することができる⁹⁹⁾。

4.3.3. スチリルイソシアナートとスチレン、アクリロニトリルとのコポリマーをつくり、生成ポリマーを水、アルコールと反応させた¹⁰⁰⁾。スチレン、アクリロニトリル、シンナモイルアジドの3元共重合物をつくり、ついでアジドの熱分解によってイソシアナート基がペンダントしたポリマーが合成できた¹⁰¹⁾。

4.3.4. 水酸基で停止したポリブタジエンとイソホロンジイソシアナートの反応¹⁰²⁾, 1-クロロブタジエンとブタジエンの共重合ゴム中に存在する水酸基とジイソシアナートの反応による橋かけポリマー¹⁰³⁾が報告されている。

4.3.5. セルロースとトリレンジイソシアナート等の反応によるセルロースの改質¹⁰⁴⁾, 蔗糖とイソシアナートから界面活性剤¹⁰⁵⁾の合成研究もある。

4.3.6. ポリオールとジイソシアナートから合成した種々の骨格をもつジイソシアナートを毛と反応させ¹⁰⁶⁾、あるいはオキシム、ヒドロキシキノリンのようなブロック剤とイソシアナートの付加物を毛と作用させて¹⁰⁷⁾、毛にパーマネントプレス性をもたせることができた。

4.3.7. ビス-*N*-ヒドロキシイミドとジイソシアナートからポリウレタン (69) を合成できた¹⁰⁸⁾。

4.3.8. ジカルボン酸の無水物とジイソシアナートよりポリイミド(70)が合成できる¹⁰⁹⁾。この時ジイソシアナートとして式(71)のRがエチル、プロピルの場合には極性溶媒にとけるポリイミドが得られる¹¹⁰⁾。

4.4. イソシアナートの工業的利用 イソシアナートの工業的利用の大部分はポリウレタン工業である^{111,112}。TDI, MDI が主体であるが、最近芳香族イソシアナートからの製品の欠点である黄変をなくするために無黄変イソシアナートと呼ばれる脂肪族イソシアナートが数多く製造されている。ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、水素化 MDI、イソホロンジイソシアナート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1,4-ビス(メチルイソシアナート)(72)、*m*-フェニレン-ビス(イソプロピルイソシアナート)(73)、 β -イソシアナートエチルメタアクリレート(74)等である。

5-フルオロウラシルとヘキシルイソシアナートの付加反応によってつくられる1-ヘキシルカルバモイル-5-フルオロウラシル (75)¹⁹⁾ は、制ガン効果がすぐれており、一般名カルバモール、商品名ミフロール(三井製薬)、ヤマフル(山之内製薬)として発売されている。

お わ り に

12年前に総説をまとめた時に比べると報文の数は減っているが、半月に1度出版される Chemical Titlesには毎号3~5件の報文が出ている。特許を加えると更に件数はふえる。色々の合成法、反応、新化合物が次々と見出されていることに驚く。内容的には特殊な反応が多い。たとえば4.1.でのべた付加反応についても、実験してみなければわからないような反応が多く、化学の深さ、面白さ、実験の重要性を感じさせる。一方では何を目的としてこの反応をやったかわからない研究も多いが、それだけにこれらの反応は応用の可能性を含んでいるといえる。今後、イソシアナートの工業的製法転換が成功すること、新しいイソシアナートがふえること、イソシアナートから誘導される生理活性物質特に医薬農薬が数多く開発されることを期待したい。

最後に文献をみせていただいた三井東圧化学、津村主席研究員に感謝します。

(昭和57年1月9日受理)

文 献

- 1) 尾崎庄一郎, 有合成, **28**, 17 (1970)
- 2) S. Ozaki, *Chem. Rev.*, **72**, 457 (1972)
- 3) 尾崎庄一郎, 日本ゴム協会誌, **45**, 435 (1972)
- 4) R. Richter, H. Ulrich "The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Cyanate and Their Thio Derivatives II" (Patai ed.) p. 619 (1977), John Wiley & Sons.
- 5) H. J. Twitckett, *J. Chem. Soc. Rev.*, **1974**, 209
- 6) V. I. Gorbatenko, L. I. Samarai, *Synthesis*, **1980**, 85
- 7) H. Ulrich, R. Richter, B. Tucker, *ibid.*, **1979**, 277
- 8) J. J. Kinstle, L. E. Sepulveda, *Polymer Lett.*, **15**, 467 (1977)
- 9) C. Jackh, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, **106**, 1752 (1973)
- 10) H. Haseman, *Angew. Chem.*, **89**, 789 (1977)
- 11) V. I. Gorbatenko, L. F. Luře, *Synthesis*, **1980**, 112
- 12) L. I. Samarai, O. W. Wischniewskij, G. I. Derkatsch, *Chem. Ber.*, **102**, 2972 (1969)
- 13) W. Lutz, W. Sundermeyer, *ibid.*, **112**, 2158 (1979)
- 14) K. Takaki, A. Okamura, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.*, **43**, 402 (1978)
- 15) M. Kurz, W. Reichen, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1433
- 16) H. Ulrich, *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 1317
- 17) 尾崎庄一郎, 平井寛, イソシアナート, ジイソシアナート "高分子実験学講座(高分子学会編)", **3**, 単量体 p. 184 (1977), 共立出版
- 18) 増山 徹, 有合成, **34**, 431 (1976)
- 19) S. Ozaki, Y. Ike, H. Mizuno, K. Ishikawa, H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2406 (1977)
- 20) J. A. Chapman, J. Crosby, C. A. Cummings, R. A. C. Rennie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 240
- 21) J. Crosby, *ibid.*, **1975**, 915
- 22) ICI, ドイツ特許 2336403 [*Chem. Abst.*, **81**, 49, 257 a (1974)]
- 23) H. J. Niclas, D. Martin, *Tetrahedron*, **14**, 703 (1978)
- 24) B. J. Swanson, G. C. Crockett, T. H. Koch, *J. Org. Chem.*, **46**, 1082 (1981)
- 25) T. H. Koch, R. J. Sluski, R. H. Moseley, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3957 (1973)
- 26) G. C. Crockett, T. H. Koch, *J. Org. Chem.*, **42**, 2721 (1977)
- 27) T. Lesiak, L. Maciejewski, *J. prakt. Chem.*, **320**, 239 (1978)
- 28) T. Lesiak, K. Seyda, *ibid.*, **321**, 161 (1979)
- 29) A. O. Sy, J. W. Raksis, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 2223
- 30) H. Ulrich, B. Tucker, R. Richter, *J. Org. Chem.*, **43**, 1544 (1978)
- 31) H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis*, **1976**, 329
- 32) R. Lantzsch, D. Arlt, *ibid.*, **1977**, 756
- 33) 津村柳一郎, ペトロテック, **3**, 415 (1980)
- 34) 津村柳一郎, C₁化学工業技術集成, 加藤 順ら編, p. 366 (1981), サイエンスフォーラム(株)
- 35) ACC日特公 昭 41-7941 (1966) *Belg. P.* 651876 (1964)
- 36) W. B. Hardy, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 961
- 37) ACC日特公 昭 43-5721 (1968)
- 38) F. J. Weigert, *J. Org. Chem.*, **38**, 1316 (1973)
- 39) Olin, 日特公 昭 48-43110 (1972)
- 40) Olin, 日特公 昭 45-29976 (1970)
- 41) Olin, 日特公 昭 48-43110 (1972)
- 42) 住友化学 日特開 昭 50-52044 (1974)
- 43) 住友化学 日特開 昭 49-128545 (1973)
- 44) 三井東圧 日特開 昭 54-160341 (1978)
- 45) 三井東圧 日特開 昭 56-61342 (1981)
- 46) 三井東圧 日特開 昭 54-79251 (1978)
- 47) 三井東圧 日特開 昭 56-68653 (1981)
- 48) B. K. Nefedov 日特開 昭 55-121836 (1980)
- 49) K. Unverferth, R. Höntsch, K. Schwetlick, *J. prakt. Chem.*, **321**, 86 (1979)
- 50) 三井東圧 日特開 昭 51-98240 (1976)
- 51) 三井東圧 日特開 昭 52-153936 (1977)
- 52) 三菱化成 日特開 昭 55-51048 (1980)
- 53) Bayer 日特開 昭 54-145601 (1979)
- 54) ICI 日特公 昭 45-41009 (1970)

- 55) ARCO 日特公 昭 52-43822 (1977)
56) ACC 日特公 昭 46-17773 (1971)
57) 三井東庄 日特開 昭 52-19624 (1977)
58) W. Siefken, *Liebigs. Ann. Chem.*, **562**, 6 (1949)
59) A. J. Speziale, L. R. Smith, *J. Org. Chem.*, **27**, 3742 (1962); **28**, 1805 (1963); **30**, 4306 (1965)
60) W. Stamm, *ibid.*, **30**, 693 (1965)
61) A. Hassner, *ibid.*, **30**, 1748 (1965), **32**, 540 (1967)
62) P. R. Steyermark, *ibid.*, **28**, 586 (1963)
63) ACC, USP, 3541120 (1970)
64) F. W. Hoover, H. B. Stevenson, M. S. Rothrock, *J. Org. Chem.*, **28**, 1825 (1963)
65) Univ. Oil. Prod., USP, 3493596 (1970)
66) G. Ribaldone, G. Caprara, G. Borsotti, *Chim. Ind. (Milan)*, **50**, 1200 (1968)
67) A. A. R. Sayigh, H. Ulrich, J. S. Potts, *J. Org. Chem.*, **30**, 2465 (1965)
68) Olin, USP, 3366662 (1968)
69) Bayer, BP, 1192900 (1970)
70) K. D. Kampe, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 177
71) H. G. Werchan, R. I. Russew, P. Held, *J. prakt. Chem.*, **321**, 865 (1979)
72) I. Ojima, S. Inaba, *J. Organomet. Chem.*, **140**, 97 (1970)
73) P. G. Harrison, E. W. Thornton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 1317 (1976)
74) K. M. Doyle, F. Kurzer, *Tetrahedron*, **32**, 2347 (1976)
75) R. Richter, H. Ulrich, *Synthesis*, **1976**, 192
76) U. Kraatz, *Liebigs. Ann. Chem.*, **1976**, 412
77) H. Wanhoff, B. Wehling, *Chem. Ber.*, **109**, 2983 (1976)
78) J. V. Piper, M. Allard, *J. Org. Chem.*, **42**, 4261 (1977)
79) J. Motoyoshi, I. Iwamoto, H. Gotoh, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1981**, 2727
80) C. F. Bean, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 421 (1976)
81) E. P. Padopopoulos, *ibid.*, **17**, 1553 (1980)
82) J. P. Chupp, *ibid.*, **17**, 711 (1980)
83) E. Schaumann, S. Grabley, A. Adiwidjaja, *Liebigs. Ann. Chem.* **1981**, 264
84) G. M. Müller, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1429 (1979)
85) V. V. Momot, L. I. Samarai, N. D. Bodnarchuk, *Communications*, **1980**, 571
86) G. Ege, K. Gilbert, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4253
87) A. Oku, S. Nakaoji, T. Kadono, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2966 (1979)
88) B. Umezawa, O. Hoshino, S. Sawai, K. Mori, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1003 (1980)
89) Y. Tsuda, K. Isobe, J. Toda, J. Taga, *Heterocycles*, **5**, 157 (1977)
90) R. V. Davies, B. Iddon, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1978**, 180
91) K. Yamamoto, S. Kajigaeshi, S. Kanemasa, *Chem. Lett.*, **1977**, 85
92) R. A. Abranovitch, I. Shinkai, R. V. Pahn, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 171 (1976)
93) T. Hisano, T. Matsuoka, M. Ichikawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 53 (1976)
94) L. Capuano, W. Fischer, *Chem. Ber.*, **109**, 212 (1976)
95) T. Francis, M. P. Thorne, *Can. J. Chem.*, **54**, 24 (1976)
96) I. Yamamoto, T. Furukawa, H. Nakajima, H. Gotoh, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, **1976**, 1597
97) I. Yamamoto, A. Mamba, H. Gotoh, *ibid.*, **1976**, 2243
98) A. J. Bur, L. J. Ffeters, *Chem. Rev.*, **76**, 727 (1976)
99) P. Kubisa, T. Teshirogi, K. Hatad, L. S. Corley, O. Vogl, *Makromol. Chem.*, **181**, 2267 (1980)
100) A. Liebersohn, D. H. Kohn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 411, 1795 (1976)
101) A. Liebersohn, D. H. Kohn, *ibid.*, **23**, 3445 (1979)
102) R. Y. Lee, A. Adicoff, *ibid.*, **20**, 1117 (1976)
103) 山下晋三, 梶谷信三, 三道具克己, 日化誌, **1976**, 1755
104) 大野泰雄, *ibid.*, **1976**, 508, 1300
105) T. Lesiak, J. Iwaszkiewick-Nowark, *J. Prakt. Chem.*, **319**, 727 (1977), **322**, 877 (1980), **322**, 844 (1980)
106) G. B. Guise, M. A. Rushforth, *J. Soc. Dyers Colour.*, **92**, 17 (1976), **91**, 389 (1975)
107) G. B. Guise, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 353 (1979)
108) K. Kurita, H. Imajo, Y. Iwakura, *J. Polym. Sci., Polymer Lett. Ed.* **17**, 1619 (1979)
109) N. D. Ghatge, D. K. Dandge, *Angew. Makromol. Chem.*, **66**, 67 (1978)
110) N. D. Ghatge, *J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed.* **18**, 1905 (1980)
111) J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes, Chemistry and Technology*, (1962) Interscience Publ., New York
112) 芦田包義, ポリウレタン, "高分子実験学" (高分子学会編) **5**, 重縮合と重付加 p. 145 (1980), 共立出版