

N-クロルアルキルアミンとアルキルアミンとの反応Reactions of *N*-Chloroalkylamines with Alkylamines

大谷 規 隆*・妹尾 學*・浅原 照三

Noritaka OHTANI, Manabu SENŌ, Teruzo ASAHARA

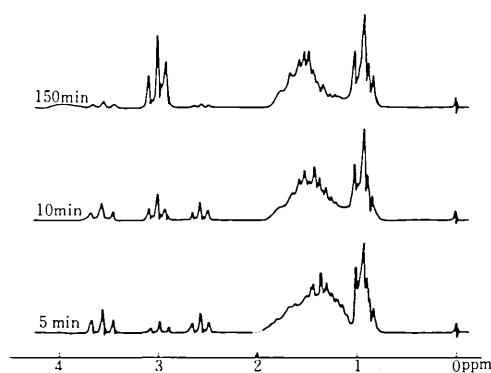
1. 緒言

N-クロルアルキルアミンは塩素化剤あるいはアミノ化剤として古くから用いられてきたが、最近になってヘテロ原子を有する化合物との反応が注目されている。*N*-クロル化合物のなかで最も単純なクロラミン NH_2Cl はアンモニアおよび低級なアルキルアミンと反応し、ヒドラジンおよびヒドラジン誘導体を与えることはよく知られている。¹⁾一方、われわれは先に *N*, *N*-ジクロルアルキルアミンとアルキルアミンを組合させることによりエチレン一四塩化炭素のテロメリゼーションが開始されることを報告した。²⁾これらの反応に對してさらに詳細な知見をうるために、本報告では *N*-クロルアルキルアミンと各種アルキルアミンとの反応を検討した。

2. 実験

N, *N*-ジクロルアルキルアミンはアルキルアミンとその4倍モルの炭酸水素ナトリウムを溶かした水溶液に塩素ガスを飽和するまで吹き込んで合成し、蒸留

して用いた。*N*-クロルジアルキルアミンも同様にして合成した。*N*-クロルモノアルキルアミンは相当するアミンの塩酸塩水溶液に当モルの次亜塩素酸ナトリ

図1 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \rightarrow 2n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHC}_1$
 $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2]_0 = [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_0 = 0.3\text{ mol/l}$
 溶媒 CCl_4 反応温度 25°C
表1 *N*-クロルアルキルアミン

クロルアミン	沸点	N M R	U V	
			λ_{\max}	ϵ_{\max}
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	55°C/28mmHg	0.96t (3 H) 1.59m (4 H) 3.59t (2 H)	nm 309	323
<i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	39°C/25mmHg		308	352
<i>s</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	46°C/20mmHg		313	366
<i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	43°C/20mmHg	1.37s	310	
(<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$	33°C/2.5mmHg	0.96t (6 H) 1.51m (8 H) 2.86t (4 H)	274	306
cyclclo- $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCl}$	29°C/10mmHg	1.6m (6 H) 3.07t (4 H)	271	
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHC}_1$	蒸留不能	0.97t (3 H) 1.52m (4 H) 3.04t (2 H) 4.893s (1 H)	264	320
<i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NHC}_1$	45°C/55mmHg	1.20s (9 H) 4.13s (1 H)	260	

* 東京大学生産技術研究所 第4部

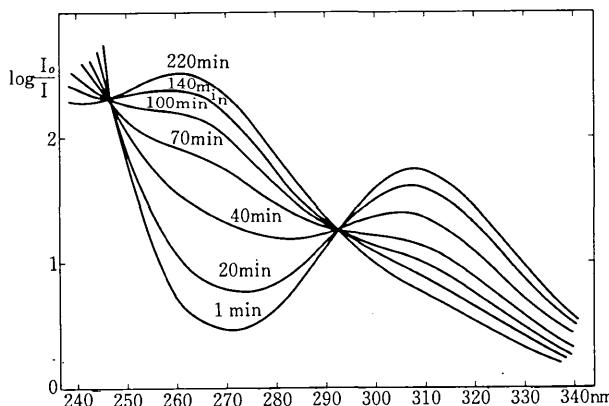


図2 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \rightarrow 2 n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCl}$
 $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2]_0 = [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_0 = 0.53\text{mol/l}$
 溶媒 イソオクタン 反応温度 40°C

ウム水溶液を加えて合成し、安定なものは蒸留で精製し、また不安定なものは四塩化炭素あるいはイソオクタンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥して用いた。濃度は酢酸溶液中でヨウ化カリウムを作用させ溶出するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で定量した。合成した各種のN-クロルアルキルアミンの物性値を表1に示す。

反応はNMRおよびUVスペクトルで追跡し、全活性塩素濃度は前述のようにチオ硫酸ナトリウム溶液で定量した。

3. 結果および考察

(1) N, N-ジクロルアルキルアミンと一级アミンの反応

N, N-ジクロルアルキルアミンと一级アミンの反応ではヒドラジン誘導体は生成せず、一般に次式のように進むことがわかった。



N, N-ジクロル-n-ブチルアミンとn-ブチルアミンのNMRスペクトルの変化を図1に示す。N, N-ジクロル-n-ブチルアミンのαメチレン水素の3.60 ppmの吸収およびn-ブチルアミンのαメチレン水素の2.62 ppmの吸収は減少し、それにかわり3.03 ppmに新しい吸収が現われ時間とともに増大する。この吸収はN-クロル-n-ブチルアミンのN-H水素のものと考えることができる。同じ反応をUVスペクトルで追跡したのが図2である。やはりN, N-ジクロル-n-ブチルアミンの309 nmの吸収は減少し、N-クロル-n-

ブチルアミンの264 nmの吸収が増大している。また反応率70%に達しても全活性塩素濃度の減少は10~20%にすぎない。しかし、反応生成物であるN-クロル-n-ブチルアミンは不安定で蒸留により単離することはできなかった。

N, N-ジクロル-t-ブチルアミンとt-ブチルアミンとの等モルの反応も同様で、NMRでは1.20 ppmに新しい吸収が、UVでは260 nmに新しい吸収が現われた。新しく現われた吸収はとともにN-クロル-t-ブチルアミンの吸収と一致し、さらに蒸留によってN-クロル-t-ブチルアミンを単離することができた。

(2) N, N-ジクロルアルキルアミンと二级アミンの反応

二级アミンの場合も、アミンの窒素原子のまわりの立体障害がなければ、一级アミンと同様塩素置換の生成物が得られる。



図3および図4に、N, N-ジクロル-n-ブチルア

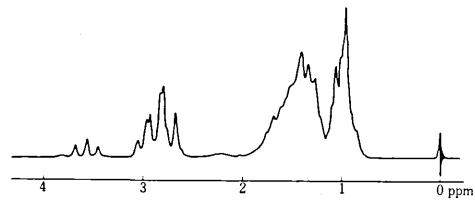


図3 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2 + (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCl} + (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$
 $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2]_0 = [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_0 = 0.5\text{mol/l}$
 溶媒 CCl_4 反応温度 34°C 混合後 20min

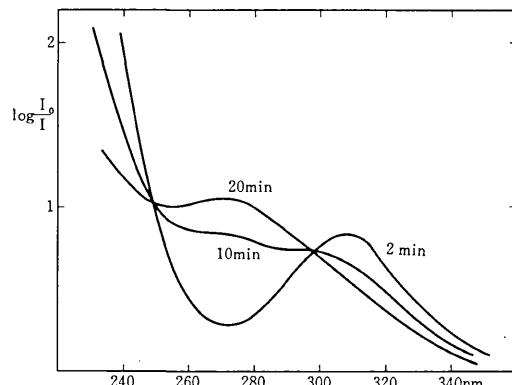


図4 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2 + (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCl} + (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$
 $[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2]_0 = [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_0 = 0.5\text{mol/l}$
 溶媒 イソオクタン 反応温度 30°C

ミンとジ-*n*-ブチルアミンとの反応のNMRおよびUV変化を示す。表1と対比して明らかにように*N*-クロルモノ-*n*-ブチルアミンと*N*-クロルジ-*n*-ブチルアミンが生成していることがわかる。*N,N*-ジクロル-*n*-ブチルアミンとピペリジンも同様に反応する。

しかし、窒素原子のまわりの立体障害が大きなジシクロヘキシリルアミンの場合では、*N,N*-ジクロル-*n*-ブチルアミンと反応させても塩素の置換反応は起こらない。反応溶液を済過し、蒸留すると微量の*n*-ブチロニトリルが得られ、蒸留残がかなり残る。またジシクロヘキシリルアミンはほとんどジシクロヘキシリルアミン塩酸塩として回収される。*n*-ブチロニトリルおよびジシクロヘキシリルアミン塩酸塩はIRスペクトルにより同定した。

(3) *N,N*-ジクロルアルキルアミンと三級アミンの反応

三級アミンでは塩素の置換反応は起こらず、ジシクロヘキシリルアミンの場合と同様な反応挙動を示す。すなわち、*N,N*-ジクロル-*n*-ブチルアミンとトリエチルアミンの反応では、微量の*n*-ブチロニトリルとトリエチルアミン塩酸塩を生成する。また反応溶液を済過した済液のNMRには8.13ppmに小さな三重線があ

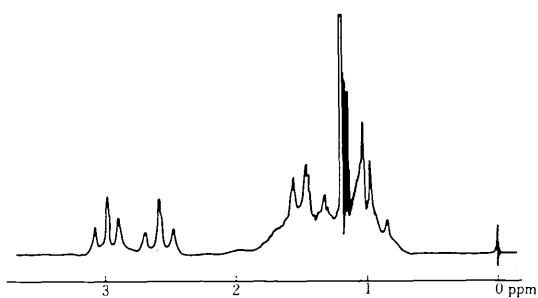


図5 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCl} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \rightleftharpoons t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCl}$
 $[t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHCl}]_0 = [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_0 = 0.8\text{ mol/l}$
 溶媒 C_4H_8 反応温度 34°C 混合後 5hr

る。この吸収は、*N,N*-ジクロル-*n*-ブチルアミンより一分子脱塩化水素を起こして生成した*N*-クロル-*n*-ブチルイミン-*n*-C₄H₉CH=NClによるものであろう。これがシン型によるものかアンチ型によるものか判然としない。

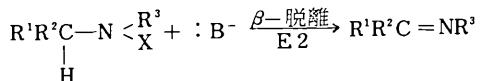
(4) *N*-クロルモノアルキルアミンとアミンの反応

N-クロルモノアルキルアミンも一級アミンと塩素の置換反応を起こす。例として*N*-クロル-*t*-ブチルアミンと*n*-ブチルアミンとの反応のNMRを図5に示

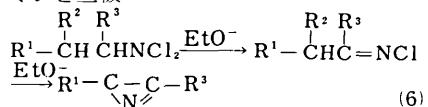
す。新しく*N*-クロルモノ-*n*-ブチルアミンのαメチレンの吸収(3.04ppm)が現われているのがわかる。

(5) 考 察

窒素原子に脱離基が結合しているアミンは親核試薬と一般に次式のように反応する。



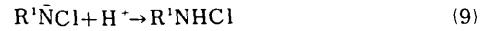
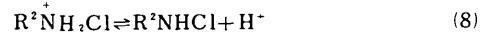
クロラミンとアミンからヒドラジン誘導体を生成する反応は、アミンが親核試薬として働き(4)式によって進むと考えられている。¹¹ *N*-クロルアルキルアミンの場合では、アルキル基の電子供与性のため塩素と結合している窒素原子の電子密度は高くなり、アミンの攻撃には不利で、また実際にヒドラジン誘導体の生成が認められないことから、(4)式は重要でないと考えられる。(3)式の反応は*N*-クロルアルキルアミンについてはよく知られている(6式)³ *N,N*-ジクロル-*n*-ブチルアミンと三級



アミンの反応はこの機構で進むと思われる。*N,N*-ジクロルアルキルアミンと一級および二級アミンでも(3)式の反応が起る可能性はあるが、ジクロルアミンの変化率が70%に達しても全活性塩素濃度の減少は高々20%にすぎず、また*N,N*-ジクロル-*t*-ブチルアミンに対する*n*-ブチルアミン、*n*-プロピルアミン、*i*-プロピルアミン、および*t*-ブチルアミンの塩素置換反応の相対速度比は1.1:1.0:0.4:0.1であることから、アミンが反応の律速段階に関与していることが期待できる。以上の実験結果より、次に示す機構が推定される。



または



ジクロルアミンと一級および二級アミンの塩素置換反応は90%以上に達するので、平衡反応としても平衡はノクロル体にかたよっていることになる。Bergは*N*-クロルモノ-*n*-ブチルアミンから*N,N*-ジクロル-*n*-ブチルアミンが生じることから平衡反応であるとしているが¹² *N*-クロル-*t*-ブチルアミンなどαメ

研究速報

チレン水素をもたない *N*-クロルモノアルキルアミンはかなり安定で1か月放置してもジクロル体を生成しない。ところが、*N*-クロル-*t*-ブチルアミンに塩化水素を作用させるとただちにジクロル体を生じる。実際、*N*, *N*-ジクロル-*t*-ブチルアミンと一級アミンとの反応で、反応溶液を放置しておくといったん減少したジクロル体の濃度が逆に増大することがある。これは(5')式の競争反応である(3)式あるいは*N*-クロルモノアルキルアミンのE1分解で生じた塩化水素が、*N*-クロルモノアルキルアミンに作用してジクロル体が生成したものと考えることができる。

(1974年10月1日受理)

参考文献

- 1) G.Yagil, M.Anber, J.Amer.Chem.Soc., 84, 1797 (1962)
- 2) 浅原, 佐藤, 工化誌, 741845 (1971)
- 3) H.E.Baumgarten, J.M.Petersen, J.Amer.Chem.Soc., 82, 459 (1960)
- 4) A.Berg, Ann.Chim., 3, 289 (1894)

次号予告(2月号)

研究解説

精製糖工場排水の処理について.....鈴木基之
多河添敬邦太郎

調査報告

1974年伊豆半島沖地震の被害調査報告.....田村重四郎

研究速報

Numerical Experiments of Higher-Order Approximate Solutions of Neumann Problems.....田端正久

電顕格子像による金蒸着粒界の観察.....石田洋一
渡辺栄一

応答曲線を用いた機械構造物の各次振動特性の分離法第3報.....高橋伸晃
—掲引速度の影響—

電子線照射したAl中¹¹⁹Srのメスパワースペクトル.....梅山伸二
佐々田洋一
石川正夫
加藤一夫

Al中の¹¹⁹Srのメスパワースペクトル.....同上
レジンコンクリートの強度に影響を及ぼす2, 3の要因.....小林一輔
伊藤利治

極低温におけるMOS電界効果トランジスタの特性.....富川尚明
安達俊明
生駒義明

研究室紹介

岡田研究室.....岡田恒男