

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 学*・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み合わせることによりエチレン-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⁾ これらの反応に対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

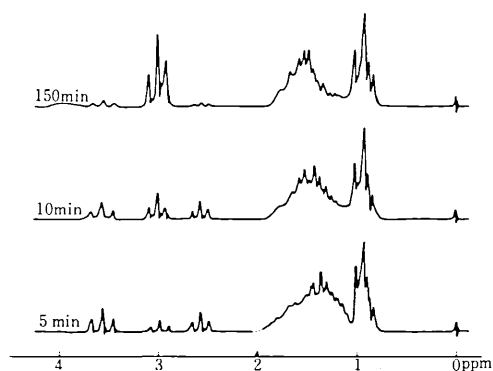


図1 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \rightarrow 2n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHC1}$

$[n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2]_0 = [n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2]_0 = 0.3\text{mol/l}$
 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} nm	ϵ_{max}
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	$55^\circ\text{C}/28\text{mmHg}$	0.96t (3H) 1.59m (4H) 3.59t (2H)	309	323
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	$39^\circ\text{C}/25\text{mmHg}$		308	352
$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	$46^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$		313	366
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NCl}_2$	$43^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$	1.37s	310	
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NCl}$	$33^\circ\text{C}/2.5\text{mmHg}$	0.96t (6H) 1.51m (8H) 2.86t (4H)	274	306
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{10}\text{NCl}$	$29^\circ\text{C}/10\text{mmHg}$	1.6m (6H) 3.07t (4H)	271	
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHC1}$	蒸留不能	0.97t (3H) 1.52m (4H) 3.04t (2H) 4.893s (1H)	264	320
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHC1}$	$45^\circ\text{C}/55\text{mmHg}$	1.20s (9H) 4.13s (1H)	260	

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

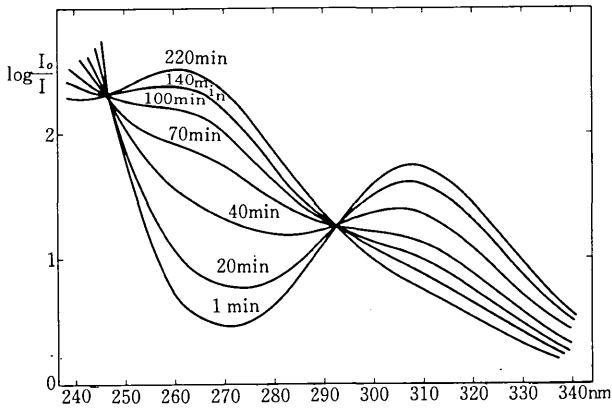


図2 $n-C_6H_{13}NCl_2 + n-C_6H_{13}NH_2 \rightarrow 2 n-C_6H_{13}NHCl$

$[n-C_6H_{13}NCl_2]_0 = [n-C_6H_{13}NH_2]_0 = 0.53 \text{ mol/l}$
 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級アミンの反応

N, *N*-ジクロルアルキルアミンと一級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*-ブチルアミンとの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3.60ppmの吸収および *n*-ブチルアミンの α メチレン水素の2.62ppmの吸収は減少し、それにかわり3.03ppm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 α メチレン水素のそれと一致する(表1)。また約4ppmのブロードな吸収も *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309nmの吸収は減少し、*N*-クロル-*n*-

ブチルアミンの264nm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1.20ppmに新しい吸収が、UVでは260nmに新しい吸収が現われた。新しく現われた吸収はともに *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級アミンの反応

二級アミンの場合も、アミンの窒素原子のまわりの立体障害がなければ、一級アミンと同様塩素置換の生成物が得られる。

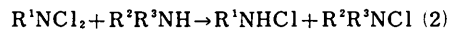


図3および図4に、*N*, *N*-ジクロル-*n*-ブチルア

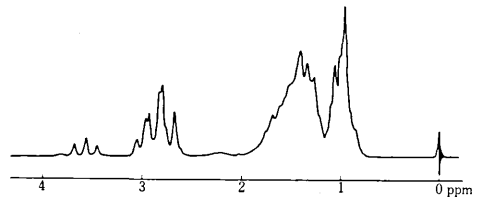


図3 $n-C_6H_{13}NCl_2 + (n-C_6H_{13})_2NH \rightarrow n-C_6H_{13}NHCl + (n-C_6H_{13})_2NCl$

$[n-C_6H_{13}NCl_2]_0 = [(n-C_6H_{13})_2NH]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$
 溶媒 CCl_4 反応温度 34°C 混合後 20min

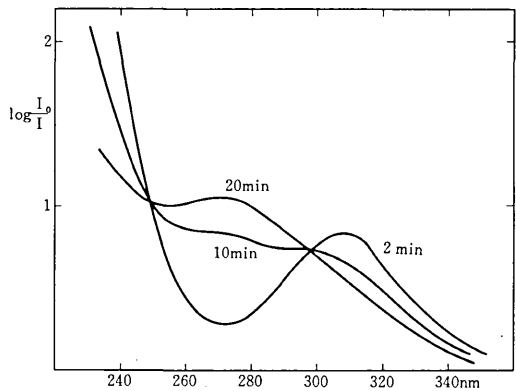


図4 $n-C_6H_{13}NCl_2 + (n-C_6H_{13})_2NH \rightarrow n-C_6H_{13}NHCl + (n-C_6H_{13})_2NCl$

$[n-C_6H_{13}NCl_2]_0 = [(n-C_6H_{13})_2NH]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$
 溶媒 イソオクタン 反応温度 30°C

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, **74**1845(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
多田 敬邦
河添 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
田中 一昭
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
——掃引速度の影響——

電子線照射したAl中¹¹⁹S_nのメスパワースペクトル.....梅佐 伸二
石加 山々 社一
藤 洋正 夫

Al中の¹¹⁹S_n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.....小伊 林 一
藤 利 輔

極低温におけるMOS電界効果トランジスタの特性.....宮川 尚
安生 達 芳
駒 俊 夫

研究室紹介

岡田研究室.....岡田 恒男