

ニトロジオールのホルマール化とウレタン化

松永 勝治*・山下 忠孝*

ニトロポリホルマールを合成する目的で、2-メチルおよび2-エチル-1,3-プロパンジオールとパラホルムアルデヒドとの反応を有機溶剤中で行なつた。これらの反応は鎖状ポリホルマールと環状ホルマールとの競争反応であつた。検討した触媒の中では β -トルエンスルホン酸が最も効果的であつた。溶媒としてイソプロピルエーテル、ベンゼンおよび1,2-ジクロルエタンを用いたときに、鎖状ポリホルマールと環状ホルマールの生成比は1.0以上であつた。得られたニトロポリホルマールは高粘性液体で、数平均分子量は690~1,560であつた。

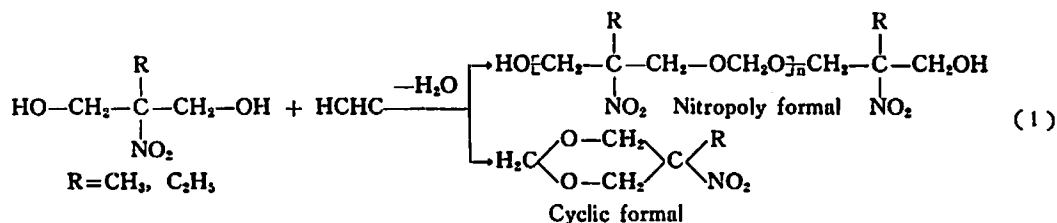
鉄(III)-アセチルアセトネート触媒下での2-エチル-2-ニトロおよび2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールと2,4-トリレンジイソシアナートとの反応をジオキサン中25°Cで行なつた。その結果、従来考えられていたニトロ基の遅延作用は認められず、ウレタン生成速度はニトロ基の極性および立体効果によつて支配されることが推測された。また、 $[Cat]_0/k_{exp}$ のアルコール初濃度依存性が認められ、アルコール-触媒間の錯体生成段階は平衡関係にあることが推測された。これらの結果から、ニトロジオールはニトロ基を含みぬ通常アルコールと同様な挙動を示すことが明らかとなつた。

1. 緒 言

ニトロポリウレタンを固体ロケット推進薬として利用する場合、ニトロ基による酸素バランスの増加によつて、性能の向上が期待される。ニトロポリウレタンに関して、N. L. Solodova¹⁾はニトロジオールおよびニトロトリオールを用い、溶剤中でニトロポリウレタンを合成している。阿部ら²⁾は $-\text{ONO}_2$ あるいは

$> \text{N}-\text{NO}_2$ を含むポリウレタンの物性について検討している。

本研究では、ニトロポリウレタンのジオール成分として利用する目的で、ニトロプロパンジオールのポリホルマール化を行なつた。この反応は次式に示すごとく、逐次型生長重合と環化反応の両者が起る競争反応であつた。



通常、炭素数3のジオールとアルデヒド類との反応生成物は環状構造となり、鎖状構造のものは得られないと報告されている³⁾。また、Shipp⁴⁾は濃硫酸中でのニトロジオールとパラホルムアルデヒドとの反応で、環状ホルマールを好収率で得ている。Senkus⁵⁾も同様な反応を、 β -トルエンスルホン酸触媒を用いて水溶液中で行ない、環状ホルマールを得ている。本研

究においても、有機溶剤中で β -トルエンスルホン酸を用いたが、Senkusの結果とは異つて、反応式(1)の競争反応を示し、ニトロポリホルマール(以下NPFと略)の生成が認められた。出発原料は固体であるが、得られたNPFは高粘性液体である。したがつて、ニトロポリウレタンを製造する際、成形性の面で低分子量ニトロジオールより有利であると考えられる。

ウレタン生成反応におけるニトロ基の効果に関し

昭和47年3月27日受理

* 東洋大学工学部応用化学科 川崎市麻生中野台 2,100

て、米野ら⁷⁻¹⁰⁾はかなり詳細に検討し、ジオール側に導入されたニトロ基は遅延効果を示すと報告している。Fischer¹¹⁾も同様な効果を認めている。しかしながら、そのような効果について不明な点もあるので、著者らも検討を加えた。併せて、合成した NPF のウレタン化も行なつた。

2. 実 験

2-1 原 料

2-1-1 2-メチルおよび 2-エチル-2-ニトロ- 1,3-プロパンジオール

上記の二種のジオールは、それぞれニトロエタン、1-ニトロプロパンを水酸化ナトリウム触媒下でパラホルムアルデヒドと反応させて合成した¹²⁾。

2-1-3 パラホルムアルデヒド

市販品をそのまま使用した。

2-1-3 触 媒

ホルマール化およびウレタン化用触媒は、ともに市販品をそのまま使用した。

2-1-4 溶 剤

イソプロピルエーテル、ベンゼン、トルエンおよび 1,2-ジクロロエタンは常法により脱水後蒸留して使用した。ウレタン化に用いた 1,4-ジオキセンは特に脱水に注意し、金属ナトリウムで一昼夜乾燥し、使用直前に蒸留して使用した。

2-1-5 ジイソシアナート

2,4-トリレンジイソシアナート(東京化成 K. K. の試薬一級品。以下 2,4-TDI と略)を使用した。

2-2 NPF の合成法および転化率の経時変化

温度計、蜜索導入管、かきまぜ器およびジーンスタルクトラップを備えたフラスコ中に、ニトロジオール 0.25モル、溶媒 160ml および酸触媒 0.5g を入れ、油浴内で反応温度(溶媒-水混合物の共沸点)に加熱する。次にパラホルムアルデヒド 0.30モルを加え反応を開始させる。反応の進行につれて生成した水はジーンスタルクトラップに集められる。所定量の水が捕集された後、反応混合物から溶媒を留去すると、NPF と環状ホルマールの混合物が得られる。これを 1,2-ジクロロエタンに溶解させ、不溶物をろ過する。ろ液を温水で 3~4 回洗つた後、減圧下で 1,2-ジクロロエタンを除いた。次に乾燥蜜索を導入しながら、80°C、1mmHg 下に 2 時間保ち、精製 NPF を得た。なお、環状ホルマールは温水洗滌により大部分除かれるが、残りの部分は加温減圧下の操作により完全に除かれる。

NPF および環状ホルマールへのニトロジオールの転化率測定は次のように行なつた。反応装置は上記と同じであるが、溶媒にベンゼン、触媒に *p*-トルエン

スルホン酸を用いた。反応開始後、所定の反応時間に達したら、ジーンスタルクトラップ中の水の量を読みとり、すばやく反応混合物を氷浴中で急冷する。このとき、NPF は油状物として分離する。この油状物から上記の操作法により、精製 NPF が得られる。NPF の収量と分子量を測定し、転化率を次のような計算式によつて求めた。

$$\text{NPF への転化率 (\%)} = \frac{Mm \times Y}{Mp} \times (1+n) \times \frac{100}{S} \quad (2)$$

ここで、 Mm 、 Mp は、それぞれニトロジオール、NPF の分子量、 Y は NPF の収量(g)、 n はくりかえし単位数(式(1)中の n)、 S は反応に用いたニトロジオールの量(g)である。

環状ホルマールへの転化率は次式によつて計算した。

$$\text{環状ホルマールへの転化率 (\%)} = [\text{水の留出率}] - [\text{NPF への転化率}] \quad (3)$$

ただし、水の留出率は各反応時間における留出水量(ml)を理論留出水量(ml)で割り、100を掛けた値である。

2-3 分析および性質測定

2-3-1 分子量の測定

末端基定量法であるフタル化法により数平均分子量を求めた。

2-3-2 IR スペクトルの測定

日立 EPI-2 型赤外分光光度計を使用し、液膜法により測定した。

2-3-3 元素分析

柳本 C. H. N. コーダーにより、NPF および環状ホルマールの元素分析を行なつた。

2-3-4 粘度測定

気泡粘度計を用い、25°Cで測定した。

2-3-5 溶解性試験

試料約 0.5g に溶媒を加え、室温および加温したときの溶解性をしらべた。

2-5 ウレタン化速度測定法

温度計、蜜索導入管および冷却器を備えたフラスコに、反応温度 25°C あるいは 30°C に静置した反応原料の 1,4-ジオキサン溶液を、ジオール、触媒、ジイソシアナートの順に加え、反応を開始させた。反応溶液の攪拌は、五酸化リンで乾燥した蜜索を穏やかに通じて行なつた。等モル反応のときのジオールおよびジイソシアナートの濃度は 0.1 equiv./l にした。触媒として用いた鉄 [III]-アセチルアセトネート(以下 Fe(AA))と略)の濃度は 1.25×10^{-4} mol/l とした。速

度定数の濃度依存性を検討した実験では、ジオールおよびジイソシアナートの濃度を適当に変化させ、触媒濃度を一定に行なつた。NPF のウレタン化は、1,4-ジオキサン溶媒、Fe(AA)₃ 存在下で 25° および 35°C で行なつた。NPF と 2,4-TDI とのモル比は 1:1 にした。以上の反応の追跡は、未反応イソシアナート量をジ-*n*-ブチルアミンを用いる改良スタッグ法¹³⁾により定量して行なつた。

3. 結果および考察

3-1 NPF の合成

種々の反応条件下での NPF の合成結果を、2-メチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオールを用いたときは Table 1 に、2-エチル-2-ニトロ-1,3-パンジオールを用いたときは Table 2 に示した。Table 1 の実験番号 F-1~5 および Table 2 の F-10~14 は反応温度および溶媒効果を検討したものである。イソプロピルエーテル、ベンゼンおよび 1,2-ジクロロエタ

ン中では、NPF と環状ホルマールの競争反応を示し、NPF の転化率は50%を越えている。一方、ベンゼントルエン混合溶液およびトルエン中では、NPF の生成はほとんど認められない。これらの結果から、NPF の収量への反応温度の影響が認められ、比較的低い反応温度の方が好結果を与えるようである。また、溶媒の誘電率は用いた 4 種の溶媒とも大差ない、特にベンゼンとトルエンではほとんどその差はない。しかしながら、ベンゼン-トルエン混合溶液およびトルエン中での NPF の生成はほとんど認められない。このような事実から、溶媒効果としての誘電率は、NPF の生成にあまり影響していないと思われる。したがつて、実験の範囲では、溶媒効果よりもむしろ反応温度の影響が大きいと考えられる。

Table 1 の実験番号 F-6~9 および Table 2 の F-15~18 は、*p*-トルエンスルホン酸触媒と比較する目的で、プロトン酸あるいはルイス酸を用いて検討した

Table 1 The results of synthesis of nitropolyformal from 2-methyl-2-nitropropanediol (0.25 mol) and paraformaldehyde under the variety of conditions

| Run number | Solvent | Catalyst | Yield (g) | Conversion (%) | Mol. wt. |
|------------|------------------------------|--|-----------|----------------|----------|
| F-1 | Isopropyl ether | P. T. Sa ^{a)} | 19.7 | 54.2 | 1,120 |
| F-2 | Benzene | | 17.9 | 49.3 | 920 |
| F-3 | 1,2-Dichloroethane | | 20.0 | 55.1 | 980 |
| F-4 | Benzene+Toluene (30) (70) | | 3.2 | — | — |
| F-5 | Toluene | | 2.5 | — | — |
| F-6 | Benzene | conc. H ₂ SO ₄ | trace | — | — |
| F-7 | | BF ₃ ·O (C ₂ H ₅) ₂ | 2.8 | — | — |
| F-8 | | H ₃ PO ₄ | 3.9 | — | — |
| F-9 | | P. P. Ab ^{b)} | trace | — | — |

a) *p*-Toluenesulfonic acid

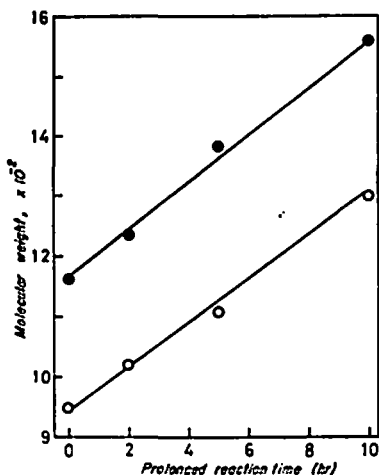
b) Polyphosphoric acid

Table 2 The result of synthesis of nitropolyformal from 2-ethyl-2-nitropropanediol (0.25 mol) and paraformaldehyde under the variety of conditions

| Run number | Solvent | Catalyst | Yield (g) | Conversion (%) | Mol. wt. |
|------------|------------------------------|--|-----------|----------------|----------|
| F-10 | Isopropyl ether | P. T. Sa ^{a)} | 27.3 | 69.0 | 680 |
| F-11 | Benzene | | 23.8 | 59.7 | 1,170 |
| F-12 | 1,2-Dichloroethane | | 23.0 | 57.9 | — |
| F-13 | Benzene+Toluene (30) (70) | | trace | — | — |
| F-14 | Toluene | | trace | — | — |
| F-15 | Benzene | conc. H ₂ SO ₄ | trace | — | — |
| F-16 | | BF ₃ ·O (C ₂ H ₅) ₂ | 5.0 | — | — |
| F-17 | | H ₃ PO ₄ | 5.2 | — | — |
| F-18 | | P. P. Ab ^{b)} | 4.0 | — | — |

a) *p*-Toluenesulfonic acid

b) Polyphosphoric acid



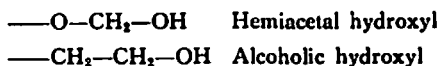
- Nitropolyformal prepared using 2-methyl-2-nitropropanediol
- Nitropolyformal prepared using 2-ethyl-2-nitropropanediol

Fig. 1 Prolongation of molecular weight by heating under reduced pressure

結果である。用いた4種の触媒ともNPFの収量に好結果を与えず、環状ホルマールの生成あるいは原料の回収に終わった。それゆえ、実験の範囲では、NPFを得るためには*p*-トルエンスルホン酸が最も効果的な触媒であるといえる。

Table 1 および Table 2 に示してあるNPFの数平均分子量は680~1,170の範囲である。これらの分子量を増加させる目的で、反応終了後に溶媒を除去した反応混合物を、80°C加温減圧下に置いた。その結果、Fig. 1 に示してあるように反応時間を延長するにつれて、著しい分子量の増加が認められた。このような分子量の増加は、NPFと反応系に残存するパラホルムアルデヒドとの反応によるものと考えられる。一方、反応終了後にニトロジオールを添加して、反応時間を延長しても、分子量の増加は認められない。Schonfeld¹⁾

は環状ポリホルマールの末端水酸基は次のような二つの型が考えられるとしている。



生成物の構造が前者の型の場合、ジオールとの反応を示し、後者の型の場合はアルデヒドとの反応を示すとしている。これらの考えを支持すると、上述の著者らの実験結果から、NPFの末端水酸基はアルコール型水酸基と推定される。また、加温減圧下での分子量の増加は、先に報告したアセチレニックポリホルマール¹⁰⁾およびポリアセタール¹¹⁾の合成のときにも得られている。

ホルマール化の反応過程を追跡する目的で、各反応時間における生成物を分析した結果をTable 3に示した。また、未反応ニトロジオール、NPFおよび環状ホルマールと反応時間との関係をFig. 2に示した。Table 3とFig. 2から、反応の初速度は大きく、か

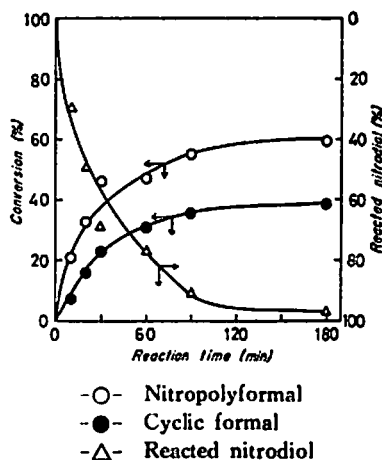


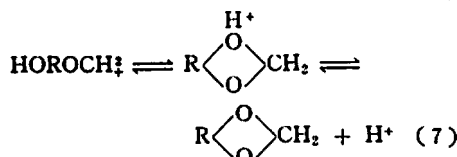
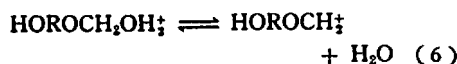
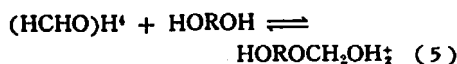
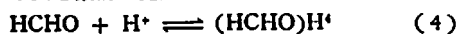
Fig. 2 Conversion vs. reaction time for the reaction of 2-ethyl-2-nitro-1,3-propanediol with paraformaldehyde in benzene. Cat; *p*-toluenesulfonic acid

Table 3 The reaction of 2-ethyl-2-nitropropanediol (0.25 mol) with paraformaldehyde in the presence of *p*-toluenesulfonic acid in benzene

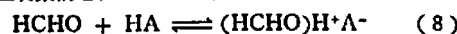
| Reaction time (min) | Water formed (ml) | Linear polyformal | | | Conversion (%) | | Linear/Cyclic |
|---------------------|-------------------|-------------------|----------|------|----------------|--------|---------------|
| | | Yield (g) | Mol. wt. | n | Linear | Cyclic | |
| 10 | 1.3 | 8.4 | 990 | 5.22 | 21 | 8 | 2.6 |
| 20 | 2.2 | 13.2 | 1010 | 5.35 | 33 | 16 | 2.1 |
| 30 | 3.1 | 18.1 | 1080 | 5.78 | 45 | 24 | 1.9 |
| 60 | 3.5 | 18.7 | 1120 | 6.03 | 47 | 31 | 1.5 |
| 90 | 4.1 | 22.4 | 1160 | 6.28 | 56 | 35 | 1.6 |
| 180 | 4.4 | 23.8 | 1170 | 6.34 | 60 | 38 | 1.6 |

つ鎖状ポリホルマール生成が支配的であることがわかる。鎖状と環状の生成比は反応の初期より後期の方が小さな値を示している。ジーンスタルクトラップに蓄積される水の量は反応時間に正確に対応しないうらみがあり、特に反応の初期は急激な反応のためにそのような影響を受け易いと思われる。したがって、反応初期の生成比はもう少し小さな値になるものと推測される。一方、反応後期における水の量と反応時間との対応性はかなり良いと考えられる。それゆえ、ベンゼン中での鎖状と環状との生成比は1.6と決定した。

環状ホルマルの生成に関して、Shippら⁵⁾は次のような反応機構を提出している。



彼らは濃硫酸中で反応を行なっている。それゆえ、式(4)に示してあるようにHOHOのプロトン化が超るとしている。一方、本研究のように、プロトン化度の小さな μ -トルエンスルホン酸触媒下では、鎖状ポリホルマールが得られる。著者らは、鎖状ポリホルマール生成機構を次のように推測している。



ただし、HAは μ -トルエンスルホン酸、Rは $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-$ あるいは $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-$ を示す。式(4)において、HAは完全に解離せずに、HCHOとの付加体を生ずると考える。式(7)では A^- およびRの立体障害により、 $\text{HOROCH}_2^+\text{A}^-$ の環化が妨げられ、アルコールとの反応により鎖状構造になるものと推測される。また、著者らの反応条件下でも環状ホルマールが得られる。それはトルエンスルホン酸が一部解離しているために、式(4)~(7)に示されるような機構によるものと思われる。Senkus⁶⁾はニトロプロパンジオール類のホル

マール化を水溶液中トルエンスルホン酸触媒下で行ない、環状ホルマールを好収率で得ている。25°Cにおける水およびベンゼンの誘電率は、それぞれ80、2.3である。したがって、 μ -トルエンスルホン酸の解離定数はベンゼン中より水中の方がはるかに大きいと考えられる。それゆえ、水溶液中 μ -トルエンスルホン酸触媒下でのホルマール化反応は、式(4)~(7)で示される環化反応が支配的になるものと推測される。このように、ニトロプロパンジオールのホルマール化は酸触媒、溶媒および反応温度によつて顕著な影響を受けることが明らかである。

3-2 NPFの分析および性状

3-2-1 ホルマール化生成物の確認

測定前に加温減圧下で乾燥窒素を通じて充分乾燥したNPFのIRスペクトルをFig. 3に示した。3,500および1,120 cm^{-1} 付近の吸収帯は、それぞれ水酸基および鎖状エーテル結合に起因し、それらがNPF中に存在することを確認するものである。また、NPFの元素分析値をTable 4に示した。分子量および元素分析値の測定誤差を考慮すれば、Table 4の実測値と計算値は比較的良好一致を示しているといえる。

NPFの末端水酸基に関して、前項でアルコール型水酸基であろうと推測した。この推定した末端構造、IRスペクトルおよび元素分析値は、式(1)に示してあるNPFの構造式を確認するものである。

また、本研究で得られた2種類の環状ホルマール(5-アルキル-5-ニトロ-1,3-ジオキサン)とShippら⁵⁾の方法により合成した環状ホルマールの融点および

Table 4 Elemental analysis of nitropolyformals

| Product | Mol. wt. | Found (%) | | | Calcd (%) | | |
|--------------------|----------|-----------|------|------|-----------|------|------|
| | | C | H | N | C | H | N |
| MNPF ^{a)} | ← 1150 | 38.43 | 6.25 | 9.66 | 40.19 | 6.22 | 9.63 |
| ENPF ^{b)} | ← 1170 | 43.25 | 6.59 | 8.03 | 44.15 | 6.90 | 8.79 |

- a) Nitropolyformal prepared using 2-methyl-2-nitro-1,3-propanediol
 b) Nitropolyformal prepared using 2-ethyl-2-nitro-1,3-propanediol

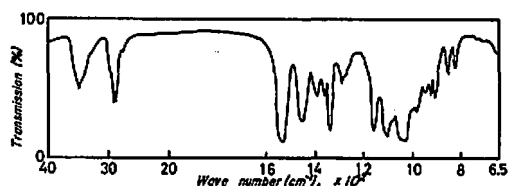


Fig. 3 IR spectrum of nitropolyformal

IR スペクトルは良い一致を示した。

3-2-2 NPF の性状

得られた 2 種類の NPF とも黄褐色を呈した高粘性物質である。これらの気泡粘度計による 25°C における動粘度は下記の通りである。

MNPF (Mol. wt. = 800); 6340 C.S.

ENPF (Mol. wt. = 800); 2700 C.S.

原料ニトロジオールは固体であるが、得られた NPF は液状である。これは自由回転性のエーテル結合の導入によるものと考えられる。

NPF の溶解性試験より、溶解パラメーターが 9~14 までの溶媒に可溶であった。なお、環状ホルマールは比較的高い溶解パラメーターをもつ溶媒に可溶で、特に冷水にも溶解する。

3-3 ウレタン化反応

ウレタン生成反応へのニトロ基の影響を調べる目的で、2-エチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオールおよび 2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールと 2,4-TDI との Fe(AA)₃ 触媒反応を 1,4-ジオキサン中 25°C で行なった。反応は二次依存性を示した。求めた速度定数および比較するための他の研究者のデータも Table 5 に示した。Table 5 から明らかなように、著者らの実験条件では、ニトロ基の阻害作用は認められない。一方、米野ら⁹⁾および Fischer¹¹⁾ のデータは、ニトロジオールの反応性は通常のジオールのそれにくらべて低いことを示している。

ニトロ基およびエチル基の立体置換基定数は、それぞれ = 0.71¹⁰⁾ および = 0.07¹¹⁾ である。反応を支配する因子は立体効果のみであるとすると、ニトロ基はエチル基よりも反応を阻害する立体因子が大きいため、ニトロジオールの方が反応性は低いことになる。

これは著者らの実験結果と相反する。この反応では極性効果がかなり影響しているように思われる。一方、ウレタン生成反応はイソシアナートの親核的反応であると考え、ニトロ基の強い電子吸引力により、ニトロジオールは H⁺ を放出しやすく、反応性は大きいと考えられる。Table 5 に示されているように、2,2-ジニトロ-1,3-プロパンジオールは 1,3-プロパンジオールより反応性は低い。この反応では前者のジオールの 2 つのニトロ基と後者のジオールの 2 つの水素との立体効果の差がかなり影響しているように思われる。以上の考察から、ニトロジオールのウレタン化反応におけるニトロ基は、立体および極性効果をもつていることが明らかである。著者らはウレタン生成反応におけるアルコール側の置換基効果に関して、反応速度は置換基の極性と立体効果に支配されることを既に報告している¹⁰⁾が、ニトロ基を含むジオールの場合も例外でないと考えられる。

ニトロジオールと 2,4-TDI との反応における [Cat]₀/kexp のアルコールおよびイソシアナート濃度依存性を検討した結果を Table 6 および Fig. 4 に示した。Fig. 4 から [Cat]₀/kexp のアルコール濃度依存性が認められる。一方イソシアナート濃度には依存しないことがわかる。著者らは、アルコール触媒間に錯体が生成するとし、[Cat]₀/kexp がアルコール濃度依存性の場合、錯体生成段階が平衡関係にある。[Cat]₀/kexp がイソシアナート濃度依存性の場合、定常状態法が適用できることを既に報告した¹⁰⁾。本研究の場合には、[Cat]₀/kexp がアルコール濃度依存性を示したことから、錯体生成段階は平衡関係が成立していると推測される。このように、ニトロジオールの場合も、ニトロ基のような強い極性基を含まない通常

Table 5 Comparison of data of present work with those of other workers for the reaction of nitro and other diol with diisocyanate

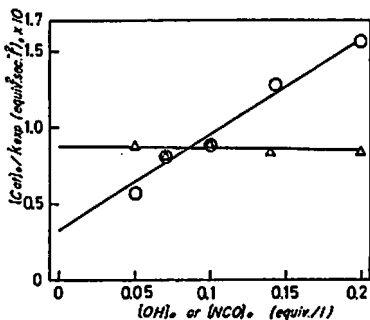
| Diol | Diisocyanate | Catalyst | Solvent | Reaction temp. (°C) | Expression in rate and values |
|--|---|---------------------------|-------------|---------------------|---|
| HOCH ₂ -C(C ₂ H ₅)(NO ₂)-CH ₂ OH HOCH ₂ -C(C ₂ H ₅) ₂ -CH ₂ OH | 2,4-Tolylene-diisocyanate | Fe(III)-acet-ylaceto-nate | 1,4-Dioxane | 25 | Rate const. 9.57 (l. equiv. ⁻¹ sec ⁻¹) × 10 ⁴ 6.67 |
| a) { HOCH ₂ -C(CH ₃)(NO ₂)-CH ₂ OH HOCH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ OH } | | | | | Diphenylmethane-diisocyanate |
| b) { HOCH ₂ -C(NO ₂) ₂ -CH ₂ OH HOCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH } | 3,3-Dinitropenta-methylenediiso-cyanate | None | DMF | 30 | Rate const. 1.06 (l. equiv. ⁻¹ hr ⁻¹) × 10 11.00 |

a) Ref. 9)

b) Ref. 11)

Table 6 Fe(AA)₃-catalyzed reactions of 2-ethyl-2-nitro-1,3-propanediol with 2,4-TDI in 1,4-dioxane at 35°C, Fe(AA)₃; 1.25 × 10⁻⁴ mol

| Run number | [OH] ₀ (equiv.) | [NCO] ₀ (equiv.) | k _{exp} × 10 ₃ (l. equiv. ⁻¹ sec. ⁻¹) |
|------------|----------------------------|-----------------------------|--|
| U-1 | 0.0500 | 0.100 | 2.24 |
| U-2 | 0.0714 | | 1.56 |
| U-3 | 0.100 | | 1.42 |
| U-4 | 0.143 | | 0.98 |
| U-5 | 0.200 | | 0.83 |
| U-6 | 0.100 | 0.0500 | 1.42 |
| U-7 | | 0.0714 | 1.56 |
| U-8 | | 0.100 | 1.42 |
| U-9 | | 0.143 | 1.51 |
| U-10 | | 0.200 | 1.50 |

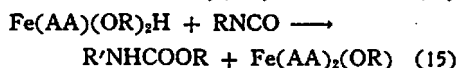
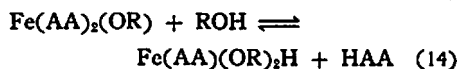
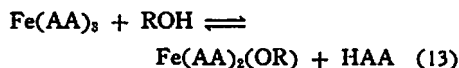


- [OH]₀=variable, [NCO]₀=0.1 equiv. (const.)
- △- [NCO]₀=variable, [OH]₀=0.1 equiv. (const.)

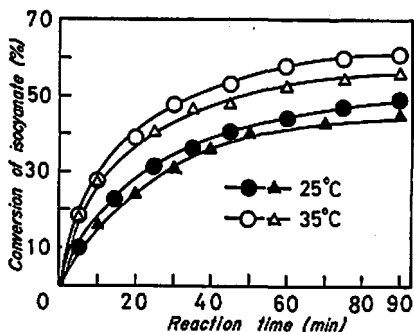
Fig. 4 Dependence of [Cat]₀/k_{exp} on the initial concentration of alcohol or isocyanate for Fe(AA)₃-catalyzed reaction of 2-ethyl-2-nitro-1,3-propanediol with 2,4-TDI in dioxane at 35°C

のアルコールと同様な挙動を示すことが明らかとなった。

Oberth ら¹⁹⁾²⁰⁾ は, Fe(AA)₃ 存在下のウレタン生成過程を次のように考えている。ただし, HAA はアセチルアセトンを示す。



式(13)および(14)で示されているごとく, Fe(AA)₃ のアルコールシスが起るとしている。その証拠として



- Nitropolyformal prepared using 2-methyl-2-nitropropanediol
- △-▲- Nitropolyformal prepared using 2-ethyl-2-nitropropanediol

Fig. 5 Conversion vs. reaction time for Fe(AA)₃-catalyzed reaction of nitropolyformal with 2,4-TDI in dioxane at 25 and 35°C

HAA の添加により反応速度が低下することを報告している。これらの結果も, アルコール触媒間にまず反応が起ることを明らかにしており, 著者らの推測している機構と一致するものである。

Fe(AA)₃ 存在下での NPF と 2,4-TDI との反応も行なつた。イソシアナートの反応率時間曲線を Fig. 5 に示した。図から明らかなように, 反応率が40%を越えると反応速度の低下が認められる。この現象は 2,4-TDI の 2 および 4 位置のイソシアナト基の反応性の相異, すなわち 2 位置のイソシアナト基はメチル基の立体障害によつて, 4 位置のイソシアナト基より反応性が低いためであると推測される。

4. 総 括

(1) ニトロプロパンジオールのホルマル化を有機溶媒中で行なつた。反応は鎖状ホルマルおよび環状ホルマルが生成する競争反応であつた。鎖状ポリホルマルを得るには, α -トルエンスルホン酸が最も効果的な触媒であつた。反応温度は比較的低い方が良く, イソプロピルエーテル, ベンゼンおよび 1,2-ジクロロエタンを用いたときに, 鎖状ポリホルマルが好収率で得られた。得られた鎖状ポリホルマルは黄褐色の高粘性液体で, 数平均分子量は 690~1,560 であつた。

(2) 従来, ニトロジオールのウレタン化反応は, ニトロ基による阻害作用が認められている。本研究ではそのような傾向は認められず, ニトロ基の立体効果ばかりでなく極性効果も反応に関与することが推測された。また, [Cat]₀/k_{exp} のアルコール濃度依存性が認められ, アルコール触媒間の錯体生成段階は平衡関係にあることが推測された。これらの結果から, ニト

ロジオールはニトロ基を含まぬ通常のアルコールと同様な挙動を示すことが明らかとなった。

本研究を発表するに当り、御協力いただいた卒業生の武田勝明、三宅軌次、松本鏡晴、伊藤貞三および修士課程の小野政之の各氏に感謝申し上げます。

(本研究の一部を昭和42年5月工火協研究発表会にて講演した)

文 献

- 1) N. L. Solodova, L. M. Kozlov, V. I. Burmistrov, Chem. Abst., 61, 3262g, 64, 16063a, 65, 7417d
- 2) S. Abe, K. Namba, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1792 (1968)
- 3) N. G. Gaylord, High Polymers vol. 13, "Polyethers, Part I, Polyalkylene Oxides and Other Polyethers" 409 (1963). John Wiley & Sons, Inc., N. Y
- 4) E. Schonfeld, J. Polymer Sci., 59, 37 (1962)
- 5) K. G. Shipp, M. E. Hill, J. Org. Chem., 31, 853 (1966)
- 6) M. Senkus, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2635

(1941)

- 7) 米野, 美藤, 飯塚, 工化, 63, 457 (1966)
- 8) 米野, 飯塚, 隠波, 工化, 69, 1300 (1966)
- 9) 米野, 阿部, 隠波, 工化, 70, 1422 (1967)
- 10) 米野, 阿部, 隠波, 工火協, 28, 414 (1967)
- 11) J. R. Fischer, Tetrahedron, 12, Suppl. 1, 97 (1963)
- 12) B. M. Vanderbit, H. B. Hass, Ind. Eng. Chem., 32, 34 (1940)
- 13) H. E. Stagg, Analyst., 71, 557 (1946)
- 14) 清水, 橋本, 笠間, 山下, 工火協, 28, 386 (1967)
- 15) 松永, 竹迫, 山下, 工火協, 31, 6 (1970)
- 16) R. W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 75, 4231 (1953)
- 17) R. W. Taft, Jr., *ibid.*, 74, 3120 (1952)
- 18) 松永, 登坂, 佐藤, 山下, 日化, 1, 95 (1972)
- 19) R. S. Bruenne, A. E. Oberth, J. Org. Chem., 31, 887 (1966)
- 20) A. E. Oberth, R. S. Bruenner, In. Eng. Chem., Fundamentals, 8, 383 (1969)

Formalization and Urethane Formation of Nitrodiol

by K. Matsunaga and T. Yamashita

In order to prepare nitropolyformals, the reactions of 2-methyl and ethyl-1,3-propanediol with paraformaldehyde have been carried out in organic solvent. The reactions resulted in a competition between linear polyformal and cyclic formal. Of the all catalysts tested for their effectiveness on the formation of linear polyformal *p*-toluenesulfonic acid was the most efficient catalyst. When used isopropyl ether, benzene or 1,2-dichloroethane as a solvent, the formation ratios of linear polyformal and cyclic formal were more than 1.0. The resulting nitropolyformals were viscous liquid, and ranging from 690 to 1560 of the number average molecular weight.

The ferric acetylacetonate-catalyzed reactions of 2-ethyl-2-nitro and 2,2-diethyl-1,3-propanediol with 2,4-tolylenediisocyanate have been studied in 1,4-dioxane at 25°C. It has been already reported by other workers that nitro group adjacent to hydroxyl group has a retarding effect on the rate of reaction. Our experimental data, however, did not show such a tendency and thus it has been seemed that nitro group for nitrodiol-diisocyanate reaction has a polar and steric effect on the urethane formation. Also, [Cat]/*k*_{exp} was proportional to the initial concentration of diols, and it has been suggested that the complex forming step between diol and catalyst is in equilibrium. From these results, it is apparent that nitrodiol shows a similar behaviour to the ordinary alcohol.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University, Kawagoe, Saitama)