



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ピバリン酸からのアミノピバリン酸の合成とアミノピバリン酸の重縮合
Author(s)	佐藤, 栄二; Sato, Eiji; 千葉, 俊郎 他
Citation	北海道大学工学部研究報告, 70, 107-114
Issue Date	1974-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41190
Type	departmental bulletin paper
File Information	70_107-114.pdf



ピバリン酸からのアミノピバリン酸の合成と アミノピバリン酸の重縮合

佐藤 栄二 千葉 俊郎 高田 善之

(昭和48年7月30日受理)

Synthese von Aminopivalinsäure aus Pivalinsäure und Polykondensation von Aminopivalinsäure

Eiji SATO Toshiro CHIBA Yoshiyuki TAKATA

(Eingegangen am 31. Juli 1973)

Zusammenfassung

Wir erhielten die Aminopivalinsäure über Chlorpivalinsäure aus Pivalinsäure durch Chlorierung und folgende Aminierung und untersuchten die Herstellung von Polyamid durch Polykondensation der Aminopivalinsäure.

Unter Anwendung von Benzoylperoxid als Katalysator wurde die Chlorpivalinsäure durch Umsetzung von Pivalinsäure mit Sulfurylchlorid hergestellt. Durch Erwärmen von Chlorpivalinsäure mit wässrigem Ammoniak 18 Stunden auf 100°C wurde die Aminopivalinsäure mit der Ausbeute von 60% der Theorie erhalten. Durch Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Dimethylformamid wurde Aminopivalinsäure aus Nebenprodukt, Ammoniumchlorid getrennt. Als Nebenprodukt wurden Oxypivalinsäure und Oxypivalinsäureamid erkannt.

Die Polykondensation der Aminopivalinsäure zu Polyamid von höherem Molekulargewicht war ziemlich schwer. Aminopivalinsäure wurde in m-Cresol als Lösungsmittel gelöst und 40 Stunden auf 250°C unter vermindertem Druck erhitzt. In Aceton wurde das entstandene Produkt gegossen und das abgeschiedene Polyamid wurde mit Aceton gewaschen.

Das entstandene Polyamid: Fp. 250°C, $[\eta]=0.20$ (in m-Cresol).

1. 緒 言

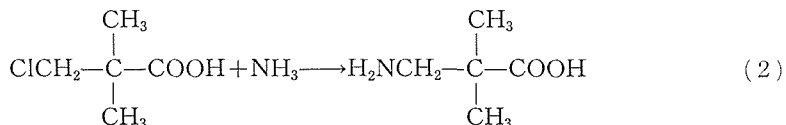
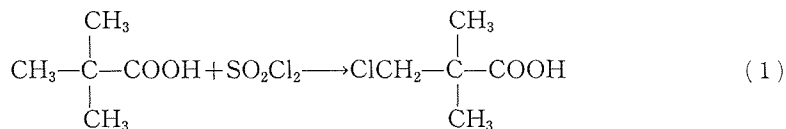
β -アミノ酸である β -アラニン加熱により容易にアンモニアを失ってアクリル酸又はその重合物を生成するが、 α -位に水素を有しない β -アミノ酸であるアミノピバリン酸は、加熱により融点が 270°C で高強度の繊維を与えるポリアミドを生成する旨の報告¹⁾があり、注目されている。

アミノピバリン酸の合成法としては、ヒドロキシピバリン酸に五臭化リンの作用で得られるブロムピバリン酸にアンモニア水を作用させる方法²⁾、ニトロピバリン酸の還元による方法³⁾、アセトンシアンヒドリンから導く方法⁴⁾等があるが、いずれも工程が長く工業的な製造方法としては不適當である。

最近になり、ピバリン酸はイソブチレンから Koch 反応により容易に製造し得るようになったので、著者等はピバリン酸からのアミノピバリン酸の合成とアミノピバリン酸の重縮合につい

て検討したので報告する。

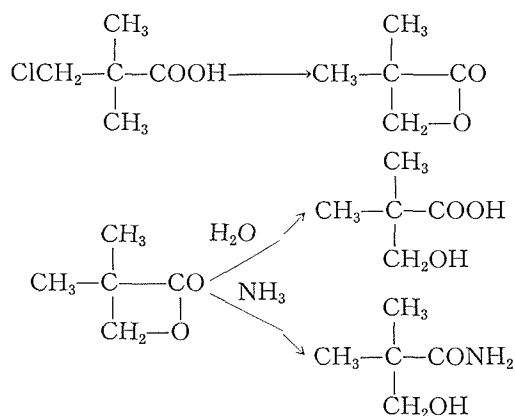
ピバリン酸を塩化スルシルと加熱してクロルピバリン酸にし、次にアンモニア水と加熱してアミノピバリン酸を得た。この方法により、上述の既知の方法に比較して可なり容易に、又収率良くアミノピバリン酸を製造することが出来た。



クロルピバリン酸とアンモニアとの反応では、アミノピバリン酸とともに塩化アンモニウムが副生するが、アミノピバリン酸から塩化アンモニウムを除くのは可なり困難である。著者等はジメチルホルムアミドによる分別により、容易に高純度のアミノピバリン酸が得られることを見出した。又難結晶性のシロップ状物質が副生したが、これからヒドロキシピバリン酸とヒドロキシピバリン酸アミドを分離した。副生が予想されるイミノジカルボン酸は確認出来なかった。アミノピバリン酸のアミノ基及びクロルピバリン酸の塩素原子は立体障害の為に反応が困難と考えられるので、イミノジカルボン酸は生成しても可なり少量であろう。

クロルピバリン酸とアンモニア水との反応では、アミノピバリン酸とともに少量のヒドロキシピバリン酸とヒドロキシピバリン酸アミドを生成することが明らかになった。他にも数種の副生物があるようであるが、これ等の副生物の確認については後日にゆづった。

ヒドロキシピバリン酸とヒドロキシピバリン酸アミドの生成は、クロルピバリン酸の直接の加水分解及びヒドロキシピバリン酸のアミド化によるものではなく、中間生成物のピバロラクトンを経て生成するものと考えている。即ちクロルピバリン酸は水酸化アルカリにより、不安定なβ-ラクトンであるピバロラクトンを生成するが⁵⁾、クロルピバリン酸をアンモニア水と加熱した時にも同様に、少量のピバロラクトンを生成し、このラクトンが加水分解するとヒドロキシピバリン酸を生成し、加アンモニア分解するとヒドロキシピバリン酸アミドを与えると考えられる。

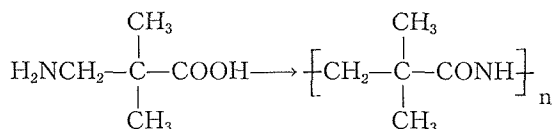


アミノピバリン酸の重縮合反応については、I. J. Lincoln¹⁾はアミノピバリン酸をm-クレゾールと水の混合物に溶解し、190°Cに200時間加熱して極限粘度が0.4のポリアミドを得た旨述

べているので、この方法を追試した。しかし 50 時間の加熱ではアセトン可溶の粘稠物を得たのみで、高分子量の縮合物は得られなかった。アミノピバリン酸を m-クレゾールに加熱して溶解し、生成する水を減圧下に除去しながら 200°C に 40 時間加熱して、極限粘度が 0.2 程度で可紡性はあるが冷延伸は困難なポリアミドを得た。無溶剤での加熱では、生成物の分解着色が著しく、高分子量の生成物は得られなかった。

ピバリン酸のカルボキシル基は第三炭素原子に結合している為に、立体障害により反応性は低下しているが、アミノピバリン酸の重縮合反応も立体障害の少ない ω -アミノ酸に比較すると可なり困難であることが明らかになった。

アミノピバリン酸から高分子量のポリアミドを製造するには、特別な方法が必要であろう。



2. 実験と結果

2.1 クロルピバリン酸

クロルピバリン酸は、ピバリン酸に塩化スルフリル⁶⁾又は塩素⁷⁾の作用により得られるが、本実験では取扱いが簡便な塩化スルフリルを使用した。なお触媒として少量の過酸化ベンゾイルを添加した。

2.1.1 過酸化ベンゾイルの量とクロルピバリン酸の収率

過酸化ベンゾイルの添加量とクロルピバリン酸の収率との関係を調べた。

攪拌器、上端に塩化カルシウム管を付した還流冷却器、滴下ロートを備えた内容 500 ml の三頸コルベンにピバリン酸 102 g (1.0 モル) と所定量の過酸化ベンゾイルの 1/2 をいれ、過酸化ベンゾイルが溶解した後に湯浴で加熱、攪拌下に塩化スルフリル 108 g (0.8 モル) を滴下、塩化スルフリルが還流なくなるまで加熱した。冷却して過酸化ベンゾイルの残りを添加し、溶解した後に湯浴で加熱、塩化スルフリル 108 g を滴下、還流が終了するまで加熱した。反応終了後に内容物を Claisen コルベンに移し、減圧蒸留して Kp 90~130°C/14 mmHg の留分を集めた。次に高さ 20 cm の Widmer 精留塔を用いて精留し、Kp 109~112°C/13 mmHg の留分を集めた。この反応で、過酸化ベンゾイルの量を 0.01~0.02 モルの範囲で変えて添加し、クロルピバリン酸の収率を求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1 過酸化ベンゾイルの量とクロルピバリン酸の収率

過酸化ベンゾイル (g)	2.42	3.03	3.63	4.24	4.84
(mol)	0.010	0.013	0.015	0.018	0.020
クロルピバリン酸収量 (g)	79.4	84.4	92.2	85.8	86.5
収率 (%)	58.8	62.0	67.4	62.7	63.1

ピバリン酸 1.0 mol, 塩化スルフリル 1.6 mol

過酸化ベンゾイルの量が 0.015 モルの場合に最も収率が良く、ピバリン酸に対して計算量の約 67% を示した。

2.2 アミノピバリン酸

クロルピバリン酸の塩素原子は α -ハロゲン脂肪酸のハロゲンと異なり、カルボキシル基による活性化作用の影響が非常に少なく、又立体障害が大きいので、その反応性は弱い。アンモニア水との反応も反応条件を可なり強くしないと未反応のクロルピバリン酸が残留した。又ヒドロキシピバリン酸やヒドロキシピバリン酸アミド等の副生物も生成するので、最適反応条件を求める為に、反応時間、反応温度とアミノピバリン酸の収率との関係を調べた。

クロルピバリン酸とアンモニア水とを反応させた場合の副生物である塩化アンモニウムは、一般溶剤に対する溶解性がアミノピバリン酸と類似している為に、アミノピバリン酸から塩化アンモニウムを効率良く除去することは困難である。塩化アンモニウムを含まないアミノピバリン酸を得る為には、希エタノールからの再結晶を反復する必要がある、純品の収率は可なり低くなる。ブロムピバリン酸とアンモニア水との反応の場合には、酸化鉛により臭化アンモニウムを臭化鉛とアンモニアとに分解して除去しているが、塩化鉛は水に対する溶解性が稍大きいので、酸化鉛による塩素イオンの除去は不完全であり、又費用の点でも工業的な実施には不適當である。

著者等はジメチルホルムアミドによる分別でアミノピバリン酸から効率良く塩化アンモニウムを除去し得ることを見出した。

2.2.1 反応時間とアミノピバリン酸の収率

内容積が約 20 ml の封管中にクロルピバリン酸 2.30 g, 28% アンモニア水 10 ml をいれ、沸騰水浴中で所定時間加熱した。反応時間を 4~24 時間の範囲で変えて反応させ、アミノピバリン酸の収率を求めた。その結果を図 1 に示す。

反応時間が約 18 時間で収率は略一定になり、約 65% の収率を示した。

2.2.2 反応温度とアミノピバリン酸の収率

クロルピバリン酸 2.30 g, 28% アンモニア水 10 ml を封管にいれ、それぞれ 100°C, 120°C, 150°C で 22 時間反応させてアミノピバリン酸の収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

表 2 反応温度とアミノピバリン酸の収率

反応温度 (°C)	アミノピバリン酸 収 量 (g)	収 率 (%)
100	1.22	62.1
120	1.18	60.8
150	0.89	46.8

クロルピバリン酸 2.30 g
28% アンモニア水 10 ml
22 時間加熱

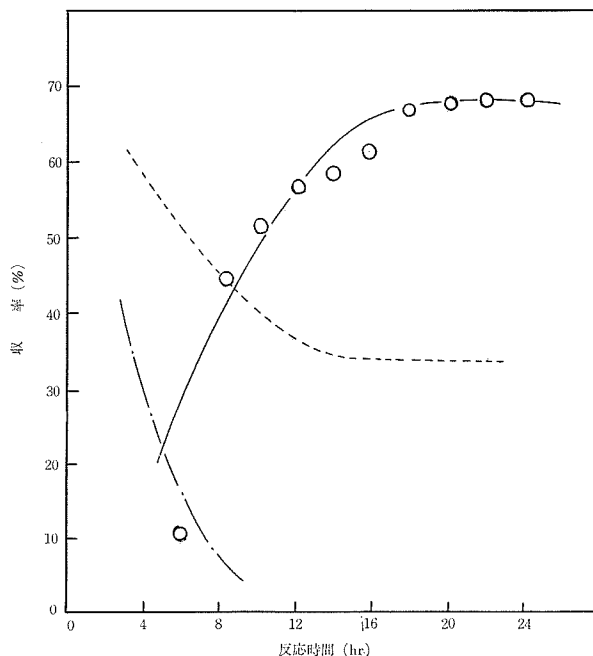


図 1 アミノピバリン酸収率 (%) と反応時間 (hr) との関係

反 応 温 度 100°C
 $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ 16.5 mmol
 NH_3aq (25%) 150.0 mmol

—○— アミノピバリン酸収率

--- クロルピバリン酸消費

--- シロップ状物質及び未反応クロルピバリン酸

反応温度が 100°C の場合に最も収率が良く、反応温度が上昇するとともに収率が低下する傾向を示した。

2・2・3 アミノピバリン酸の合成

内容 200 ml のオートクレーブにクロルピバリン酸 18.2 g (0.13 モル) と 25% アンモニア水 100 ml (1.50 モル) をいれ、100°C で 2 時間反応させた。反応終了後に内容物を減圧下に濃縮して小容積にした。析出物を吸引濾別、出来るだけ少量の水に溶解し、その容積の 2 倍量のジメチルホルムアミドを加えて氷室中に放置した。析出物を吸引濾別、メタノールで洗浄、乾燥した。収量約 9.4 g、収率約 62%、Fp 235~238°C (分解)。

	N
分 析 値	11.89%
C ₅ H ₁₁ NO ₂ としての計算値	11.96%

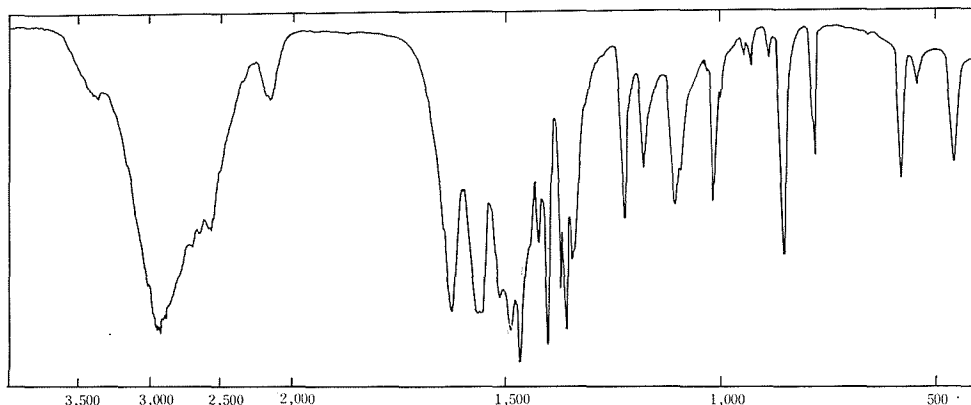


図 2 アミノピバリン酸の赤外吸収スペクトル

2・2・4 ヒドロキシピバリン酸アミドとヒドロキシピバリン酸の分離

(1) ヒドロキシピバリン酸アミド

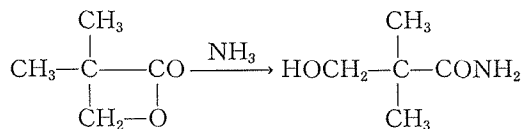
クロルピバリン酸とアンモニア水との反応溶液を減圧濃縮して、析出したアミノピバリン酸と塩化アンモニウムの混合物を濾別した濾液は粘稠であり、そのままでは結晶の析出が困難であったので、減圧蒸留を試み、Kp 110~115°C/1 mmHg の留分を集めた。留出物は放置により結晶した。エーテルとエタノールとの混液から再結晶して Fp 75~76°C の結晶を得た。収量 3.5 g、ピバロラクトンから合成したヒドロキシピバリン酸アミドとの混融により融点が降下せず、又赤外吸収スペクトルも一致した。

(2) ヒドロキシピバリン酸

ヒドロキシピバリン酸アミドを減圧蒸留した後の残留物に石油エーテルを加えて放置した。析出物を集めて、石油エーテルとエーテルとの混液から再結晶して、Fp 124°C の結晶を得た。収量 0.4 g、ヒドロキシピバリン酸アミドの加水分解で得たヒドロキシピバリン酸との混融で融点が降下せず、赤外吸収スペクトルも一致した。

(3) ヒドロキシピバリン酸アミドの合成

ピバロラクトン 5.0 g に 25% アンモニア水 17 ml を加えて 2 日間放置した。減圧下に濃縮した後に減圧したエキシカトル中に放置し



た。析出した結晶を濾別，エーテルとエタノールとの混液から再結晶した。Fp 75°C，収量 3.7 g。

	N
分 析 値	11.81%
C ₅ H ₁₁ NO ₂ としての計算値	11.96%

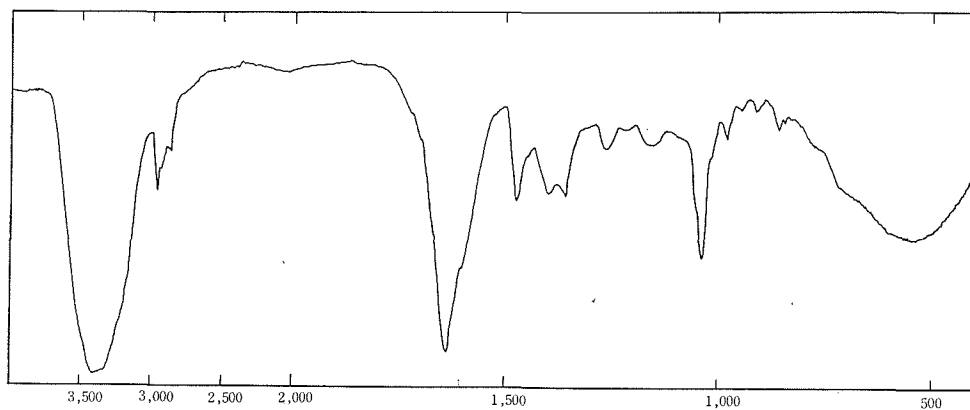


図 3 ヒドロキシピバリン酸アミドの赤外吸収スペクトル

(4) ヒドロキシピバリン酸の合成

ヒドロキシピバリン酸アミド 3.0 g と 4N-塩酸 20 ml とを還流下に 8 時間煮沸した。反応終了後に食塩を加えて飽和し，ベンゾールで抽出した。ベンゾール層を分け，減圧下にベンゾールを留去し，残留した粘稠物に石油エーテルを加えて氷室中に放置した。析出物を集めて，石油エーテルとエーテルとの混液から再結晶した。Fp 124°~125°C (文献値 124°C)。収量 0.8 g。

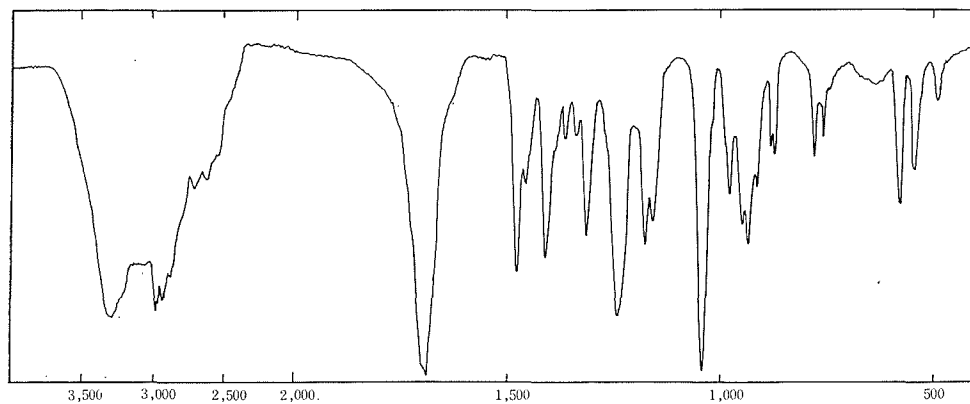


図 4 ヒドロキシピバリン酸の赤外吸収スペクトル

3. アミノピバリン酸の重縮合

I. J. Lincoln はアミノピバリン酸，m-クレゾール，水の混合物 (2:5:1，モル比) を 190°C に 200 時間加熱した後にアセトン中に注加して，析出物を集めて $[\eta]=0.4$ のポリアミドを得た旨述べているので，Lincoln の方法に従って 50 時間加熱したが，生成物はアセトン可溶の粘稠性物質であった。

著者等は図 5 の装置を用いて，生成する水を減圧下に除去しながら反応を進行させた。アミ

ノピバリン酸 2.34 g (0.02 モル), m-クレゾール 5.45 g (0.05 モル), 水 1 滴を試験管にいれ, 窒素を通してながら 200°C に 10 時間加熱した。この加熱により内容物は均一な溶液になった。次に装置を水流ポンプに連結して 14~16 mmHg に減圧し, 蒸発する m-クレゾールを時々補充して内容物を液状に保ちながら 200°C に加熱した。加熱が終了した後に冷却し, アセトン 30~40 ml 中に注加, 析出物を濾別, アセトンで洗浄, アセトン中に数日間浸けて m-クレゾールを十分に除去, 濾過, 乾燥した。Fp 250°C。

減圧下の加熱が 25 時間の試料は $[\eta]=0.18$ (m-クレゾール), 減圧下の加熱時間が 40 時間の試料では $[\eta]=0.20$ (m-クレゾール) であった。

4. ま と め

1. クロルピバリン酸とアンモニア水との加熱によりアミノピバリン酸を製造し, その重縮合によるポリアミドの生成について検討した。

2. クロルピバリン酸は, 過酸化ベンゾイルを触媒にして, ピバリン酸と塩化スルフルルとの反応により合成した。

3. クロルピバリン酸とアンモニア水との反応の条件を検討した。クロルピバリン酸とアンモニア水とを 100°C に 18 時間加熱して, 収率約 60% でアミノピバリン酸を得た。なおヒドロキシピバリン酸アミドとヒドロキシピバリン酸の副生を認めた。

アミノピバリン酸と副生する塩化アンモニウムとの分離には, ジメチルホルムアミドによる分別が効果的であることを見出した。

4. アミノピバリン酸は重縮合が可なり困難で, m-クレゾールを溶剤として減圧下に 200°C で 40 時間反応させて $[\eta]=0.20$, Fp 250°C のポリアミドを得た。

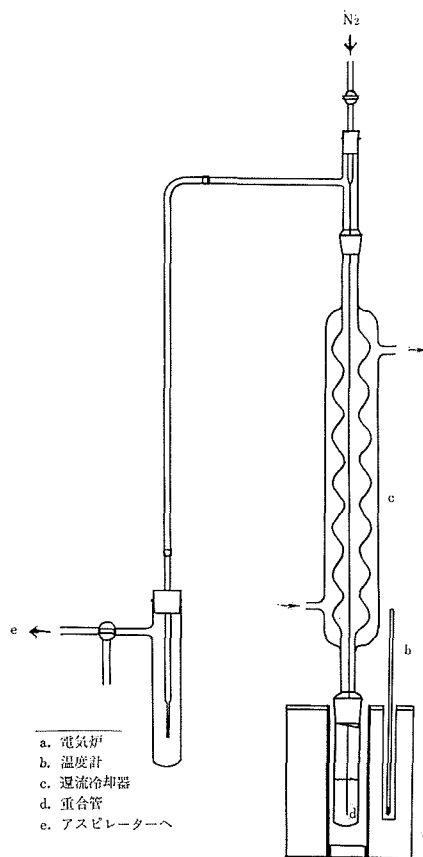


図 5 重縮合装置図

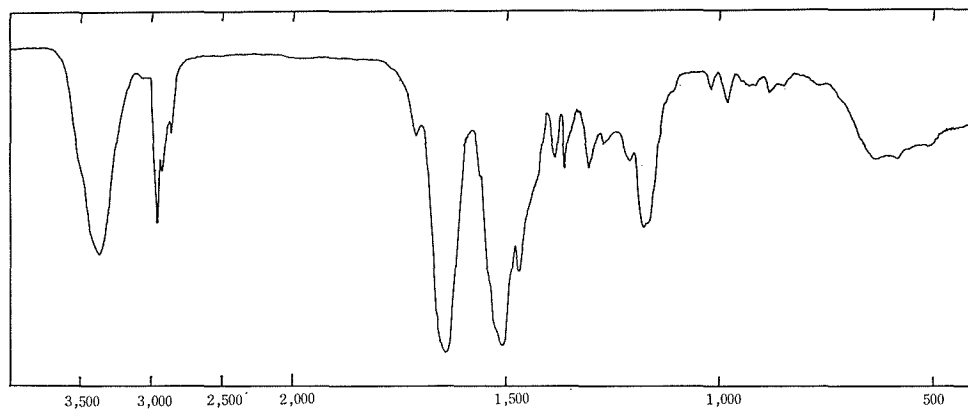


図 6 ポリアミノピバリン酸の赤外吸収スペクトル

本研究に際し、ピバリン酸を恵与下さった旭化成工業株式会社技術研究所長若狭良一氏ならびに元素分析を実施して下さい了三井東圧化学株式会社大船中央研究所分析室の方々に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Hall, A. J.: Silk and Rayon **22** (1948), p. 1046, Lincoln, J. 米国特許 601123.
- 2) Kohn, M. und Schmidt, A.: Monatsh. Chem. **28** (1907), S. 1056.
- 3) Lincoln, J. 米国特許 2501825, 英国特許 601123.
- 4) Lincoln, J. 米国特許 2500317, 英国特許 601142.
- 5) 山下・石川・津田: 工化, **67** (1964), p. 252.
- 6) Kharasch, M. S. and Brown, H. C., 米国特許 2302228.
- 7) Bruylants, A. Tits, M. Dien, C. and Gautheir, R.: Bull. soc. chim. Belg. **61** (1952), p. 366.