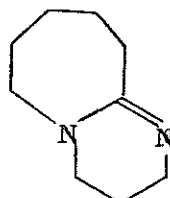


D B U

1,8-Diaza-bicyclo(5,4,0)undecene-7



内 容	頁 数
I. ま え が き	1
II. DBU の 合 成 方 法	1
III. 物 理 的 性 質	2
IV. 化 学 的 性 質	6
V. 用 途	10
1. 脱ハロゲン化水素反応	10
1-1. DBUでの反応	10
1-2. DBNでの反応	13
2. 酸の脱離反応	20
3. 縮合反応とWittig 反応	21
4. ホスゲン反応	23
5. 活性メチレン化合物の反応	24
6. その他のユニット・プロセス	26
7. 重 合 反 応	27
7-1. ポリウレタン触媒	28
7-2. ポリイソシアヌレート触媒	30
7-3. エポキシ硬化促進剤	31
7-4. ポリオキサゾリドン触媒	38
7-5. ポリフェニレンオキシド触媒	38
7-6. エピクロルヒドリンゴム系架橋触媒	39
7-7. ポリ塩化ビニル架橋触媒	41
7-8. その他の含ハロゲンポリマー架橋触媒	43
7-9. その他のポリマー触媒	43
8. 応用の参考例	44
VI. 3級アミン価と全アミン価の測定方法	46
VII. ま と め	47
VIII. 毒 性, 取 扱 い 上 の 注 意	48
参 考 文 献	51

小 田 良 平 監 修

サンアプロ株式会社

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 435

LECTURE 10

STATISTICAL MECHANICS

PROFESSOR [Name]

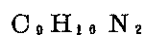
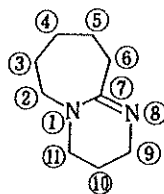
LECTURE 10

STATISTICAL MECHANICS

PHYSICS DEPARTMENT

D B U

1,8-Diaza-bicyclo (5,4,0) undecene - 7



(1)

既存化学物質番号 第5類 1117番

I. ま え が き

DBUは1966年にサンアボット社ではじめて合成に成功した⁽¹⁾ 一種の二環式アミジンで、イオン化定数 (pK a) 11.5 , また 1% 水溶液の水素イオン濃度 (pH) 12.8 を示す強塩基である。

この超強塩基性, きわめて高い触媒活性, 有機化合物に対するすぐれた相溶性, 溶解性は高分子化合物を含めた有機化合物の合成に有用である。

用途としては以下の諸例が考えられ, DBUを使用すると, よりマイルドな反応条件 (反応温度の低下, 反応時間の短縮, 触媒使用量の低下など) でも反応が進行するので, 副反応が避けられ, 収率の向上が期待される。特に反応性化合物, 生物活性化合物, 不安定化合物の合成に好適である。

脱ハロゲン化水素剤

塩基性重合・縮合触媒

酸化触媒 : 塩化第1銅 - DBU系

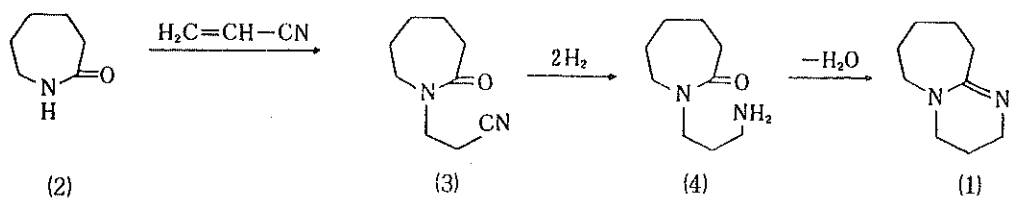
レドックス触媒 : 過氧化物 - DBU系

エポキシ樹脂硬化促進剤

ホスゲン反応などの有機塩基触媒

II. DBUの合成方法

DBUは次の合成ステップ⁽¹⁾: ε - カプロラクタム(2)のシアノエチル化, N - (2 - シアノエチル) - ε - カプロラクタム(3)の水素添加, 次いでN - (3 - アミノプロピル) - ε - カプロラクタム(4)の脱水反応によって製造している。

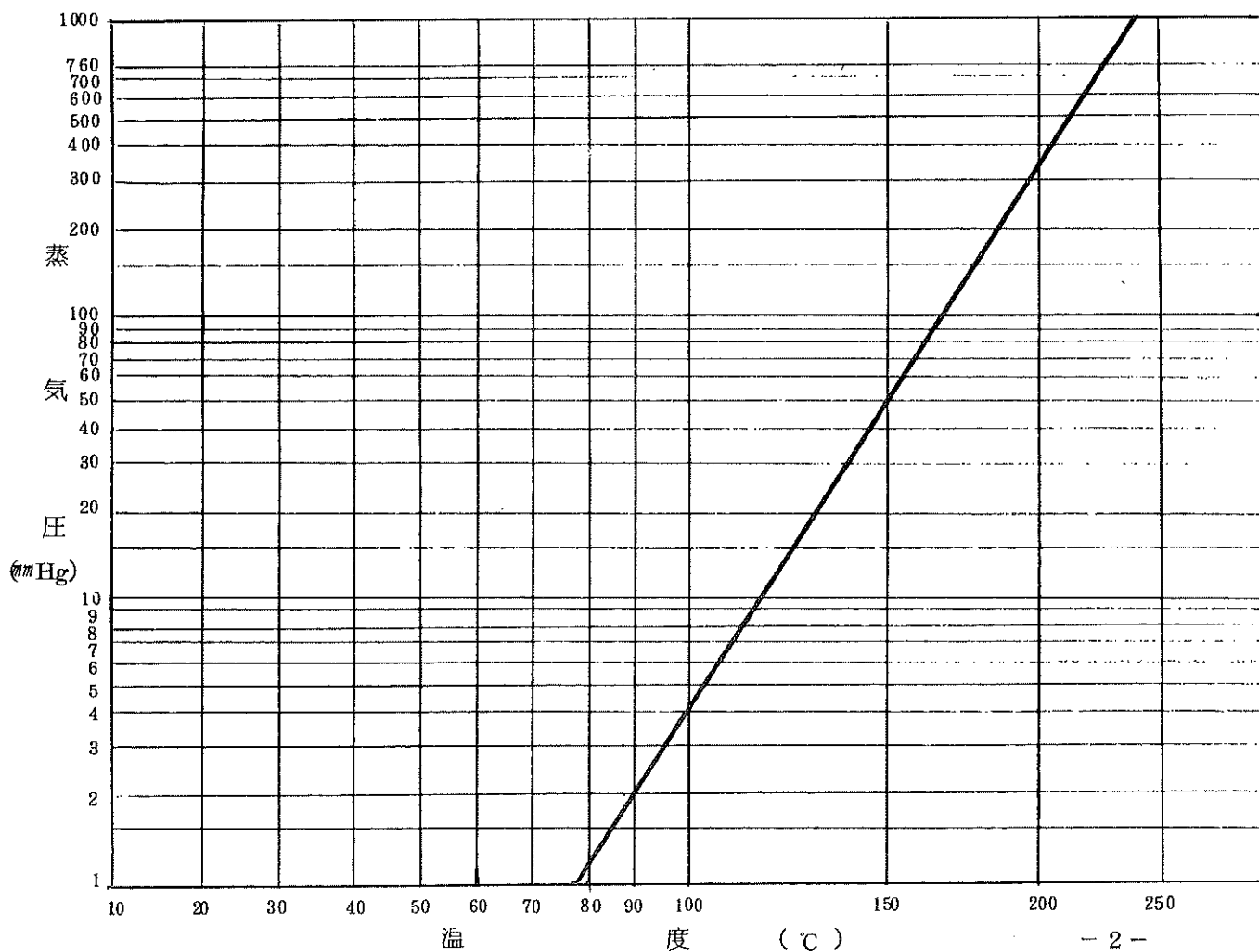


Ⅱ. 物理的性質

外 観	淡黄色透明液状	pH (1%水溶液)	12.8
分 子 量	152.14	三級アミン価・全アミン価	355以上
比重 (20℃/4℃)	1.04	純 度	98%以上
屈折率 n_D^{25}	1.52	水 分	1%以下
イオン化定数 (pKa)*	11.5	沸 点 (4 mm Hg)	100℃
引火点 (open cup)	100℃以上	臭 気	ほとんど無臭

注) * : ちなみに他の3級アミンの pKa は⁽²⁾——ピリジン 5.3, N-メチルモホリン 7.4
 トリエチレンジアミン (1,4-ジアザピシクロ (2,2,2) オクタン) 8.7——である。

図1. DBUの蒸気圧



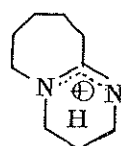
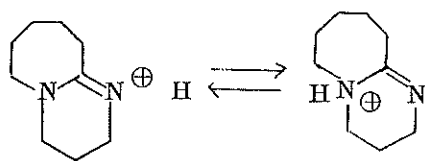
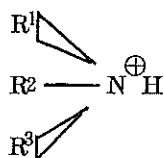
溶解性

水	可 溶	ジオキサン	可 溶
エタノール	可 溶	石油エーテル	難 溶
ベンゼン	可 溶	1,4 -ブタンジオール	可 溶
アセトン	可 溶	DMSO	可 溶
酢酸エチル	可 溶	液体アンモニア	可 溶
四塩化炭素	可 溶	ポリエーテルポリオール	可 溶
エーテル	可 溶		

DBUはほとんどすべての有機溶剤に可溶であり、反応の場合、任意の溶剤を選ぶことができる。また二重結合含有化合物を得る場合、特に溶剤を用いず、DBUを脱ハロゲン化水素剤兼溶剤として使用する場合もある。⁽³⁾

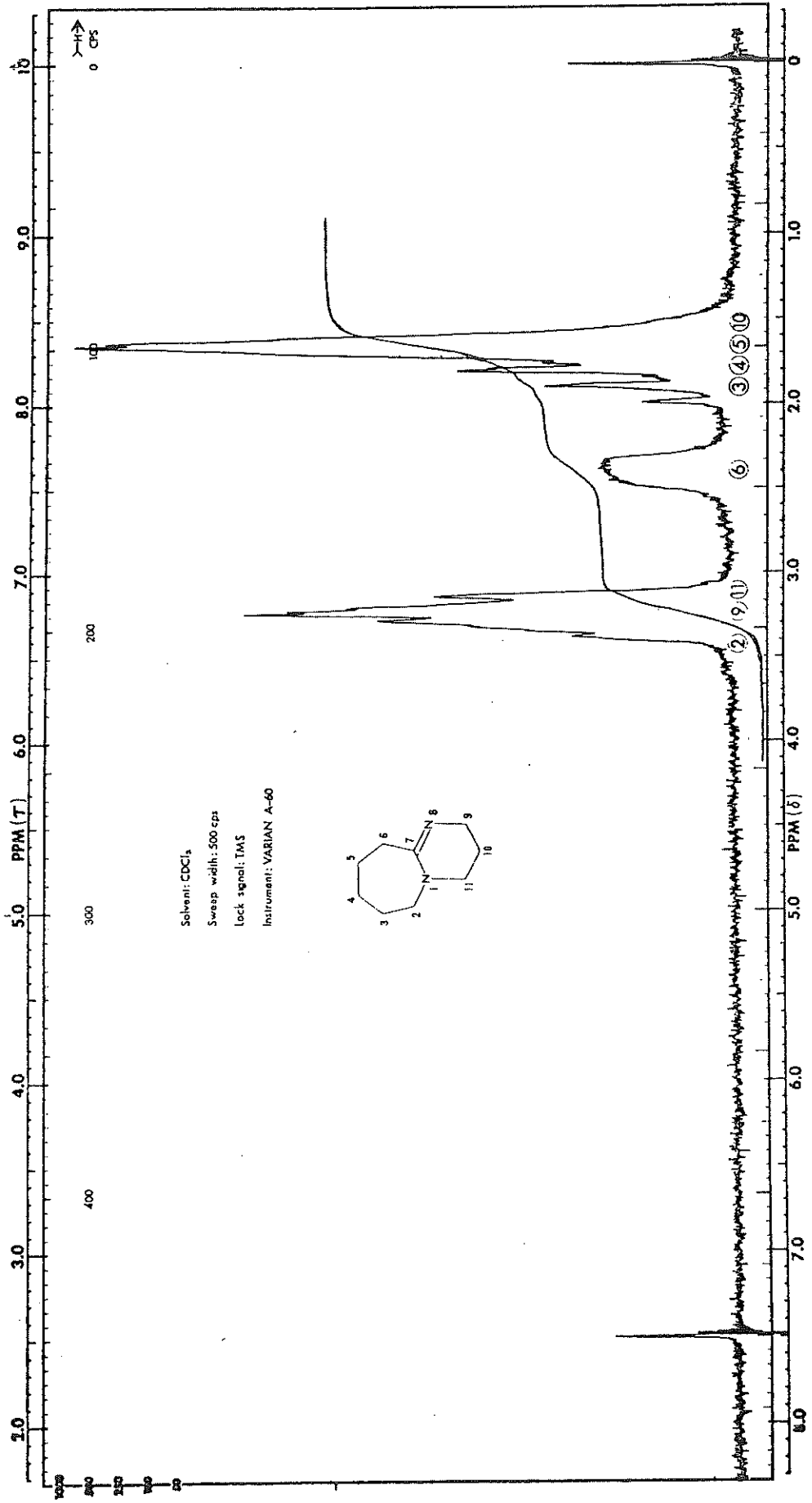
DBUの強塩基性

通常の3級アミンでは3級窒素原子の孤立電子対にプロトンが局在しているのに対して、DBUの場合は $N=C=N$ のアミジン構造の中にプロトンが共鳴安定化され、そのためDBUの pK_a は 11.5 と高く、強塩基性を示すと考えられる。



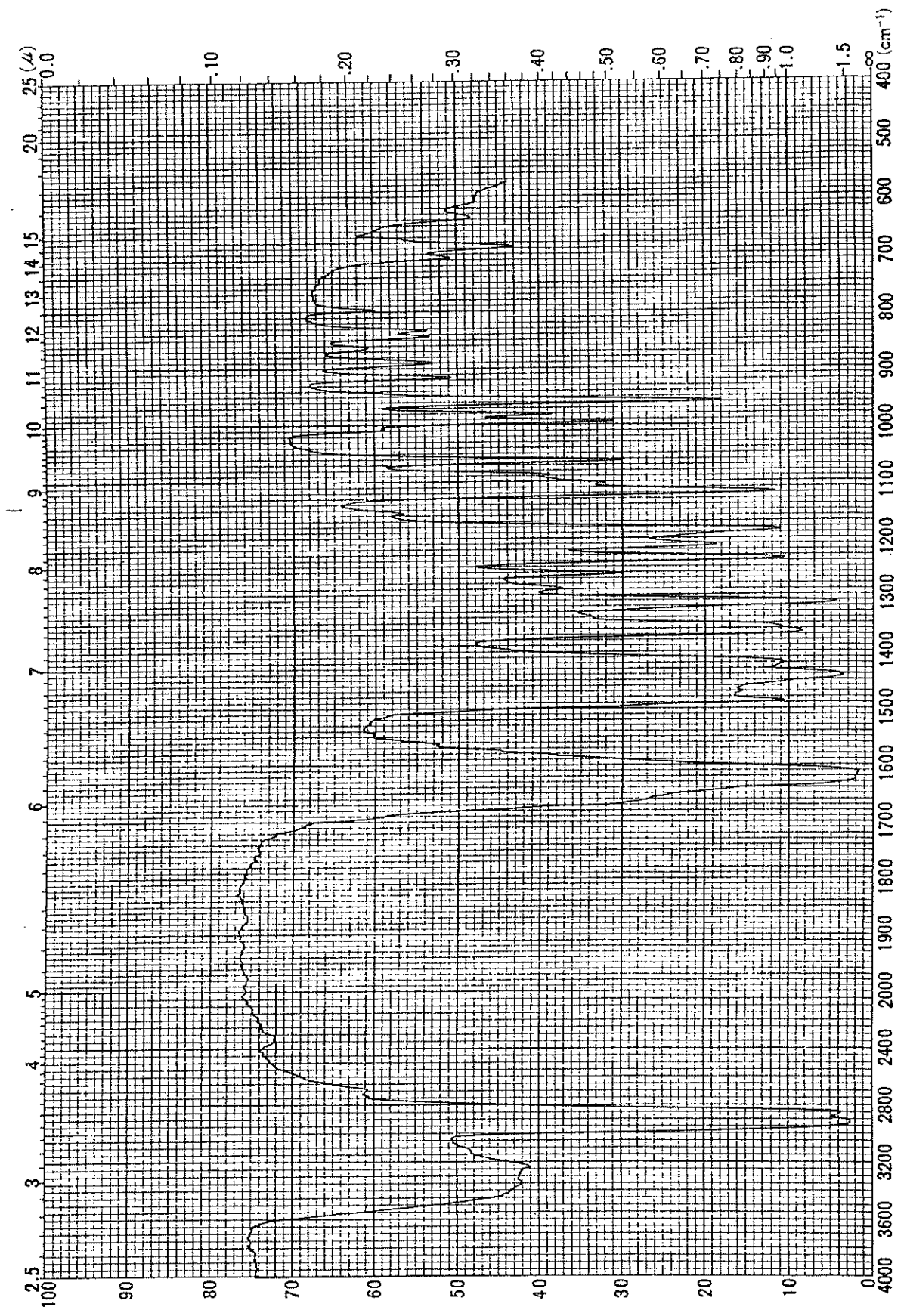
このことは図2のNMRのスペクトルからも、6位の炭素のプロトンが特異的な性質を有し、また2,9,11位の炭素のプロトンが同位にあることから、DBUが(8)の共鳴安定構造をとっていることが示唆される。

2 DBUのNMRスペクトル



状態：密着
機種：島津 IR-27G

図3 DBUのIRスペクトル

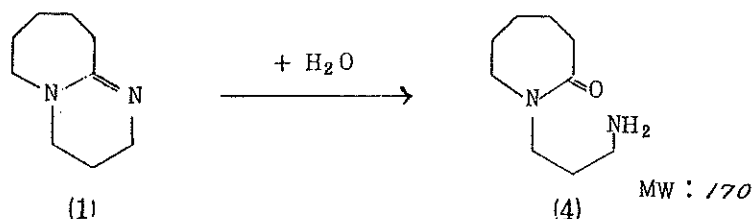


Ⅳ. 化学的性質

環式アミジンとしては、既に公知のものとしてイミダゾリンやテトラヒドロピリミジンがあり、(4~6) DBUもほぼ同様な化学挙動を示すと考えられる。

1) 加水分解

DBUはイミダゾリンの加水分解⁽⁷⁾と同様に水と反応してN-(γ-アミノプロピル)カプロラクタム(4)を生成する。この点からDBUは一種のケチミンとも考えられる。



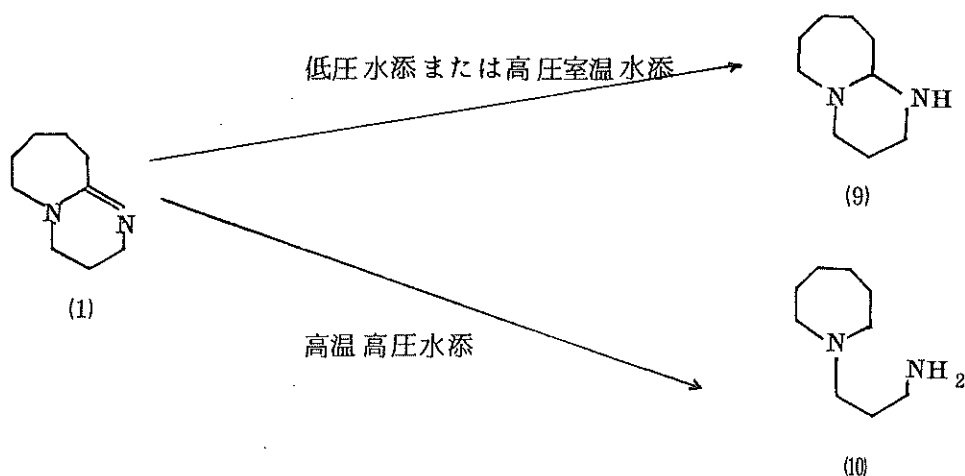
0.657 mol 濃度 (DBU 10% 水溶液) で 35℃ で D₂O 加水分解した所、2次反応であり、rate constant は $3 \times 10^{-4} \text{ mol \%}^{-1} \text{ min}^{-1}$ である。

half-life time は 33分である。(すなわち、0.657 mol 溶液の 1/2 が加水分解するのに 35℃ で 33分間を要する。)

DBUと水の等モル混合物の場合は 80℃、3時間反応後も加水分解は実験誤差の範囲内でおこらない。DBUと水のモル比を 1:3 にすると 80℃ で 2時間後および 4時間後でそれぞれ DBU の 12% および 38% が加水分解する。

この加水分解はフリー・ベースの時のみ見られるもので、DBUの酸塩では加水分解は全くおこらない。

2) 水素添加



低圧水添の一例としては、DBU (30.4 g) と 5% Pt - C (3 g) をシクロヘキサン (150 ml) 中で 45 psi で水素添加し、(9) を 24.7% 含む油状物を得ている。低圧水添では Pt - C 以外の触媒ではうまくいかない。また 1600 psi の圧力下室温でも同様な結果がえられる。高圧水添 (1500 ~ 2000 psi) で 100 ~ 150°C の条件で 100% 転化率で(10) がえられる。この反応の触媒はラネー Ni, Pt - C, Pd - C いずれも使用できる。上記の反応溶剤としてはシクロヘキサンまたは n - ヘプタンのような non-polar 溶剤が使われる。

3) 酸 塩

DBU は分子中に 2 個の窒素原子を有しているが、1 価の塩基としての化学挙動を示す。したがって酸との塩を作成するには攪拌下に 1 mol の DBU に 1 当量の酸を加えればよい。

DBU に酸を滴加してもよいし、酸に DBU を滴加してもいずれでもよい。発熱反応であるので、反応スケールの大きい時には冷却が必要であり、不活性ガス例えば窒素ガス雰囲気中に行なう方がよい。

反応物が液状の時は反応溶剤を使う必要はない。塩酸などのように含水酸の場合は水と共沸する溶媒例えばエタノールを用い反応終了後、減圧蒸留かロータリー・エバポレーターで溶剤と水を除去すればよい。DBU の酸塩のほとんどは低臭気の液状であり、鉍酸塩は固状である場合もある。

いずれの塩も空気中の湿気を吸い易いので密栓して保存することが必要である。

得られた酸塩のチェックは 3 級アミン価または全アミン価と pH (1%) を測定すればよい。3 級アミン価または全アミン価の理論値は次式で計算され、pH とはパラレルな関係にある。

$$\text{酸付加塩の 3 級アミン価または全アミン価} = 369 * \times \frac{\text{DBU の仕込量}}{\text{DBU の仕込量} + \text{酸の仕込量}}$$

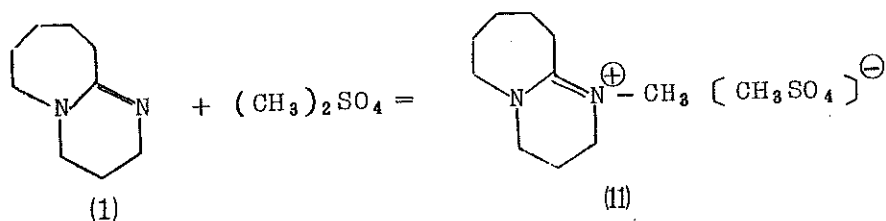
注) * : 369 は DBU の全アミン価である。

有機酸塩はウレタン触媒、エポキシ硬化触媒、その他高分子触媒として使用されており、特にカルボン酸塩はほとんど毒性がないのが特長である。

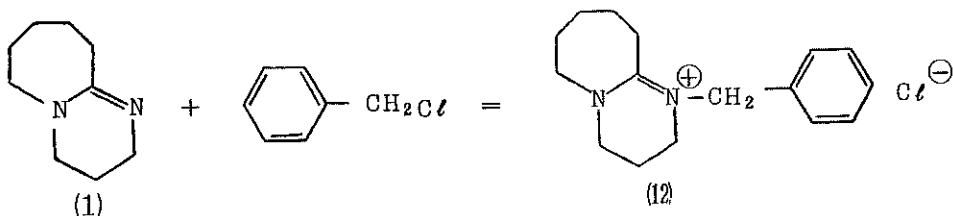
4) 第 4 級アンモニウム塩

DBU は他の 3 級アミンの場合と同様に、アルキルハライドなどと反応して第 4 級アンモニウム塩を生成する。長鎖アルキル置換体は防腐・殺菌力を有する。⁽⁸⁾

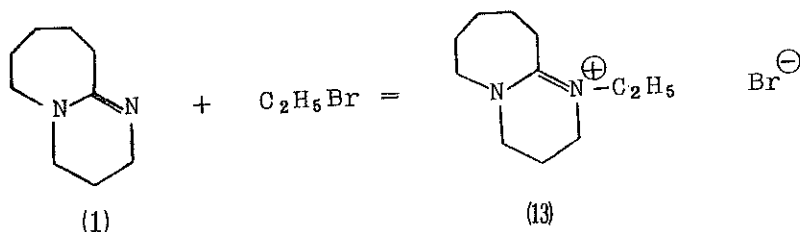
イソプロパノール溶媒中で当モルのDBUとジメチル硫酸を反応させるとDBUメチルアンモニウムメトサルフェート(11)がえられる。



一例をあげると、DBUの0.5 mol (78 g)をイソプロパノール50 gに加え、ジメチル硫酸の0.5 mol (63 g)を滴加後、25~30℃で40分間、さらに50℃で2時間反応後、減圧下でイソプロパノールを追出すと淡黄色の液体がえられる。反応終点は全アミン価と酸価が共にゼロになった点をもってする。



DBUベンジルアンモニウムクロライド(12)の場合も同様な反応操作でえられる。反応はベンジルクロライド滴加後35~40℃で15分間、さらに80℃で2時間反応させ、溶媒を追出した後アセトンで洗うと白色結晶(mp 175~178℃)がえられる。



既存化学物質番号は第5類 3893番であり、DBU-Bとして純度99%品を市販している。

DBUエチルアンモニウムブロマイド(13)の場合も同様であるが、反応条件は40℃で5時間を要する。

5) 金属コンプレックス⁽⁹⁾

DBU・Cuコンプレックス：室温でDBU(10 g)をメタノール(100 ml)に溶解し、この中へ酢酸銅メタノール溶液(酢酸第二銅 15.3 g/メタノール 250 ml)を加えると油状の沈殿物があらわれる。メタノールを減圧で留去し、ベンゼン200 mlに溶解し、固形物を除いた母液をとり、さらにベンゼンを減圧で追うと暗紫色の固形物をえ、

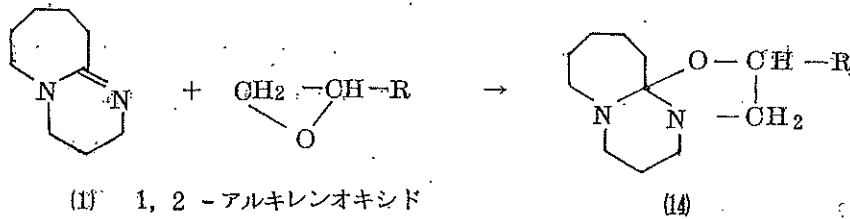
元素分析の結果は下記のようなものである。分解しやすいので冷暗所に保存する。

Ou 含量 11.1% , N 含量 11.3%

DBU・Ni コンプレックス : 室温でメタノール(400 ml)中でDBU(10 g)と酢酸第一ニッケル(20 g)を反応させる。この場合は沈殿物は生成しない。溶剤を追い、アセトンで洗浄すると緑色の固形物をうる。

Ni 含量 27.4% , N 含量 4.13%

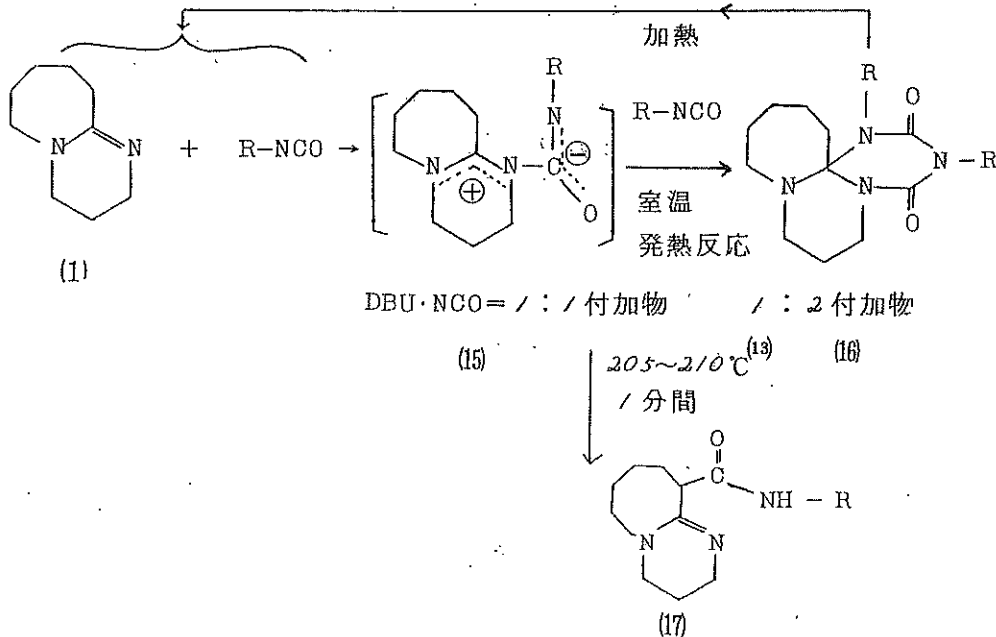
6) 環付加



イミダゾリンの $-\text{CH}=\text{N}-$ の二重結合に対する付加反応^(10, 11)と同様に環付加物(14)がえられるものと推定される。

7) イソシアネートとの反応

DBUはイソシアネート反応の触媒として、イソシアネート単独の三量化反応(イソシアヌレート生成反応)の触媒、イソシアネートと他の活性水素化合物との反応の触媒の両方に極めて有効であるが、さらにDBU自体イソシアネートと反応して1:2付加物(16)を生成する。この付加物は融点まで加熱すると、もとのDBU(1 mol)とイソシアネート(2 mol)に解離する。⁽¹²⁻¹⁵⁾



V. 用 途

1. 脱ハロゲン化水素反応

1.-1. DBUでの反応

脱ハロゲン化水素剤としては多くの塩基、無機アルカリが使用されるが、DBUはマイルドな条件で反応が進行するため、副反応：加水分解や重合などが避けられ、結果として収率が向上する。特に不安定なエン・イン化合物（二重結合および三重結合含有化合物）はDBU以外の脱ハロゲン化水素剤では合成困難である場合が多い。

狭義の脱ハロゲン化水素反応は分子中に隣接する2個の炭素原子にそれぞれ結合する水素原子とハロゲン原子が同一平面上にあって、しかも互に *trans* の位置になければ、脱ハロゲン化水素して二重結合を生じない。したがってハロゲン原子と *cis* の位置にかさ高い置換基がある場合、ハロゲン原子と水素原子が *trans* の位置をとりにくいために、この脱ハロゲン化水素反応はかなりむつかしく苛酷な条件が必要となる。また、この反応による二重結合の生成によって分子全体の電子共鳴系が完成するような化合物の合成もDBU以外の脱ハロゲン化水素剤では合成不可能な場合が多い。

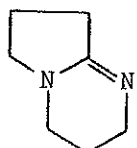
DBU自体の脱ハロゲン化水素剤としての使用例としてはプロモヘプタンやプロモオクタンからの相当するアルケンの合成例がある⁽³⁾ この場合DBUの同族体の1つであるDBN*^(16,17) (18)との比較データではDBUはDBNよりも収率の点で約2倍であることが示されている。

表1. DBNとDBUでの単離収率の差異⁽³⁾

プロモアルカン類	アルケン類	DBNでの収率(%)	DBUでの収率(%)
4-プロモヘプタン	3-ヘプテン	60	91
2-プロモヘプタン	1-および2-ヘプテン(モル比約1:4)	36	78
2-プロモオクタン	1-および2-オクテン(モル比約1:4)	40	84

反応条件：プロモアルカンと塩基の等モル混合物を80～90℃に加熱し、生成したアルケンを蒸留によって単離している。

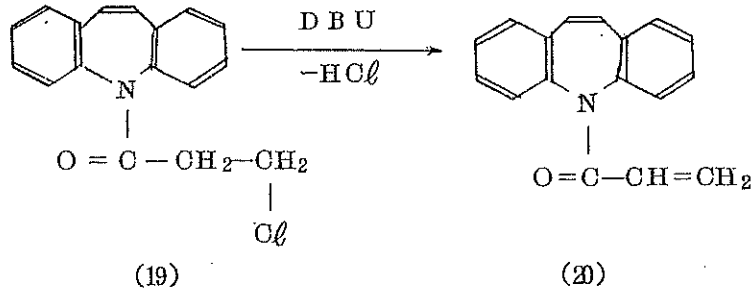
注) * : DBN



(18)

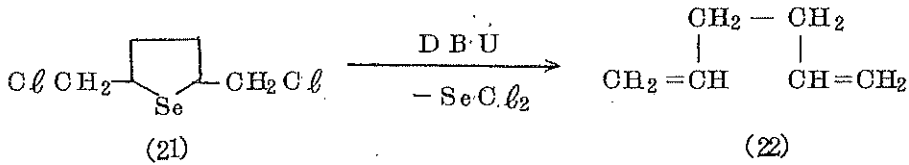
1,5-diaza-bicyclo(4,3,0)nonene-5

DBU使用例⁽¹⁸⁾として、IBM社の電子記録感光性ポリマーの原料であるN-アクリリル-ジベンゾ-アゼパイン(20)はN-(2-クロロ)プロピオニル-ジベンゾ-アゼパイン(19)と当モルのDBUをDMSO中で80~90℃で2時間反応して65.2%の高収率(単離収率)でえられる。また、DBUを用いると穏やかな反応条件で高収率で目的物がえられることが明記されている。

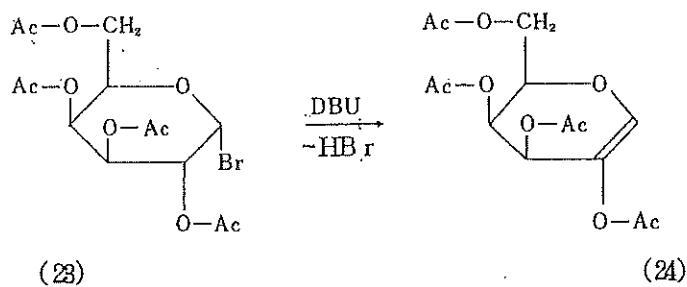


このモノマーは過氧化物あるいはアゾ化合物のようなビニル重合触媒で重合または共重合すると光導電体として有用なポリマーがえられ、静電記録板に使用される。

脱塩化セレンの例⁽¹⁹⁾は2,5-ビス-(クロロメチル)-セレンオラン(21)とDBUをクロロホルム中で5分間還流すると開環反応を伴い転化率47.5%で1,5-ヘキサジエン(22)がえられる。

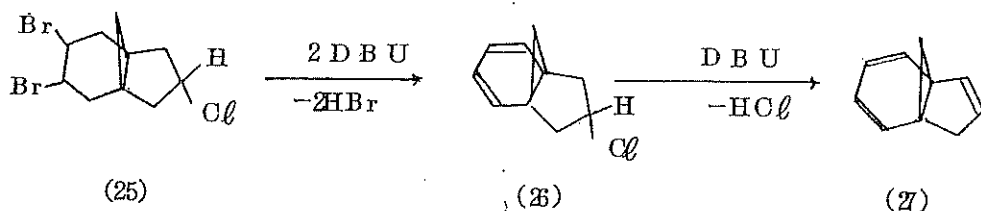


次のような単糖類テトラアセテート-モノエン(24)の合成例でも収率は85%と高い⁽²⁰⁾

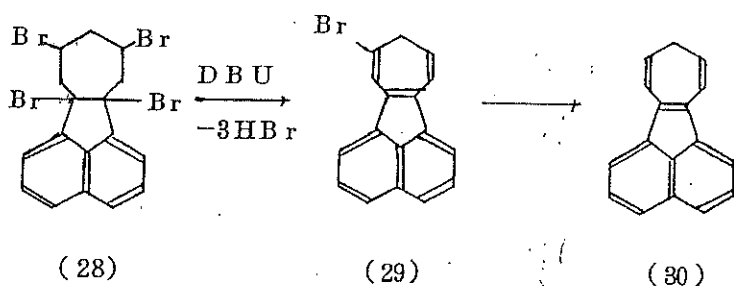


カルボアニオンとしての挙動に興味をもたれるトリシクロ(4,3,1,0)デカ-2,4,7-トリエン(27)の合成方法には既報⁽²¹⁾があるが、DBUを用いると、より高収率でえられる。⁽²²⁾

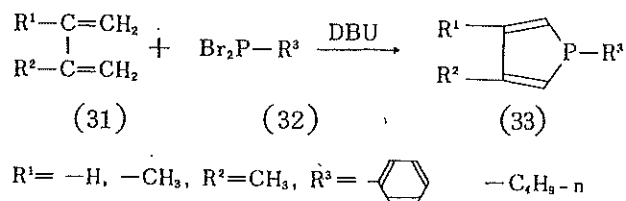
ジブロミド (25) と 2 mol の DBU を THF を溶媒として窒素 ガス雰囲気中で還流すると 94% の収率でジエン (26) がえられる。これを 3 倍 mol 過剰の DBU と DMSO 中で 120℃, 1 時間反応させると目的物のトリエン (27) が 72% の収率でえられる。これは原料の 2-インダノールに基いて 26.5% の収率に相当する。



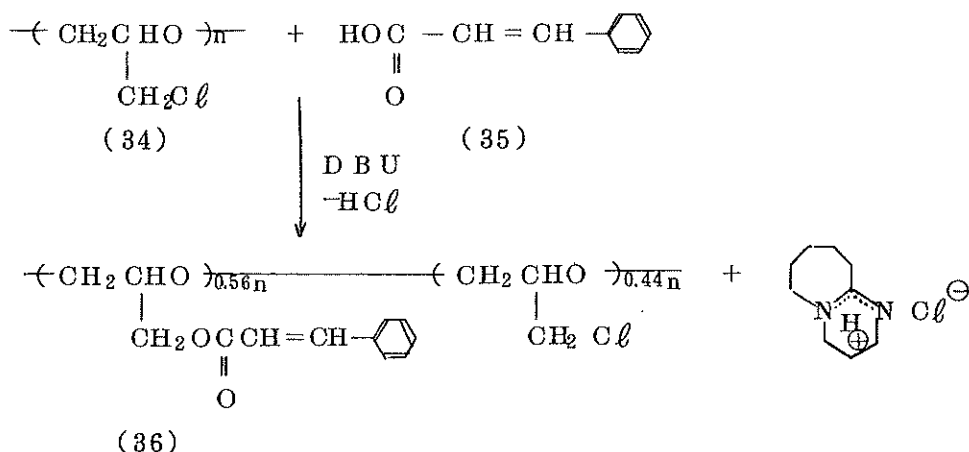
現在までに知られている最も安定なカルボニウムイオン (30) の中間体が (28) の化合物の DBU による脱ブロム化水素反応 (THF 中室温, 窒素ガス通気下で 12 時間) と生成物のクロマトグラム (シリカゲル, ヘキサン) によって純粋なモノブロミド (29) をえた。(23)



上記は同一分子内の脱ハロゲン化水素反応の例であるが, 以下は異分子間の脱ハロゲン化水素による縮合環化の例としてホスホル類 (33) の合成があげられる。(24)



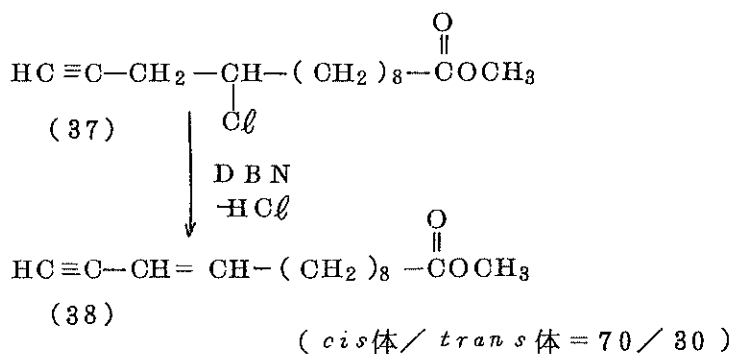
ポリエピクロルヒドリン (34) のエピクロルヒドリン 1 単位に対し, 桂皮酸 (35) と DBU のそれぞれを 1.31 mol (31% mol 過剰) で, DMF または N-メチルピロリドン 溶媒中で 85℃, 10 時間アルゴン雰囲気中で反応させると, 原料ポリマー中に含まれる塩素原子の 56% が桂皮酸残基で置換される。このポリ桂皮酸エステルポリマー (36) は感光性樹脂として有用である。(25)



1-2. DBNでの反応

DBUの同族体であるDBNは、早くから各種の脱ハロゲン化水素反応に脱ハロゲン化水素剤として検討されており、多くの生活性化合物や不安定な化合物がDBNの使用によって巧みに合成されてきた。(26)

カイコ蛾の性誘引物質 bombycol 中間体の合成⁽²⁷⁾は10-クロロトリデセン-12-酸-1-メチルエステル(37)に無溶媒で2.24 mol倍のDBNを攪拌下に反応させ、90℃に加熱すると粘稠な粥状物になり、さらに90~100℃で15分間反応させる。反応物を氷/稀硫酸中に注ぎ、エーテル抽出で粗トリデセン-10-イン-12-酸-1のメチルエステル(38)が85%の収率でえられる。

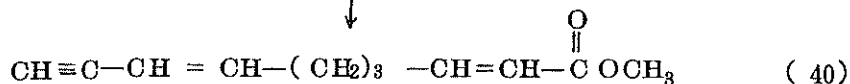
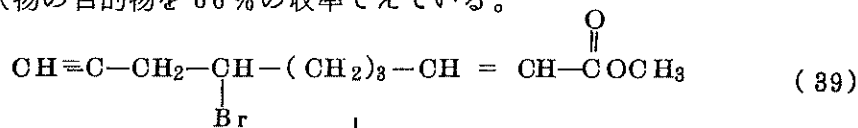


この脱ハロゲン化水素反応はピリジン、キノリン、ジエチルアニリンのような通常の3級アミン類では進行しない。

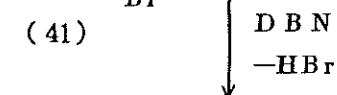
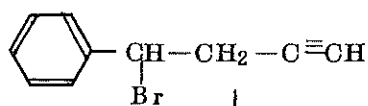
また、ローヤルゼリー中に含有される活性化合物デセン-2*t*-オン-9-酸の中間体デカジエン-2,7-イン-9-酸メチルエステル(40)が合成されている⁽²⁸⁾

即ち、7-プロモデセン-2-イン-9-酸メチルエステル(39)を無水ベンゼン中で2.3 mol倍のDBNと反応させ、50℃で30分間加熱する。冷却後、細水上に注ぎエーテルで抽出する。エーテル層を2N-硫酸と食塩水で洗浄し、好ましい香気性油

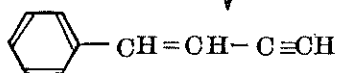
状物の目的物を 66% の収率でえている。



同じプロピニリデン基 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{}$ を有する一連の化合物が同様な方法で合成されている⁽²⁸⁾ いずれの反応も通常の 3 級アミン類では目的物はえられない。導入された二重結合について *trans* 体の生成物がえられる場合が多い。



ベンゼン中で 30 °C (90 分間)

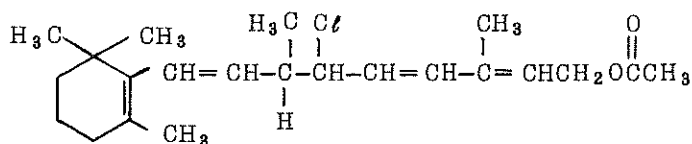


単離収率 : 70% (*trans* 体のみ)

DBN は Oediger らによってビタミン A ・アセテートの合成に利用されている。クロル体 (43) を表 2 に示すような各種塩基で 100 °C , 15 分間 , 脱塩酸反応を行なって , 生成物の純度を UV の吸光度で調べている。この結果からも DBN で処理した時が一番収率が高い。

また DBN と下記 (43) のブロム体を脱水ベンゼン中で 80 °C , 15 分間反応させ , 63% の単離収率でビタミン A ・アセテート (44) をえている。⁽¹⁷⁾

ビタミン A ・アセテートの合成⁽¹⁷⁾



$-\text{HCl}$
塩基

100 °C (15 分間)

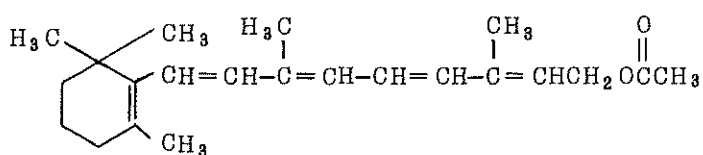
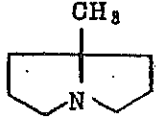
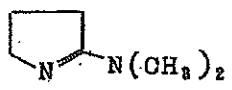

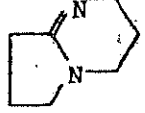
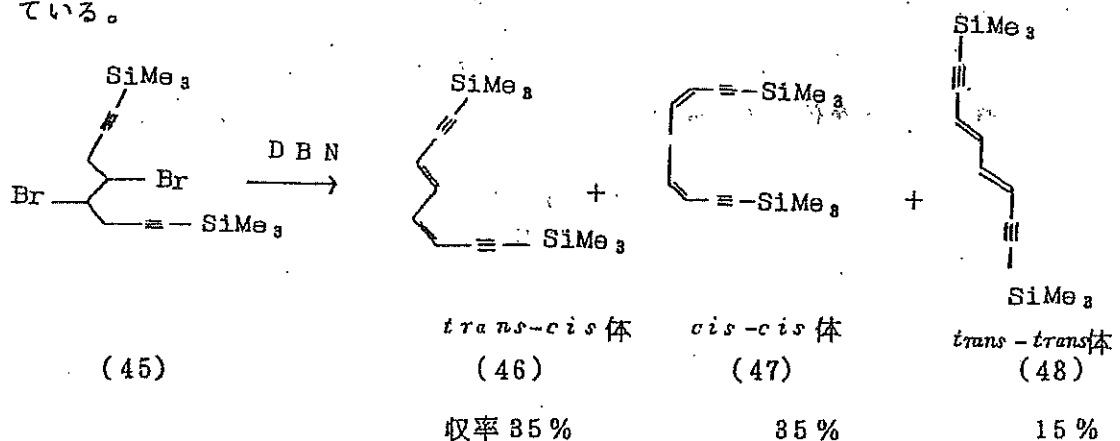


表2 クロル体より脱塩酸によるビタミンA・
アセテートの生成⁽¹⁷⁾

塩 基	吸 光 度 (ε)
Pyridine, Dimethylaniline, N-Methylpyrrolidine	0
	1,400
	7,500
 in pyridine	17,500
 DBN	33,500

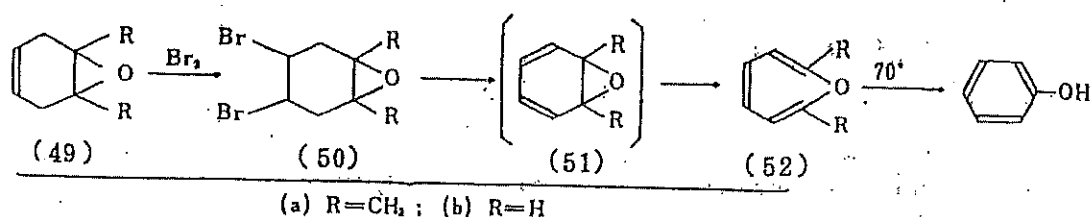
ポリエン・イン化合物のような不安定物質の合成に、DBNは有用であるので、Sondeheimerら⁽²⁹⁾はアヌレン(46)の合成過程で応用している。ジプロミド(45)をDBNで処理し、生成物をクロマトグラフィー、分別蒸留で *trans-cis*体(46)を35%、*cis-cis*体(47)を35%、*trans-trans*体(48)を15%の収率でえている。



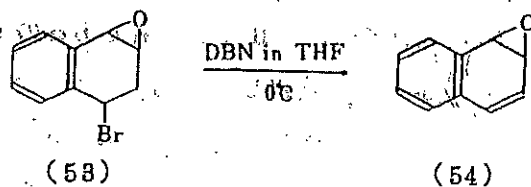
他の環式同族体もDBNで合成に成功している。⁽³⁰⁾

Oxepin(52)は8π電子系化合物として興味もたれるが、2,7-dimethyloxepin(52a)は多くの研究者によって次の方法で合成された。エンオキシド化合物(49a)

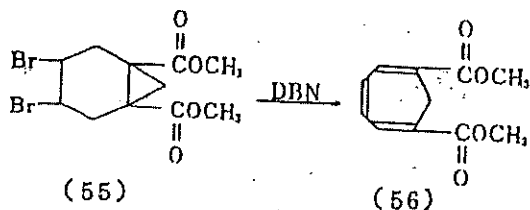
をブrom化して(50 a)とし、これをカリウム-ブトキシドでエーテル中0℃で処理し、60%の収率で2,7-dimethyloxepin(52 a)を安定な黄色液体、bp₁₄ 51℃としてえた。しかし、この方法で母体のoxepin(52 b)を合成したところ、転位が起りフェノールをえたのみで成功しなかった。しかし、Vogel⁽³¹⁾らはDBNで脱ブrom化を行ったところ95%純度のoxepin(52 b)、bp₁₄ 27℃、を好収率で得ることに成功した。(52 b)は70℃でフェノールに転位する。純oxepin(52 b)はbp₃₀ 88℃の液体である。



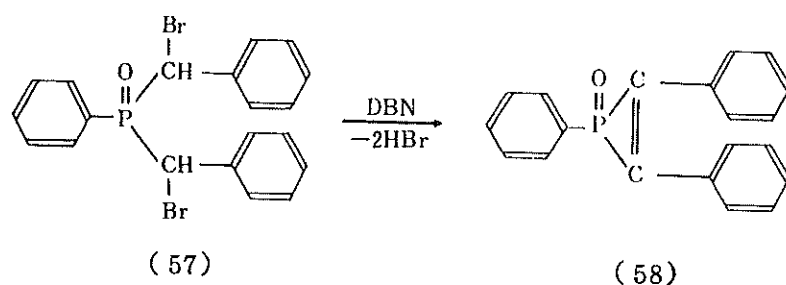
その他のナフタレン-1,2-オキシドのようなoxepin同族体⁽³²⁾もDBNでの合成で成功している。



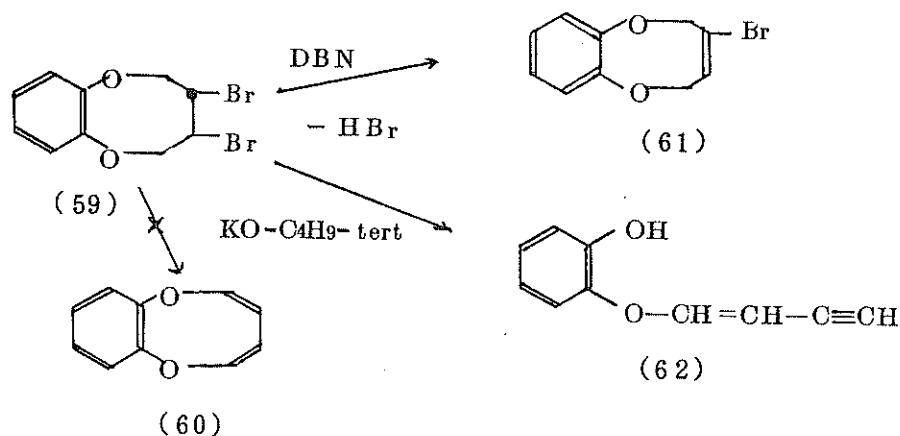
同様に、シクロヘプタントリエン-1,6-ジカルボキシレート(56)も3,4-ジプロモビシクロ(4,1,0)ヘプタン-1,6-ジカルボキシレート(55)から2モルの臭化水素の脱離と環拡大を伴って合成された⁽³³⁾



さらに脱臭化水素反応が同時に環生成を伴う場合として1,2,3-トリフェニルホスフィレン-1-オキシド(58)の合成例がある。⁽³⁴⁾



また、DBNとカリウム-3級ブトキシドの生成物の差異を示す例として *trans*-3,4-ジブロモ-2,3,4,5-テトラヒドロベンゾ-1,4-ジオキソシン(59)の脱臭化水素反応が挙げられ、⁽⁸⁵⁾DBNでは3-ブロモ-2,5-ジヒドロベンゾ-1,4-ジオキソシン(61)が生成するのに対して、カリウム-ブトキシドでは4-(2-ヒドロキシフェノキシ)プテニン(62)のみしか生じない。当初意図した1,6-ベンゾジオキソシン(60)は全くえられなかった。この理由は、エーテル結合の隣りのメチレン基から水素の引きぬきによって生じるカルボアニオンがこのエーテル結合の lone pair の影響のため不安定で、遷移状態としても存在しえないためと考えられる。(61)が生成するのは、上記のカルボアニオンがきわめて不安定であるため、臭素の炭素に結合している水素が先ず引きぬかれてカルボアニオンを生成し、八員環のルーズさのために隣りの炭素の臭素がはずれ易い位置に動いて *trans*-elimination すると考えられる。この反応では concerted type の *cis*-elimination は考えられない。



DBU塩(DBU塩酸塩)よりDBUの回収方法⁽⁸⁶⁾

通常の3級アミン塩酸塩より3級アミンを遊離・回収するには、一般に苛性ソーダや苛性カリの水溶液を加え、水に不溶の3級アミンはアミン層を分離するか、水に可溶のアミンは溶剤で抽出し、溶剤層を水洗後、脱水し蒸留により回収する。DBU塩の場合、無機アルカリを作用させて遊離したDBUは、Ⅳ 化学的性質 1) 加水分解の項の如く、水と反応して開環するので、これを避けるためにアルコール溶媒中でアルコ

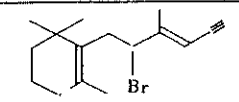
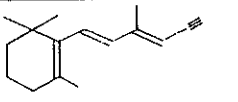
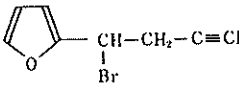
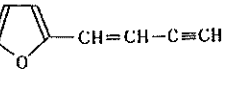
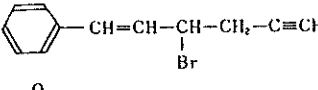
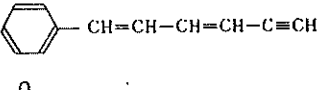
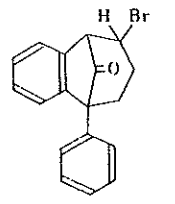
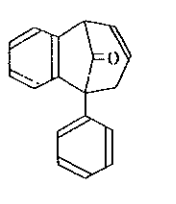
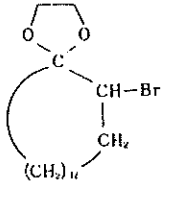
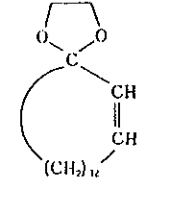
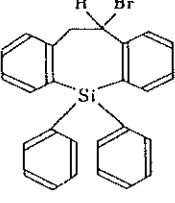
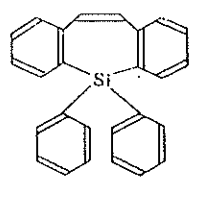
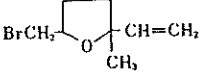
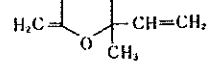
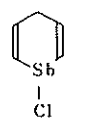
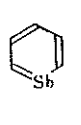
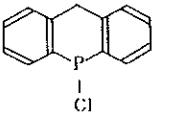
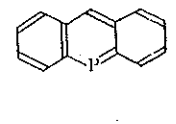
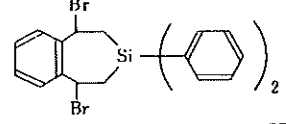
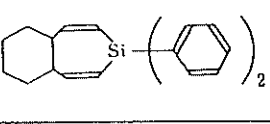
キシドをDBU塩に作用させて、遊離のDBUを回収するのが便利である。

DBU塩酸塩を例にとれば、DBU塩酸塩 189 g (1mol) Na-メチラート 54 g (1当量)のメタノール溶液 (Na-メチラート 20%含有)を加え、室温で30分間攪拌する。析出した食塩を濾去し、濾液からメタノールを追い、減圧蒸留により沸点 97℃/3 mm HgのDBUを130 g (収率 86%)がえられる。

ここでえられたDBUの純度はガスクロマトグラフによるか、または3級アミン価を測定すればよい。(3級アミン価は理論値 369である)

もちろん、DBUのメタノール溶液として反応に使用できる時は食塩濾去後の濾液をそのまま精製することなしに活用できる。またNa-メチラート以外のK-アルコラートを含むアルコラート類も使用できるし、アルコキシドが可溶な溶剤も使用できる。含水しているDBU塩はあらかじめ脱水してからアルコラートを作用させる方がDBUの回収率が向上する。脱水はキシレン、トルエンなどの共沸溶剤を加え、溶剤と共に水を留出させる方法がすすめられる。

表3 その他のDBNでの脱ハロゲン化水素反応

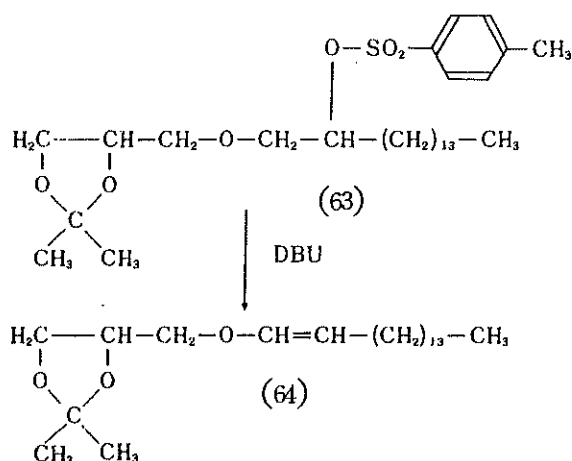
Halogenated compound	Olefin	Yield(%)	References
		70	17
		53	28
		82	28
$\text{H}_3\text{COC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{H}_3\text{COC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	66	28
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$	18	37
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{R}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{R}$	26-39	38
		67	39
		75	40
		40	41
		-	42
		-	43
		-	44
		-	45

2. 酸の脱離反応

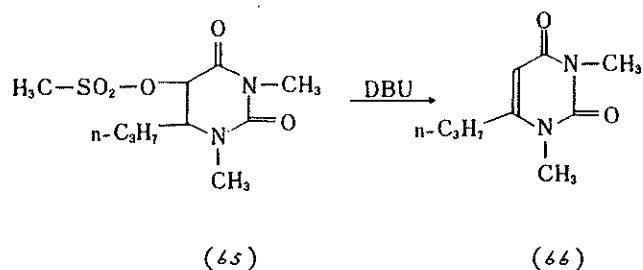
脱ハロゲン化水素反応と類似の方法であるが、スルホン酸類や次亜硝酸の脱離反応によって有機化合物に二重結合を導入することができる。

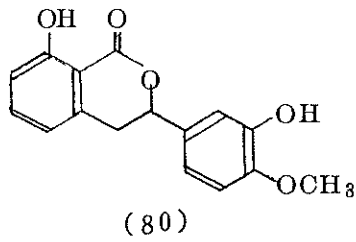
この場合も DBU や DBN の使用によって比較的マイルドな反応条件下でも反応が進行し、収率が向上する。

パラトルエンスルホン酸エステル (63) と DBU を加熱すると相当するエン化合物 (64) (*cis* 体のみ) が 72% の高収率でえられる⁽⁴⁶⁾ カリウム-3 級ブドキシドでは *cis/trans* の生成比は 3/7 であった。

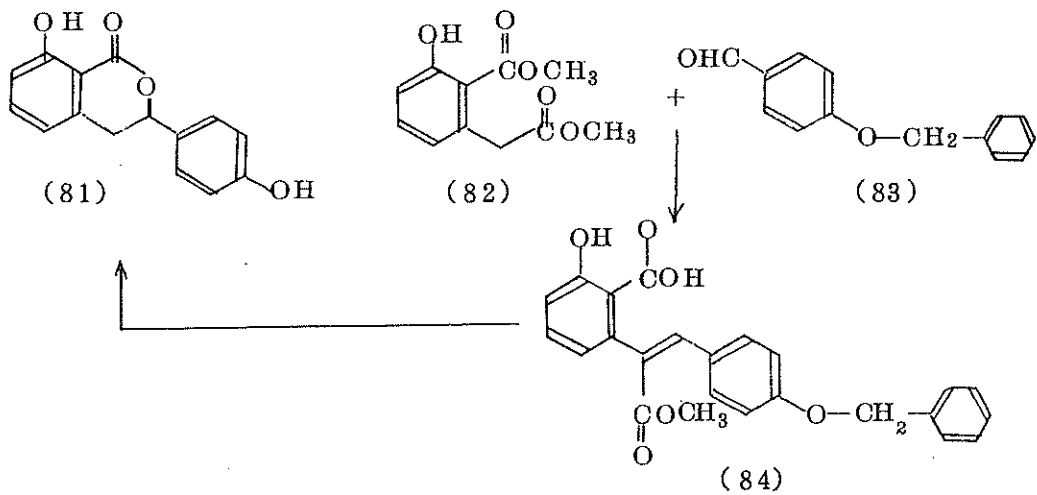


DBU での 1,3-ジメチル-6-プロピルウラシル (66) の合成ではメタンスルホン酸エステル (65) に対して 10% mol 過剰の DBU をそれぞれ THF 溶液として滴加し、48 時間 reflux すると目的物が 48% の収率でえられる⁽⁴⁷⁾。



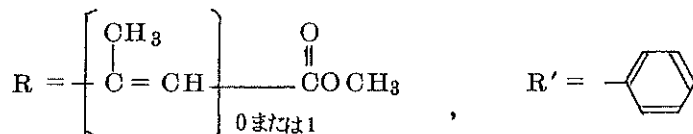
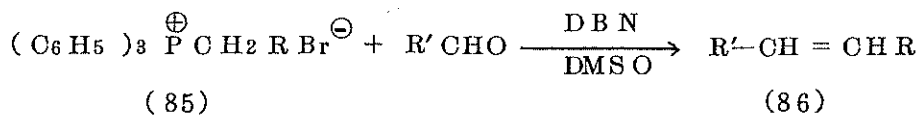


甘味成分(80)にいたるまでの全合成⁽⁵⁴⁾も既に発表されている。



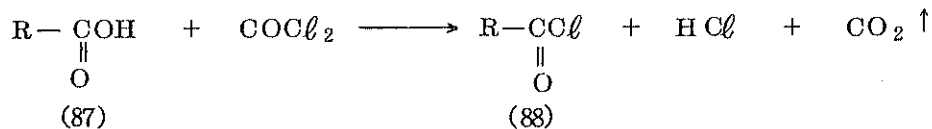
Phyllodulcin (80)の異性体である Hydrangenol (81)はアジサイのフェノール性色素成分であり、その中間体である 2-カルボキシ-3-ヒドロキシ-3'-ベンジロキシ- α -カルボメトキシスチルベン(84)はジメチル 3-ヒドロキシホモフタレート(82)と *p*-ベンジロキシベンズアルデヒド(83)を DBU の存在下ベンゼン中で reflux して 80% の収率でえられる⁽⁵⁵⁾

また、アルデヒドとイリド(85)よりオレフィン(86)合成の Wittig 反応に DMSO 中で DBU の同族体 DBN を使用することがおすすめられている⁽⁵⁷⁾



4. ホスゲン反応

カルボン酸 (87) またはカルボン酸無水物にホスゲンを反応させ相当する酸クロリド(88)を製造する場合 DBU は極めて有効な触媒となる。⁽⁵⁶⁾



DBU をラウリン酸に対し 0.7% 触媒として使用し、90 ~ 106℃ でホスゲンを反応させると、目的物のラウロイルクロリドが 96% の高収率でえられるのに対して、ピリジンの場合はほぼ同一反応条件で、収率は 53% である。また他の 3 級アミンを触媒として使用した場合、タール状の不活性ポリマーが生成し、より高い反応温度が必要となる。イソシアネートの製造にホスゲン反応は用いられており、特に冷ホスゲン化の工程では副反応(尿素化合物の生成)を避けるために、0 ~ 70℃ の低温反応が必要である。その他、ポリカーボネート樹脂、クロル炭酸エステル類、エチレン、プロピレン、カーボネートなどのホスゲン反応にも DBU 利用の可能性が考えられる。

5. 活性メチレン化合物の反応

3-置換ピロール-2,4-ジカルボン酸エステル類 (90) の便利な合成法⁽⁵⁷⁾として、イソシアノ酢酸エステル類 (89)、アルデヒド類、DBU (モル比 2 : 1 : 2) を 50℃ で 1 ~ 5 時間反応させ、50% 以上の高収率で (90) のピロール誘導体をえた。

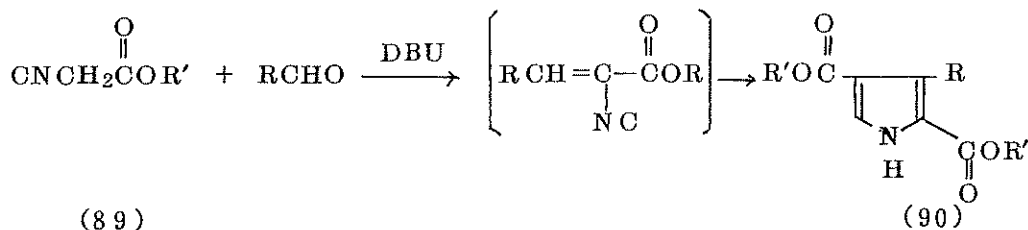
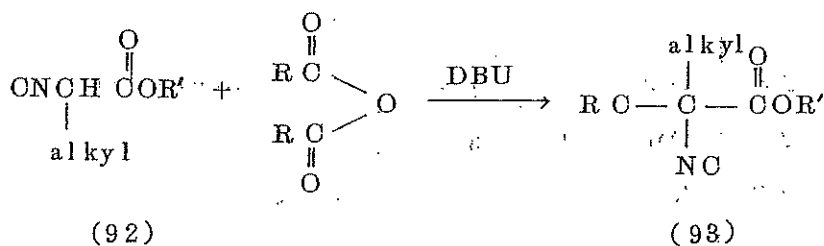
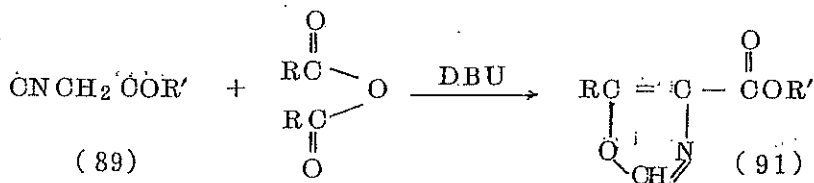


表 5. ピロール誘導体の合成

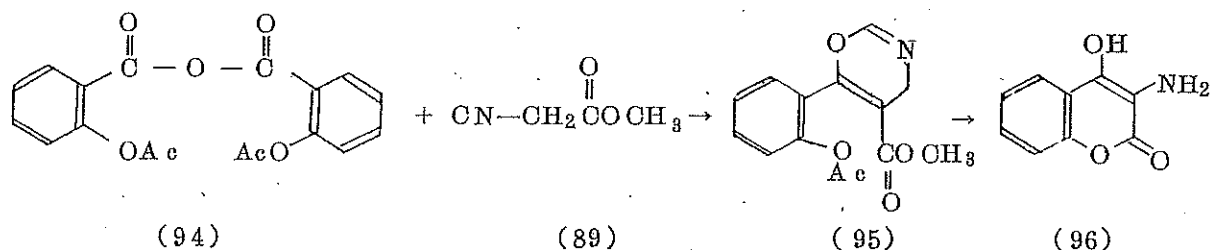
R	R'	反応条件		収率 (%)
		温度 (°C)	時間 (hr)	
H -	CH ₃ -	50 ~ 55	1	67
CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	50 ~ 55	1	71
CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	45 ~ 50	1	63
ph -	CH ₃ -	45 ~ 50	5	50
4-methoxy ph-	CH ₃ -	55 ~ 60	4	57
3,4,5-trimethoxy ph-	CH ₃ -	10 ~ 15	2	59
3-pyridine	CH ₃ -	50 ~ 55	3	60
3-indole	CH ₃ -	50 ~ 55	3	58

同様にイソシアノ酢酸エステルと酸無水物の反応についても、DBUの存在下でオキサゾール-4-カルボキシレート(91)または α -アシル-イソシアノ化合物(93)がえられる。⁽⁵⁸⁾



反応はいずれの場合もイソシアノ酢酸エステルとDBUのTHFまたはDMF溶液中に酸無水物溶液を攪拌下に室温で滴加し、さらに室温で3~10時間反応させ、最終的に減圧蒸留により目的物を70~85%の収率でえている。

これらの反応の一つであるが、イソシアノ酢酸エステル(89)とO-アセチルサリチル酸無水物(94)をDBUの存在下でTHF溶剤中、室温で12時間反応させ、5-(2-アセトキシフェニル)-4-メトキシカルボニル-1,3-オキサゾール(95)をえている。⁽⁵⁹⁾



このオキサゾールは2Nメタノール性塩酸と4時間 reflux して目的物の3-アミノ-4-ヒドロキシクマリン(96)を50%の収率でえている。

この化合物はノボオチン合成のための重要な中間体である。

DBUの存在下、活性メチレン化合物(97)に室温で二酸化炭素を3~6時間通気すると相当するカルボン酸のDBU塩(98)が30~90%の収率でえられる。⁽⁶⁰⁾

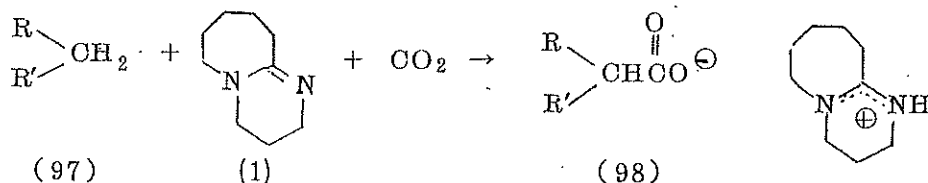
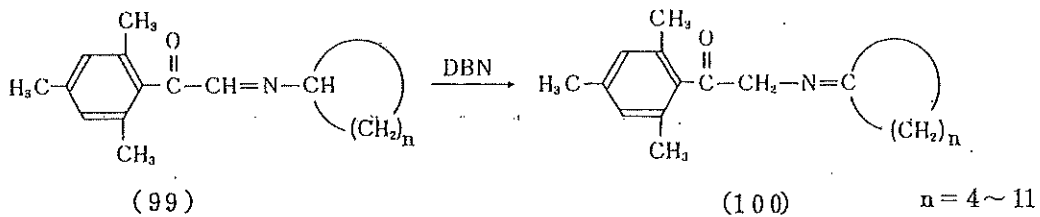


表6. DBU-CO₂系による活性メチレン化合物のカルボキシル化

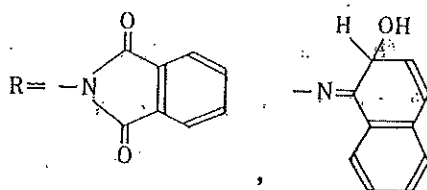
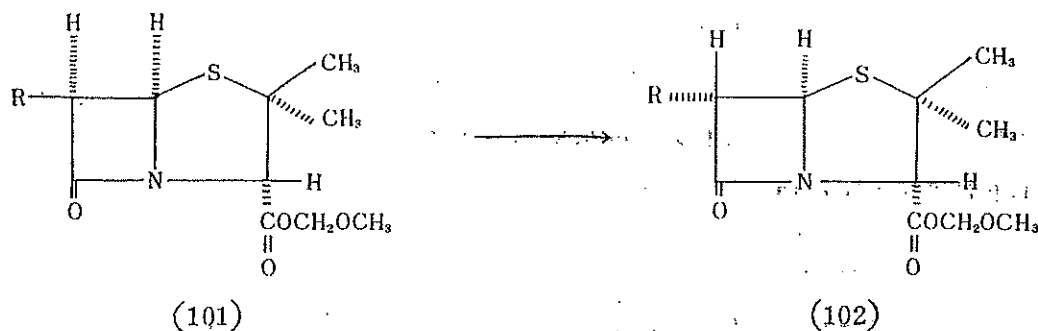
活性メチレン化合物 と使用量 (mmol)	溶剤と使用量 (ml)	DBUの 使用量(g)	反応時間 (hr)	生成物	収率 (%)
Cyclohexanone 12.5	DMF 10	3.8	3	Cyclohexanon-2- carboxylic acid	43
	DMF 10	3.8	6		47
	DMSO 10	3.8	3		52
	DMSO 10	3.8	6		61
	なし	10.0	3		63
Acetophenone 12.5	DMF 10	3.8	6	Benzoylacetie acid	30
	DMSO 10	3.8	3		41
	なし	15.0	3		43
1-Indanone 12.5	DMF 10	3.8	3	1-Indanone-2- carboxylic acid	68
	DMSO 10	3.8	3		83
Indene 8.6	DMSO 10	5.7	3	Indenemono carboxylic acid	90
Fluorene 5.0	DMSO 5	10.0	18	Fluorene-9- carboxylic acid	30

6. その他のユニット・プロセス

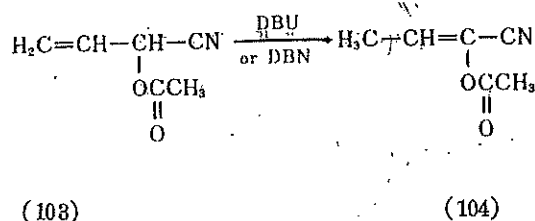
転位反応の例として、⁽⁶¹⁾アゾメチン(99)をDBNで処理するとイミン(100)が生成する。



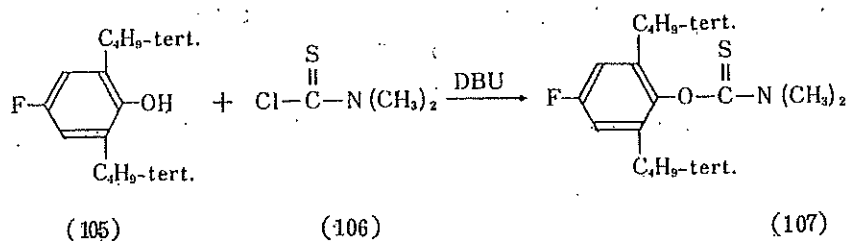
DBNの触媒量の存在下でペニシリン酸の誘導体(101)は立体構造上の転位をおこす。



β, γ -二重結合を有するニトリル(103)はDBUまたはDBNの触媒作用で α, β -不飽和のニトリル(104)に転位する。(65)



反応の際に立体障害を有する2,6-ジ-*tert.*-ブチルフェノール(105)とジメチルチオカルバミン酸クロライド(106)のO-アシル化反応ではDBUの使用によって容易に相当するO-アリル-N,N-ジメチルチオカーバメイト(107)をうることができた。(66)しかし、この反応ではNaHは満足な結果を与えなかった。



7. 重合反応

現在まで、公知の高分子生成に関するDBUまたはDBU塩の応用は塩基触媒による重合反応と脱ハロゲン化水素反応を伴う含ハロゲンポリマーの架橋反応に大別できる。

塩基で触媒化される重合反応としては広義のウレタン生成反応、イソシアネートの三量化によるイソシアヌレート生成反応、エポキシ硬化反応、酸化縮合によるポリフェニレンオキシド生成反応にDBUまたはDBU塩が使用されている。

含ハロゲンポリマーとしては、ポリエピクロルヒドリン、塩素化ポリエチレン、PVCの架橋反応には主としてDBUの有機酸塩が有用であり、含フッ素エラストマーの反応にはDBUの第4級化物が有効である。

7-1. ポリウレタン触媒

イソシアネートと活性水素化合物（ポリオールや水）との反応のポリウレタン触媒として従来から3級アミン類が使用されており、従来から認められている3級アミン触媒の触媒メカニズムから説明すれば、3級アミンの窒素原子の lone pair がR-NCOの炭素原子にアプローチしてイソシアネート分子と complex をつくり、これにさらに活性水素化合物が付加して ternary complex をつくり、この ternary complex から3級アミンが脱離してイソシアネートとアルコールの場合はウレタン結合を形成する。⁽⁶⁷⁾したがって3級アミンの酸の塩はイソシアネートと complex をつくる lone pair が酸の残基でおおわれているため complex 形成能がなく、もちろん活性水素化合物も加った ternary complex もつくりすることができないので3級アミン塩はイソシアネートの反応触媒にはなりえないと云われていた。

ところが、Ⅱ. 物理的性質の“DBUの強塩基性”（p 3）で述べたように、共鳴安定化したプロトンをもつDBU塩触媒は⁽⁶⁸⁾従来の3級アミン触媒とは本質的に異なる特長を有している。

3級アミン触媒の悪臭が全くない。さらに蒸気圧が極めて低いため蒸気吸入毒性が実質的に無視できる。DBUの脂肪酸塩であるSA No. 102, SA No. 103, SA No. 106は蒸気吸入毒性が全くなく、皮膚に接触させても炎症がおこらず、家兔の目に点眼しても7日から17日後には正常に回復する（点眼後5～20秒で洗眼すれば2日～5日後に正常に回復する）。

DBU・フェノール塩のSA No. 1は広く軟質スラブ発泡の触媒として使用されており、特に低密度フォーム、メチレンクロライド発泡、難燃化フォーム用の触媒として好適である。また硬質フォームではスプレー発泡の場合にピッタリの触媒である。

DBU・オクタール酸塩のSA No. 102は二液乾式のウレタン合成皮革用の触媒、アクリルウレタン塗装材用の触媒として使用されている。理由はSA No. 102の感温性で、比較的長いポット・ライフと硬化温度での短い硬化時間にある。フェノールやカプロラクタムでブロックしたイソシアネートの解離触媒としても有用である。

DBU・オレイン酸塩を配合したS A № 106はウレタンモールド品の触媒として、特に複雑な型のモールド品製造に使用されている。この場合、不良品の発生率を低下させる効果が認められている。

今後のウレタン工業の進展の方向の一つとして無黄変の脂肪族および脂環式イソシアネートの長を生かした分野の開発が期待される。この場合問題になるのは、無黄変イソシアネートの反応性が劣る点であり、強力な触媒の出現が待望されてきた。この目的にはDBUとフェノールまたはカルボン酸のカリまたはナトリウム塩の組合せでワン・ショット発泡が可能である。⁽⁶⁹⁾

具体的な各成分の標準使用量は表7の如くである。

表7. 触媒成分とその使用量

(使用量：ポリエーテルまたはポリエステルポリオール100重量部に対し)

DBUまたはS A № 1	0.8 ~ 1.7		
フェノールのNa塩	1.0 ~ 1.5	—	(1.0)
カルボン酸のNaまたはK塩	—	0.7 ~ 3.0	(1.0)
2-エチルヘキサン酸のPbまたはZn塩	—	—	0.2 ~ 0.3

カルボン酸は、ぎ酸、酢酸、アジピン酸、オレイン酸、リノレン酸、安息香酸、サリチル酸などが用いられる。

以上のようにDBUまたはS A № 1に第2成分を併用して、さらに触媒活性を増強することも可能であるし、またDBU塩の酸の種類とモル比をかえることによって、所定の温度に上昇してはじめて急激に反応を開始させることも可能である。

一般的に云って、モノカルボン酸や脂肪酸のDBU塩はDBU・フェノール塩(S A № 1)に次いで室温(ないし低温)でも活性な触媒であるが、ジカルボン酸、トリカルボン酸と酸の官能基数が増加したり、カルボン酸からスルホン酸、鉍酸、と酸度が上昇すると、そのDBU塩触媒の解離温度も上昇する。酸/DBUのモル比を増加するとより低温がわでの活性が低下し、触媒としての解離温度は上昇し、より高温にしないと反応が開始しない⁽⁶⁷⁾

こうした性質をたくみに活用した一例を示す。

石英・頁岩の石粉やカオリン・バライタ・チョークの無機質の充填材を含有するフィラーフォームを製造する場合、通常の発泡機ではミキシング・ヘッドをいためるので

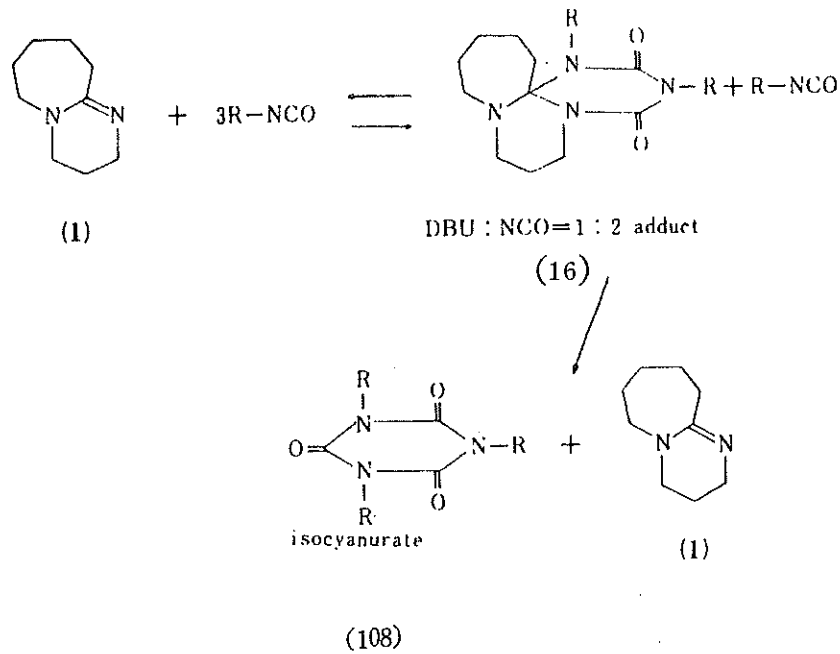
混合釜中室温でポリオール、フィラー、触媒などを充分混合し、最後にイソシアネート（TDIまたはクルードMDI）を室温で加え、30秒間攪拌する。この場合、混合釜の中で重合反応がおこらないように触媒に工夫をこらしてある。すなわち、DBUの脂肪酸塩を触媒として使用するが脂肪酸/DBUのモル比を2～6に増加した脂肪酸過剰のDBU塩を使用している⁽⁷⁰⁾このため、かくしてできた混合物は室温で安定であるが、直ちに冷たいモールド中に注ぎ、次いで110℃で15分間加熱する。高密度（0.48～1.16（未発泡体は1.77））のフォームがえられる。脂肪酸としてはオレイン酸、リシノール酸、ステアリン酸や安息香酸が使用されており、この発泡体はカーペットの裏打ち材、シール（自動車のエア・フィルター、土管用）、シート・バンド、織物のコーティング、防音用や建築産業のコーティング材に向けられる。（上記の詳細についてはSA₁およびSA₁₀₀シリーズの「DBU系ウレタンフォーム用触媒」、「DBU系ウレタンコーティング用触媒」の技術資料を参照下さい。）

7-2. ポリイソシアヌレート触媒⁽⁷¹⁾

イソシアネート化合物のみを重合して、二量体、三量体をつくることはかなり以前から公知であり⁽⁷²⁾特に三量化によるイソシアヌレート結合主体の硬質ウレタンフォームは耐熱性が抜群であるため、建材関係で特に注目されている。この目的に各種の触媒が知られている^(72～80)トリエチレンジアミン単独では三量化反応には効果が少ないが、低分子量のアルキレンオキシド、アルキレンイミン、アルデヒドとの併用により三量化触媒となる^(81・82)が、三量化反応が急激な発熱反応であり、低分子量の揮発性化合物の併用は問題があり、反応初期にかなりの誘導時間を要する点が致命的な欠点である。イソシアネートの重合機構についてはウレタン結合、アロファネート結合を経てイソシアヌレート結合を形成すると考えられている⁽⁸³⁾

一方、DBUまたはDBUの弱酸塩はアルコール、ウレタン、アロファネート類が存在しなくても、イソシアネートを三量化してイソシアヌレートを生成する。

この触媒メカニズムは次のように推定される⁽⁶⁷⁾



モデル実験として、触媒1部をトルエン10部に溶解し、TDI-80を30部加え、70℃の恒温槽に4時間浸漬して、mp 300℃以上の固状の生成物をえた。収率と反応過程での発熱状態を観察し、結果を表8に示す。

表8. 触媒別三量化反応⁽⁷¹⁾

触 媒	生 成 物			発 熱 状 態	
	外 観	収 率 (%)	イソシアネート含量 (%)	最高発熱温度 (℃)	最高温度に達するまでの所要時間(分)
D B U	黄～白色固状	約 100	11.9	130	5
S A № 1 (DBU・フェノール塩)	黄～白色固状	約 100	2.5	154	5
S A № 102 (DBU・オクチル酸塩)	黄色固状	約 100	14.2	89	43
T E D (トリエチレンジアミン)	白色沈殿	約 50	8.9	なし	発熱せず

ポリマー中の残存イソシアネート含量と発熱状況からSA №1が最も強い三量化触媒であると結論される。

7-3. エポキシ硬化促進剤

エポキシ樹脂の分野⁽⁸⁴⁾では、DBUとDBU塩(SA №1, SA №102, SA №103, SA №106)は下記の6項目の特長を有している。

(1) DBUは強塩基であるため、通常の脂環式エポキシおよびビスフェノール系、脂肪族

系のグリシジル系はもちろん、 β -メチルグリシジル系エポキシ化合物の反応も促進する。⁽⁸⁵⁾

- (2) DBUおよびDBU塩のU-CATシリーズも触媒活性が高いので、エポキシ樹脂のホモ重合でも酸無水物/エポキシ系の重合の場合でも、網目状構造の緻密な硬化物がえられるため、市販の3級アミンの硬化物に比して30~50℃高い熱変形温度の硬化物がえられる。
- (3) DBU, U-CATシリーズを触媒として使用した酸無水物/エポキシ系の硬化物は無色透明で、日光の照射や加熱にも着色せず、透明度の変化は極小である⁽⁸⁶⁾したがって、発光ダイオードの封止樹脂や透明プラスチックのコーティング剤として好適である。
- (4) DBU・U-CATシリーズは、チオコールなどのポリメルカプタン系の酸性硬化剤/エポキシ系でも極めてすぐれた触媒効果を発揮し、低温でも1分間以内で硬化し、瞬間接着剤としてもピッタリである。その上、硬化物はDMP-30やトリエチレンジアミンのように着色しない。⁽⁸⁷⁾
- (5) エポキシ樹脂との配合物は室温~50℃で比較的長い可使用時間を示し、80~120℃で急速に硬化する。特にエポキシ-酸無水物系にDBUを使用する場合やDBU塩のU-CATシリーズを促進剤として使用する処方では、この感温性触媒効果が顕著に見られる。
- (6) 3級アミン系の促進剤とは異なり、U-CATシリーズのDBU塩は酸無水物に溶解・混合しておいても炭酸ガスが発生せず、夏期でも安定に保存できる。

以下項目ごとにデータを挙げて説明する。

- (1) DBUのイオン化定数(pKa) 11.5, またpH(1%) 12.8でほぼ苛性ソーダに匹敵する強塩基であるため、グリシジル系はもちろん β -メチルグリシジル系および脂肪族系・脂環式系エポキシ化合物の反応を促進する。⁽⁸⁵⁾
等モルの5,5-ジメチルヒダントインとヘキサヒドロフタル酸-ビス(β -メチルグリシジル)エステルを無溶媒で下記の3級アミン*を2.5モル%使用し、110℃で窒素気流中で反応させ、エポキシ基の定量はテトラエチルアンモニウムブロマイド法で行ない、反応率Rtは残存エポキシ基含量より求めた。

注) * : 触媒として使用した3級アミンは次の5種類である。

DBU

TED : triethylene diamine

BDMA : N,N-dimethylbenzylamine

TBA : tri-n-butylamine

DEA : N,N-diethylaniline

図 4

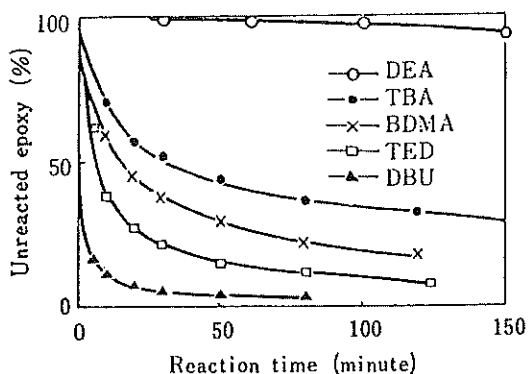
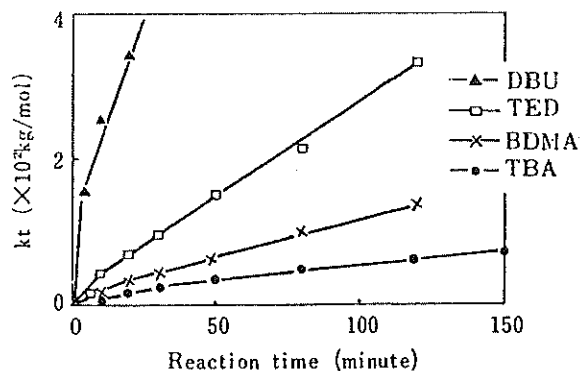


図 5



(2) DBU・U-CATシリーズで硬化したエポキシ樹脂はもちろん、酸無水物/エポキシ系に触媒量使用した硬化物も熱変形温度(HDT)が高く、市販の3級アミンに比して30~50℃高い熱変形温度の硬化物がえられる。

(配合処方)

エポキシ樹脂* (エポキシ当量 189) 100 (pbw)
 DBUまたはDBU塩 10

注)*: ジグリシジルエーテルビスフェノールA型
 (以下DGEBと略記)

硬化条件: 60℃/2時間プラス100℃/3時間

表9. DBU, U-CATシリーズ硬化物の物性と硬化状況

硬化促進剤	DBU	SA No 1	SA No 102	BDMA
HDT (°C)	123	118	—	75
バーコール硬度	30	18	—	20
硬化発熱状態*	温度(°C)	137	154	129
	時間(分)	50	39	65

注)*: 配合物50gスケール: 23℃雰囲気中で、温度は最高発熱温度(max. temp.)を指し、時間はmax. temp.に到達するまでの所要時間を意味する。

(配合処方)

DGEB (エポキシ当量 189) 100 (g)
 NMA 90
 硬化促進剤 1

硬化条件: 100℃/5時間プラス150℃/5時間

表 10 硬化促進剤によるHDT，その他物性の変化 (NMA/エポキシ系)

硬化促進剤	DBU	SA № 1	SA № 102	SA № 106	BDMA
H D T (°C)	168	168	164	150	135
パーコール硬度	35	36	35	35	35
曲げ強度 (kg/mm^2)	14.9	15.5	15.5	15.5	15.6
曲げ弾性率 (kg/mm^2)	298	311	315	327	330
曲げたわみ率 (mm/mm)	0.09	0.101	0.091	0.087	0.073
衝撃強度 ($kg-cm/cm^2$)(*1)	5.4	5.6	5.8	5.2	4.9
煮沸吸水率(%) 100°C・1時間	0.257	0.267	0.248	0.244	0.262
比重	1.219	1.221	1.221	1.221	1.224
ストローク・キュアー (*2) ゲル・タイム(時間)	2.5	4	4	5	2.5

注)*1 衝撃強度： シャルピー，U-ノッチ入り

*2 ストローク・キュアー・ゲル・タイム： 100°C，2mmガラス板上でのゲルタイム

- (3) 無色透明な硬化物は，酸無水物/エポキシ系でDBU，U-CATシリーズを使用した時にえられる。この透明性は長期間日光照射しても，また加熱老化しても変化しない。これらの樹脂は発光ダイオードの封止樹脂⁽⁸⁶⁾や透明プラスチックのコーティング剤，淡色ペイントとして好適である。

エポキシ樹脂*(100 pbw)とヘキサヒドロ無水フタル酸(85 pbw)の混合物にDBU，U-CATシリーズまたは市販の3級アミンを所定量添加し，150°Cでのゲル化時間を測定した。別に120°Cで10時間硬化した硬化物と，これを更に125°Cで1000時間熱老化した加熱物の両者の光透過率を測定し，その変化を調べた。

注)*：DGEB(エポキシ当量190)

表 11 ゲル化時間と光透過率の変化

添 加 物	添 加 量 (pbw)	ゲル化時間		光透過率(%)	
				硬化物	加熱物
D B U	2	1(分)	10(秒)	90.5	84.5
S A №1	2	2	0	90.5	85.5
S A №102	2	2	0	90.5	85.5
S A №103	2	2	0	90.5	85.5
S A №106	2	2	0	90.5	84.5
D M B A	2	10	—	90	45
ジエチレントリアミン	2	30	—	90	40
三フッ化ホウ素 モノエチレンジアミン	1	0	40	89.5	30
ブランク(無添加)	—	6時間以上		91.5	88.0
配 合 物	輸入品コンパウンド	5(分)	20(秒)	90.5	85.5
	国産品コンパウンド	2	50	90.5	80.5

発光ダイオードの封止樹脂用の上記の輸入品および国産品のコンパウンドは原料のエポキシ樹脂も酸無水物もこの用途向けに特に精製し不純物を除去したものを使用しているとのことである。

DBUやUCATシリーズの配合物には未精製のこれらの原料を使用しているのかかわらず、光透過率において輸入品コンパウンドと同等の性能であり、ゲル化時間において、国産品コンパウンドよりも明らかにすぐれていることがわかる。

- (4) チオコールなどのメルカプタン系硬化剤でエポキシを硬化させる時にDBUやUCATシリーズを触媒として使用すると、室温または室温以下の低温でも急激に硬化し、硬化物はDMP-30やトリエチレンジアミンのように着色しない。

DBUやSA №1を3 phr使用すると硬化時間はそれぞれ27秒、60秒であり、瞬間接着剤の用途にもピッタリである。(87)

三官能ポリメルカプタン(米、ダイヤモンドシャムロック社製、DION 3-800 LC) 100 pbwに触媒を所定量混合、均一溶液にし、これにDGEB(エポキシ当量190) 100 pbwを加え、混合・攪拌し、硬化するまでの時間を測定、硬化物の着色などを観察した。

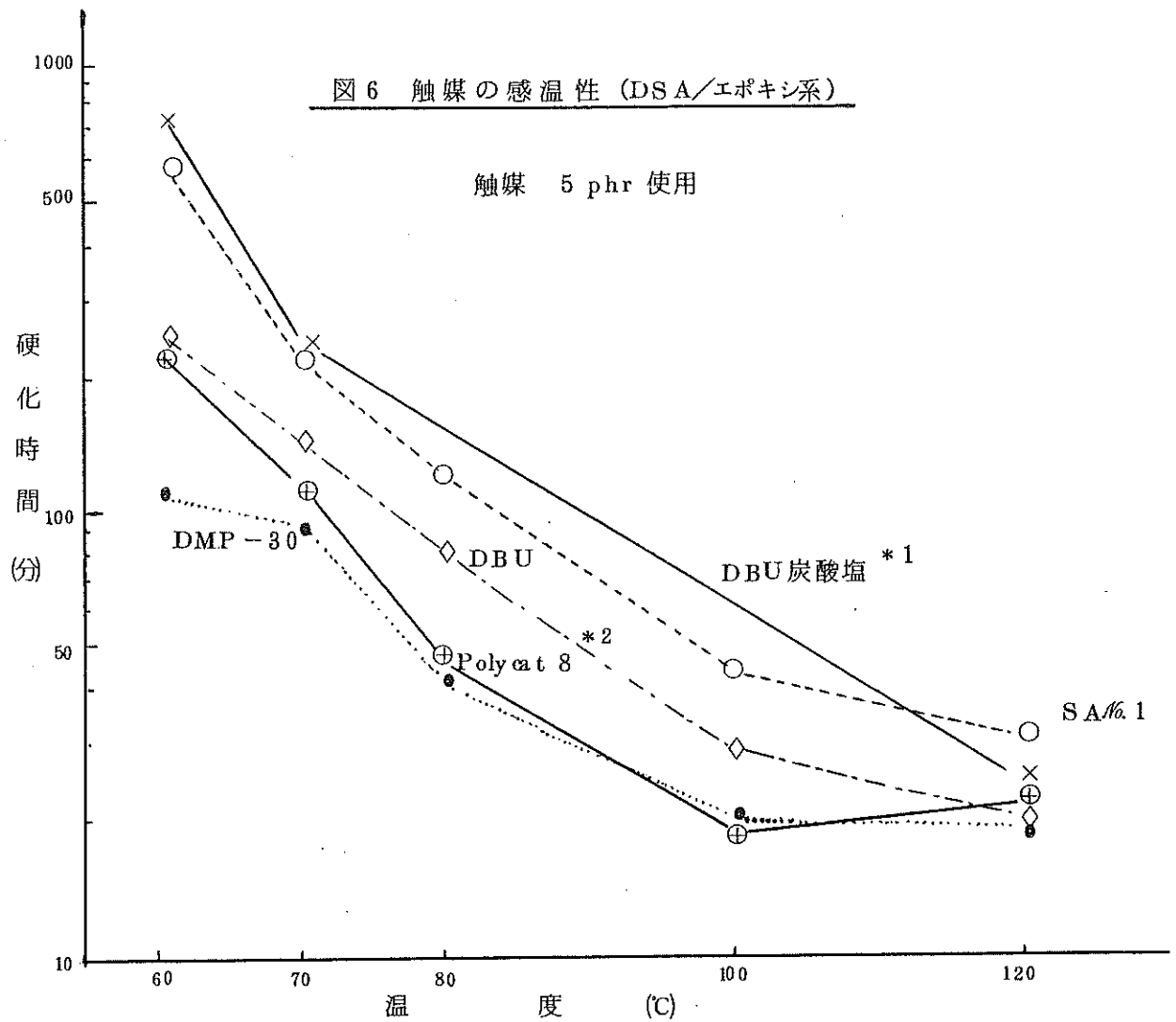
表 12 触媒の種類・使用量と硬化時間・着色の関係

触 媒 名	添加量 (pbw)	硬化時間(秒)	硬化物の着色
DBU	1	90	なし
〃	2	60	なし
〃	3	27	なし
〃	6	15	なし
〃	10	12	なし
S A № 1	3	60	なし
トリエチレンジアミン	3	240	なし
〃	6	120	あり
〃	10	65	あり
DMP-30	10	300	あり

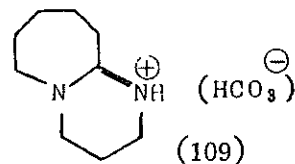
以上のようにDBUやU-CATシリーズはポリメルカプタン類，酸無水物のような酸性化合物の硬化剤系には，特にきわだった効果を発揮するのはもちろん，亜リン酸類，有機含リン・含ハロゲン化合物の配合システムでも触媒活性を維持し，3級アミン類促進剤のように活性の低下がみられない点が特長である。

- (5) エポキシ樹脂との配合物は室温～50℃で比較的長い可使時間を示し，80～120℃で急速に硬化する。特にエポキシ-酸無水物系にDBUを使用する場合やDBUの塩のU-CATシリーズを促進剤として使用する処方では，この感温性触媒効果が顕著に見られる。

ビスフェノール-A型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)にDSA(Dodecyl succinic anhydride, 三洋化成製)130 phr(当量)と各種の硬化促進剤をそれぞれ5 phr混合し，60～120℃の温度で硬化時間を測定した。結果を図6に示す。



注) * 1. DBU・酸性炭酸塩:



製造特許出願中, mp 77.5 ~ 80.5 °C (decomp), 水に易溶, メタノール, アセトンにわずかに溶解するが, ほとんどの有機物に不溶, mpで分解してDBUと水・CO₂を生じ, DBUとしての活性を示す。

SA No. 1やDBU・炭酸塩は感温性触媒としての特性を有している。100 °C以下ではDBUはDMP-30にかなり劣るが120 °Cではほぼ同等である。

DBU酸性炭酸塩製造法: DBUの613g(4mol)をメチレンクロライド500gに溶解し, 水72g(4mol)を加え, 水浴中で冷却しながら攪拌下に炭酸ガスを通気すると, 酸性炭酸塩が雪が降るように析出して来る。

この析出が終った点を反応終点とし, 反応温度はメチレンクロライドの沸点をこえないように, 特に反応初期は氷浴を用いたり, 炭酸ガスの通気量を減量することが好ましい。また水72gを一度に加えず, 少しずつ滴加してもよい。

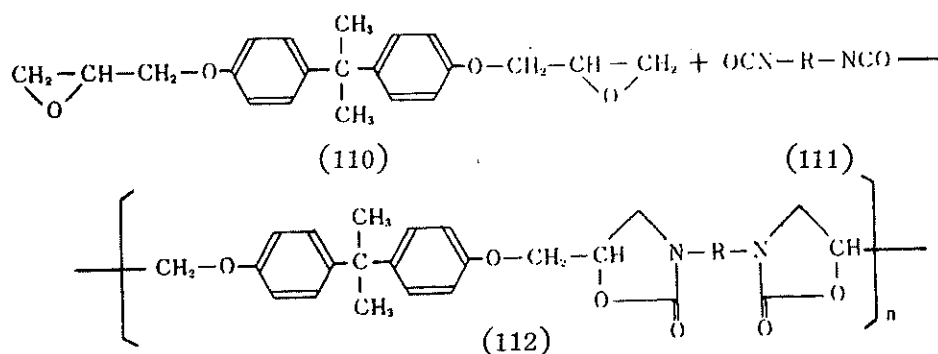
析出した DBU 酸性炭酸塩はブフナーの漏斗に採り、さっとメチレンクロライドで洗い、減圧乾燥する。得量 818 g, 収率 95% であった。

* 2 Polycat 8 : N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン, Abbott Laboratories 製 (日本総代理店は当サンアボット株式会社です。)

(エポキシ関係への DBU, SA% 1~SA% 106 の応用については「DBU系エポキシ硬化促進剤」の技術資料を参照下さい。)

7-4. ポリオキサゾリドン触媒

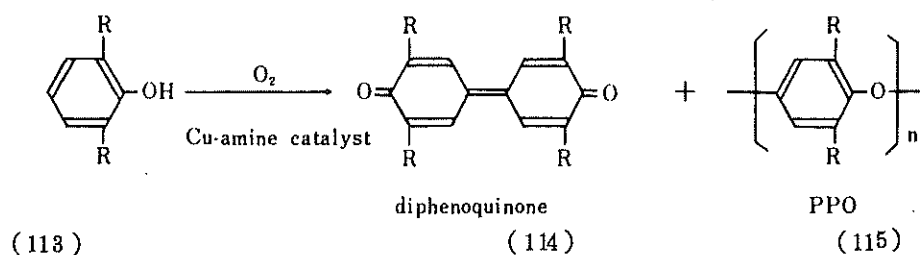
DBU とその塩類はジイソシアネート (111) とジエポキシド (110) の反応も促進し、ポリオキサゾリドンポリマー (112) を生ずる。このポリマーはすぐれた耐熱性を有するため、今後の伸長が期待されている^(88,89)



また、ヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂を使用した場合はポリオキサゾリドン-ポリウレタンポリマーが生成する。

7-5. ポリフェニレンオキシド (PPO) 触媒

2,6-ジアルキルフエノールを銅-アミン系触媒⁽⁹⁰⁾ の存在下で分子状酸素で酸化縮合するとジフェノキノン (114) の副生下に耐熱性樹脂として有用なポリフェニレンオキシド (115) が生成する。



この触媒としては塩化第1銅-ピリジン系が用いられ、^(91,92)ピリジンの量が上記2種の生成物の割合に大きい影響を与え^(93,94)ピリジンの銅に対するモル比が10でPPO:ジフェノキノンの生成比が70:10になり、またPPO自身の重合度も影響を受け、モル比100でやっと0.5 dl/g (7) に達する。

したがって、反応仕込量はピリジンの方がモノマー(113)より多く、ポリマーからの触媒除去が完全にできず問題であった。ピリジンをDBUに代えるとCuCl:DBUのモル比は1:2~1:3で充分であり、全触媒量はモノマーに対して1~4%、反応温度は室温、モノマーに対するポリマーの収率は86~96%に向上する⁽⁹⁵⁾

7-6. エピクロルヒドリンゴム系架橋触媒

エピクロルヒドリン重合体、2-置換-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン、DBUまたはDBUの塩、周期律表第II AまたはII B族金属の酸化物の系が加硫可能な組成物として有用である⁽⁹⁶⁾

エピクロルヒドリン重合体 100 g, FEFカーボンブラック 40 g, 酸化マグネシウム 1.25×10^{-1} mol, トリチオシアヌル酸 5×10^{-3} mol の混合物に促進剤として下記の塩基 4.5×10^{-3} mol 加え、160℃における加硫速度を測定した。

それぞれの塩基のpKaと共にその結果を示す。

表 13 塩基のpKaと加硫速度

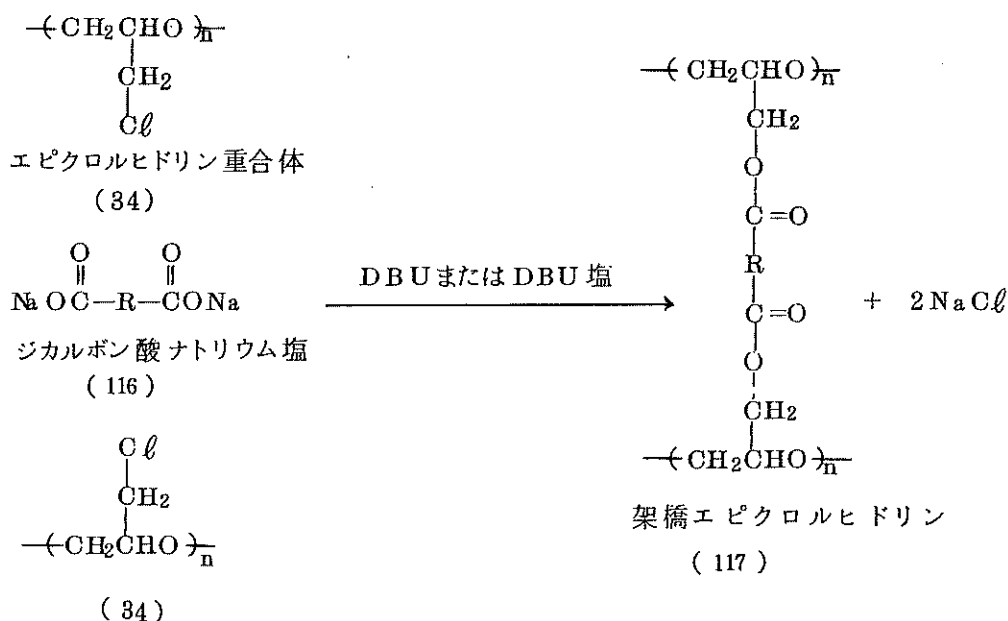
塩 基		加硫速度
種 類	pKa	
D B U		4.26
ジオルソトリルグアニジン		1.49
ラウリルアミン		1.20
ジフェニルグアニジン		1.09
ジベンジルアミン		0.73
ベンジルアミン		0.65
N-メチルモルホリン		0.28
β -ナフチルアミン		0.05
β -ニトロアニリン		0.07
ジフェニルアミン		0.04
なし(コントロール)		0.05

上表にみられるようにDBUとジオルストリルグアニジンのpKaの差は0.7と僅少である(ちょうどジオルストリルグアニジンとジフェニルグアニジンのpKaの差に相当する)。ところが、160℃におけるDBUの加硫速度はジオルストリルグアニジンの約3倍にも達する。(ジオルストリル-とジフェニルグアニジンの加硫速度は同じ1台である)。このことからDBUが抜群の触媒活性をもっていることがわかる。

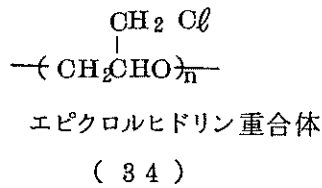
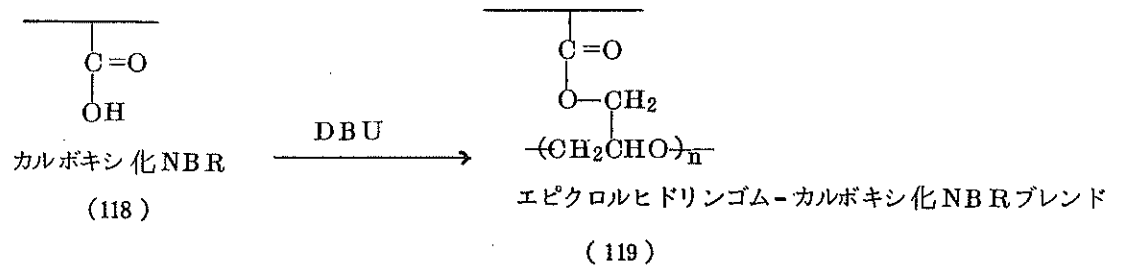
大阪曹達では、エピクロルヒドリン重合体の架橋剤としてポリカルボン酸塩、環状カルボン酸無水物を使用する系に触媒としてDBUまたはフェノール類、カルボン酸類のDBU塩を用いる架橋組成物⁽⁹⁷⁾を市場開発中である。

この新しい架橋組成物は従来の2-メルカプトイミダゾリン系の架橋組成物の欠点である(1)加硫時の金型腐蝕性、(2)加硫物の熱時の軟化劣化の問題、(3)圧縮永久ひずみの値が高いことの三大問題点を大巾に改善している。

さらに架橋密度の高い加硫物がえられ耐熱性・耐候性にすぐれており、架橋速度が速く、しかも加硫用コンパウンドの保存安定性がすぐれている。

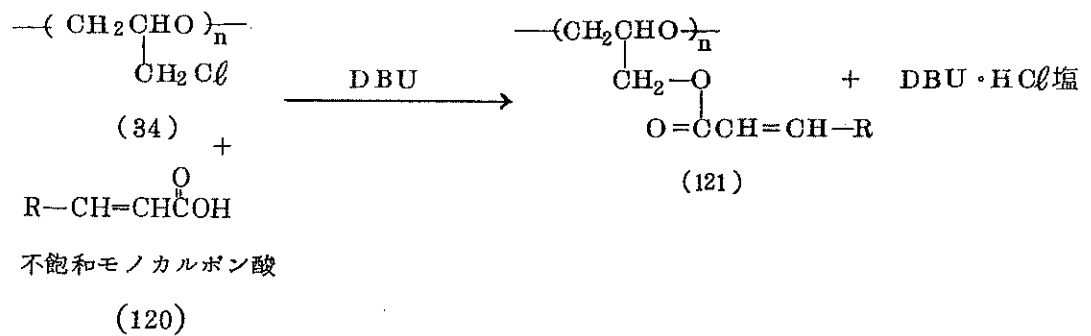


この架橋系はエピクロルヒドリン重合体の架橋に卓効があるのみならず、カルボキシ化NBR(118)とエピクロルヒドリンゴム(34)のブレンド架橋⁽⁹⁸⁾も可能である。



この反応は、異種ポリマー間の直接反応であり、架橋がすべて異種ポリマー間でおこる点で、ユニークなブレンド架橋であり、そのため高分子ブレンドで問題になりやすい圧縮永久ひずみが極めて低い。

さらに、カルボン酸DBU塩の一つとして不飽和モノカルボン酸のDBU塩を使用するとエピクロルヒドリンゴムだけの架橋はもちろんのこと、さらにエピクロルヒドリンゴムの側鎖に不飽和基がエステル結合してペルオキシドで不飽和ゴムであるNBRとの共架橋も可能となる⁽⁹⁸⁾。



このエピクロルヒドリン-NBRブレンドは高い抗張力と低い圧縮永久ひずみの物性面で特にすぐれている。

7-7. ポリ塩化ビニル架橋触媒

従来、オニウム塩、特に第4級アンモニウム塩の存在下にポリカルボン酸の金属(特にアルカリ金属)塩をポリ塩化ビニル(PVC)に反応させて架橋PVCが生産されてきた⁽⁹⁹⁾この架橋PVCは常温以下では通常のPVCとほとんど同じ物性を示すが200℃以上の高温でも熱変形をおこさない。温度依存性が少ないため実用使用温度

範囲が大巾に広がり、かつ燃焼させた場合もこの架橋PVC製品は熔融滴下することがない。架橋軟質PVC製品は粘着しないことも特長で、高温下でも粘着することはない。しかし欠点は不透明化や分解着色を避けて、架橋密度の充分に高い架橋PVCをうることは困難であった。

この点を根本的に解決したのが、DBUまたはDBUの塩の存在下にジメルカプト-⁽¹⁰⁰⁾s-トリアジン誘導体を架橋剤として使用する方法である。実施例にDBUの塩としては、DBUフェノール塩、DBU炭酸塩、DBU酢酸塩があげられており、トリアジン誘導体としては、1,3,5-トリメルカプトトリアジン、1-アニリノ-3,5-ジメルカプトトリアジン、1-ブチルアミノ-3,5-ジメルカプトトリアジン、1-メトキシ-3,5-ジメルカプトトリアジン、トリチオシアヌル酸モノナトリウム塩があげられている。

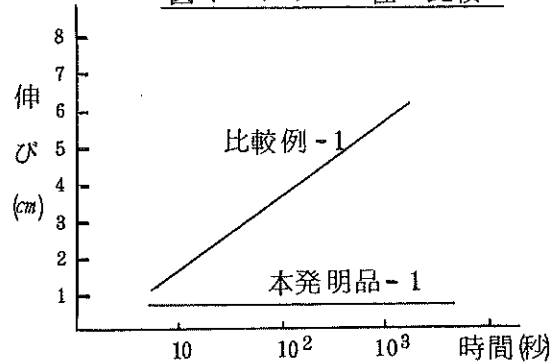
下表の組成物を120~130℃のロールで混練した後、シート化し、180℃の金型で10分間加圧成型したものの物性を測定した。

表 14 DBU 塩架橋 PVC

		本発明品-1	比較例-1	本発明品-2	比較例-2	備 考
PVC		100	100	100	100	
DOP		30	30	30	30	
マグネシア		10	10	20	20	
DBU炭酸塩		2	0	-	-	
DBUフェノール塩		-	-	2	0	
トリメルカプトトリアジン		5	5	-	-	
1-アニリノ-3,5-ジメルカプトトリアジン		-	-	5	5	
at 20℃	抗張力 (kg/cm ²)	272	214	307	232	引張速度 20mm/分
	伸び (%)	110	250	100	230	JIS 2号ダンベル
	100% モジュラス (kg/cm ²)	-	193	-	209	
	シヨアド	65	60	73	62	
at 100℃	抗張力 (kg/cm ²)	66	30	83	28	引張速度 500mm/分
	伸び (%)	200	180	180	250	

本発明品-1と比較例-1のJIS 2号ダンベルの試験片を用いて、100℃、荷重10 kg/cm²でクリープ性の比較を行った結果を下図に示す。

図7 クリープ性の比較



7-8. その他の含ハロゲンポリマー架橋触媒

DBUやDBUの塩は塩素化ポリエチレン⁽¹⁰¹⁾およびその他の含ハロゲンポリマー⁽¹⁰²⁾の架橋触媒として有用であり、DBUの第4級塩は含フッ素エラストマーの架橋触媒⁽¹⁰³⁾としてすぐれている。

塩素化ポリエチレンの架橋にはDBUあるいはDBU塩とジメルカプト-s-トリアジン誘導体を用いられ、架橋速度も速く、圧縮永久ひずみの低い架橋物がえられる。⁽¹⁰¹⁾

エピクロルヒドリン系架橋触媒で述べた環状カルボン酸無水物とDBUまたはDBU塩の組合せはPVC、PVC共重合体、ポリクロロブレン、塩素化ポリオレフィンなどの含ハロゲンポリマーの架橋にも有用である。これらの含ハロゲンポリマーでは従来架橋ポリマーがえられなかったポリマーも多く、今後の発展が期待される。⁽¹⁰²⁾

含フッ素エラストマー、金属酸化物、ヒドロキノン、DBUの第4級塩からなる組成物は100%モジュラス、引張強度、伸びなどのゴムの性質にすぐれ、かつ圧縮永久ひずみの小さいフッ素ゴム架橋物の製造に適している。⁽¹⁰³⁾

7-9. その他のポリマー触媒

Ziegler触媒、Ziegler-Natta触媒は低圧ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソブレンゴムなどのポリマーの重合触媒に広く利用されているが、実際の工程には第三成分として3級アミンが添加されている^(104~111)。この目的はタクテイシテイの向上やポリマーから触媒の除去を容易にするためである。

その他スチレン、アクリル酸エステル^(112~119)の重合にはパーオキシドと3級アミンのredox系触媒^(112~119)や、ビニル化合物の3級アミン触媒^(120~122)、フェノール樹

脂の硬化触媒，アセタール化⁽¹²³⁾反応のアミン触媒など他の高分子にもDBUは可能性があろう。

8. 応用の参考例

8-1. 水素化反応

キノンの水素化反応についてはNi-アミン（または第4級アンモニウム塩）がある。^(124 125)

8-2. 酸化反応

ベンジル，メチルベンゾイン⁽¹²⁶⁾やアニリンよりアゾベンゼンの酸化⁽¹²⁷⁾についてはPPO樹脂で述べたのと同じようにDBU-CuO₂（またはCuCl₂）の可能性が大きい。

メルカプタンの酸化についてもアミンの銅塩^(128 129)が使用されている。

8-3. アセチル化反応，ベンゾイル化反応，脱カルボキシル化反応

酢酸セルローズ製造のアセチル化にピリジンが使用されているが，⁽¹³⁰⁾DBUは酸性メディアムでも活性があり，またウレタン触媒の場合カルボン酸DBU塩でも触媒活性があるので面白いと思われる。

活性メチレン基を有する特殊な化合物のベンゾイル化の例であるが3級アミンが用いられている。⁽¹³¹⁾

ベンゾイル酢酸などの脱カルボキシル化にアミン⁽¹³²⁾やピリジン⁽¹³³⁾が使用されている。

8-4. ハロゲン化反応

一般的に紫外線，金属触媒，無機塩基が使用されるが，3級アミンが使用される場合もある。⁽¹³⁴⁾

8-5. シアノエチル化反応

アクリロニトリルの付加反応にピリジン⁽¹³⁵⁾などの塩基が使用されるのでDBUの高分子溶解能からみて，木綿⁽¹³⁶⁾などには有用と思われる。

8-6. エステル化反応

8-3.にも述べているように、DBUは酸性化合物の存在下でも活性があり、他の3級アミンに比して高沸点アミンであるので、カルボン酸とアルコールの反応、特に脂肪酸とアルケンオキシドからのモノエステル類の製造⁽¹³⁷⁾の触媒として推奨できる。一般のエステル化反応にはアミンは単独でも⁽¹³⁸⁾金属コンプレックスとしてでも^(139~141)用いられる。

8-7. 分解反応

ニトラミドの分解にアミン⁽¹⁴²⁾が、また過酸化水素の分解にも各種のCu-アミンコンプレックス^(143~147)が使用される。

8-8. オレフィンへの付加反応

エチレンと青酸よりアクリロニトリルの合成に⁽¹⁴⁸⁾CuCl₂-DBUが可能性がある。同様な反応メカニズムと思われるが四塩化炭素の α -オレフィンへの付加反応がある⁽¹⁴⁹⁾。触媒としてCuCl₂-DBUはさらに収率の向上や反応条件をよりマイルドにできると思われる。

さらに1-hexene, 2-octene, スチレンなどとパーハロゲン化エタンとの反応例⁽¹⁵⁰⁾にも広く可能性がある。

8-9. その他の反応

またカルボン酸無水物と青酸よりジニトリルの合成にも使えると推定される。⁽¹⁵¹⁾エチレンオキシド, プロピレンオキシド, スチレンオキシドのアルコール類, フェノール類への付加反応についても他の塩基と同じようにDBUは使用できる。

8-10. 配合添加剤

水溶性防錆剤への応用として脂肪族および芳香族カルボン酸のDBU塩が有効⁽¹⁵²⁾である。

ゴム薬の加硫促進剤としての用途が考えられる。

その他界面活性剤製品, ペイント剝離剤などへの添加剤の用途も考えられる。

無水金属塩の溶剤, CO₂, SO₂, H₂Sの酸性ガス吸収剤としても使用できる。

Ⅶ. 3級アミン価と全アミン価の測定方法

3級アミン価測定法

3級アミン価とは、試料1g中の3級アミンと当量の塩酸を中和するに要する苛性カリ(KOH)のmg数である。

器具： 三角フラスコ(容量200mlまたは100ml)
メスシリンダー(10, 50ml)
ビウレット

試薬： N/2メタノール性塩酸標準溶液
無水酢酸(試薬特級)
メタノール(試薬特級)
キシレンシアノールFF・メチルオレンジ混合指示薬(キシレンシアノールFFを0.08gとメチルオレンジ0.15gを純水で100mlに溶解したもの)

測定方法： 試料を下表に基づき、三角フラスコに精秤し約50mlのメタノールを加える。さらに無水酢酸20mlを加えよく振盪し、30分間室温にて放置後、N/2メタノール性塩酸溶液で滴定する。指示薬の緑色の着色が赤褐色になった点を終点とする。

表 15

3級アミン価	試料採取量(g)
100以下	7～4
100～500	4～1
500～1000	1～0.4

$$\text{計算式： 3級アミン価} = \frac{A \times f \times 28.05}{S}$$

ただし、AはN/2メタノール性塩酸標準溶液の滴定ml数

fはN/2メタノール性塩酸標準溶液のファクター(力価)

Sは試料採取量(g)

全アミン価測定法

全アミン価とは試料1g中のアミンと当量の塩酸を中和するに要する苛性カリ(KOH)のmg数である。

器具： 三角フラスコ(容量200ml)
メスシリンダー(50ml)
ビウレット(50ml)

試薬： N/2塩酸標準溶液(またはN/2メタノール性塩酸標準溶液)
メタノール(試薬一級)

ブロムクレゾールグリーン(BCG)指示薬…… ブロムクレゾールクリン
 0.4 gを一級メタノール 20 mlに加え、さらに純水で全量 100 mlにフイル・
 アップしたもの

測定方法： 試料を下表に基づき、三角フラスコに精秤し、メタノール約 50 mlを加えて溶解する。BCG指示薬を加え、N/2塩酸標準溶液で滴定する。青色から黄色に変わった点を終点とする。(測定液が濁って終点の変色がまぎらわしい時はN/2メタノール性塩酸標準溶液の使用がすすめられる)

表 16

全アミン価	試料採取量(g)
100以下	7 ~ 4
100~ 500	4 ~ 1
500~1000	1.0 ~ 0.4
1000以上	0.4以下

$$\text{計算式： 全アミン価} = \frac{A \times f \times 28.05}{S}$$

ただし AはN/2塩酸標準溶液の滴定ml数

fはN/2塩酸標準溶液のファクター(力価)

Sは試料採取量(g)

Ⅶ. ま と め

DBUは1966年にはじめて合成され⁽¹⁾ 1967年にその一つの性能が発表された⁽³⁾非常に若い化合物であり、ここに述べた以外に大きい応用面への可能性を秘めている。化学工業分野では各種の有機合成反応に有機および無機の塩基が活用されているが、DBUが特にその真価を発揮するのは次の条件の一つに関係する反応であろう。

1. 反応生成物が生化学的活性化合物で低温・短時間の反応が望まれている。例えばラセミ化、不活性化を避けたいアミノ酸、ペプチド、核酸、抗生物質、ホルモンのような生物活性化合物の合成
2. 反応目的物が化学的に活性で、重合や副反応を伴いやすく収率が低くなる反応、例えばエン・イン化合物、反応性の強い官能基を有する化合物の合成
3. 有機または無機の塩基性触媒を使用しているが、触媒使用量、反応条件、収率の点で問題のある反応
4. 有機アミン触媒を使用しているが、毒性(蒸気吸入、皮膚のカブレ)、臭気、その

他公害などに問題のある反応——特にDBUのカルボン酸塩，U-CAT SA № 102， SA № 106 の如き脂肪酸塩としての使用がすすめられる。

Ⅷ. 毒性，取扱い上の注意

DBU，U-CAT SA №シリーズの毒性テストは，アボット・ラボラトリーズ社毒性研究部で行われました。

経口急性毒性は他のアミン化合物と同程度ですが，アミン塩であるU-CAT SA №シリーズは蒸気圧が極めて低いため，実質的には蒸気吸入毒性がほとんどない点が特長です。第二の特長はDBUの脂肪酸塩：SA № 102， SA № 103 およびSA № 106は皮膚と接触しても炎症をおこしません。しかしDBUとSA № 1は皮膚にふれますと炎症の恐れがありますので，すぐ水洗いしてください。

(1) 経口急性毒性：

LD ₅₀	マウス	DBU	666 mg/kg
LD ₅₀	ラット	SA № 1	880 mg/kg
LD ₅₀	ラット	SA № 102	1280 mg/kg
LD ₅₀	マウス	SA № 103	600 mg/kg

SA № 106 もほぼ上記のデータに近いと推定される。

(同時に測定したトリエチレンジアミンのラットを用いたLD₅₀は900 mg/kgである。)

(2) 蒸気吸入毒性(モルモット使用)：

装 置：

吸入室として70×20×20 cmのプラスチック製ガラスの箱が用いられた。その一方の端にエアゾール導入口を有し，他方にはガス排出口を有している。3個の円柱状の区室が各サイドに付けられている。

モルモットは，その区室の中に入れられ，首をこの箱の中に突出すようにし，テスト中蒸気の主流にさらされるようにする。6匹からなる一群が1時間連続的に蒸気にさらされる。

エアゾール化フラスコから箱への空気流量は毎分21リットルである。この試験条件下で，空気中の薬品濃度は1リットル当たり4～5 mgである*。

表 17 蒸気吸入毒性

	SA № 1	SA № 102	SA № 103	トリエチレンジアミン
初期の徴候	呼吸のわずかな増加 不変 - 正常	呼吸のわずかな増加 不変 - 正常	呼吸のわずかな増加 不変 - 正常	呼吸のわずかな増加 不変 - 正常
その他	涙を流す ヨダレをたらす	なし	なし	涙を流す ヨダレをたらす
最終徴候	6匹中2匹死亡	6匹全員生残った	6匹全員生残った	呼吸困難 6匹中5匹死亡

SA № 1とトリエチレンジアミンではすべての供試動物に催涙と唾液分泌が認められた。DBUの場合はほぼトリエチレンジアミンと同程度と推定される。しかしSA № 102やSA № 103ではこのような症状はみられず、また他の病的症状もみられなかった。

注)* : 通常の作業条件では図1の蒸気圧・温度線図からわかるようにSA № 1, その他のU-CAT, SA № シリーズ触媒は極めて低揮発性であるので、さらに安全である。

(3) 経皮毒性 (家兎使用) :

体重 2.6 ~ 2.8 kg のメスの白兎 3 匹のグループが皮膚に対するこれらの薬剤の影響をチェックするために用いられた。

試験薬剤 (1 ml) を家兎の背中の 3 × 3 インチ平方の毛を刈り取った皮膚に塗り、パラフィン紙と接着テープで 24 時間処理した後、その皮膚の状態を観察した。

SA № 1 : 24 時間後にカバーを取り除くと皮膚は赤くはれ上っていた。46 日後には固いカサブタの下は毛が生え始めた。DBU の場合もほぼ同じである。

SA № 102, SA № 103 : 24 時間後にカバーを取ると皮膚はわずかに赤くなっていた。その後も異状はなかった。

(4) 対眼毒性 :

上記の経皮毒性に用いられたのと同じ家兎の左の目に薬剤 0.1 ml を点眼した。

DBU, SA № 1 : 他のアミン触媒と同様に失明した。

SA № 102, SA № 103 : 点眼 24 時間内に角膜は濁ってくる。しかし 7 日 ~

17日後には正常に回復した。点眼後5～20秒で洗眼すると2日～5日後に正常に回復した。

取扱い上の注意

1. 一般に他のアミン化合物，強アルカリ性化合物の場合と同様に，DBU，SA№1は目，皮膚，肺に接触した場合極度に刺激的であり，腐蝕作用を示します。眼鏡の着用をはじめその他必要な安全防具の着用をおすすめします。
2. DBUは強アルカリですから空気中の炭酸ガス・水分を吸収し，白色の酸性炭酸塩を生成することがあります。UCA Tシリーズは吸湿性があります。使用后保存は密栓してください。
3. DBUが塩ビにふれると塩ビが着色します。ポリエチレン製のパイプや容器をご使用ください。
4. 特にDBUとSA№1は目や粘膜につかないようにしてください。万一のときは直ちに流水で充分洗浄後医者に見てもらってください。

包装 …… 石油缶 18 kg 入 (DBU, SA№1, SA№102)
石油缶 16 kg 入 (SA№106)

ご質問は下記へお願いします。

サンアプロ株式会社東京営業所

〒103 東京都中央区日本橋室町1-8-10

東興ビル6F

TEL (03)3241-2491 (代表)

参 考 文 献

- 1) 橋本, 中谷, 鈴木, 醍醐, 藤野, 杉浦 (サンアボット), 特公昭45-41226 (特612, 757),
特公昭46-26516 (特634, 525), 特公昭47-6624 (特656, 293) など
- 2) J. Burkus, *J. Org. Chem.*, 26, 779(1961)
- 3) H. Oediger, Fr. Möller, *Angew. chem.*, 79, Nr. 1, 53, (1967), *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 76(1967)
- 4) L. P. Kyrides, *J. Org. Chem.*, 12, 577(1957)
- 5) K. J. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1962, 527
- 6) H. Bagang, *Chem. Ber.*, 95, 1832(1962)
- 7) Aspinall, *J. Org. Chem.*, 6, 895(1941)
- 8) Syntex Corp., U. S. 3, 652, 564(Mar. 28, 1972)
- 9) R. Dowbenko et al., *Ind. Eng. Chem. (PRD)*, 10, (No. 3) 344(1971)
- 10) R. Feinauer, *Angew. Chem.*, 78, 938(1966)
- 11) *Ann. Chem.*, 698, 174(1966)
- 12) R. Richter, *Chem. Ber.*, 101, 3002(1968)
- 13) R. Richter et al., *Chem. Ber.*, 102, 931(1969)
- 14) R. Richter, *Chem. Ber.*, 102, 938(1969)
- 15) H. Ulrich et al., *J. Org. Chem.*, 33, 3928(1968)
- 16) W. Reppe et al., *Ann. Chem.*, 596, 210(1955)
- 17) H. Oediger et al., *Chem., Ber.*, 99, 2012(1966)
- 18) E. Gipstein et al. (to International Business Machines Corp.), *C. A.*, 75, 152339(1971); 特開昭46-489 (8月27日, 103K111)
- 19) F. Lautenschläger, *J. Org. Chem.*, 34, 4002(1969)
- 20) D. R. Rao, L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.*, 19, 133(1971)
- 21) P. Radlick, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3461(1966)
- 22) I. Murata, K. Nakasuji, T. Morita, *Chemistry Letters*, 1974, 743
- 23) K. Yamamoto, I. Murata, *Angew. Chem.*, 88, (8) 262(1976)
- 24) F. Mathey, R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, 4433
- 25) 福谷 秀夫, 三浦 近衛, 江口 千尋, 高橋 義弘, 鳥毛 和夫 (三菱化成)
特公昭51-16235 (5月22日, 26(1)A32)
- 26) 山川 浩司, 有合化, 29, 429 (1971)
- 27) E. Truscheit, K. Eiter, *Ann. chem.*, 658, 65(1962)
- 28) K. Eiter, H. Oediger, *Ann. chem.*, 682, 62(1965)
- 29) G. H. Mitchell, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7520(1969)
- 30) V. Rautenstrauch, H. J. Scholl, E. Vogel, *Angew. chem.*, 80, 278(1968);
Angew. Chem. Internat. Edit., 7, 288(1968)
- 31) E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, *Angew. Chem.*, 76, 535(1964); *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3, 510(1964)
- 32) E. Vogel, F. G. Klärner, *Angew. chem.*, 80, 402(1968); *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 7, 374(1968)
- 33) E. Vogel, R. Feldmann, H. Duwel, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 1941
- 34) E. Green et al., *Chem. Eng. News*, 48, No. 41, 34(1970)

- 35) W. Schroth, B. Werner, *Angew. Chem.*, 79, 684(1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 697(1967)
- 36) 橋本, 中谷 (サンアボット), 特開昭50-59369 (5月22日, 16E362)
- 37) F. Bohlmann, G. Haffer, *Chem. Ber.*, 101, 2738(1968)
- 38) C. W. Spangler, R. Eichen, K. Silver, B. Butzlaff., *J. Org. Chem.*, 36, 1695(1971)
- 39) E. M. Fransen-Zeilstra, G. E. Hall, J. P. Ward. *Rec. Trav. Chem.*, 91, 146 (1972)
- 40) B. D. Mookherjee, R. P. Patel, W. O. Ledig, *J. Org. Chem.*, 36, 4124(1971)
- 41) J. Y. Corey, M. Durber, B. Bichlmeir, *J. Organomet. chem.*, 26, 167(1971)
- 42) S. J. Rhoads, J. M. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5813(1971)
- 43) A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6690(1971)
- 44) P. de Koe, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 79, 533(1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 567(1967)
- 45) L. Birkhofer, H. Haddad, *Chem. Ber.*, 102, 432(1969)
- 46) G. A. Serebrennikova, I. B. Vtorov, N. A. Preobrazhenskii, *Zh. Org. Khim.*, 5, 676(1969); *Engl. Edit.*, p. 663; *C. A.*, 71, 21635r(1969)
- 47) B. A. Otter, A. Traube, J. J. Fox, *J. Org. Chem.*, 36, 1251(1971)
- 48) W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5991(1967)
- 49) S. Hanessian, N. R. Plessas, *Chem. Commun.*, 1968, 706
- 50) K. Eiter, K. Hebenbrock, H. Kabbe, *Ann. Chem.*, 765, 55(1972)
- 51) E. J. Corey, N. H. Anderson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3245(1968)
- 52) D. P. Strike, H. Smith (to American Home Products), *C. A.*, 72, 12203(1970)
- 53) 直井 嘉威, 樋口 重樹, 高橋 義憲, 伊藤 秀樹, 中野 光雄, 松井 高明, 我妻 繁, 西 彰
佐野 精一, 坂井 紘司 (有機合成薬品工業), 第17回天然有機化合物討論会講演予稿集 P. 360 (1973)
Organic Preparation and Procedures Internat. Edit., 5, (2) 81(1973),
特開昭49-110657
- 54) Y. Naoi, S. Higuchi, H. Ito, T. Nakano, K. Sakai, T. Matsui, S. Wagatsuma, A. Nishi, S. Sano, *Organic Preparation and Procedures Internat. Edit.* 7, (3), 129(1975)
- 55) Y. Naoi, S. Higuchi, T. Nakano, K. Sakai, A. Nishi, S. Sano, *Synthetic Commun.*, 5, 387(1975)
- 56) C. F. Hauser (to Union Carbide), 特公昭47-13021 (4月20日, 16B6) ; *C. A.*, 72, 78472(1970)
- 57) Mamoru Suzuki, Muneji Miyoshi, Kazuo Matsumoto (田辺製薬), *J. Org. Chem.*, 39, 1980(1974)
- 58) M. Suzuki, T. Iwasaki, M. Miyoshi, K. Okamura, K. Matsumoto, *J. Org. Chem.*, 38, 3571(1973)
- 59) K. Matsumoto, M. Suzuki, M. Miyoshi, K. Okamura, *Synthesis*, 1974, (7) 500
- 60) E. Haruki, M. Arakawa, N. Matsumura, Y. Otsuji, E. Imoto, *Chemistry Letters*, 1974, 427
- 61) E. J. Corey, K. Achiva, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1429(1969)
- 62) J. R. Jackson, R. J. Stoodley, *Chem. Commun.*, 1971, 647

- 63) J. R. Jackson, R. J. Stoodley, *J. C. S. Perkin I.*, 1972, 895
- 64) A. Vlietinck, E. Roets, P. Claes, H. Vanderhaeghe, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 285
- 65) H. Disselnkötter, P. Kurtz(to Bayer), *German Patent (DOS) 1941*, 106(1971)
- 66) W. Rundel, H. Köhler, *Chem. Ber.*, 105, 1087(1972)
- 67) 橋本, 中谷, 日ゴム協誌, 45, 452 (1972)
- 68) 橋本, 中谷, 鈴木, 醍醐, 藤野 (サンアボット), 特公昭45-35071 (特612, 064)
 特公昭46-10188 (特621, 037), 特公昭46-2672 (特615, 068)
 特公昭45-40553 (特612, 065), 特公昭45-40554 (特612, 066)
 特公昭46-10549 (特622, 083), 特公昭47-25138 (特671, 195)
 Brit. 1, 182, 014, Canada 867, 440, Fr. 1, 542, 058, Italy 818, 830 その他
 橋本, 杉浦 (サンアボット) ら, 特公昭46-15116 (特625, 181)
- 69) ルシアン・ジュールケアン (ソシエテ アノニム ペーアールペー), 特開昭50-64389
 (5月31日, 26(5)G12)
- 70) エルンスト・マイゼルトら (バイエル), 特開昭50-67896 (6月6日, 26(5)G121. 3)
- 71) 橋本, 中谷, 鈴木, 醍醐, 藤野 (サンアボット), 特公昭46-37503 (特663, 040)
 橋本, 中谷 (サンアボット) ら, 特公昭46-25017 (特634, 212)
- 72) A. W. Hoffmann, *Jahresber*, 349(1858)
- 73) J. Burkus, *U. S.* 2, 993, 870
- 74) W. Frenzel, *Chem. Ber.*, 21, 411(1888)
- 75) A. W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 18, 765(1885)
- 76) N. S. Dokunikhin et al., *C. A.*, 53, 21988^a
- 77) J. R. Bailey et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1322(1910)
- 78) *Brit.* 837, 120(June 1960)
- 79) *Brit.* 920, 080(Mar. 1963)
- 80) S. R. Sandler, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 811(1967)
- 81) B. D. Beitchman, *Rubber Age.*, 98, No. 2, 65(1966)
- 82) I. I. Jones et al., *J. Chem. Soc.*, 1957, 4392
- 83) I. C. Kogon, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4911(1956)
- 84) 橋本, 中谷, 鈴木 (サンアボット), 特公昭47-36039 (特681, 115)
 特公昭47-11115 (特687, 275), 特公昭48-17880 (特714, 045)
 U. S. 3, 622, 540, Britain 1, 268, 154, Canada 904, 487, Fr. 24, 021 その他
- 85) 森脇 紀元, 不可三 晃 (三菱電機), 日本化学会第27秋季年会3E07 (1972年)
- 86) 坂上 義和, 林 修, 酒井 国人 (三菱電機), 特開昭51-26999 (3月5日, 26(5)K211. 1)
- 87) 三浦 希機 (三菱油化), 特開昭51-17299 (2月12日, 26(5)K211)
- 88) S. R. Sandler, F. Berg, G. Kitazawa, *J. Appl. Poly. Sci.* 9, 1994(1965)
- 89) R. R. Dileone, *J. Polym. Sci. A1*, 8, 609(1970)
- 90) A. S. Hay, *J. Polymer Sci.*, 58, 581(1962)
- 91) H. Finkbeiner et al., *J. Org. Chem.*, 31, 549(1966)
- 92) S. Tsuruya et al., *Makromol. Chem.*, 132, 57(1970)
- 93) G. F. Endres et al., *J. Org. Chem.*, 28, 1300(1963)

- 94) 青山ら, 日本化学会第21会16014 (1968年)
- 95) H. Wieden, U. Bahr, G. Nischk (to Bayer), German 1, 595, 609, Brit. 1, 134, 613(1968); C. A., 70, 29 589(1969)
- 96) 中村 儀郎, 長富 力雄 (日本ゼオン), 特公昭50-6483 (3月14日, 25(1)D61)
- 97) 下川 幸男, 橋本 明, 山田 隼男, 中田 哲也 (大阪曹達) 特公昭51-20215から20224 (6月23日, 25(1)D61)
 “ 特開昭51-26959 (3月5日, 25(1)D61)
- 中田 哲也, 日本ゴム協会関西支部講演会, 昭和50年9月18日
- 98) 中田 哲也, 橋本 明, 文野森幸成, 山田 隼男, 日ゴム協誌, 49, (6)499 (1967)
- 99) 折橋四郎治 (KK. ニッピ) 特公昭48-33623, -33624 (10月16日, 25(1)C12)
 特公昭49-4823 (2月4日, 25(1)C121)
 U.S. 3, 808, 173
- 100) 中田 哲也, 相見 正典, 田口 幸近, 菅原 幹雄, 山田 隼男, 的場 康夫, 橋本 明 (大阪曹達)
 特開昭51-50346 (5月1日, 25(1)C121. 1)
- 101) 山田 隼男, 的場 康夫, 橋本 明, 菅原 幹雄, 中田 哲也, 田口 幸近, 相見 正典 (大阪曹達)
 特開昭51-38328 (3月31日, 25(1)C111. 31)
- 102) 山田 隼男, 下川 幸男, 中田 哲也 (大阪曹達) 特開昭51-20249 (2月18日, 25(1)B22)
- 103) 米谷 豊, 小泉 舜, 鈴木 武, 古川 康義, 友田 正康, 近藤 清一 (ダイキン工業)
 特開昭48-55231 (8月3日, 25(1)C122. 2)
- 104) G. Natta, *J. Polymer Sci.*, 51, 387(1961)
- 105) H. W. Coover et al., *J. Polymer Sci.*, A-1, 7, 787(1969)
- 106) *Chem. Eng.*, Oct. 9, p. 206(1967)
- 107) Goodrich-Gulf, U. S. 3, 165, 503(Jan. 12, 1965)
- 108) Copolymer Rubber, Brit. 1, 184, 965(Mar. 18, 1970)
- 109) 児玉ら, 工化誌, 64, 1140 (1961)
- 110) SNAM社, 特公昭40-17772 (8月12日)
- 111) 周藤ら, 特公昭44-20987
- 112) *Makromol. Chem.*, 16, 10(1955)
- 113) 工化誌, 59, 30 (1956)
- 114) U. S. 2, 744, 886(1956); C. A., 10958^h(1957)
- 115) C. A., 14221^h(1958)
- 116) *J. Polymer Sci.*, 430(1955); C. A., 16175^g(1956)
- 117) 工化誌, 59, 260 (1956)
- 118) C. A., 7762^f(1958) and 21730^f(1959)
- 119) *Makromol. Chem.*, 25, 176 and 186(1958); C. A., 8613^c and ^d(1958)
- 120) 高分子, 7, 357 (1950)
- 121) *ibid.*, 10, 231(1953)
- 122) U. S. 2, 668, 800(1954); C. A., 8587^c(1954)
- 123) Fr. 981, 925(1951); C. A., 368^b(1955)
- 124) U. S. 2, 730, 533(1956); C. A., 11366^f(1956)
- 125) Fr. 1, 055, 051(1954); C. A., 14901^b(1958)
- 126) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 783(1959)

- 127) *ibid.*, 32, 780(1959)
- 128) U. S. 2, 792, 334(1957); C. A., 14252^f(1957)
- 129) U. S. 2, 848, 374(1957); C. A., 21040^h(1958)
- 130) *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 80(1953)
- 131) *Chem. Ber.*, 91, 1824(1958); C. A., 3130^d(1959)
- 132) 工化誌, 77, 1759 & 1763(1956)
- 133) *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2814(1955)
- 134) *Brit.* 739, 746(1955); C. A., 15577ⁱ(1956)
- 135) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3458(1949)
- 136) C. A., 17456^h(1956)
- 137) E. Sung, W. Umbach, H. Baumann, *Fette Seifen Anstrich.*, 73, 88(1971)
- 138) U. S. 2, 895, 945, (1959); C. A., 18547^g(1959)
- 139) *Ger.* 817, 601(1951); C. A., 2195ⁱ(1953)
- 140) *Ger.* 890, 792(1953); C. A., 12099^h(1956)
- 141) *Brit.* 730, 599(1955); C. A., 12100^a(1956)
- 142) *J. Chem. Soc.*, 1957, 2811
- 143) C. A., 3747^e(1953)
- 144) *ibid.*, 6307^d(1954)
- 145) *ibid.*, 13386ⁱ(1954)
- 146) *ibid.*, 7215^c and ^d(1957)
- 147) *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6477(1958)
- 148) 有合化, 10, 171 & 335(1953)
- 149) *J. Org. Chem.*, 35, 1339(1970)
- 150) *ibid.*, 36, 2596(1971)
- 151) U. S. 2, 659, 749(1953); C. A., 2090^h(1954)
- 152) 橋本, 広瀬 (サンアボット), 特公昭46-2169, 特公昭46-2170 (特615, 069)
特公昭46-2171 (特615, 070), U. S. 3, 625, 859, Britain1, 257, 978,
Canada 848, 439, Fr. 27, 088 その他

1982年10月(JOO)



サンアプロ株式会社

東京営業所
〒103-0023
大阪営業所
〒541-0046
研究所
〒605-0995

東京都中央区日本橋本町1-5-6 第10中央ビル5階
TEL(03)3241-2491 FAX(03)3245-0765
大阪市中央区平野町3-5-12 東海ビル8階
TEL(06)6201-2077 FAX(06)6201-4447
京都市東山区一橋野本町11番地
TEL(075)531-4743 FAX(075)531-5013