

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293747

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 295/08	A			
	Z			
B 0 1 J 31/02	1 0 2			
C 0 7 D 277/04				

審査請求 未請求 発明の数 9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-4860

(22)出願日 平成6年(1994)1月20日

(31)優先権主張番号 A 9 4 / 9 3

(32)優先日 1993年1月22日

(33)優先権主張国 オーストリア (A T)

(71)出願人 390014199

ヘミー・リンツ・ゲゼルシャフト・ミッ

ト・ベシュレンクテル・ハフツング

CHEMIE LINZ GESELLS

CHAFT MIT BESCHRANK

TER HAFTUNG

オーストリア国、4021 リンツ、ザンクト

ーペーターーストラーセ、25

(72)発明者 クルト・アルフレート・ハックル

オーストリア国、4020リンツ、アンツエン

グルーバーストラーセ、3

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 N- 環状及びN, N' - 二環状尿素の適用及び製造方法

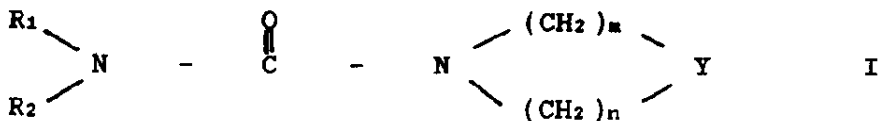
(57)【要約】

【目的】 N- 環状及びN, N'-二環状尿素の適用及び製造

【構成】 化学溶剤として尿素の2つの窒素の少なくとも1つが酸素- 又はイオウ- 原子で切断されうる非- 芳香族環の一部である尿素の適用、及びトリ- 又はテトラアルキル化された尿素又はビス尿素——この際尿素の窒素原子の少なくとも1つが、酸素- 又はイオウ- 原子で切断されうる非- 芳香族環の一部である——を、尿素の -NH<sub>2</sub> 基をアルケン又はアルケンアリーレンアルケンジハロゲンイド、ジスルホナート又はジハイドロジエンシルホナートで固形塩基及び相間- 移動触媒の存在下にジアアルキル化して製造する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 I



(式中 $R_1$  及び $R_2$  は相互に無関係にC- 原子数1~2の直鎖状、分枝状又は環状アルキル—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C- 原子数2~6のアルケニル—又はアルキリデン基によって置換されている—; フェニル基—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C- 原子数1~5のアルキル基によって置換されている—; C- 原子数1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基; ベンジル又はフェネチル基—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C- 原子数1~5のアルキル基、C- 原子数1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基によって置換されている—; C-原子数1~5のアルコキシ基; フェノキシ基—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C- 原子数1~5のアルキル基、C- 原子数1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基によって置換されている—; あるいは窒素原子と一緒に5又は6-員成非芳香環—これは酸素- 又はイオウ原子によって切断することができる—を示す; Yはメチレン基、酸素

- 又はイオウ原子を示す; n及びmは相互に無関係に1~3の数を示し、それによってn+mは3又は4の数を示す。)の尿素を化学溶剤として適用する方法。

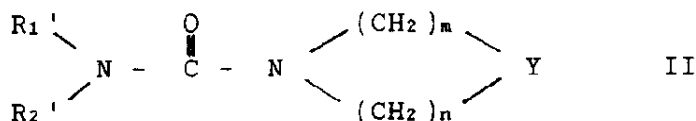
【請求項2】  $R^1$  及び $R^2$  は相互に無関係に直鎖状の非置換アルキル基を示すか又は窒素原子と一緒に非置換5又は6-員成非-芳香族環—これは酸素原子によって切断することができる—を示す、請求項1記載の適用方法。

【請求項3】 Yはメチレン基又は酸素原子を示し、n及びmは相互に無関係に1又は2の数を、n+mは3又は4の数を示す、請求項1記載の適用方法。

【請求項4】  $R_1$  及び $R_2$  はC- 原子数1~6のアルキル基又は窒素原子と一緒に5又は6-員成非芳香族環—これは酸素原子によって切断することができる—、を示す、請求項1記載の適用方法。

【請求項5】 一般式 I I

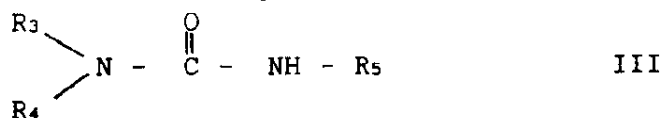
【化2】



〔式中Y, m及びnは請求項1に記載した意味を有し、 $R_1'$  又は $R_2'$ は請求項1に記載した意味を有し、 $R_1'$ は

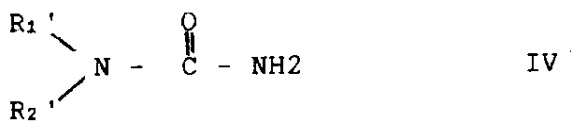
更に水素原子を、 $R_2'$ は一般式 I I I

【化3】



(式中 $R_3$  及び $R_4$  は請求項1記載した $R_1$  及び $R_2$  の意味を有し、その際 $R_3$  及び $R_4$  は更に水素原子を示し、 $R_5$  はC- 原子数2~20のアルケン基又はアルケンフェニレンアルケン基—これ中でアルケン基は相互に無関係にC- 原子数1~3を有する—を示す。)の尿素を製造するにあたり、一般式 I V

【化4】



(式中 $R_1'$  及び $R_2'$ は上述の意味を有する。)の尿素又はビス尿素を固体塩基及び相間移動触媒の存在下に0~150°Cの温度で反応条件下に不活性である希釈剤中で一般式 V



(式中 $R_6$  はC- 原子数4又は5の直鎖状アルケン基—これ中でC- 原子は2又は3-位で酸素- 又はイオウ原子によって置き換えられうる—を示し、Xは ハロゲン、スルホン酸、又はヒドロジエンスルファートを離脱する基を示す。)の化合物と反応させ、その際一般式 I Vの尿素の-NH<sub>2</sub> 基を、閉環によるXを離脱する基の脱離下に一般式 Vの化合物による2つの水素原子の脱離によりジアルキル化することを特徴とする、上記尿素の製造方法。

【請求項6】 一般式 ( I V ) の尿素 (式中 $R_1'$  及び $R_2'$ は相互に無関係にC- 原子数1~8の直鎖状アルキル基を示し、 $R_1'$ は更に水素原子を示すか、又は  $R_1'$  及び $R_2'$ は窒素原子と一緒に、酸素原子によって切断することができる5又は6員成非芳香族環を示す。)を使用する、請求項5記載の方法。

【請求項7】 Xがハロゲン原子を示す、一般式 V の化

合物を使用する、請求項5記載の方法。

【請求項8】 希釈剤として芳香族炭化水素を使用する、請求項5記載の方法。

【請求項9】 水酸化-カリウム又は-ナトリウムを塩基として及び第4級アンモニウム塩を相間移動触媒として使用する、請求項5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

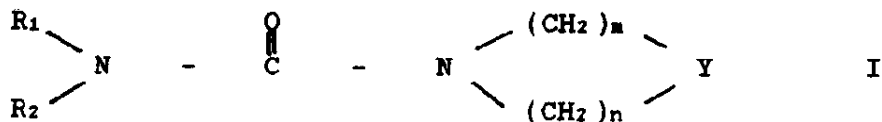
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、N-環状及びN, N'-二環状尿素の適用及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に化学反応を溶剤及び希釈剤中で実施する。というのは反応成分の直接の組合せが通常反応をコントロールできず、多くの反応は反応成分が溶解する時しか進行しないからである。化学反応に使用される溶剤への要求は、高い熱安定性、良好な蒸留可能性、無色、無毒、反応成分に対して不活性、他の溶剤との混合可能性、とりわけ極性又は親水性及び非極性又は疎水性化合物ともに容易に溶解する能力である。しかしこれらすべての要求を満足する溶剤はほとんど存在しない。

【0003】E. ミューラー(Mueller)、ハウベン-ワイル、第4版、第E4巻、第335頁から、テトラアルキル化された尿素、たとえばテトラメチル尿素及びテトラエチル尿素又はN, N' 架橋された尿素、たとえば1, 3-ジメチル-2-オキソ-イミダゾリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン又は1, 3-ジメチル



【0007】(式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は相互に無関係にC-原子数1~22の直鎖状、分枝状又は環状アルキル—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C-原子数2~6のアルケニル—又はアルキリデン基によって置換されている—；フェニル基—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C-原子数1~5のアルキル基によって置換されている—；C-原子数1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基；ベンジル又はフェネチル基—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C-原子数1~5のアルキル基、C-原子数1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基によって置換されている—；C-原子数1~5のアルコキシ基；フェノキシ基—これは非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C-原子数1~5のアルキル基、C-原子数1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基によって置換されている—；あるいは窒素原子と一緒になって5又は6-員成非芳香環—これは酸素—又はイオウ原子によって切断することができる—を示す；Yはメチレン基、酸素—又はイオウ原子を示す；n及びmは相互に無関係に1~3の数を示し、それによってn+mは

ル-2-オキソ-ヘキサヒドロピリミジン)を非プロトン性溶剤としてその好ましい性質のゆえに技術的に使用することは知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、種々の化学構造を有する尿素、すなわちテトラアルキル化されたN-環状又はN, N'-二環状尿素、特にN-置換された1-ピロリジン、1-ペペリジン又は1-モルホリンカルボン酸アミド誘導体が一般に液状状態であり、高い熱安定性及び良好な蒸留可能性を有し、無毒でありかつ官能基に対して完全に不活性であり、すべての目的及び極性又は親水性及び非-極性又は疎水性化合物と共に種々の反応及び適用に優れた溶剤を示すことを予期せずに見出した。その高い疎水性性質にかかわらず、このような尿素と水、更に他の有機溶剤と混合することができることも予期されずに示された。更にこれらの尿素は、極性又はイオン化合物、たとえば塩を十分に溶解する優れた能力を有する。有機溶剤は常に極性又はイオン化合物に十分に溶解することができないのでこの驚くべき作用を、たとえば非水性媒体中で塩との反応に使用することができる。

【0005】

【問題を解決するための手段】したがって、本発明の目的は、一般式I

【0006】

【化5】

3又は4の数を示す。)の尿素を化学溶剤として適用する方法である。

【0008】アルキル基とは、C-原子数1~22、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8、最も好ましくは1~6のアルキル基であり、たとえばエチル-、プロピル-、イソプロピル-、n-ブチル-、イソペンチル-、メチルシクロペンチル-、シクロヘキシル-、2-エチルヘキシル-、オクチル-、デシル-、ドデシル-、ヘキサデシル-、又はオクタデシル基である。アルキル基は非置換であるか又はフルオール原子、ニトロ基、C-原子数2~6のアルケニル—又はアルキリデン基；フェニル基—これはフルオール原子、ニトロ基、C-原子数1~5のアルキル基、C-原子1~5のアルコキシ基又はフェノキシ基によって置換されている—、好ましくは非置換のフェニル基；あるいはC-原子数1~5のアルコキシ基、たとえばメトキシ-、エトキシ-、イソプロポキシ-、ブトキシ-又はフェノキシ基によって置換されてよい。アルキル基は非置換である場合が好ましい。ベンジル—又はフェニルエチル基は非置換であるか又はC-原子数1~5のアルキル基、たとえばエ



原子によって置き換えられうる——を示し、Xは ハロゲン、スルホン酸、又はハイドロジエンスルファートを離脱する基を示す。)の化合物と反応させ、その際一般式IVの尿素の $-NH_2$ 基を、閉環によるXを離脱する基の脱離下に一般式Vの化合物による2つの水素原子の脱離によりジアルキル化することを特徴とする、上記尿素の製造方法でもある。

【0022】一般式IIIの化合物を於て、 $R_1'$ 及び $R_2'$ は、 $R_1$ 及び $R_2$ に対する上述の意味を有し、その際 $R_1'$ は更に水素原子を示すか、あるいは式IIIの化合物がビス尿素である場合、 $R_1'$ は水素原子を示し、 $R_2'$ は一般式IIIの基を示す。

【0023】一般式IIIの化合物に於て、 $R_3$ 及び $R_4$ は上述の $R_1$ 及び $R_2$ の意味を有し、その際 $R_3$ 及び $R_4$ は更に水素原子を示し、 $R_5$ はC-原子数2~20、好ましくは2~8のアルキレン基、たとえばエチレン、ヘキシレン、ドデシル基又はアルキレンフェニレンアルキレン基——この基中でアルキレンの表現は好ましくはC-原子数1~3の低級アルキレン基、たとえばキシレン基を示す——を示す。

【0024】一般式IVの尿素又はビス尿素(式中 $R_1'$ 及び $R_2'$ は上述の意味を有する。)を、通常の、公知方法で、たとえば尿素又はイソシアヌル酸を適するアミンで変換して製造することができる。

【0025】水酸化アルカリのような固形塩基、たとえばナトリウムアミド又はカリウムアミドが適する。水酸化アルカリを使用するのが好ましく、その際水酸化アルカリは水酸化アルカリに対して2~20モル%に及ぶ炭酸塩、たとえば炭酸カリウム又は炭酸ナトリウムの低濃度を含有することができる。塩基を固形の粉末化された形で又はペレットの形で使用される式IVの尿素に対して過剰で使用する。1.5~10モルを式IVの尿素のモルにつき使用するのが好ましい;更に好ましくは固形塩基3~5モルを使用する。

【0026】通常の相間-移動触媒は、触媒として適する。適する相間-移動触媒及びその可能な使用の要約は、W. E. ケラー(Keller):相間移動反応(Fluka Compendium、第1、2及び3巻;ゲオルグチーメ出版、シュツットガルト-ニューヨーク、1986、1987及び1992)中に記載されている。第4級アンモニウム塩、たとえば硫酸水素テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムクロライド又はベンジルトリエチルアンモニウムクロライドを相間-移動触媒として使用する。

【0027】一般式Vの化合物に於て、 $R_6$ はC-原子数4又は5の直鎖状アルキレン基を示し、この基中2又は3位のC-原子の1つを酸素-又はイオウ原子、好ましくは酸素原子によって置き換えることができる。

【0028】Xは、ハロゲン原子(特にクロル、ブロム又はヨードがハロゲンと解される)、スルホン酸基又は

ハイドロジエンスルファート基、好ましくはハロゲン原子を示す。

【0029】式Vの化合物を、式IVの尿素がビス尿素でない場合又は式IVの尿素が2つの $-NH_2$ 基のただ1つがジアルキル化されうる場合、式IVの尿素に対して等モルで一般に使用する。 $R_3$ 及び $R_4$ が水素原子である式IVのビス尿素中の2つの $-NH_2$ 基がジアルキル化される場合、一般に式Vの化合物2当量をビス尿素の当量につき使用する。しかしある場合1つの又はもう1つの反応成分の過剰を使用することができる。ある場合式Vの化合物0.5~3当量を式IVの尿素中の $-NH_2$ 基につき使用する場合収量を増加することができる。と測定された。反応条件下に不活性である及び式IVの尿素及び(又は)式Vの化合物に対する溶剤である希釈剤を希釈剤として使用する。これらは芳香族炭化水素、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、高級脂肪族炭化水素、たとえばパラフィン、芳香族ハロゲン化炭化水素、たとえばクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、エーテル、たとえばテトラヒドロフラン又はジメチルスルホキシド、又はこの様な希釈剤の混合物である。芳香族炭化水素を使用するのが好ましい。トルエンを使用するのが更に好ましい。

【0030】本発明による方法の実施に関して、式IVの尿素を使用前に前もって乾燥されていてよい希釈剤中に溶解する。固形塩基をペレットの形で又は粉末化された形で加え、激しく攪拌して十分に懸濁し、その後触媒を加える。式Vの化合物を激しく攪拌され、場合により加熱されたこの混合物に加熱前に加える、又はすでに加熱された混合物に加えることができる。

【0031】反応混合物を、場合により約150℃まで、好ましくは70~150℃の温度、更に好ましくは使用される希釈剤の還流温度に加熱する。その際式IVの尿素の $-NH_2$ -基を式Vの化合物によって2つの離脱基X及び $-NH_2$ -基の2つの水素原子の脱離下にジアルキル化し、一般式IIIの尿素を生じる。その際予期されなかったことには、一般式IVの尿素2モルのいかなるN、N'架橋又は結合をほとんど生じない。

【0032】変換が収量した後、反応混合物を冷却し、濾過し、液状残留物を蒸留するか又はクロマトグラフィー分離する、あるいは水を反応混合物に加え、式IIIの尿素を反応混合物から抽出剤を用いて抽出する。水に不溶性有機抽出剤、たとえば炭化水素、たとえばヘキサン、ヘプタン、ハロゲン化された炭化水素、たとえばメチレンクロライド、クロロホルム又はエーテル、たとえばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、カルボン酸エーテル、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルを使用する。有機相を水洗し、乾燥し、希釈剤を蒸発し、その際混合物を減圧で乾燥することができる。

【0033】一般にこの方法で製造された式IIIの尿素の純度は十分である。場合によりその後たとえばクロマ

トグラフィー又は蒸留によって精製することもできる。好ましい実施態様で、式IVの尿素(式中 $R_1'$ 及び $R_2'$ は相互に無関係にC-原子数1~10のアルキル基、 $R_1'$ は更に水素原子を示すか、あるいは $R_1'$ 及び $R_2'$ は窒素原子と一緒になってピロリジン-ピペリジン-又はモルホリン環を示す。)をトルエン中に溶解し、炭酸カリウム又は-ナトリウム4~10モル%を含有する水酸化カリウム又は-ナトリウム3~5当量及び相間移動触媒として第4級アンモニウム塩0.04~0.06当量を激しく攪拌しながら加え、還流で蒸発し、これに1,4-ブタンジハライド又は1,5-ペンタンジハライド—これ中でC-原子の1つを2又は3位で酸素原子によって置き代えることができる—を加える。反応が終了した後、水を反応混合物に加え、次いでこれを数回メチレンクロライド及び/又はクロロホルムで抽出する。一緒にされた有機相を水洗し、乾燥し、希釈剤を蒸発し、後乾燥を減圧で行う。

【0034】高純度のN-環状又はN,N'-二環状尿素の良好な収率を、非-毒性粗材料から上記方法に従って生じる。

【0035】

【実施例】以下に本発明を例に従って説明する。

〔例1〕N-ピペリジんカルボン酸アミド(0.02モル)3.56gをトルエン40ml中に溶解し、KOH(0.08モル)4.48g、テトラブチルアンモニウ

表1

No.	IV- $R_1'$	IV- $R_2'$	V- $R_6$	V-X	IV:	VA%
2	$C_2H_5-$	$C_2H_5-$	$-(CH_2)_4-$	Br	2:1	65
3	$C_2H_5-$	$C_2H_5-$	$-(CH_2)_4-$	Br	1:1	53
4	$-(CH_2)_4-$		$-(CH_2)_4-$	Br	2:1	71
5	$-(CH_2)_4-$		$-(CH_2)_5-$	Br	2:1	50
6	$-(CH_2)_5-$		$-(CH_2)_4-$	Cl	2:1	73
7	$-(CH_2)_5-$		$-(CH_2)_5-$	Br	2:1	61
8	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		$-(CH_2)_4-$	Br	1:1	76
9	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		$-(CH_2)_4-$	Br	2:1	80
10	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		$-(CH_2)_5-$	Br	2:1	65
11	H	$C_4H_9-$	$-(CH_2)_4-$	Br	2:1	67

特有値:

〔例2及び3〕

$^1H$ -NMR(300MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 3.257ppm(t, py-1,  $J_{CH_2CH_3}=6.6$ Hz); 3.126ppm(q; エチル-1;  $J_{CH_2CH_3}=5.3$ Hz); 1.742ppm(m; py-2, 3); 1.048ppm(t, エチル-2;  $J_{CH_2CH_3}=6.6$ Hz)

$^{13}C$ -NMR(70MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 163.01ppm(C=O); 48.68ppm(py-1, 4); 42.00ppm(エチル-1); 25.87ppm(エチル-2); 13.78ppm(py-2, 3)

ムクロライド(1mmole)0.28g及び1,4-ジプロモブタン(0.01モル)2.16gと室温で混合し、激しく攪拌しながら還流で蒸発する。反応の経過を $^1H$ -NMRによって観察する。2時間後、反応が終了し、反応混合物を水に注ぐ。次いで水性混合物を数回メチレンクロライドで抽出し、有機相を乾燥し、蒸発する。その際使用された1,4-ジプロモブタンに対して1-ピペリジノ-1-ピロリジんカルボニル1.73g、すなわち理論値の95%が得られる。

【0036】 $^1H$ -NMR(300MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 3.35ppm(t, py-1, 4;  $J=5.6$ Hz); 3.18ppm(t, pip-1, 5;  $J=6.7$ Hz); 1.81ppm(m; py-2, 3); 1.57ppm(m; pip-2, 3, 4)  
 $^{13}C$ -NMR(70MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 163.53ppm(C=O); 48.38ppm(py-1, 4); 47.45ppm(pip-1, 5); 25.90ppm(pip-2, 4); 25.57ppm(py-2, 3); 24.57ppm(pip-3).

〔例2-11〕次の例2-11を、例1に記載した方法で及び式IVの尿素モルにつき同一量のKOH及び触媒を用いて行う;しかし異なるモル割合で式IVの異なる尿素及び式Vの異なる化合物を使用する。その結果を表1にまとめて示す。反応時間は夫々ほぼ2時間である。

【0037】

〔例4〕

$^1H$ -NMR(300MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 3.36ppm(t; N- $CH_2$ ;  $J=5.5$ Hz); 1.83ppm(m;  $CH_2-CH_2$ )  
 $^{13}C$ -NMR(70MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 171.0ppm(C=O); 47.7ppm(N- $CH_2$ ); 25.1ppm( $CH_2-CH_2$ )

〔例5及び6〕例1に記載したのと同じの特有値。

【0038】〔例7〕

$^1H$ -NMR(300MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 3.16ppm(t; pip-1, 5;  $J=5.7$ ); 1.57ppm(m; pip-2, 3, 4)  
 $^{13}C$ -NMR(70MHz,  $CDCl_3$ , デルタ): 164.75

ppm (C=O) ; 48. 13 ppm (pip- 1, 5) ; 25. 71 ppm (pip- 2, 4) ; 24. 99 ppm (pip- 3)

〔例8及び9〕

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , デルタ) : 3. 67 ppm (t; mor- O-  $\text{CH}_2$  ; J=4. 7 Hz) ; 3. 37 ppm (t; pyr- N- $\text{CH}_2$  ; J=6. 7 Hz) ; 3. 26 ppm (t; mor- N-  $\text{CH}_2$  ; J=4. 7 Hz) 1. 84 ppm (m; pyr- N-  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (70MHz,  $\text{CDCl}_3$ , デルタ) : 162. 58 ppm (CZ=O) ; 66. 71 ppm (mor- O-  $\text{CH}_2$ ) ; 48. 25 ppm (pyr- N-  $\text{CH}_2$ ) ; 46. 78 ppm (mor- N-  $\text{CH}_2$ ) ; 25. 52 ppm ; (pyr- 2, 3)

〔例10〕

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , デルタ) : 3. 66 ppm (t; mor- O-  $\text{CH}_2$  ; J=4. 8 Hz) ; 3. 22 ppm (m; pip- 1, 5及びmor- N-  $\text{CH}_2$ ) 1. 57 ppm (m; pip- 2, 3, 4)

$^{13}\text{C-NMR}$  (70MHz,  $\text{CDCl}_3$ , デルタ) : 164. 56 ppm (C=O) ; 67. 00 ppm (mor- O-  $\text{CH}_2$ ) ; 48. 33 ppm (pip-N-  $\text{CH}_2$ ) ; 47. 86 ppm (mor- N-  $\text{CH}_2$ ) ; 26. 10 ppm ; (pip- 2, 4) ; 24. 57 ppm (pip- 3)

〔例11〕

$^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ , デルタ) : 4. 390 ppm (t; NH; J=5. 8 Hz) ; 3. 340 ppm (t; N-  $\text{CH}_2$  ;  $J_{12}$ =6. 7 Hz) ; 3. 222 ppm (dt; HN-  $\text{CH}_2$  ;  $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ =

No.	IV- $\text{R}_1'$ - $\text{R}_2'$	V- $\text{R}_6$	V- X	IV:V	A%
13	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	65
14	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	59
15	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	Br	1:1	67
16	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	-( $\text{CH}_2$ ) <sub>4</sub> -	Br	1:3	72

例4に記載したのと同一の特有値。

【0041】

表1及び2中で、次の記号は下記の意味を示す：

No. : 例及び化合物の番号

IV-  $\text{R}_1'$  : 式IV中の $\text{R}_1'$

IV-  $\text{R}_2'$  : 式IV中の $\text{R}_2'$

V-  $\text{R}_6$  : 式V中の $\text{R}_6$

V- X : 式V中のX

IV:V : 式IVとVで化合物のモル割合

A% : 使用される式Vの化合物に対するモル%での収率。収率は例16でのみ使用される式IVの化合物に対してである。

【0042】

7. 0 Hz) 1. 893 ppm (tt; pyr- 2, 3;  $J_{12}$ =3. 5 Hz) ; 1. 536- 1. 288 ppm (m; but- 2, 3) ; 0. 921 ppm (t; but-  $\text{CH}_3$  ;  $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ =7. 1 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50MHz,  $\text{CDCl}_3$ , デルタ) : 156. 016 ppm (C=O) ; 45. 41 ppm (pyr- 1, 4) ; 40. 28 ppm (but-1) ; 32. 61 ppm (but- 2) ; 25. 52 ppm (pyr- 2, 3) ; 20. 03 ppm (but- 3) ; 13. 78 ppm ; (but- 4)

〔例12〕

ピロリジンカルボン酸アミド (0. 2モル) 22. 8gをトルエン400ml中に溶解し、KOH (0. 8モル) 56g、テトラブチルアンモニウムクロライド (1mmol) 2. 78g及び1, 4-ジブロモブタン (0. 1モル) 21. 6gと室温で混合し、激しく攪拌しながら還流で蒸発する。反応を $^1\text{H-NMR}$ によって観察する。反応が終了した後、希釈剤を蒸発し、残留物を減圧で蒸発する。その際1, 1-カルボニルビスピロリジン18. 27g (すなわち理論値の54%、使用された1, 4-ジブロモブタンに対して) が得られる。

【0039】例4に記載したのと同一の特有値。

〔例13-16〕例13-16を同量のKOH及び触媒を用いて例12に記載した方法で行う；しかし使用される式Vの化合物に対して8倍モル量のKOHを例13で使用し、例14で式Vの化合物を式Iの尿素、トルエン、塩基及び触媒の混合物を還流しながら滴加する。反応時間は、例15を除いて夫々ほぼ2時間である。例15の反応時間は0. 15時間である。結果を表2中に示す。

【0040】

【比較例】

特公平4-8425号公報の例7

N, N-ジメチルホルムアミド150ml中の尿素13gを、1, 4-ジブロムブタン96g及び水酸化カリウム50gと一緒に20℃の温度で4時間かけて攪拌する。その後不溶性部分を濾過で除去し、濾液を蒸留する。23と80℃ (0. 4mmHg) の間の4つの留分を受け、これを $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで分析する。その際に1, 4-ジブロムブタン及びN, N-ジメチルホルムアミドのみが、しかも全く1, 1-カルボニルビスピロリジン不含で見い出される。

【0043】特公平4-8425の例8

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン150ml中

の尿素13gを、1, 5-ジブロムペンタン150g及び水酸化カリウム50gと一緒に4時間かけて攪拌する。その後不溶性部分を濾過によって除去し、濾液を蒸発する。23と76°C(0.35mmHg)との間の4つの留分を受け、これを<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを用いて分析する。その際に1, 5-ジブロムペンタン及び

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリシノンのみが、しかも全く1, 1-カルボニルビスピペリジン不含で見い出される。

【0044】

【発明の効果】本発明による尿素は、溶剤として極めて有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 マルクス・レッスラー  
オーストリア国、4030リンツ、ガッベッス  
ストラッセ、9

(72)発明者 マルティン・ミュールナー  
オーストリア国、4020リンツ、アルター  
マルクト、1

(72)発明者 ゲルハルト・シュテルン  
オーストリア国、4180ゾンベルク、ウンター  
ルーダースバッハ、7