フタルイミド-s-トリアジン誘導体の合成^{*1,2}

(昭和 42 年 7 月 28 日 受理)

市川 哲也・松井 弘次^{*3}

塩化シアヌルとフタルイミドカリウムの縮合によって、2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジンと 2-クロル-4,6-ジフタルイミド-s-トリアジンが得られた。2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジンは第一あるいは第二アミンと反応して(モル比 1:1)2-アミノ-4-クロル-6-フタルイミド-s-トリアジンの誘導体となる。2-アミノ-4-クロル-6-フタルイミド-s-トリアジンと第一アミン(モル比 1:1)の反応ではトリアジン-フタルイミド結合の開裂のもとに 2,4-ジアミノ-6-クロル-s-トリアジンとフタルイミドの誘導体得られた。この場合、アミンはトリアジン核に先んじてフタルイミドカルボニル基を攻撃するが、第二アミンとの反応では活性塩素の置換によって 2,4-ジアミノ-6-フタルイミド-s-トリアジンの誘導体得られた。

フタルイミド-s-トリアジンをメチルアルコールと加熱するとトリアジニル基を有するフタラミン酸メチルの誘導体得られた。

1 緒 言

塩化シアヌルあるいはその他のクロル-s-トリアジンと求核試薬との反応によって、すでに多くの s-トリアジン誘導体が合成され、その化学的性質が明らかにされているが、いまだ R-CO-N- $\begin{smallmatrix} R' \\ | \end{smallmatrix}$ (R=H-, アルキル-, アリル-; R'=H-, アルキル, アリル, アシルなど)のような基を有する s-トリアジン誘導体については、その化学的性質をはじめ合成法についてもほとんど検討されていない。たとえば最近このような基を有するものとして、アクリルアミド基をもった s-トリアジン誘導体の利用についての特許が公告された¹⁾のであるがその合成法や化学的性質は不明である。

よって、著者らはカルボン酸アミド基を有する s-トリアジン誘導体の合成法とその化学的性質を明らかにするための研究の一環として、フタルイミド基を有する s-トリアジン誘導体を合成し、それらと二、三の求核試薬との反応について検討を行ない、いくつかの知見を得た。

なお、著者らがこの結果を講演発表(日本化学会第 20 年会, 1967 年 3 月)と前後してフタルイミド基 1 個を有する 2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジンの合成についての報告²⁾がなされたが、この報告は本研究に関連しては上記化合物の合成に関する点が重複しているにすぎない。

2 結果と考察

2.1 クロルフタルイミド-s-トリアジンの合成

種々の クロル-s-トリアジン誘導体とフタルイミドとの縮合によって多くのフタルイミド-s-トリアジンの誘導体が合成可能と考えられるが、ここでは塩化シアヌル(1)とフタルイミド(2)からの誘導体だけについて述べる。

(1)と(2)からフタルイミド-s-トリアジンを得るには(1)と(2)の金属塩との縮合によるが、スルホンアミド-s-トリアジン合成の経験³⁾から操作上次のような方法が考えられる。

(i) (1)の有機溶媒溶液に(2)の金属塩を分散かきまぜ

る。

(ii) (1)の水不溶性有機溶媒溶液と(2)の金属塩水溶液をかきまぜる。

(iii) (2)の金属塩水溶液に(1)を分散かきまぜる。

(iv) (1),(2)の有機溶媒溶液にアルカリを滴下かきまぜる。

しかし、検討の結果(i)で溶媒としてアセトンを用いるのが好結果を与えた。すなわち(1)とフタルイミドカリウム(2)'はアセトン中モル比 1:1, 0°C で容易に好収率で一置換体(3)を、またモル比 1:2, 20~25°C で二置換体(4)を与えた。

なお、アセトン中モル比 1:3, 還流下の反応で mp 340°C。以上の三置換体(5)を含有すると考えられる生成物を得たが、該生成物は溶媒に溶解し難く(5)を純粋に得ることはできなかった。しかし、このような方法で(3),(4)がいずれも、好純度、好収率で得られたことは(1)と(2)'の反応が段階的に進行したため、フタルイミド基の導入により s-トリアジン核の塩素の活性低下があることは明らかである。得られた(3),(4)の収率, mp, 分析値などをまとめて表 1 に示した。

表 1 クロル-フタルイミド-s-トリアジン

モル比 (1):(2)'	生成物	収率 (%)	mp (°C)	再結晶 溶媒	分析値(%)	
					実測値	計算値
1:1	$\begin{smallmatrix} \text{Cl}^{\text{a)} \\ \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{---} \text{P}$	89	182~ 182.5b)	ベンゼン	C 45.21 H 1.63	C 44.78 H 1.37
1:2	$\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \\ \text{P} \end{smallmatrix} \text{---} \text{P}$	73	325.5~327	クロロホルム	C 56.91 H 2.30	C 56.24 H 1.99

a) P =s-トリアジン核, P =フタルイミド基

b) 文献値(J. Chem. Soc. (C), 1967, 470), mp 180~181°C.

2.2 2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジン(3)とアミンとの反応

クロルフタルイミド-s-トリアジンの活性塩素の反応性を知る

*1 この報文を「クロル-s-トリアジンに関する研究(第 7 報)」とする。

*2 前報(第 6 報); 工化, 70, 2313 (1967).

*3 Tetsuya ICHIKAWA, Kohji MATSUI 群馬大学工学部: 桐生市天神町一丁目。

1) 日特公, 40-25197; 同 40-25198 (1965).

2) W.F.Beech, J. Chem. Soc. (C), 1967, 466

3) 松井, 太田黒, 工化, 70, 2313 (1967).

クロル-s-トリアジンの誘導体とフタルイミドの誘導体が生成すると考えられる。

B, C いずれの場合も 2,4-ジアミノ-6-クロル-s-トリアジンとフタルイミドの誘導体となるが, B ではトリアジン環のアミノ基に, また C ではフタルイミド窒素に攻撃試薬である第一アミンの有機残基 R' が結合する。

したがって, 表 3 に示したように上記の反応においてアミンの有機残基 R' がフタルイミド窒素に結合した誘導体が生成したことはこの場合アミンの攻撃がカルボニル基に行なわれたと考えざるを得ない。

2.4 2,4-ジアミノ-6-フタルイミド-s-トリアジンの誘導体 (7) とアミンとの反応

2.3 で述べたように (6) と第一アミンとの反応で容易にトリアジン-フタルイミド間の結合の開裂が起こったので, この開裂反応をさらに検討するため (7) と二, 三のアミンとの反応についてしらべた。モル比 1:1, アセトン (あるいはジオキサン) 中で加熱した場合の結果をまとめて表 4 に示した。ただし, 用いた (7) は $R = -CH_3$, $R'' = -CH_3$, $R''' = -C_6H_5$ なる化合物である。

表 4

反応試剤	反応溶媒	反応温度 ($^{\circ}C$)	反応 時間 (hr)	生成物収率 (%)	
				$\text{Me} \searrow \text{N} \swarrow \phi$ $\phi \searrow \text{N} \swarrow \text{NH}_2$	回収原料
NH_3aq	アセトン	沸騰	6	23	69
EtNH_2	アセトン	沸騰	6	92	—
Me_2NH	アセトン	60~70*	10	—	回収 ^{a)}
Me_2NH	ジオキサン	120*	9.5	—	回収
Me_2NH	ジオキサン	130*	6	—	回収
$\text{NH}_2\phi$	アセトン	沸騰	6	26	46
$\text{MeNH}\phi$	アセトン	沸騰	7	—	回収

* 加圧下加熱 a) 回収=定量的に原料回収

表 4 で明らかなように, この場合も 2.3 同様に (7) と第一アミンとの反応では, 容易にフタルイミド基の開裂が認められたが, 第二アミンの場合反応は起こらなかった。すなわち, 第二アミンとしてメチルアニリンの場合はもちろん, ジメチルアミンのような塩基度の高いアミンを用い, 加圧下 120~130 $^{\circ}C$ に加熱した場合も原料がほぼ定量的に回収された。

また, (7) と第二アミンとは水, フェノールのような酸性物質の存在においても反応しなかった。このようなことから, (6) と第二アミンとの反応で活性塩素の置換が行なわれたのは, 第二アミンによるカルボニル基への攻撃ができなかったからで (その理由は現在検討中), 一般に第一アミンのようにカルボニル基への攻撃が可能な求核試薬は (6) 型化合物との反応にさいし, ト

リアジン環の活性塩素の置換に先立ってカルボニル基と反応に参加するようになると考えられる。以上, 第一アミンによっては, (6), (7) いずれの場合もカルボニル基への攻撃で反応が開始するが (6), (7) とアニリンの反応の結果を比較すると明らかに (6) との反応の方がより温和な条件でも好収率で生成物を与え, この相違は, トリアジン核に結合する (6) の塩素と (7) のアミノ基の相違にもとづき, トリアジン環の置換基がフタルイミド基のカルボニルへの求核攻撃のしやすさに影響を与え, 置換基が電子吸引的なほどカルボニル基への求核攻撃が容易なことが推察される。

第一アミンによるフタルイミド基の開裂は前に記したように, まずアミンの付加により中間体 (10) となりフタルイミドの開裂下 s-トリアジン誘導体となると考えられる。しかし, 実験の範囲で (6), (7) いずれの場合も中間体 (10) は捕捉されておらず, (10) は生成しても加熱などにより容易にふたたび閉環するものと考えられる。因みに, このようなフタラミド型化合物の閉環が容易なことはしばしばみられることで, たとえば, N-メチルフタラミドは水中室温で速やかに閉環して定量的に N-メチルフタルイミドとなる⁴⁾。

(10) の閉環には ①, ② の二つの経路があるが, 反応にあずかると考えられる 2 個のフタラミド窒素の電子密度からみて ① の方が起こりやすいにちがいない。

第二アミンを用いたのではフタラミド型中間体 (10) もフタルイミドも得られていないのであるが, その理由として次の点あげられる。すなわち, 第二アミンによる (6), (7) のカルボニルへの求核的攻撃が本来できないこと, あるいは第二アミンの場合生成するフタラミド型中間体が非常に閉環しやすく, しかもこの場合 ① 型閉環によるフタルイミドの生成が不可能で容易に原料にもどること, などである。よってこの点を検討するため (7), ($R = R'' = CH_3$, $R''' = C_6H_5$) とアニリンあるいはメチルアニリンとの反応を赤外吸収スペクトルによって追跡してみた。クロロホ

4) F. S. Spring, J. C. Woods, *J. Chem. Soc.*, 1945, 626 (1945).

図 1 (7) ($R=R''=CH_3$, $R'''=C_6H_5$) とメチルアニリンの反応経過の赤外吸収スペクトルによる追跡
35°C, クロロホルム中 (なお, 46.5°C の場合も同様)
——: 反応開始時 ———: 11 時間後

図 2 (7) ($R=R''=CH_3$, $R'''=C_6H_5$) とアニリンの反応経過の赤外吸収スペクトルによる追跡
35°C, クロロホルム中 ——: 反応開始時 ———: 5 時間後

図 3 (7) ($R=R''=CH_3$, $R'''=C_6H_5$) とアニリンの反応経過の赤外吸収スペクトルによる追跡
46.5°C, クロロホルム中 ——: 反応開始時 ———: 11 時間後

ルムを溶媒とし, 35°C と 46.5°C でそれぞれ両成分 (モル比 1:1, 濃度 0.046 mol/l) を混合後適当な時間ごとにその赤外吸収スペクトルをとり, 図 1, 2, 3 にその結果を示した。

図からあきらかなように, メチルアニリンを用いた場合はいずれの温度でも測定時間 (11 時間) 内でスペクトルになんらの変化も認められず, (10) のような中間体の生成をもこの場合推定することはできなかった。

一方, アニリンを用いた場合 35°C においても, 数十分にして 1795 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} の (7) における五員環カルボニルにもとづく吸収が減少し, 反対に 1680 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} ,

1310 cm^{-1} にそれぞれ新しい吸収の出現が認められた。

この新しい吸収はそれぞれ第二アミドのアミド I, アミド II, アミド III の吸収帯に対応し, この条件のもとでフタライミド基の五員環が開いて中間体 (10) ができたことが推察される。

なお, この温度における, 赤外吸収スペクトルによる追跡結果 (5 時間) からはフタラニルおよびメラミン誘導体の生成についての情報を得ることはできなかった。

一方, 46.5°C で測定では次のような変化が 1~2 時間後明瞭に, 5~6 時間後顕著に認められた。すなわち, 1795 cm^{-1} 吸収帯の減少とそれとともなる 1780 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} 吸収帯の出現である。この新たな吸収帯は, フタラニルの生成にもとづくもので, また 1738 cm^{-1} , 1725 cm^{-1} の吸収帯がくずれて次第に 1700 cm^{-1} 側に移行するのもフタラニルの生成によると考えられる。

また, 1605 cm^{-1} の吸収帯がくずれて増大しながら高波数側に移行すると同時に 1500 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} に新しい吸収帯があらわれ, これらは, メラミン誘導体の生成を示すものと考えられるが, この温度でも 35°C の場合にみられた第二アミドの吸収はわずかながら認められた。

以上, (7) とアニリンとの反応は予期のように中間体 (10) を経て進み, その閉環によってフタラニルが生成するとともにトリアジン-フタライミド結合が開裂するのではあるが, (10) はわずかな加温によっても, 容易に閉環するため, すでに述べたように (10) を捕捉単離することができなかったとみることができる。なお, 参考に図 4, 5 にフタラニルと 2-アミノ-4,6-ビス(メチルアニリノ)-s-トリアジンの赤外吸収スペクトルを示した。

図 4 フタラニルの赤外吸収スペクトル (KBr)

図 5 2-アミノ-4,6-ビス(メチルアニリノ)-s-トリアジンの赤外吸収スペクトル (KBr)

2.5 フタルイミド-s-トリアジンとアルコールとの反応

2.5.1 2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジン (3) とナトリウムメトキシドとの反応 (3) をアセトンメチルアルコール中でナトリウムメトキシドをもってモル比 1:2 で室温で処理すると、2 個の活性塩素はメトキシル基で置換され、同時にフタルイミド基が開環してフタラミン酸エステルの誘導体 (11) が得られ、アミンとの反応で (10) は得られなかったが、アルコールとでは開環エステルとなった。

2.5.2 2,4-ジアミノ-6-フタルイミド-s-トリアジンの誘導体 (7) とメチルアルコールとの反応 (7) をメチルアルコールと還流下加熱すると、対応したフタラミン酸エステルの誘導体 (12) となった。このさいメチルアルコール中に水分が存在すると反応が速やかになる。

得られたエステルは、加熱により容易にメチルアルコールを失わない、定量的にふたたび (7) となる。

なお、(3)、(7) とメチルアルコールとの反応生成物が開環エステルであることは、それぞれの反応生成物の分析値の他、その赤外吸収スペクトルに、フタルイミド基の五員環カルボニルにもとづく 1800 cm^{-1} 付近の吸収がなく、またその核磁気共鳴スペクトルがいずれも τ 6.17~6.19 に $-\text{COOCH}_3$ のプロトンにもとづくような重線をもっていることなどによって確かめた。

以上、総括してクロル-フタルイミド-s-トリアジンあるいはアミノ-フタルイミド-s-トリアジンとアミンとの反応において、アミンの求核的攻撃はトリアジン環の陽性炭素のみならず、フタルイミド基のカルボニル炭素に対しても行なわれ、第二アミンはカルボニル基と反応しないが第一アミンは容易に反応し、このさいカルボニル基の反応性はトリアジン環に存在する置換基によって影響を受ける。また、メチルアルコールと加熱するとフタルイミド-s-トリアジンは容易に開環してエステルとなることから、トリアジン核に結合したフタルイミド基のカルボニルは、フタルイミド自身のそれにくらべて反応性が高いことが明らかで (フタルイミド自身はアルコールと反応し難い、エチルアルコールはフタルイミドの再結晶溶媒として用いられる)、これは一つにはトリアジン核の電子吸引性によると考えられるのであるが、第二アミンが反応しない理由は明らかでない。なお因みに類似な反応であるフタルイミドとアミンとの反応において、第一アミンとは *N*-

アセチル置換フタルイミドとアセタミドを、また第二アミンとはフタルイミドと *N*-置換アセタミドを与えるが、これらの場合の求核試薬による最初の攻撃は *N*-アセチルフタルイミドの環カルボニルで起こると考えられている⁵⁾。

3 実 験

3.1 クロルフタルイミド-s-トリアジンの合成

3.1.1 2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジン (3) の合成 塩化シアヌル 30.0 g (0.163 mol) をアセトン 350 ml に溶解し、これに 0°C で 33.0 g (0.178 mol) のフタルイミドカリウムを少しずつ 2.5 時間で加えた。 10°C で 3 時間かきまぜた後結晶をロ別、結晶をベンゼンで抽出し、抽出液をアセトンのロ液とともに濃縮して、結晶を得た。mp $160\sim 167^\circ\text{C}$ の粗生成物 42.5 g (収率 89%)、ベンゼンから再結晶して mp $182\sim 182.5^\circ\text{C}$ 。

3.1.2 2-クロル-4,6-ジフタルイミド-s-トリアジンの合成

塩化シアヌル 4.5 g (0.024 mol) を 60 ml のアセトンに溶解し、これに室温で 10.0 g (0.054 mol) のフタルイミドカリウムを加え一夜かきまぜた後結晶をロ別、くりかえし氷水で洗った後乾燥して mp $312\sim 320^\circ\text{C}$ の粗生成物 7.1 g (収率 73%) を得た。クロロホルムから再結晶して mp $325.5\sim 327^\circ\text{C}$ 。

3.2 2,4-ジクロル-6-フタルイミド-s-トリアジン (3) とアミンとの反応

(3) 6.0 g (0.02 mol) を 350 ml のアセトンに溶解し、これに 5°C で 1.9 g (0.02 mol) のアニリンとトリエチルアミン 2.0 g (0.02 mol) をかきまぜながら加えた。そのまま 3 時間かきまぜ析出した結晶をロ別希塩酸、水で洗い mp $218\sim 220^\circ\text{C}$ の結晶 2.6 g、またアセトンロ液を濃縮後同様に処理して mp $215\sim 217^\circ\text{C}$ の結晶 4.2 g、計 6.8 g (収率 97%) を得た。ベンゼンから再結晶して mp 222°C 。メチルアニリンと (3) の反応も同様に行ない、定量的収率で粗生成物 mp $193\sim 194.5^\circ\text{C}$ を得た。アセトンから再結晶して mp $194\sim 194.5^\circ\text{C}$ 。

3.3 2-アミノ-4-クロル-6-フタルイミド-s-トリアジンの誘導体 (6) とアミンとのモル比 1:1 での反応

(6) 1/500~1/100 mol 程度を 200~350 ml のアセトンに溶解し、これにアミンと酸結合剤のアセトン溶液を少しずつ加えた。滴下後 40°C で 4~6 時間かきまぜた後反応液を減圧で乾固し残留物を希塩酸、水で洗い乾燥した。次に一例を記すが他は反応混合物の処理についてだけ記す。

3.3.1 (6) ($\text{R}=\text{H}$) とアミンとの反応

3.3.1.1 (6) ($\text{R}=\text{H}$) とアニリンとの反応 (6) 2.50 g (0.007 mol)、アセトン 250 ml からなる溶液に 20°C でアニリン 0.70 g (0.0075 mol)、トリエチルアミン 0.70 g (0.007 mol)、アセトン 20 ml からなる溶液を滴下した。 40°C で 4 時間かきまぜた後上法によって処理し、得られた粗生成物を少量のエチルアルコールで処理し、エチルアルコール難溶部分として mp $203.5\sim 205^\circ\text{C}$ の結晶 1.40 g を得た。この結晶は別途合成したフタラニル (mp $206\sim 207^\circ\text{C}$) と混融して融点降下をみず、赤外吸収スペクトルも両者は一致した。収率 90%。エチルアルコール易溶部を濃縮して析出する少量のフタラニルを除き、さらに濃縮して得られる結晶をエチルアルコールからついでジオキサンから分別結晶して mp $205\sim 207^\circ\text{C}$ の結晶 0.41 g を得た。この結晶は 2-アミ

5) N. Rabjohn et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1631 (1956).

ノ-4-アニリノ-6-クロル-s-トリアジン (mp 213~214°C⁶⁾) で別途合成品と赤外吸収スペクトルが一致し、混融により融点の降下をみなかった。収率 26%。エチルアルコールに最も溶解しやすい部分をベンゼンで処理し、ベンゼン不溶部をジオキサンから再結晶して mp 214~217°C の結晶 0.15 g を得た。これは別途合成したジフェニルメラミン (mp 219~220°C⁷⁾) と赤外吸収スペクトルが一致し、混融して融点の降下をみなかった。収率 8%。

3・3・1・2 (6) (R=H) とメチルアニリンとの反応 3・3・1・1 のアニリンの代りにメチルアニリンを用い、同様に処理して定量的な収率で 2-アニリノ-4-メチルアニリノ-6-フタルイミド-s-トリアジンを得た。ベンゼンから再結晶して mp 249~249.5°C。

分析値 C 68.09%, H 4.77%

C₂₄H₁₈O₂N₆ としての計算値 C 68.23%, H 4.30%

3・3・1・3 (6) (R=H) とジエチルアミンとの反応 96.5% の収率で mp 179~184°C の 2-アニリノ-4-ジエチルアミノ-6-フタルイミド-s-トリアジンの粗生成物を得た。ベンゼンから再結晶して mp 183~184°C。

分析値 C 65.41%, H 5.30%

C₂₁H₂₀O₂N₆ としての計算値 C 64.93%, H 5.19%

3・3・2 (6) (R=CH₃) とアミンとの反応

3・3・2・1 (6) (R=CH₃) とエチルアミンとの反応 粗生成物から減圧昇華 (浴温 80~90°C, 5 mmHg) によって mp 76.5~78°C の結晶を得た。この結晶は別途合成した N-エチルフタルイミド (mp 78~79°C) と混融して融点の降下をみなかった。収率 70%。不昇華部分をアセトンから再結晶して mp 163~165°C の結晶を得た。これは別途合成した 2-アミノ-4-クロル-6-メチルアニリノ-s-トリアジンと混融して融点の降下をみなかった。収率 88%。2-アミノ-4-クロル-6-メチルアニリノ-s-トリアジンは常法により塩化シアヌルのアセトン溶液に 0°C でメチルアニリン, ついで 30~40°C でアンモニア水溶液を加えてかきまぜて得た。アセトンから再結晶して mp 166~167°C。

分析値 C 51.15%, H 4.71%

C₁₀H₁₀N₆Cl としての計算値 C 50.96%, H 4.28%

3・3・2・2 (6) (R=CH₃) とメチルアニリンとの反応 得られた粗生成物をエチルアルコールから再結晶して 2,4-ビス(メチルアニリノ)-6-フタルイミド-s-トリアジン mp 200~200.5°C を得た。収率 93%。

分析値 C 68.77%, H 4.90%

C₂₅H₂₀O₂N₆ としての計算値 C 68.79%, H 4.62%

3・3・2・3 (6) (R=CH₃) とジエチルアミンとの反応 粗生成物 (mp 151.5~155°C) (収率 96%) をベンゼンから再結晶して 2-ジエチルアミノ-4-メチルアニリノ-6-フタルイミド-s-トリアジンの純品 mp 161.5~162°C を得た。

分析値 C 65.22%, H 5.71%

C₂₂H₂₂O₂N₆ としての計算値 C 65.67%, H 5.51%

3・4 (7) (R=R''=CH₃, R'''=C₆H₅) とアミンとの反応

3・4・1 (7) (R=R''=CH₃, R'''=C₆H₅) とアニリンとの反応 (7) 220 mg (5/10⁴ mol) を 50 ml のアセトンに溶解し、これに 48 mg のアニリン (5/10⁴ mol) を加え還流下 6 時間煮沸した。

反応液を蒸発乾固した後残留物を希塩酸で洗い、塩酸洗液を中和して mp 160~163°C の結晶 40 mg を得た。この結晶は 2-アミノ-4,6-ビス(メチルアニリノ)-s-トリアジンで別途合成品⁷⁾ (mp 166~167°C) との混融および赤外吸収スペクトルの比較によって同定した。収率 26%。

希塩酸不溶部を浴温 170~180°C, 5 mmHg で昇華し mp 199~205°C の結晶 30 mg を得た。エチルアルコールから再結晶して mp 204~206°C。フタニルであった。収率 27%。なお、残留物 mp 198~200°C, 100 mg は未変化の原料であった。回収 46%。

3・4・2 (7) (R=R''=CH₃, R'''=C₆H₅) とアンモニアとの反応 3・4・1 のアニリンの代りにアンモニア水溶液を用いての反応生成物を希塩酸で洗い、洗液を中和して mp 162~164°C の結晶を得た ((7) 130 mg から 25 mg)。この結晶は、別途合成した 2-アミノ-4,6-ビス(メチルアニリノ)-s-トリアジンとの混融によって同定した。収率 27%, なお 69% の原料を回収した。

3・4・3 (7) (R=R''=CH₃, R'''=C₆H₅) とエチルアミンとの反応 反応生成物を希塩酸で洗った洗液から mp 163~165°C の 2-アミノ-4,6-ビス(メチルアニリノ)-s-トリアジンの結晶を得た。収率 92%。塩酸不溶部は mp 76~77°C, N-エチルフタルイミドであった。収率 50%。

3・5 (3) および 2,4-ジアミノ-6-フタルイミド-s-トリアジンの誘導体 (7) とアルコールとの反応

3・5・1 (3) とナトリウムメトキシドとの反応 (3) 3.0 g (1/100 mol) をアセトン 250 ml に溶解し、これに 5~10°C で 0.4 N のナトリウムメトキシドのメチルアルコール溶液 50 ml (2/100 mol) を滴下した後、15~20°C で 4 時間かきまぜた。析出した無機塩を除き母液を濃縮し残留物をアセトンから再結晶して mp 148.5~149°C の結晶 1.85 g を得た。収率 58%。

分析値 C 52.65%, H 4.34%

C₁₄H₁₄O₆N₄ (11) としての計算値 C 52.83%, H 4.43%

3・5・2 (7) (R=R''=CH₃, R'''=C₆H₅) とメチルアルコールの反応 (7) を少量の含水メチルアルコールに溶解し還流下暫時加熱した。溶媒を濃縮して得られた結晶をアセトンから再結晶して mp 143.5~144°C (分解) の結晶を得た。

分析値 C 67.40%, H 5.09%, N 17.74%

C₂₆H₂₄O₃N₆ (12) (R=R''=CH₃, R'''=C₆H₅) としての計算値

C 66.65%, H 5.16%, N 17.94%

この結晶を 145°C に加熱すると原料の (7) (mp 200~200.5°C) を定量的な収率で得た。

3・5・3 (7) (R=H, R''=R'''=C₂H₅) とメチルアルコールとの反応 3・5・2 と同様にして mp 194.5°C (分解) の結晶を得た。

分析値 C 63.16%, H 5.79%

C₂₂H₂₄O₃N₆ (12) (R=H, R''=R'''=C₂H₅) としての計算値

C 62.84%, H 5.75%

この結晶を 195°C に加熱すると原料の (7) (mp 183~184°C) を定量的な収率で得た。

3・6 赤外吸収スペクトルは日本分光工業 (株) の DS-301 型を用いて測定した。

また、核磁気共鳴スペクトルは日本電子 (株) JNM-C-60 H 型分光器を用いてテトラメチルシランを内部基準とし D-クロロホルムを溶媒として測定した。

(1967 年 3 月, 日本化学会第 20 年会発表)

6) J. T. Thurston, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2981 (1951).

7) D. W. Kaiser et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2984 (1951).