塩化シアヌルとシアン酸カリウムの反応^{*1,2}

(昭和 42 年 7 月 28 日 受理)

松井 弘次・太田黒 国彦^{*3}

1 緒 言

塩化シアヌル (CC と略称) の 3 個の活性塩素は求核試薬で容易に置換し、反応は段階的に進行するため、CC から多くの s-トリアジン誘導体の合成が行なわれている。求核試薬としては主にアミン、アルコールが用いられるが、CC とチオシアン酸カリウム¹⁾ やシアン化カリウム²⁾ との反応の検討も行なわれ、それぞれ -SCN あるいは -CN を有する s-トリアジン誘導体が得られるといわれている。

しかし、CC とシアン酸塩との反応については未検討で、著者らは CC とシアン酸カリウムとの反応について検討し、一、二の知見を得たのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 料

CC は市販品を蒸留によって精製した。mp 145.5~146°C。シアン酸カリウムは炭酸カリウムと尿素から合成した³⁾。減圧下五酸化リン上に保存。用いた溶媒はウイドマー分留器で市販品を精留後常法⁴⁾によって乾燥、ふたたび精留した。

2.2 CC とシアン酸カリウムの反応

CC を表 1 に示すような種々の溶媒に溶解し、これに細かく砕いたシアン酸カリウムを加えてかきまぜ、一定時間の後溶媒不溶物を除き、溶媒可溶部分の分別結晶により生成物の分離を行なった。

3 結 果 と 考 察

結果を表 1 に示す。

表に明らかなように、溶媒としてベンゼン、エチルエーテル、クロロホルム、ニトロメタンなどを用いた場合は還流しつつかきまぜても反応はほとんど進行せず、CC をほぼ定量的に回収した。

これに反し、アセトン、メチルエチルケトンを用いると、用いた CC とシアン酸カリウムのモル比、反応時間などによって収率に相違はあるが、2-アミノ-4,6-ジクロル-s-トリアジン (ADCT と略称) の生成が認められた。シアン酸イオンは

で示されるように、一種の Ambident anion のとみられるが、Ambident anion は S_N2 型の反応では電気陰性度の小さい原子

*1 この報文を「クロル-s-トリアジンに関する研究(第 8 報)」とする。

*2 前報(第 7 報), 工化, 70, 2319 (1967)。

*3 Kohji MATSUI, Kunihiro OTAGURO 群馬大学工学部: 桐生市天神町 1 丁目。

1) 日特公 37-10184 (1962)。

2) 日特公 39-1936 (1964)。

3) A. Scattergood, "Inorganic Syntheses" Vol. II, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1946), p. 87.

4) 桑田 勉, "溶剤", 丸善 (1940)。

表 1

	mI (mol)	シアン酸 カリウム (mol)	溶 媒 (mI)	温度	時間 (hr)	生 成 物
1	0.02	0.08	ベンゼン 100	煮沸	8	回収 ^{a)} (89%)
2	"	"	エチルエーテル 100	27°C	24	回収 (97%)
3	"	"	クロロホルム 100	煮沸	2	回収 (94%)
4	"	"	ニトロメタン 100	"	3	回収 (97%)
5	"	0.04	アセトン 100	"	1	同収(45%)+ ADCT ^{b)} (49%)
6	"	"	アセトン 100	"	2	同収(19%)+ ADCT (52%)
7	"	0.08	アセトン 100	"	2	ADCT (70%)
8	"	0.04	アセトン 100	"	3	ADCT (88%)
9	"	"	メチルエチルケトン 100	"	3	ADCT (76%)

a) 回収は塩化シアヌルとしての回収率。

b) ADCT=2-アミノ-4,6-ジクロル-s-トリアジン。

mp 235~236°C (別途合成の標準品と混融して融点の降下を認めなかった)。

が反応点になりやすいという一般則⁵⁾ から、シアン酸カリウムとクロル-s-トリアジンとの反応においてはイソシアナート基を有する s-トリアジン誘導体が得られると期待される。

しかるに、上述のように、イソシアナート誘導体は得られず、ADCT だけの生成をみたのであるが、CC とシアン酸カリウムから ADCT を生成するには次の二つの経路が考えられる。

(i) シアン酸カリウムと反応液中に存在する微量の水分⁶⁾ からアンモニアができ⁸⁾、これが CC と反応して ADCT を生成する。

(ii) CC とシアン酸カリウムからまず 2,4-ジクロル-6-イソシアナート-s-トリアジンを生成し、ついでこれが反応液中の微量の水分によってカルバミン酸誘導体となり、その脱炭酸によって ADCT を生成する (因みに 2,4-ジクロル-6-イソシアナート-s-トリアジンはすでにクロルシアン四量体から得られているが、湿気に対し非常に不安定で、水分により直ちに炭酸ガスを発して

表 2

	mI (mol)	シアン 酸カリ ウム (mol)	溶 媒 (mI)	エチル アルコ ール (mol)	温 度 と 時 間	生成物(収率)
10	0.02	0.04	アセトン 100	0.02	CC と KCNO を 2 時間加熱後 ^{a)} エチルアルコールを加えて 0.5 時間加熱	ADCT 70%
11	0.02	0.04	アセトン 100	0.02	CC と KCNO を 5 分加熱後エチルアルコールを加えて 2 時間加熱	トリアジン-ウレタン体 ^{b)} 61%
12	0.02	0.04	メチルエチルケトン 100	0.02	CC と KCNO を加熱 5 分後エチルアルコールを加えて 2 時間加熱	トリアジン-ウレタン体 60%

a) 加熱はすべて還流下煮沸。

b) 2,4-ジクロル-6-エトキシカルボニルアミノ-s-トリアジン、ベンゼンから再結晶, mp 156~158°C。

分 析 値 C 30.99%, H 2.58%, N 23.37%
C₆H₆O₂N₄Cl₂ としての計算値 C 30.38%, H 2.53%, N 23.64%
文献 (児玉, 関場, 有機合成化学, 21, 788 (1963), mp 158°C) と IR がまったく一致した。

5) E. S. Gould, "Mechanism and structure in Organic Chemistry", Henry Holt & Co. Inc. (1959), p. 297.

6) 本実験に用いたアセトンについて水分含有量を測定したところ、0.1% 程度の水分を含み、これをシアン酸カリウムと加熱すると水分含有量が次第に増加し、還流下 120 分間加熱すると 0.2% 以上の水分が認められた。

分解し、ADCT となる⁷⁾ことが知られている)。

よって、(i), (ii) のいずれであるかを明らかにするため CC とシアン酸カリウムとの反応液にエチルアルコールを加えたところ、エチルアルコール添加の時期などによって生成物が異なり、エチルアルコールの添加までの加熱時間が長いと ADCT を生成するが、加熱開始後エチルアルコールを加えるまでの時間が適当(ほぼ5分)だと最高60%程度の収率で2,4-ジクロル-6-エトキシカルボニルアミノ-*s*-トリアジンを得た。この場合、反応の条件からみてまずウレタンが生成し、これがCCと縮合して2,4-ジクロル-6-エトキシカルボニルアミノ-*s*-トリアジンを生成するという経路も考えられるが、CCとウレタンをアセトン中で加熱してもほぼ定量的にCCを回収するにすぎず、上記反応がこのような経路で進んでいるとは認め難い。以上、ADCTの生成は、

7) 児玉, 関場, 有機合成化学, 21, 888 (1963)。

(ii) の経路によるとみられ、結果を表2に示した。なお、CCとシアン酸カリウムの反応で大過剰のシアン酸カリウムを用いても2個の活性塩素の置換生成物は得られなかった。

ポリ *p*-メトキシスチリルラジカル の置換クメン誘導体への連鎖移動反応の置換基効果^{*1}

(昭和42年5月22日受理)

山本 忠弘^{*2}・大津 隆行^{*3}

1 緒 言

著者らは前報¹⁾で、種々のポリマーラジカルによる置換クメンへの連鎖移動反応性がハメット式に従わず、むしろ共鳴項(rE_R)を含むハメット拡張式²⁾によって良好に関係づけられることを述べた。

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma + rE_R \quad (1)$$

ここで σ と E_R は極性および共鳴置換基定数、 ρ と r は極性および共鳴の程度を示す反応定数である。

本報では、連鎖移動反応の攻撃ラジカル側の置換基効果についても詳細に検討する目的で、*p*-メトキシスチレンの重合における置換クメンの連鎖移動定数を測定した。

2 実 験

6種の置換クメン(表1参照)を用い、クメンを除いて他は合

成した³⁾。*p*-メトキシスチレンは木下らの方法⁴⁾で合成した。すべての化合物は使用前に再び蒸留して用いた。重合は前報³⁾と同様にして、一定量のモノマー、クメン誘導体および開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(3.62×10^{-3} mol/l)を加えた封管中60°Cの恒温槽中で行なった。重合体の数平均重合度($\bar{P}_n$)はベンゼン中、30°Cの粘度を測定し、極限粘度($[\eta]$)— $\bar{P}_n$ 関係式から求めた。

$$\log \bar{P}_n = 3.472 + 1.43 \log [\eta] \quad (2)^{5)}$$

連鎖移動定数(C)は Mayo 式⁶⁾から求めた。

3 結果および考察

これらクメン誘導体中における *p*-メトキシスチレンの重合速度は、*p*-シアノクメンの場合を除いてほとんど変わらず、重合抑制作用も認められない。表1に得られた C 値を示す。

表1 *p*-メトキシスチレン—クメン誘導体の連鎖移動定数

$C = (k_{tr}/k_p) \times 10^4, 60^\circ\text{C}$			
クメン中の置換基			
X	$\sigma^7)$	E_R	C
<i>p</i> -CH ₃ O	-0.268	0.11	3.40
<i>p</i> -tert-C ₄ H ₉	-0.197	0.03	3.64
H	0.00	0.00	4.28
<i>p</i> -Cl	0.227	0.10	8.52
<i>p</i> -Br	0.232	0.12	11.8
<i>p</i> -CN	0.660	0.24	40.9

表から電子吸引基をもつ誘導体の C 値は、無置換クメンの C 値($\equiv C_0$)よりも大きく、一方電子供給基をもつ誘導体は幾分小さくなった。表1の値を用い、次式で示すハメットプロットを図示すると図1のようになる。

$$\log(C/C_0) = \rho\sigma \quad (3)$$

*1 本報文を「ビニル重合(第182報)」とする。

*2 Tadahiro YAMAMOTO 姫路工業大学：姫路市伊伝居。

*3 Takayuki OTSU 大阪市立大学工学部：大阪市住吉区杉本町。

1) T. Yamamoto, T. Otsu, *J. Polymer Sci., B*, 4, 1039 (1966)。

2) 大津, 山本, 有機合成化学, 23, 643 (1965); *Chemistry and Industry*, 1967, 787。

3) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 642 (1967)。

4) 木下, 井本, 高分子化学, 20, 231 (1963)。

5) T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2319 (1943)。

6) F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, *ibid.*, 73, 1691 (1951)。

7) McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23, 425 (1958)。