(昭和 37 年 1 月 19 日受理)

アミノ-*s*-トリアジン類と芳香族アミン類 との反応 (第 1 報)

メラミンと芳香族アミン類との反応

本 田 格*・大 島 好 文*

The Reactions of Amino-*s*-triazines with Aromatic Amines. I.

The Reactions of Melamine with Aromatic Amines.

Itaru HONDA Yoshibumi OSHIMA

Reaction of melamine and hydrochloride of aniline, *o*-, *m*-, and *p*-toluidine, *p*-chloroaniline, and *p*-aminobiphenyl, respectively, in the molar ratio of 1:4 by fusion for 90 min s. at 250°C was able to synthesize comparatively pure triarylmelamines with over 90% of yield. In case of β -naphthylamine hydrochloride, this substance itself underwent thermal decomposition to give di- β -naphthylamine and the yield of tri- β -naphthylmelamine was low for this reason. Reaction of melamine hydrochloride and aniline, *m*-, and *p*-toluidine, and *p*-phenetidine in the molar ratio of 1:6 for 5 hrs. at 280°C in S. a sealed tube yielded 20~30% diarylmelamine as a main product but triarylisomelamines were not obtained.

アリールアミノ-*s*-トリアジン類は一般には相当するクロール-*s*-トリアジン類と芳香族アミン類との脱塩化水素反応によって合成されている。しかしこれをアミノ-*s*-トリアジン類と芳香族アミン類との脱アンモニア反応によって合成する方法はほとんど知られておらず、メラミン (M) の場合についてのみわずかの特許^{1,2)}が発表されているにすぎない。

本報においては、M と芳香族アミン類との反応について新しい知見を得るとともに、6 種の芳香族アミン類についてはトリアリールメラミン類の合成法として塩化シアヌルからの合成法に匹敵できることを見出したので報告する。

I. メラミンと芳香族アミン塩酸塩類 との反応

M と塩酸アニリン (AS) とをモル比 1:3 で、180~

90°C に 5 hr 加熱反応させてトリフェニルメラミン (1) を得たという特許¹⁾があるが、この方法をさらに詳細に検討した結果、200°C 以下の反応ではいつもジフェニルメラミン (2) が副生することを知り、モル比を 1:4 とし 250°C で溶融反応させれば (1) のみがよい収率で得られることを見出した。反応温度は AS の bp の制約をうけ大気圧の下では 250°C 以上とすることはできなかった。またモル比 1:1 では全く反応は起こらず、モル比を 1:1.5 にすれば反応は起こったが、(1) および (2) を得たとどまり、モノフェニルメラミンは得られなかった。また M を塩酸塩の形として同様に AS と反応させた結果、M そのままの場合とほとんど同じのよい収率で (1) が得られた。以上を表 1 に示す。

モル比が 1:1 では反応が全然起こらず、またモル比 1:4 ではじめて (1) が高収率で得られることおよび M 塩酸塩が AS と円滑に反応することから考えて、Smolin ら²⁾も述べているとおり、M と AS との反応において一部の AS は M に塩酸を与え、M は塩酸塩の形となり

* 福井大学工学部繊維染料学科 (福井県福井市牧島町 26)

表 1

モル比 M : AS	反応 温度 (°C)	反応 時間 (min)	(1) R=C ₆ H ₅		(2) R=H	
			mp(°C)	収率 (%)	mp(°C)	収率 (%)
1 : 3	190	300	217~20	72	199~208	5
1 : 1	250	15	—	—	—	—
1 : 1.5	"	"	216~8	16	209~12	4
1 : 3	"	"	208~11	68	211~2	10
1 : 4	200	"	216~8	24	212~4	40
"	250	"	222~3	92	—	0
"	"	30	222~3	94	—	0
"	"	60	223~4	95	—	0
"	"	90	223~4	97	—	0
1 : 4 ^{a)}	"	"	226~7	95	—	0

a) M のかわりに M 塩酸塩使用。

表 2

R	モル比	反応 温度 (°C)	反応 時間 (min)	トリ置換体	
				mp(°C)	収率 (%)
(3)	1 : 4	250	90	211~2	93
(4)	"	"	"	170~1	96
(5)	"	"	"	217~9	97
(6)	"	"	"	245~8	97
(7)	"	"	"	266~9	97
(8)	"	"	"	197~9	58
	"	"	50	182~210	56
	"	230	90	160~200	61
	1 : 8	250	"	162~202	81

AS と反応していくものと推定される。

ついで AS の場合に好結果の得られたモル比 1 : 4, 250°C, 90 min 溶融反応させる条件により, 他の芳香族アミン塩酸塩類を用いて M と反応させた結果は表 2 のとおりである。

これらの芳香族アミン類の場合については何ら文献に記載がないが, β-ナフチルアミン塩酸塩 (β-NAS) の場合を除いて, いずれも 90% 以上のよい収率でトリ置換体が得られ, 著者らが別に報告した塩化シアヌルと芳香族アミン類との反応によって合成する方法³⁾に比べ, この方法は収率, 純度ともに十分匹敵できるものであると

考えられる。

β-NAS はその mp の温度で熱分解し, ジ-β-ナフチルアミンに変化するため, M との溶融反応中にもこの分解が起こり, 収率を低下させる原因となるとともに製品の純度をいちじるしく悪くした。表 2 からわかるとおりモル比, 反応温度, 反応時間を考慮したが改善することは困難であった。

またアニシジン類, p-フェネチジンおよび α-ナフチルアミンのそれぞれの塩酸塩を M と反応させたが, これらの塩酸塩は熱および酸化に対して不安定であり, 好ましくない副反応を起こし, 目的物は得られなかった。以上の結果から一般的にいて M とほぼ同じ程度かまたはそれ以下の塩基性度をもつ芳香族アミン類の場合に目的とする反応が円滑に進行することを示している。しかしあまりに小さい塩基性度の芳香族アミンでは安定な塩酸塩を得ることができないので, この反応は適用できない。

II. メラミン塩酸塩と芳香族アミン類との反応

M 塩酸塩とアニリン (A) とをモル比 1 : 4 で 180~90°C に数時間加熱して, 主生成物としてトリフェニルイソメラミン, mp 185°C を, 副生物として (1) および (2) を得たという特許¹⁾があるが, Smolin ら²⁾は反応のさいにはその塩基性度に応じて, 塩酸は両者に分配されるはずであるから, どちらを塩酸塩の形としても生成物には変化はないはずであると述べ, この特許を疑問視している。そこでこの特許の方法を追試した結果, このような低温では反応は全く起こらず原料を回収したにとどまったが, 加圧の下に 280°C に加熱した場合に, はじめて反応が起こった。しかし特許に述べられているようなイソメラミン型のは全然得られず, (1) および (2) を得たにすぎなかった。ただしイソメラミン型化合物は酸, アルカリおよび熱によって異性化しメラミン型化合物に変化することが知られているから, この点は注意を要する⁴⁻⁶⁾。

ついで A の場合と同じ条件で, 他の芳香族アミン類を M 塩酸塩と反応させた結果を, A の場合の結果とあわせて表 3 に示す。

また M と芳香族アミン塩酸塩類との反応の場合に最もよい収率をあげたものの一つである p-アミノビフェニルの場合について, この II. の M 塩酸塩との反応の条件を詳細に検討した。モノ置換体は簡単に単離できたが, ジおよびトリ置換体相互の分離は定量的にできなかったもので, 純粋なジおよびトリ-p-ビフェニルメラミ

R	モル比	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	トリ置換体 R'=R''=R		ジ置換体 R'=R, R''=H		モノ置換体 R'=R''=H	
				mp(°C)	収率 (%)	mp(°C)	収率 (%)	mp(°C)	収率 (%)
1:4	185 ^{a)}	8	—	—	—	—	—	—
	1:6	280 ^{b)}	5	215~9	12	211~4	29	—	—
"	"	"	—	—	—	—	—	—
"	"	"	163~8	12	132~42	21	—	—
"	"	"	211~5	10	287~8	19	256~7	8
"	"	"	—	—	172~93	23	—	—

a) 常圧における沸点。b) 封管中の反応。

モル比	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	トリおよびジ置換体混合物			モノ置換体 R'=R''=H	
			mp(°C)	収率 (%)		mp(°C)	収率 (%)
				トリ体 R'=R''=R	ジ体 R'=R, R''=H		
1:2	250	3	275~7	0	2	241~3	1
1:3	"	"	250~70	3	15	245~6	5
1:4	"	"	275~7	0	11	243~5	2
1:5	"	"	274~6	0	5	238~42	4
1:6	"	"	251~70	2	11	242~4	7
1:3	200	"	—	—	—	—	—
"	300	"	249~71	6	31	245~6	6
"	350	"	272~4	0	1	—	—
"	250	1	274~5	0	1	—	—
"	"	6	249~70	5	24	242~4	8
"	300	0.5	249~68	8	32	245~6	6
"	"	1	248~69	7	31	244~6	5
"	"	6	252~72	3	9	—	—

ンから混融曲線を作り、これによってジおよびトリ置換体の混合比を知り、収率を算出した。この結果を表 4 に示す。

以上の反応のうち、A以外の芳香族アミン類については何ら文献に記載がない。

また *p*-フェニレンジアミン、*p*-アミノフェノールおよび *o*- および *p*-アニジジンについてもこの反応を試み

たが、アミン自身が分解等の副反応を起こし目的物は得られなかった。また *p*-クロルアニリン、*p*-ニトロアニリン、*β*-ナフチルアミンおよび α -アミノアントラキノンは全然反応しなかった。

以上の結果からメラミンとその塩基性度がほぼ等しいアミンの場合に比較的収率がよく、その主生成物はジ置換体であることを知った。*o*-トルイジンの場合は全く反応しなかったが、これは *o*-位置にあるメチル基による位置障害のためであると推定される。

なお M と A とを加圧下で 350°C に反応させて、モノ、ジおよびトリフェニルメラミンを得たという特許⁷⁾があるので、もう少し低温の場合、すなわち大気圧の下での bp および加圧下 280°C に加熱する二つの場合について試みたが、いずれも反応は起こらず原料を回収したにとどまった。

本研究において得られたすべてのアリールメラミン類は別報^{3,8,9)}において報告したクロル-*s*-トリアジン類と芳香族アミン類とから合成したものと混融して、その化学構造を確認した。

実 験

I. メラミンと芳香族アミン塩酸塩類との反応

この反応に使用した芳香族アミン塩酸塩類はいずれも相当する芳香族アミン類から合成した。

1. メラミン (M) と塩酸アニリン (AS) との反応

M (工業製品を精製したもの), mp 349~50°C (d), 0.50 g と AS, mp 194~5°C, 2.06 g (モル比 1:4) とをよくまぜ、試験管(径 18 mm, 長さ 170 mm)に入れ、油浴中で加熱し、250°C に 90 min 溶融反応させた。反応温度は試験管中に入れた温度計でもって測定し、また反応内容物は尖端を少し曲げた細いガラス棒を使用して、手で時々かくはんした。反応後、冷却し水 10 cc を加えて粉碎しろ過水洗して得た残留物を 0.2 N 塩酸 100 cc 中で煮沸し熱ろ過して残留物、粗製のトリフェニルメラミン (1) 塩酸塩を得た。これを水に分散させアンモニア水を加えてアルカリ性とし、ろ過水洗して残留物、粗 (1), mp 223~4°C, 1.36 g (収率 97%) を得た。0.2 N 塩酸熱口液を冷却し、アンモニア水でアルカ

りにしたが何ら沈殿を生ぜず、ジフェニルメラミン (2) は得られなかった。

2. メラミン塩酸塩と塩酸アニリンとの反応 M, 6.2 g を 2*N* 塩酸 50 cc および水 400 cc に冷時溶解し、この溶液を 50°C 以下で減圧濃縮し冷却して得た針晶を、まず室温で減圧乾燥した後、さらに 100°C で乾燥し M 塩酸塩 (無水物), 6.7 g (収率 84%) を得た。M 塩酸塩は 450°C まで加熱しても溶融しなかった。またこのようにして合成したものには、アンメリン等の水に不溶性の不純物は含有されていなかった。この M 塩酸塩を水に溶解させ、カセイソーダで滴定した結果、塩酸含有率は 22.8% であり、モノ塩酸塩の計算値 22.5% と一致した。

M 塩酸塩, 1.0 g と AS, 3.2 g (モル比 1:4) とをよく混ぜ、250°C に 90 min 溶融反応させた後、前述 1 の実験の場合と同様に処理して粗 (1), mp 226~7°C, 2.1 g (収率 95%) を得た。

3. メラミンとその他の芳香族アミン塩酸塩類との反応 M, 0.50 g と塩酸 *o*-トルイジン, mp 210~3°C, 2.27 g (モル比 1:4) とをよく混ぜ、250°C に 90 min 溶融反応させた後、前述 1 の実験の場合と同様に処理して粗製のトリ-*o*-トルイルメラミン (3), mp 211~2°C, 1.46 g (収率 93%) を得た。

塩酸 *o*-トルイジンの場合と全く同様にして塩酸 *m*-トルイジン, mp 210~2°C, 塩酸 *p*-トルイジン, mp 233~5°C, *p*-クロルアニリン塩酸塩, mp 243~5°C, および *p*-アミノビフェニル塩酸塩, mp 282~3°C, をそれぞれ M と反応させた結果、表 2 のとおり (4)~(7) を得た。

4. メラミンと β -ナフチルアミン塩酸塩 (β -NAS) との反応 M, 0.50 g と β -NAS, mp 241~5°C(d), 5.70 g (モル比 1:8) とをよく混ぜ、250°C に 90 min 溶融反応させた後、冷却し水 20 cc を加えて粉碎し口過水洗して得た残留物を 1*N* 塩酸 100 cc 中で煮沸し熱口過して残留物, 4.24 g を得た。これをベンゼン 200 cc 中で煮沸熱口過して不溶物, 粗製のトリ- β -ナフチルメラミン (8) 塩酸塩, 1.77 g を得た。これをピリジン 20 cc および水 200 cc 中で煮沸後、冷却し口過水洗して粗 (8), mp 162~202°C, 1.62 g (収率 81%) を得た。ベンゼン熱口液を 5 cc まで濃縮冷却して沈殿, 粗製のジ- β -ナフチルアミン, mp 156~61°C, 2.44 g を得た。

5. β -ナフチルアミン塩酸塩の熱分解 β -NAS, 2.00 g を 250°C に 90 min 加熱溶融した後、冷却し水 10 cc を加えて粉碎し口過水洗して得た残留物を 1*N* 塩酸 100 cc 中で煮沸熱口過して残留物, 粗製のジ- β -ナフ

チルアミン, mp 160~3°C, 1.42 g (収率 95%) を得た。これをベンゼンから再結晶したものは無色板状結晶, mp 169~70°C (文献値 171°C¹⁰⁾) であった。

II. メラミン塩酸塩と芳香族アミン類との反応

1. メラミン塩酸塩とアニリン(A)との反応 M 塩酸塩, 8.00 g と A, 27.4 g (モル比 1:6) とを封管中で 280°C に 5 hr 加熱した後、冷却開封し内容物を取りだし、カセイソーダを加えてアルカリ性とし水蒸気蒸留して過剰の A を溜去し、その残留物を口過水洗して、mp 177~90°C, 7.77 g を得た。これをトルエン 200 cc に熱時溶解し微量の不溶物を除いた後、トルエン溶液を水蒸気蒸留して残留物, mp 182~96°C, 7.31 g を得た。これをエーテル 250 cc で熱時処理し不溶性残留物, mp 194~6°C, 5.14 g を得、エーテル熱口液を蒸発乾固させ、mp 162~7°C, 1.92 g を得た。この両者は混融の結果、いずれもトリフェニルメラミン (1) とジフェニルメラミン (2) の混合物であることがわかったので、両者を混合し、0.2*N* 塩酸 1,000 cc 中で煮沸、熱口過して残留物を得、これを水に分散させてアンモニア水を加えてアルカリ性にし口過水洗して残留物, 粗 (1), mp 215~9°C, 2.16 g (収率 12%) を得た。また 0.2*N* 塩酸熱口液を冷却しアンモニア水を加えてアルカリ性とし口過水洗して沈殿, 粗 (2), mp 211~4°C, 4.00 g (収率 29%) を得た。

2. メラミン塩酸塩とその他の芳香族アミン類との反応 M 塩酸塩, 2.0 g と *m*-トルイジン, 7.9 g (モル比 1:6) とを封管中で 280°C に 5 hr 加熱した後、冷却し開封して 2*N* 塩酸 300 cc を加えて煮沸し、熱口過して不溶物, mp 229~33°C, 0.7 g を得、これをアンモニア水で処理して粗製のトリ-*m*-トルイルメラミン (4), mp 163~8°C, 0.6 g (収率 12%) を得た。また一方、2*N* 塩酸熱口液を冷却して得た針晶をアンモニア水で処理して、ジ-*m*-トルイルメラミン, mp 132~42°C, 0.8 g (収率 21%) を得た。

m-トルイジンの場合と同様にして、*p*-トルイジンおよび *p*-フェネチジンをそれぞれ M 塩酸塩と反応させたが、*p*-トルイジンの場合には、塩酸不溶分はジ置換体とトリ置換体との混合物であったので、アンモニア水で遊離の形にした後、氷酢酸から再結晶し、結晶としてジ置換体を得、また母液に水を加えて沈殿としてトリ置換体を得た。また塩酸可溶分からはモノ置換体が得られた。さらに *p*-フェネチジンの場合には、塩酸不溶分からジ置換体を得られ、塩酸可溶分からは何も得られなかつ

た。以上の結果は表3に示すとおりである。

3. トリ-*p*-ビフェニルメラミン(7)とジ-*p*-ビフェニルメラミン(9)との混融曲線 後述4.のM塩酸塩と *p*-アミノビフェニルとの反応によって生成する塩酸不溶分中の(7)および(9)の混合率を知るために、(7), mp 282~4°C (別報⁹⁾)にて合成した精製品と(9), mp 278~9°C (別報⁹⁾)にて合成した精製品とをそれぞれ異なった割合に混合した9種の試料を作り、そのmpを測定して混融曲線を作製した。なお混合方法は両者を精秤した後、混合しジオキサンに加熱溶解し、多量の水を加えて完全に沈殿させ、ろ過水洗して乾燥する方法をとった。得られた混融曲線は図1のとおりである。

図 1

4. メラミン塩酸塩と *p*-アミノビフェニルとの反応 M 塩酸塩, 0.50 g と *p*-アミノビフェニル, 1.57 g (モル比 1:3) とを封管中で 300°C に 0.5 hr 加熱した後、冷却し開封し、ベンゼン 40 cc を加えて煮沸し熱口

過して得た残留物を 0.2N 塩酸 200 cc で煮沸し熱口過して塩酸不溶物を得た。これをアンモニア水で処理して(7)および(9)混合物, mp 249~68°C, 0.56 g を得た。これを(9)と混融しても融点降下を示さず、(9)を多量に含有している混合物と認めたので、混融曲線(図1)から(7) 25%, (9) 75% であることを知った。したがって収率は(7) 8%, (9) 32% となった。また一方、0.2N 塩酸熱口液を冷却し、アンモニア水を加えて中和し、沈殿として粗製のモノ-*p*-ビフェニルメラミン, mp 245~6°C, 0.05 g (収率 6%) を得た。

付記 本研究について貴重なご教示を頂いた東京工業大学教授鶴岡信三博士に、また実験の一部に協力を頂いた研究生井上京氏、卒業生関谷圭一、徳橋貞昌、池田福次の諸氏に深く感謝いたします。(一部は日本化学会第7および第11年会講演)

文 献

- 1) I. G., *BP* 496,690 (1937); W. Zerweck, K. Keller, *USP* 2,228,161 (1940)
- 2) E. M. Smolin, L. Ropopoot, *s-Triazines and derivatives* p. 346 (1959) Interscience Publishers.
- 3) 本田, 有合化 **20** 466 (1962)
- 4) Am. Cyanamid, *USP* 2,482,076 (1946)
- 5) B. Rathke, *Ber.* **21** 869 (1888)
- 6) 北脇, 日化 **81** 175 (1960)
- 7) Am. Cyanamid, *Swiss P* 283,752 (1947)
- 8) 本田, 大島, 有合化 **20** 379 (1962)
- 9) 本田, 有合化 **20** 460 (1962)
- 10) Ph. Buu-Hoi et al., *J. Org. Chem.* **16** 185 (1951)

受 理 報 文 に つ い て

6月13日開催の編集委員会において審査完了掲載可となりましたものは下記4件です。

ジベンゾピレンキノンのクロルメチル化.....	中	沢	昌
ジベンゾアントロニルのクロルメチル化.....	中	沢	昌
反応性染料に関する研究(第1報).....	真	鍋	修
同 上 (第2報).....	真	鍋	修

なお現在22件を審査中です。