(昭和 38 年 6 月 5 日受理)

クロルシアン の四量体 および その誘導体 に関する研究 (第 2 報)

クロルシアン四量体と脂肪族アルコールとから
クロルイミノエーテルおよびウレタン類の合成

児 玉 寛*・関 場 鉄 也*

Studies on the Tetramer of Chlorcyan and its Derivatives. II.

Syntheses of chloroiminoethers and urethanes
from the tetramer of chlorcyan and aliphatic alcohols.

Yutaka KODAMA, Tetsuya SEKIBA

The reaction of chlorocyan tetramer (2,4-dichloro-6-isocyanodichloro-1,3,5-triazine) with aliphatic alcohol has been investigated and it was found that a chloroimino ether type new compound (2,4-dichloro-6-alkoxychloroisocyno-1,3,5-triazine) was produced by substitution of a chlorine in isocyanodichloro group in the side chain with an alkoxyl group with good yield, remaining a chlorine in triazine ring unchanged.

Hydrolysis of this chloroimino ether type compound gave a new urethane type compound (2,4-dichloro-6-alkoxycarbonylamino-1,3,5-triazine) with good yield.

概要 クロルシアン の四量体, すなわち 2,4-ジクロロ-6-イソシアノジクロロ-1,3,5-トリアジン (以下 TCC) のトリアジン核に結合しているクロルをそのままとして, イソシアノジクロロ基のクロルとアルコールとの反応により, クロルイミノエーテル体, すなわち 2,4-ジクロロ-6-アルコキシクロロイソシアノ-1,3,5-トリアジン (1) およびウレタン体, すなわち 2,4-ジクロロ-6-アルコキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジン (2) の合成を検討した。

その方法として, 1) 脱塩化水素縮合反応, 2) 脱酸剤として, 重炭酸ナトリウム, 炭酸ナトリウム, 炭酸カルシウム, カルシウムカーバイド, 金属アルミニウム粉末を用いる縮合反応を試みた。1) は目的物を得ることはできなかった。2) は目的物の (2) を一挙に得たが再現性が悪く, 種々検討した結果, 反応を段階的に行なうこ

とにより (1) を好収率で得ることができた。またこの (1) を加水分解することにより (2) を好収率で得た。

I. 緒 言

著者の一人児玉は先にクロルシアン の四量体は 2,4-ジクロロ-6-イソシアノジクロロ 1,3,5-トリアジン (以下 TCC) であることを物理化学的性質, 化学的性質, 赤外吸収スペクトルなどにより確認し詳細に報告した¹⁾。そこで著者らは前述の研究によって得た知見にもとづき, イソシアノジクロロ基 ($-N=CCl_2$) と脂肪族アルコールとの縮合反応においてクロルがアルコキシ基に置換されたその一置換体 2,4-ジクロロ-6-アルコキシクロロイソシアノ-1,3,5-トリアジン (1), (1) の残存クロルを加水分解したウレタン体 2,4-ジクロロ-6-アルコキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジン (2) の生成条件

* 富山化学工業株式会社 (富山市下奥井 8 番地)

を検討した。従来この種の反応は研究されておらず、わずかに古くフェニルイソシアノジクロライドについてアルコールとの反応でウレタンを生成すること²⁾, またはエチルイソシアノジプロマイドについてアルコールとの反応で、エチルプロマイド、エチルアンモニウムプロマイド、およびエチルイソシアナートの臭化水素添加物を生成すること³⁾などの記載がある程度である。著者らはこの研究により TCC は脱酸剤の存在下においてアルコールと反応して新規化合物(1)を与え、これを加水分解して(2)を得ることに成功し、またはこの化合物の反応性につき新知見を得たので報告する。なおこれよりトリアジンのイソシアナート体、イソ尿素体の製造への期待を得ることができた。

以下研究結果を記すがつぎの略号を用いる。

II. 研究結果

1. 2,4-ジクロロ-6-アルコキシクロロイソシアノ-1,3,5-トリアジンの合成。

i. TCC とアルコールより脱塩化水素による縮合

塩化シアヌルは単にアルコールと縮合反応を行なっても、アルコール置換体はほとんど得られないで最終的にはシアヌル酸とアルキルクロライドとなり一部は正常置換によってシアヌル酸エステルと塩化水素になる⁴⁾と報告しているが、TCC のイソシアノジクロロ基のクロルは、塩化シアヌル核のクロルよりはるかに活性であるため期待する正常置換は困難であること、およびアルコールを過剰に使用するとトリアジン核のクロルも置換される可能性のあることなどを考慮し、反応は低温でしかもアルコールの過剰はさけて使用することにより目的物を得んと種々試みた。試料の TCC は著者の方法¹⁾によりクロルシアンより合成した。アルコールは無水のエタノールおよびメタノールを使用した。

反応は TCC を無水エーテルに溶解し 0°C 以下にかくはんしながら TCC 1 mol に対しアルコール 1 mol を滴下し約 1 hr 1~2°C に保つ。30 min~1 hr で塩化水素の発生を見ると同時に白色結晶を析出する。内温は室温に上げ 2~3 hr 反応を行う。析出する結晶をエーテル洗

浄、トルエンで再結晶する。このものは m.p. 235°C で 2,4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンである。一方ロ液はエーテルを留去する。このときエーテル受器に最初よりエーテルを入れて冷却し留出口を受器のエーテル層中に没入させ発生する気体を捕集する。それをガスクロマトグラフィーで分析し塩化アルキルの存在を確かめた。またエーテル留去後の残査は b. p. 130°C/15 mm Hg で水による分解機構の追究 1) より未反応の TCC であることを確かめた。

以上の現象は TCC 1 mol に対しエタノール 2 mol を使用し前記同様の反応を行なって見たが全く同じで正確に捕捉できたものは、2,4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンのみであった。本反応は結果として終始塩化水素の存在下に行なったこととなる。そして Guillemand²⁾ が述べているようなイソシアナートの塩化水素の付加物のごとき中間体を取り出すことはできなかった。またよく観察すると前記のロ液中にかすかにジエチル炭酸のエステル臭が感ぜられた。(これは化学的確認は行っていない) この分解機構は、

[2] 式において生成した水が TCC を優先的に分解し [3] 式の反応にて生じた塩化水素は再び [2] 式の反応をくりかえすと考えられ一部は [4] 式 [5] 式の反応をおこしているとも推定できる。

ii. 脱酸剤として重炭酸ナトリウムの存在下に最初 10°C 付近で反応させ後 30°C まで昇温させるアルコールとの縮合反応 この研究に先き立ち TCC と重炭酸ナトリウムを無関係溶媒中で反応するや否やを確かめた。もし反応するとすれば

となると期待しトルエンを溶媒として常温より 70°C ~ 80°C まで上昇させたが、炭酸ガスはほとんど出ないのでこれ以下の条件ではまず反応は起らないことが確かめられた。つぎにこれに少量のアルコールを添加すると 10°C 付近で炭酸ガスの発生を見た。この現象より脱酸剤の存在下でアルコールとの反応は 10°C 付近が最低の反応温度であることがわかった。

それで TCC 1 mol のエーテル溶液を冷却し炭酸ナトリウム 2~2.5 mol を入れかくはんしながらアルコール 1~2 mol を加える。最初 1~2 hr 10°C で反応し炭酸ガスの発生が緩慢になるにしたがい内温を 20~30°C に上昇させる。炭酸ガスの発生が止むのに約 3 hr を要した。後析出している食塩をろ別しロ液よりエーテルを回収し白色の結晶を得た。この結晶をベンゼンで抽出し不溶物は 2,4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンと同定された。可溶物は濃縮して結晶を析出させベンゼンで再結晶する。反応にメタノールを使用したときは得られた結晶は針状で m.p. 161°C, エタノールのときは m.p. 158°C で元素分析, 赤外吸収スペクトルの結果より T-NHCOOR (R=-CH₃, -C₂H₅) (2) であることを確かめた。また一方食塩は 2 mol 生成されていた。

このウレタン体を得る機構は

しかしこの反応は同一条件で実施してもバラツキが多く収率が一定しない。これは中和により生成した水が

の副反応を並起するためにはなほだしいときはほとんど 2,4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンのみ生成されることがある。したがってこの方法は TCC の加水分解を促進させるのでウレタン体の製法としてはよい方法とはおもえない。またはこの反応は II-1-iii で詳しく述べるが反応温度に重大な関係がある。すなわち最初 10°C で開始し炭酸ガスの発生が緩慢になるにしたがい徐々に 20°

~30°C まで上昇させたが、これが副反応〔9〕をおこした主要な原因と思う。以上の理由よりウレタンの収率は 30~80% の間にばらつき再現性は乏しかった。

iii. 重炭酸ナトリウムの存在下に反応温度ならびに処理温度を終始 10°C 以下に保持する方法 II-1-ii に記したウレタンの生成反応は TCC の加水分解を伴うのでこれを防ぐために反応がおこる最低の温度すなわち 10°C ± 1°C で反応を行ない処理温度も 10°C 以下で行なう方法を試みた。反応の終点は炭酸ガスを定量して決定した。反応時間は約 10 hr を要した。この条件では二目のクロルの置換は速度が相当おそくなることが炭酸ガスの発生よりわかった。反応後生成した食塩を定量すると TCC よりクロル 1 個とれた量に相当する。ロ液のクロルイミノエーテル (1) は過剰のアルコール、副生した水により加水分解されないような条件すなわち 10°C 以下の温度で減圧濃縮した。濃縮残渣は油状物質 (1-Et の場合) で微量の結晶が析出していたので石油ベンジンをういて不溶物と分離した。不溶物は微量であるがウレタン体 (2-Et) であった。石油ベンジン層は減圧にて徹底的に石油ベンジンを留去すればほとんど無色の油状物が得られる。この物質は後記確認試験の結果新規化合物のクロルイミノエチルエーテルである。また ROH をメタノールとして全く同様な反応条件で反応を行えばクロルイミノメチルエーテルが得られる。このものはほとんど無色の六面体の粒状の結晶で (1-Me) m.p. 95~96°C である収率はいずれも 90% 以上である。

iv. 炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、カルシウムカーバイド、アルミニウム粉末などの脱酸剤を用いた場合

a. 炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムの場合 II-1-iii と同様に反応を行なった。反応速度はきわめておそく約 10 時間反応させてもイソシアノジクロロ基のクロルは半分くらいしか脱離しない。

b. アルミニウムの場合 i と同様に反応を行なったが 10°C 付近では反応しないので 25°C で行なったが水素の発生は確認されなかった。一夜放置後器壁に暗緑色のペースト状のものが多く附着していた。以上の反応条件ではアルミニウムは脱酸剤として反応しにくくほとんど反応は進行しない。しかし内容物は明らかにジエチル炭酸のエステル臭が強く感ぜられる点から TCC とアルコールとを塩化水素の存在下で反応させた場合と同様な反応が一部おきているものと思われる。

c. カルシウムカーバイドの場合 工業用カーバイドを粉碎したものを用いる。II-1-iii と同様に反応させた。明らかにアセチレンガスの発生は認められたが無水状態では脱酸力が小さくそれが原因でやはり内容物中に

図 1

図 2

ジエチル炭酸のエステル臭が感ぜられた。

以上より本反応の脱酸剤に重炭酸ナトリウムが最適であった。

2. 2,4-ジクロロ-6-アルコキシクロロイソシアノ-1,3,5-トリアジンの性状と示性反応

i. $\text{T}-\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$\text{T}-\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$
融 点 95~96°C	無色の油状物
結晶型 無色六面体の粒状晶	—
沸 点 分 解	分 解

ii. 赤外部吸収スペクトル 図 1, 2 とともに $1,500 \text{ cm}^{-1}$, $1,285 \sim 1,260 \text{ cm}^{-1}$, 850 cm^{-1} , 805 cm^{-1} に置換 1, 3, 5-トリアジンの特性吸収を有し $1,660 \sim 1,675 \text{ cm}^{-1}$ に $-\text{N}=\text{C}-$ の吸収がある。また $1,150 \text{ cm}^{-1} \sim 1,250 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は $=\text{C}-\text{O}-$ の吸収と思われる。

iii. クロルイミノエーテル体よりウレタン体への誘導 (I-Me), (I-Et), とともに 50 倍の水で処理し生成する塩酸を中和して絶えず中性に保ちながら加水分解を行った。20°C で約 4 hr を要した。反応液をエーテルで抽出しボウ硝で乾燥した。水層は Volhard 法でクロルイオンを定量したところ明かに (1) よりクロル 1 個とれた量に一致する。すなわちこれはトリアジン核のクロルより側鎖のクロルイミノエーテルのクロルが切れやすいことを示している (注, トリアジン核のクロルが加水分解されると融点が相当高くなるはずである)

一方エーテル抽出液はエーテルを完全に留去すると粗結晶が析出する。粗結晶 (2-Me) は mp 153° 収率 95~97% 若干融点が低いのでクロロホルムに溶解し微量の不溶物を分離した。不溶物は mp 235°C で 2,4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンと同定された。クロロホルムの溶液は溶媒を留去しベンゼンで再結晶した。(2-Et) は mp 158°C (2-Me) は mp 161°C

これらは先の II-1-ii で得たウレタン体と混融して融点の降下を認めない。

iv. クロルイミノエーテルの加水分解 先に著者は TCC をアルカリで加水分解してつぎの式のごとく、クロルイオン、炭酸ガス、アンメリドを定置してこの構造を確認した¹⁾が

同様にしてクロルイミノエーテル体 (1) も次式のように分解すると期待される。

試験の要領は全く 1) と同じに、この定量法にて明らかにクロルイミノエーテル体 1 mol よりアンメリド 1 mol, 炭酸ガス 1 mol, クロル 3 個を定量し得た。

III. 2,4-ジクロロ-6-アルコキシカルボニルアミノ-1,3,5-トリアジンの合成

IV. 実験の部

1. TCC とアルコール

との反応 i. TCC 5.0 g をエーテル 25 cc に溶解し氷冷してこれにエタノール 0.95 g (TCC に対し 1 当量) を添加してかくはんする。約 1 hr 後白色の結晶が出はじめる。内容は塩化水素臭がはげしい。3 hr 後結晶をロ取する。結晶は粘土状であるので石油エーテルでよく洗ひトルエンより再結晶する。mp 235°C で 2, 4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンと混融して融点の

図 3

図 4

降下を認めない。ロ液はエーテルを留去し 143°/30 mm Hg で未反応の TCC であった。

ii. TCC 5.0 g にエタノール 1.9 g (TCC に対し 2 当量) を i と同様にて反応させる。得られた結晶は mp 223~225°C で溶融しながら分解した。これは 2, 4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンの他に副生物の混入のためと思われる。ロ液には TCC が未反応で存在していた。

2. 1-Me, 1-Et の合成 TCC 5.35 g (21.7 mg mol) をベンゼン 50 cc に溶解し氷冷下に重炭酸ナトリウム 4.00 g (2.2 当量) を加えてかくはんしエタノール 2.00 g (2.5 cc) を滴下する。反応温度は $10 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持し 10 hr 反応を行なう。この間かすかに窒素ガスを吹き込み発生する炭酸ガスを追い出しカセイソーダに吸収させる (NaHCO_3 として 1,890 mg を定量した) 反応液中には終始重炭酸ナトリウム、食塩が懸濁している。反応後固相と液相を分解する。固相は水に溶解してクロルを定量した (クロルは 775 mg を定量した) 液相は内温 10°C 付近で減圧下にベンゼン、過剰のアルコール、反応により生成した水を留去する。残査は油状で少量の結晶が析出していた。それで石油ベンゼンに溶解し結晶とロ液にわけた。結晶は 0.67 g mp 158°C で (2-Et) であった。石油ベンゼン層は濃縮後減圧にて溶剤を徹底的に留去した。残査は油状物質で (1-Et) 4.30 g 合計収率 90%。

エタノールのかわりにメタノールを使用した場合も全く同様にして TCC 5.53 g より (2-Me) 0.25 g (1-Me) 4.90 g 合計収率 95% であった。

1. クロリイミノエーテル体よりウレタン体の合成

II-2-iii は (1) を水のみを溶剤として加水分解した。終始固-液相間の反応であるので時間が多くかかる。これを早くまたは確実に加水分解するため、(1) 1 mol に対し水 1.5 mol のアセトン溶液と過剰の重炭酸ナトリウムの存在下に常温で処理し 2~3 hr 後アセトンを留去する。残査に水を加えエーテルで抽出し抽出液をボウ硝で乾燥した。水層よりはクロルが定量的に捕捉された。一方エーテル溶液は完全にエーテルを留去する。残査は (2-Et) (2-Me) で収率 92~94%。

以上より TCC ウレタン体 (2) の製法は II-1-ii の直接一段法より中間体 (1) を経て二段で行なう方法が収率もよくまたは純度もよい。

2. 2, 4-ジクロロ-6-アルコキシカルボニルアミノ-1, 3, 5-トリアジンの性状

i.	T-NHCOOCH ₃	T-NHCOOC ₂ H ₅
融点	161°C	158°C
結晶型	無色針状晶 (ベンゼン)	六面体粒状晶 (ベンゼン)

ii. 赤外部吸収スペクトル 図 3, 4 とともに $1,500\text{ cm}^{-1}$, $1,285\sim 1,260\text{ cm}^{-1}$, 850 cm^{-1} , 805 cm^{-1} に置換トリアジンの特性吸収を有し, $-\text{CO}-\text{O}-$ は $1,745\sim 1,755\text{ cm}^{-1}$ に特性吸収および $1,300\sim 1,050$ の間に 2 本の吸収を有し, $3,300\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{NH}-\text{CO}-$ の吸収がある。一方 $1,660\sim 1,675\text{ cm}^{-1}$ の $-\text{N}=\text{C}$ の結合の吸収は消失している。これは $\text{T}-\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (a) $\text{T}-\text{NHCOOR}$ (b) の二式において (b) が大きく寄与しているためと考える。

元 素 分 析 値

	T-N=C $\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$		T-N=C $\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	
	理 論 値	分 析 値	理 論 値	分 析 値
C	24.85%	24.71	28.17	28.25
N	23.15	23.31	21.91	22.12
Cl	44.10	44.35	41.72	41.65
H	1.33	1.40	1.96	2.11

3. 2-Me, 2-Et の合成

i. 反応温度を最初 10°C とし徐々に 30°C まで上昇させる方法 TCC 5.0 g をベンゼン 25 cc に溶解し重炭酸ナトリウム 2.0 g を加え氷冷下にメタノール 0.66 g (TCC に対し 1 当量) を加える。10°C 付近で炭酸ガスを発生しはじめる。2 hr 後発生がゆるやかになったので徐々に温度を上げ 20~30°C に保つ。炭酸ガスの発生は 4 hr でほとんどおわる。内容物は重炭酸ナトリウムと食塩が懸濁しているので温時口別し、口液は溶媒を留去して放冷すると針状の結晶が得られた。これをベンゼンより再結晶する。mp 161°C (2-Me) 口去した重炭酸ナトリウム、食塩中には 2,4-ジクロロ-6-アミノ-s-トリアジンが混入していた。

エタノールの場合も全く同様にして mp 158°C (2-Et) を得たが収率は 30~80% の間にバラついた。

元 素 分 析

	T-NHCOOCH ₃		T-NHCOOC ₂ H ₅	
	理 論 値	分 析 値	理 論 値	分 析 値
C	26.90%	26.92	30.38	30.56
N	25.11	25.25	23.63	23.35
Cl	31.84	32.16	29.95	30.07
H	1.79	2.03	2.53	2.69

ii. クロルイミノエーテル (I) の加水分解 (1-Et) 1.06 g (4.34 mg mol) を 50 cc の水中に投入し常温でか

くはん下に加水分解を行なう。生成する塩酸は絶えず M. O 中性になるように滴定する。(1-Et) は前述のごとく油状物であるが加水分解の進行にともない顆粒状となりついで結晶性粉末となる。消費された N-NaOH は 4.4 cc。反応液はエーテルで抽出しボウ硝で乾燥した水層より Volhard 法でクロル 155 mg を定量した。

一方エーテル溶液はエーテルを回収し残査をクロロホルムで抽出し不溶物と分離した。口液はガラス綿を使用した。クロロホルムを留去しベンゼンで再結晶する。

mp 158°C 収量 0.84 g 収率 81%

(2-Me) も全く同様にして (2-Me) より得られる。ただし (1-Me) は結晶であるので乳鉢でよく粉碎し懸濁状態で行なった。生成物も固体であるので、この加水分解は終始懸濁状態であるため変化の判定は塩酸の生成量でのみしか認めることができない。

4. ウレタン体の製造法 (1-Me) 4.96 g をアセトン 100 cc, 水 0.65 g の混液に投入し、これに重炭酸ナトリウム 3.5 g を入れ常温で 3 hr かくはん後アセトンを減圧で留去し水を加えてエーテルで抽出する。水層からクロルが 735 mg 定量された。エーテル層はボウ硝で乾燥後エーテルを留去した。残査は mp 156°C で粗結晶 4.30 g を得た。収率 94%, ベンゼンより再結晶して mp 161°C を得た。

本研究にあたりご指導いただいた東京工業大学大戸敬二郎先生、ならびに赤外吸収スペクトルをとっていただいた富山大学薬学部高林昇助教授に厚く感謝します。

文 献

- 1) 児玉, 有合化 21 525 (1963)
- 2) Sell Zierold, B, 7, 1228; Nef, A 270, 284
- 3) Guillemand, *Bulletin de la Societe Chimique de France* 3 31, 608; *Annales de Chimie et de physique* 8 14, 362
- 4) 松井ら, 有合化 18 97, 104 (1960); Klasson, J. *Prakt Chem.* 2 34, 156 (1886)