(昭和 38 年 10 月 23 日受理)

クロルシアン¹⁾の四量体およびその誘導体に関する研究 (第 4 報)

2,4-ジクロル-6-イソシアナート-*s*-トリアジンとアミン類, アルコール類との反応による尿素誘導体, カルバミン酸誘導体の合成

児 玉 寛*・関 場 鉄 也*

Studies on the Tetramer of Chloro-cyan and its Derivatives. IV

Syntheses of Ureas and Carbamates from 2,4-Dichloro-6-Isocyanato-*s*-triazine and Amines or Alcohols.

Yutaka KODAMA* and Tetsuya SEKIBA*

Reaction of 2,4-dichloro-6-isocyanato-*s*-triazine with amines, such as methylamine, dimethylamine, ethylamine, diethylamine, isopropylamine, *n*-butylamine, piperidine, morpholine, aniline and diphenylamine gave *N*-(2,4-dichloro-*s*-triazinyl)-*N'*-alkyl (or phenyl) ureas, and the same reaction with alcohols, such as methanol, ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol and benzyl alcohol gave derivatives of carbamic acid. Then the conditions for their syntheses and the properties of their products are given.

クロルシアン四量体, 2,4-ジクロル-6-イソシアノジクロル-*s*-トリアジン¹⁾ (以下 T.C.C.) より誘導された 2,4-ジクロル-6-イソシアナート-*s*-トリアジン²⁾ に脂肪族, 芳香族アミンを作用させて新規化合物である尿素誘導体を, また脂肪族, 芳香族アルコール類を作用させて新規化合物であるカルバミン酸エステルを合成し, それらの性状を明らかにした。

I. 緒 言

著者らはさきに 2,4-ジクロル-6-イソシアノジクロル-*s*-トリアジン¹⁾ (以下 T.C.C.) とアルコールより得られた 2,4-ジクロル-6-アルコキシクロルイソシアノ-*s*-トリアジン²⁾ を熱分解して 2,4-ジクロル-6-イソシアナート-*s*-トリアジン³⁾ を得たが, このイソシアナートのトリアジン核のクロルをそのままとしてイソシアナート基

にアミン類, アルコール類の付加反応を試み予期のように尿素誘導体, カルバミン酸誘導体を得た。従来トリアジン誘導体は多く報告されているが, この系統の化合物は全く未知の新化合物である。これよりトリアジン核のクロルを他の基に置換する新規誘導体への期待を得ることができた。

以下の記述では

また 2,4-ジクロル-6-イソシアナート-*s*-トリアジンは $T-N=C=O$ と略す。

II. 研究結果

1. $T-N=C=O$ とアミンとの反応

* 富山化学工業株式会社, 開発部 (富山市下奥井 8)
Toyama Chemical Industry Co. Ltd.,
(Shimookui 8 Toyama-Shi)

i. **N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-アルキル(フェニル)尿素の合成** イソシアナート類にアミン類を作用させると尿素誘導体が得られることは無数の報文があるが、 $T-N=C=O$ はシアヌル核に2個の活性クロルをもっている、このクロルを変化させないで、イソシアナート基にアミン類を付加させる条件を検討した。これには $T-N=C=O$ を無水のエーテルに溶解し、安定剤として重炭酸ナトリウムの少量を加え -5°C 以下にたもちながら計算量よりやや過剰のアミンのエーテル溶液を滴下する方法を試みた。

反応式はつぎのようである

大部分の尿素誘導体はただちに白色結晶として析出したので適当な溶媒で再結晶をおこなう。結晶が析出しない場合は溶媒を留去し、その残留物を適当な溶媒で再結晶する。このとき反応中クロルイオンの生成の有無を検したが、ほとんど検出されないことからトリアジン核のクロルとアミン類との間の置換反応はこの条件ではおこらないでイソシアナート基に対する付加反応のみが進行していると考えられる。

反応に使用した $T-N=C=O$ は著者らの方法³⁾により合成した。この $T-N=C=O$ は湿気に対しきわめて不安定であるので、長い硝子管に融解 (mp 56°C) して流しこみ両端を溶封して貯ぞうした。使用にあたっては硝子管ごと切りそのまま手早く反応に使用した。量はあらかじめ内径既知の硝子管の長さを加減して切断することによ

り任意の量をほぼ正確にとることができた。以下 $T-N=C=O$ の秤量は全てこの方法によった。

使用したアミン類はつぎのようである

メチルアミン, ジメチルアミン, エチルアミン, ジエチルアミン, イソプロピルアミン, *n*-ブチルアミン, ピペリジン, モルホリン, アニリン, デフェニルアミン。

得られた結果は表1のごとくである。

ii. 尿素体の構造確認法

a. 別途合成による **N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-アルキル尿素との同定** $T-N=C=O$ とアルキル(フェニル)アミンの付加反応によって得られた i に記載した物質は明らかに尿素誘導体であることを確認する目的で、2,4-ジクロル-6-ジエチルアミノクロルイソシアノ-s-トリアジンを加水分解して尿素体を得た。この物質と i にて得られた尿素体とは同一であることを混融および赤外吸収スペクトルにて同定した。

(1) は文献⁴⁾にしたがい T.C.C. にジエチルアミンを作用させつぎの式のようにして合成したものを使用した。

b. **N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-アルキル**

表1 $T-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array}$ の生成条件と結果

条件, 反応溶媒は無水エーテル, 反応に用いた溶媒の合計 30cc, $T-N=C=O$ の使用量 1.0 g (5.25 mg mol)
反応温度 -5°C , 反応時間 30 min, 安定剤として重炭酸ナトリウム 0.1 g

アミンの種類	g	mg mol	再結晶溶媒	収量 g	結晶型	融点 $^{\circ}\text{C}$	注
メチルアミン	0.2	6.45	ベンゼンクロロホルム	0.5		200~205 分解	2
ジメチルアミン	0.25	5.55	クロロホルム	0.55	針状	223~225	2
エチルアミン	0.26	5.80	ベンゼン	0.6	"	175~176.5	1
ジエチルアミン	0.41	5.60	クロロホルム	0.6	"	180~182	1
<i>iso</i> -プロピルアミン	0.35	5.95	石油ベンジン	0.7		169~171	1
<i>n</i> -ブチルアミン	0.42	5.75	石油ベンジン	0.7	針状	134~137	2
ピペリジン	0.5	5.9	ベンゼン	0.75	"	145~147.5	2
モルホリン	0.5	5.75	ベンゼン	0.8	"	182~183	1
アニリン	0.6	6.0	ベンゼン	1.0	微細針状	216~217	1
ジフェニルアミン	1.0	5.9	ベンゼン	1.4	針状	161~162.5	2

注 1. 反応するとただちに白色結晶を析出し、その析出量が多いのでその結晶をとりそれを再結晶する。

注 2. 反応するも結晶の析出が少ないのでそのまま溶媒を留去しその残留物を再結晶する。

尿素的加水分解 N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-アルキル尿素をアルカリで加水分解することにより〔3〕または〔4〕式のいずれかに分解することを期待し N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-イソプロピル尿素を、N-NaOH で煮沸し発生するガスを N-H₂SO₄ に吸収させる。

分解速度がおそいので最後に結晶が析出するまで蒸発濃縮した。これにより上記尿素体 1mol より 2mol の塩基を捕捉し得た。一方分解液を N/10-H₂SO₄ で電位差滴定により、シアヌル酸 1mol, 炭酸ガス 1mol を, また Volhard 法によりクロル 2個を定量し得た。これより〔4〕式の分解がおきたもので i で得られたものは明らかに尿素体であることを確認することができた。

c. 尿素体の赤外吸収スペクトル 図 1~4

図 1~4

原料のイソシアナート体のイソシアナート基の特性吸収³⁾の 2,260~2,200 cm⁻¹ の吸収は消失し 1,500 cm⁻¹, 1,283~1,260 cm⁻¹, 850 cm⁻¹, 805 cm⁻¹ に置換トリアジンの特性吸収を有し, 1,660 cm⁻¹ 前後に置換尿素の特性吸収を, また 3,400~3,000 cm⁻¹ に各アミンの特性吸収を有している。

2. T-N=C=O とアルコールとの反応

i. カルバミン酸エステルの合成 著者らはさきに 2,4-ジクロル-6-アルコキシシクロイソシアノ-s-トリアジン²⁾を熱分解して得られたものが T-N=C=O であることを確認する一つの方法としてアルコールとの付加反応によりウレタン体への誘導を試みた³⁾が, これと全く同一の方法で n-プロパノール, n-ブタノール, ペンシルアルコール等との反応を試み, ウレタン体 (カルバミン酸エステル) を得た。

得られた結果は表2のとおりである。

表2 ウレタン体の生成条件と結果

反応条件：反応溶媒はエーテル，反応に用いた溶媒の合計 30 cc，T-N=C=O 1.0 g (5.25 mg mol) 反応時間 30 min 安定剤として重炭酸ナトリウム 0.1 g

アルコールの種類	g	mg mol	再結晶溶媒	収量 g	結晶型	融点 °C	文献
メタノール	0.18	5.6	ベンゼン	1.0	針状	161	2)3)
エタノール	0.26	5.65	"	1.1	六面体	158	2)3)
n-プロパノール	0.35	5.8	リグロイン	1.2	針状	76~78.5	
n-ブタノール	0.42	5.7	石油ベンゼン	1.2	六面体	72~73.5	
ベンジルアルコール	0.6	5.1	リグロイン	1.3	針状	120.5~122	

上記反応後過剰のアルコールを除去するため，ただちに氷水中にそそぎ水洗し，エーテル層を分取しボウ硝で脱水後溶媒を留去し，その残留物を再結晶する。

ii. ウレタン体の赤外吸収スペクトル) さきにメタノール，エタノールの付加物に関し報告した²⁾が n-プロパノール，n-ブタノールもともによく似た吸収を示す。すなわち 1,500 cm⁻¹，1,285~1,260 cm⁻¹，850 cm⁻¹ 805 cm⁻¹ に置換トリアジンの特性吸収を有し 1,755~1,745 cm⁻¹ に -C=O の特性吸収が認められ 3,300 cm⁻¹ に -NHCO- の吸収がある。

III. 実験の部

1. T-N=C=O とアミンとの反応による尿素体の合成
この合成方法は前記のように大体同様な手法で行なったので 2~3 の代表例についてのみ記す。

i. N-(2,4-ジクロロ-s-トリアジニル)-N'-ジエチル尿素の合成 T-N=C=O 1.0 g を無水エーテル 15 cc に溶解し -5°C 以下に冷却し，重炭酸ナトリウム 0.1 g を安定剤として添加し，この温度をたもちながらジエチルアミン 0.41 g のエーテル溶液 15 cc を滴下するとただちに白色結晶を析出する。30 min 後内容物をろ過し，クロロホルムより再結晶する。mp 180~182°C 針状晶 0.6 g を得。

ii. N-(2,4-ジクロロ-s-トリアジニル)-N'-n-ブチル尿素の合成 T-N=C=O 1.0 g を無水エーテル 20 cc に溶解し -5°C に冷却し，重炭酸ナトリウム約 0.1 g を加えこれに n-ブチルアミン 0.42 g を含有するエーテル溶液 10 cc をしずかに滴下する。ほとんど結晶が析出しないので，重炭酸ナトリウムをろ別し，後減圧で溶媒を留去

し，その残留物を石油ベンゼンより再結晶する。mp 135~137°C 収量 0.7 g ろ過した重炭酸ナトリウムを水に溶解し，クロロイオンを検するもほとんど検出されない。

iii. N-(2,4-ジクロロ-s-トリアジニル)-N'-ジフェニル尿素の合成 T-N=C=O 1.0 g を無水エーテル 15 cc に溶解し -5°C にたもちながら重炭酸ナトリウム 0.1 g を加え，つぎにジフェニルアミン 1.0 g をエーテル 15 cc に溶解した溶液を滴下する。析出物がほとんどないので一夜放置する。少量の針状晶が析出しているが，そのまま溶媒を留去しベンゼンより再結晶する。mp 161~162.5°C 収量 1.4 g

元素分析値

T-NH-C-R

R	分析値		理論値	
	N%	Cl%	N%	Cl%
CH ₃ NH-	31.26	31.73	31.54	31.94
(CH ₃) ₂ N-	29.86	30.11	29.67	30.04
C ₂ H ₅ NH-	29.54	30.00	29.67	30.04
(C ₂ H ₅) ₂ N-	26.33	26.55	26.52	26.85
(CH ₃) ₂ CHNH-	27.80	28.09	28.01	28.35
n CH ₃ (CH ₂) ₃ NH-	26.30	26.58	26.52	26.85
C ₆ H ₅ NH-	24.36	24.67	24.65	24.94
(C ₆ H ₅) ₂ N-	19.32	19.54	19.44	19.69
25.40	25.58	25.18	25.50
25.20	25.58	25.36	25.68

2. T.C.C. より N-(2,4-ジクロロ-s-トリアジニル)-N'-ジエチル尿素の合成 T.C.C. 1.5 g をエーテル 40 cc に溶解し -12°C 以下にたもちながら，これにジエチルアミン 0.9 g のエーテル溶液 20 cc をかくはんしながら滴下すればただちにアミンの塩酸塩が析出する。この塩酸塩をろ別し，クロロ 214 mg を定量した。(これはクロロ 1 けに相当する) 母液はエーテルを留去し，その残留物を石油エーテルより再結晶し mp 79~80.5°C の 2,4-ジクロロ-6-ジエチルアミノクロロイソシアノ-s-トリアジン 1.62 g を得る。このジエチルアミノクロロイソシアノ体 (クロロホルムアミジン体) 0.4 g を水 40 cc，アセトン 40 cc の混液に溶解し常温にて加水分解を試みた。この速度はきわめておそい。それは生成する塩酸を定量することにより容易に測定できる。5 日間放置し析出する結晶をとり乾燥後クロロホルムで再結晶して mp 181~182.5°C の尿素体を得た。これは 1 の i. で得られたものと混融試験，赤外吸収スペクトルによ

り全く同一であることを確認した。またこの加水分解により、クロル 50 mg を定量した。(これはクロル 1 ケに相当する)

3. N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-イソプロピル尿素 $\left(\text{T-NH-C-NHCH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)$ のカセイソーダ水

溶液による加水分解 T-NHCONHCH(CH₃)₂ 0.169 g (0.68 mg mol) に N-NaOH 7 cc を加えて 1 hr 軽く煮沸したがアミンはほとんど発生しないので、さらに 2 hr 加熱し最後に蒸発濃縮を試みたところ 13.69 mg mol のアミンを定量した。(発生アミンは N-H₂SO₄ に捕捉した) 一方蒸発濃縮した分解液に煮沸蒸留水を加えて 50 cc となし、この 25 cc をとり N/10-H₂SO₄ にて滴定し pH 8.5 より 4.0 まで 6.8 cc を消費した。つぎにこれを酸性として煮沸して炭酸ガスを完全に追いだし、ふたたびカセイソーダでアルカリ性となして、また N/10-H₂SO₄ で滴定すれば pH 8.5 から 4.0 まで 3.4 cc を消費した。これは結局、尿素体が分解されて、イソプロピルアミン 1 mol, 炭酸ガス 1 mol, アンメリド 1 mol を生成しこのアンメリドがふたたび過剰のアルカリにより、シアヌル酸とアンモニアに分解したものである。またこの分解液の残りの 25 cc よりクロル 24.2 mg (クロル 2 個に相当する) を定量した。

4. ウレタン体の合成 この合成方法は前記したように大体同様の手法でおこなったので 1 例を記す。

i. 2,4-ジクロル-s-トリアジニルカルバミン酸 n-プロピルエステル の合成 T-N=C=O 1.0 g をエーテル

20 cc に溶解し、重炭酸ナトリウム 0.1 g を加え -5°C ~ -8°C にたもち n-プロパノール 0.35 g を含むエーテル溶液 10 cc を滴下し 30 min かくはんする。重炭酸ナトリウム、未反応のアルコールを除去するため、氷水にて水洗し、エーテル溶液を分取しボウ硝で脱水後溶媒を留去する。残留物は油状であるが冷却すればただちに結晶化する。これをリグロインより再結晶する。mp 76 ~ 78.5°C 針状晶、収量 1.2 g 一方水溶液よりクロルはほとんど検出されない。

元素分析

(T-NH-C-OR)
O

R	分 析 値		理 論 値	
	N%	Cl%	N%	Cl%
-C ₃ H ₇	22.19	27.96	22.32	28.24
-C ₄ H ₉	21.03	26.98	21.15	26.81
-CH ₂ C ₆ H ₅	18.45	23.78	18.73	23.71

本研究にあたりご指導いただいた東京工業大学、大戸敬二郎教授、ならびに赤外吸収スペクトルにご協力いただいた富山大学薬学部高林昇助教授、分析を担当して下さった当社試験室、高瀬忠範君に深く感謝します。

文 献

- 1) 児玉, 有合化 21 525 (1963)
- 2) 児玉ら, *ibid.* 21 788 (1963)
- 3) 児玉ら, *ibid.* 21 888 (1963)
- 4) USP 3,053,842 (1962)

次 号 予 定

総 説

気相光化学の最近の進歩	田中 郁三
二三の有機金属錯体と有機合成	萩原 信衛
放射線による特異反応	田畑 米穂
ソ連、中国の合成高分子工業の印象 (その 1)	石樽 顕吉
	古谷 正之

報 文

脂肪族アミンとエポキシプロパン誘導体との反応 (第 1 報)	市川嘉一郎
脂肪族アミンとエポキシプロパン誘導体との反応 (第 2 報)	市川嘉一郎
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 5 報)	児玉 寛
	関場 鉄也

業界情勢

ラジカル重合開始剤としての有機過酸化化合物およびアゾ化合物	北島 昇吾
-------------------------------	-------

文献紹介