(昭和39年3月2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6報)

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

児 玉 寛*・篠 原 成 一*

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

Syntheses of Thioureas and Thioncarbamic Esters from 2,4-dichloro-6-isothiocyanate-*s*-triazine and Amines or Alcohols.

Yutaka KODAMA* and Shigekazu SHINOHARA*

Reaction of 2,4-dichloro-6-isothiocyanate-*s*-triazine with amines, such as monomethylamine, dimethylamine, diethylamine, *n*-butylamine, isopropylamine, morpholine, aniline and diphenylamine, gave new compounds, *N*-(2,4-dichloro-*s*-triazinyl)-*N*-alkyl (or phenyl)ureas, and the same reaction with methanol, ethanol, isopropyl alcohol, *n*-butanol and benzyl alcohol gave new compounds 2,4-dichloro-*s*-triazinylthioncarbamic acid esters. The properties of these new compounds and the conditions for their preparation were clarified. Also, the reactivity of isothiocyanate in this triazine ring was found to be not so high as that of isocyanate.

I. 緒 言

著者らの一人児玉はさきに 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)がイソシアノジクロル基 (-N=CCl₂) を有することを確認するための一つの手段として T・C・C を 100°C 以上に加熱し, これに硫化水素を作用させて好収率で 2,4-ジクロル-6-イソチオシアナート-*s*-トリアジン (mp 93°C bp 132~134°/20mmHg) を得た¹⁾. このイソチオシアナートのトリアジン核のクロルをそのままとして, イソチオ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した

ようにチオ尿素体, チオンカルバミン酸誘導体を得た。従来トリアジンの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

II. 研究結果

1. T-N=C=S とアミン類との反応

i. N-(2,4-ジクロル-*s*-トリアジニル)-*N'*-アルキル (フェニル) 尿素類の合成 イソチオシアナート類に

* 富山化学工業株式会社研究開発部(富山市下奥井8) Toyama Chem. Ind. Co., Ltd. (8, Shimookui Toyama-shi.)

アミン類を作用させるとチオ尿素誘導体を得られることは無数の報文があるが、 $T-N=C=S$ はシアヌル核に2個の活性クロルをもっているため、このクロルを変化させないで、イソチオ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 $T-N=C=S$ を無水エーテルに溶解し安定剤として少量の炭酸水素ナトリウムを加え -5°C 付近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。

大部分のチオ尿素誘導体はエーテルに対する溶解度が小であるため反応と同時に析出する。反応終了後エーテルを留去した後、適当な溶媒で抽出し安定剤として加えた炭酸水素ナトリウムと分離する。抽出物は濃縮することにより容易に目的物を得ることができた。一方別した炭酸水素ナトリウム中にはほとんどクロルイオンが検出されないことから、トリアジンのクロルとアミンとの間の置換反応はこの条件ではおきないで、イソチオシアナート基に対する付加反応のみが優先的に進行していると考えられる。それだから生成物は明かにチオ尿素誘導体である。

反応に使用した $T-N=C=S$ は著者らの方法¹⁾すなわち 100°C 付近で $T \cdot C \cdot C$ に硫化水素を作用させてつくった bp. $139 \sim 141^{\circ}/24-25\text{mm Hg}$ mp 93°C のものを用いた。この $T-N=C=S$ の湿気に対する安定性は、さきに報告した $T-N=C=O$ ⁴⁾ ほど不安定なものではないが貯蔵および秤量法は $T-N=C=O$ と同様に硝子管に融解して流しこみ、使用にあたってガラス管ごと切りとる方法を採用した。使用したアミン類はつぎのようである。

モノメチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モルホリン、アニリン、ジフェニルアミン。

表1 $T-\text{NH}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{S} \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 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, $T-N=C=S$ の使用量 1.0g(4.84 mg mol), 反応温度 $-5^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 反応時間約 30 min, 安定剤として炭酸水素ナトリウム 0.1 g

アミンの種類	使用量		再結晶溶媒	収量	結晶型	mp $^{\circ}\text{C}$
	g	mg mol		g		
モノメチルアミン	0.16	5.16	ベンゼン	0.5	無色柱状晶	118~120
ジメチルアミン	0.24	5.34	ベンゼン	0.6	無色針状晶	128(分解)
ジエチルアミン	0.38	5.2	"	0.6	" 柱状晶	123~126(分解)
イソプロピルアミン	0.3	5.1	"	0.6	" "	119~122(分解)
<i>n</i> -ブチルアミン	0.4	5.48	石油ベンゼン	0.7	" 針状晶	121~123(分解)
モルホリン	0.46	5.24	ジオキサン	0.7	" 柱状晶	170~172(分解)
アニリン	0.5	5.4	ベンゼン	0.7	" 針状	158~160(分解)
ジフェニルアミン	0.9	5.42	ベンゼン	0.9	黄色塊状	142~145

得られた結果は表1のようである。

上記の反応により白色結晶が析出するが析出が完全ではなく一部溶存しているため、溶媒を留去し、その残留物に再結晶溶媒を加えて溶解後炭酸水素ナトリウムを別し母液を冷却して結晶を得た。

ii. チオ尿素誘導体の確認 $N-(2,4\text{-ジクロル-}s\text{-トリアジニル})-N'\text{-アルキルチオ尿素}$ の加水分解。

チオ尿素誘導体をアルカリで加水分解することにより、次式のように分解することを期待し、チオ尿素体を

$N\text{-NaOH}$ で煮沸し発生するガスを $N\text{-H}_2\text{SO}_4$ 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ゆっくり蒸発濃縮した。チオ尿素体 1 mol より 2 mol の塩基を捕捉した。一方分解液に水を加えて一定量となしそれより Volhard 法によりクロル2個、炭酸ガス、硫化水素(ヨード法)シアヌル酸各 1 mol を定量した。

iii. 尿素誘導体の赤外吸収スペクトル 原料の $T-N=C=S$ のイソチオシアナート基の特性吸収¹⁾の $2000\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$ の大きな肩のある吸収は消失し 1500cm^{-1} $1285 \sim 60\text{cm}^{-1}$ 850cm^{-1} 805cm^{-1} に置換トリアジンの特性吸収¹⁻³⁾を有し 1550cm^{-1} $1300 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ にチオウマイドの吸収帯があり、また $3400 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ に各アミンの特性吸収がある。

2. $T-N=C=S$ とアルコールとの反応

i. 2,4-ジクロル-*s*-トリアジニルチオンカルバミンエステル類の合成 イソチオシアナート類にアルコール類を作用させて、チオンカルバミン酸エステル類を得る報文は多くあるが、この $T-N=C=S$ はトリアジン核に2

個の活性クロルを持っているため、このクロルを変化させないでイソチオシアナートにアルコール類を付加させる条件を検討した。これには $T-N=C=S$ を無水エーテルに溶解し、安定剤として炭酸水素ナトリウムを加え(必ずしも必要ではない)計算量よりやや過剰のアルコールのエーテル溶液を滴下する方法を試みた。著者らはさきに2,4-ジクロル-6-イソシアナート-*s*-トリアジンとアルコールとの付加反応によりウレタン体への誘導をおこなった⁴⁾が、このウレタン体生成の

反応は 0°C 以下で容易に進行するが、今回のイソチオシアナートに対するアルコールとの付加は 0°C で長時間反応を試みても完全に反応は進行せず生成物中に原料のイソチオシアナートが混入していることが赤外吸収スペクトルで確かめた。すなわち、イソチオシアナートはイソシアナートに比しアルコールに対してはきわめて安定である。そこで反応条件を種々検討したところ反応温度 30±5°C で平均 20 hr 程度が必要であることがわかった。反応の進行度合は、内容物を少量とりこれを 0°C 以下に冷却しアニリンのエーテル溶液を添加する。未反応のイソチオシアナートが存在すればアニリンと付加物をつくり白濁を生ずる。この白濁を生ぜないところを反応の終末とした。反応成績体は析出せず溶液のままであるので、反応終了後氷水に投入しエーテル層と水層とに分離する。エーテル層はボウ硝で乾燥後エーテルを留去して粗製の目的物を得る。後適当な溶媒で再結晶する。トリアジン核のクロルが置換されていないことは 1 の i と同様にして確かめる。

使用したアルコール類はつぎのようである。

メタノール、エタノール、イソプロパノール。*n*-ブタノール、ベンジルアルコール。

えられた結晶は表 2 のとおりである。

表 2 チオンカルバミン酸エステル類の生成条件と結果

反応条件, 反応溶媒はエーテル, 反応に用いた溶媒の合計 30cc, T-N=C=S 1g (4.84 mg mol) 安定剤として炭酸水素ナトリウム 0.1g 反応温度 30±5°C 反応時間 20hr

アルコール類	使用量		再結晶溶媒	収量 g	結晶型	mp °C
	g	mg mol				
メタノール	0.17	5.3	ベンゼン	0.5	針状晶	129~132
エタノール	0.25	5.55	石油ベンジン ベンゼン} 混液	0.6	"	118~120
イソプロパノール	0.33	5.50	ベンゼン	0.5	"	75~77
<i>n</i> -ブタノール	0.39	5.30	石油ベンジン	0.8	"	84~86
ベンジルアルコール	0.5	5.5	ベンゼン	1.0	"	153~154.5

ii. チオンカルバミン酸エステルの加水分解 さきに著者は T・C・C をアルカリで分解してつぎの式のように、クロル、炭酸ガス、アンメリドを定置してその構造を確認した¹⁾が

同様にしてチオンカルバミン酸エステルは、次式のよ

うに分解すると期待される。

試験の要領はさきの研究¹⁾と全く同様であるが、硫化水素は 1 の ii と同じくヨード法によった。この定量であきらかに、チオンカルバミン酸エステル 1 mol よりアンメリド、炭酸ガス、硫化水素のおおの 1 mol を、またクロル 2 個を定量した。

iii. チオンカルバミン酸の赤外吸収スペクトル 原料の T-N=C=S のイソチオシアナート基の吸収¹⁾の 2000~1900 cm⁻¹ が消失し 1500 cm⁻¹, 1285~1260 cm⁻¹ 850 cm⁻¹ 805 cm⁻¹ に置換トリアジンの特性吸収^{1,2,3)}を有し 1200 cm⁻¹ に C=S の吸収, 3300 cm⁻¹ に -NH- の吸収がある。(KBr 錠剤, NaCl プリズム, 日光分光 IR-S)

III. 実験の部

1. T-N=C=S とアミンとの反応によるチオ尿素の合成 この合成方法は前記のように大体同様な手法でおこなったので 2~3 の代表例について記す。

i. N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-メチルチオ尿素の合成 T-N=C=S 1.0g を無水エーテル 15cc に溶解し 5°C に冷却し炭酸水素ナトリウム 0.1g を安定剤として加え、この温度をたもちながら

メチルアミン 0.16g, エーテル 15cc の混液を滴下する。ただちに白濁し結晶を析出する。30 min 後エーテルを留去し、残留物をベンゼンで抽出し、不溶物 (炭酸水素ナトリウム) と分離する。ベンゼン溶液は濃縮し放冷して結晶を析出させる mp 118~120°C 柱状晶 0.5g をえた。

ii. N-2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-ブチルチオ尿素の合成 T-N=C=S 1.0g を無水エーテル 15cc に溶解し -3°C に冷却し炭酸水素ナトリウム 0.1g を加えこの温度をたもちながら *n*-ブチルアミン 0.4g, エーテル 15cc の混液を滴下する。ただちに白濁し結晶を析出する。30 min 後エーテルを留去し残留物をベンゼンに溶解し不溶物 (炭酸水素ナトリウム) を分離後ベンゼン溶液は濃縮放冷して結晶を析出させ、それを石油ベンジ

ンより再結晶する。分解点 121~123°C の針状晶 0.7 g を得た。

iii. **N-(2,4-ジクロル-s-テリアジニル)-N'-ジエチレンオキシサイドチオ尿素の合成** $T-N=C=S$ 1.0 g を無水エーテル 15cc に溶解し -3°C に冷却し炭酸水素ナトリウム 0.1 g を加え、この温度を保ちながら、モルホリン 0.46 g, エーテル 15cc の混液を滴下する。30min 後エーテルを留去し残留物をジオキサンに溶解して不溶物(炭酸水素ナトリウム)と分離しジオキサン溶液を濃縮して放冷し結晶を析出させる。分解点 170~172°C 柱状晶 0.7 g を得た。

iv. **N-(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)-N'-ジフェニルチオ尿素の合成** $T-N=C=S$ 1.0 g をエーテル 15cc に溶解し -4°C に冷却し炭酸水素ナトリウム 0.1 g を加え、その温度をたもちながらジフェニルアミン 0.9 g, エーテル 15cc の混液を滴下する。ただちに黄色結晶を析出する。30 min 後エーテルを留去し残留物をベンゼンに溶解して不溶物と分離し、ベンゼン溶液を濃縮して放冷し結晶を析出させる。分解点 142~145°C の黄色結晶 0.9 g を得た。

表 3 元素分析値 (T-NH-C-R)

R-	分 析 値			理 論 値		
	N%	Cl%	S%	N%	Cl%	S%
-NHCH ₃	29.12	29.59	13.06	29.41	29.83	13.47
-N(CH ₃) ₂	27.52	27.80	12.40	27.78	28.17	12.72
-N(C ₂ H ₅) ₂	24.85	24.95	11.10	25.00	25.36	11.45
-NHC ₂ H ₅	26.63	26.89	11.77	26.31	26.69	12.05
NHC ₄ H ₉	24.83	25.02	11.22	25.00	25.36	11.45
-N $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	23.50	24.78	10.65	23.81	24.24	10.90
-NH $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	22.96	23.31	10.36	23.33	23.66	10.60
-N(C ₆ H ₅) ₂	18.54	18.49	8.33	18.61	18.88	8.52

2. **チオ尿素体の水酸化ナトリウム水溶液による加水分解** $T-NHCSNH(CH_2)_3CH_3$ 0.2542g (0.91 mgmol) に $N-NaOH$ 15cc を加えて 1 hr 煮沸したが理論量の 10% 程度しか塩基の発生が認められないのでさらに 2 hr 加熱し最後に静かに蒸発濃縮を試みたところ 17.83mg mol の塩基を定量し得た。一方濃縮した分解液に煮沸した蒸留水を加えて全量 100cc となしその 25cc をとり $N/10-HCl$ にて滴定し pH 8.7 より 4.0 まで 6.8cc を消費した。つぎにこれを煮沸して炭酸ガス, 硫化水素をおい出しふたたびアルカリ性としてまた $N/10-HCl$ で滴定すれば pH 8.7 より 4.0 まで 2.3 cc を消費した。これは結局チオ尿素体が分解されて n -ブチルアミン 1 mol, 炭酸ガス 1 mol, 硫化水素 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アルカリにより分解されてシアヌル酸とアンモニヤになったものである。

また上記分解液 25cc をとりフェノールフタレン中性まで $N-HCl$ で中和しヨード法 ($NaSH + J_2 = NaJ + HJ + S$) により水硫化ナトリウムを定量し $N/10-J$ 液 4.4cc を消費した。これは最初の試料 0.91 mg mol の $1/4(100cc$ より 25cc サンプルング) の S の量に相当する。

また残りの 25cc より Volhard 法によりクロル 16mg (クロル 2 個に相当) を定量した。

3. チオンカルバミン酸エステル類の合成

i. **2,4-ジクロル-s-トリアジニルチオンカルバミン酸メチルエステルの合成** $T-N=C=S$ 1.0 g をエーテル 20 cc に溶解しこれにメタノール 0.17 g, エーテル 10cc の混液を加え、これに炭酸水素ナトリウム 0.1 g (必ずしも必要ではない) を加え軽く煮沸する (約 35°C) 約 20hr で内容の一部をとり -5°C 以下に冷却しアニリンのエーテル溶液を加えるも白濁しないのでこの点を終末として未反応のメタノール, 炭酸水素ナトリウムを除くため水洗しエーテル溶液をボウ硝で乾燥後エーテルを留去し析出する結晶をベンゼンで再結晶する。mp 128~132°C の針状晶 0.5 g を得た。

ii. **2,4-ジクロル-s-トリアジニルチオンカルバミン酸エステルの合成** $T-N=C=S$ 1.0 g エタノール 0.25 g を用い i と全く同様にして mp. 118~120°C の針状晶 0.6 g を得た。

iii. **2,4-ジクロル-s-トリアジニルチオンカルバミン酸ベンジルエステルの合成法** $T-N=C=S$ 1.0 g ベンジルアルコール 0.5 g を用い, i と同様にして mp. 153~154.5°C 針状晶 1.0 g を得た。

表 4 元素分析値 (T-NH-C-R)

-R	分 析 値			理 論 値		
	N%	Cl%	S%	N%	Cl%	S%
-OCH ₃	23.39	30.34	13.80	23.40	29.90	13.55
-OC ₂ H ₅	22.10	27.75	12.30	22.15	28.05	12.68
-OC ₄ H ₉	21.22	26.31	11.60	20.93	26.58	11.95
-OO ₂ H ₉	19.65	25.05	11.12	19.93	25.27	11.39
-OCH ₂ C ₆ H ₅	17.44	22.91	10.46	17.78	22.55	10.16

4. **チオンカルバミン酸エステルの水酸化ナトリウムによる加水分解** $T-NH-CS-OC_2H_5$ 209.5mg (0.832mg mol) に $N-NaOH$ 6.5cc を加え約 1.5 hr 煮沸し後水を加えて 50cc とする。この 20cc ととり $N/2-H_2SO_4$ で滴定し遊離の炭酸ナトリウム, 硫化ソーダのなくなった終点 pH 8.8 より 3.9 まで 2.07cc を消費した。これはアンメリドのモノナトリウム塩, 炭酸水素ナトリウ

ム、水硫化ナトリウムの合計 3 mol を消費したこととなる。つぎにこの液を煮沸して炭酸ガス、硫化水素を完全におい出しふたたびアルカリ性としてまた $N/2-H_2SO_4$ で滴定し pH 8.8~3.9 まで 0.78cc を消費した。これは若干数値が大きく出たが、1 mol のアンメリドを定量し得たものとする。つぎにこの液を硝酸酸性として Volhard 法で $N/10-AgNO_3$ 7.2cc を消費した。これはおよそ 2 個のクロルに相当する。

残りの 20cc をとり 2 と同様にしてヨード法により水硫化ナトリウムを定量し $N/10-J$ 液 6.9cc を消費した。

これはおよそ 1 mol の水硫化ナトリウムに相当する。

終りに本研究に当りご指導を賜った東京工業大学、大戸敬二郎助教授、赤外吸収スペクトルをとって下さった富山大学薬学部 高林昇助教授に厚く感謝します。

文 献

- 1) 児玉, 有化 **21** 525 (1963)
- 2) 児玉, 関場, *ibid.* **21** 881 (1963)
- 3) 児玉, 関場, *ibid.* **21** 788 (1963)
- 4) 児玉, 関場, *ibid.* **22** 467 (1967)

見 学 記

6月26日(金)午後1時より第32回見学会が行われた。今回はバスを利用して蒲田地区の3箇所の見学が行われるので、1時に蒲田駅前に集合して第1の見学場所昭和電工(株)加工技術研究所へ行った。

この研究所は昭和電工中研の隣にあり、カーボンブラックおよびネオプレン関係の加工技術に関する研究、指導を行っている。そこで研究の主体はゴムおよびカーボンブラックの物性測定であり、われわれは素練り用ローラー、各種の試験機、電子顕微鏡、PH測定器などを見せて頂いた。研究所長安藤重樹氏のご説明では、この研究所は営業部に属しており、需要家へ加工技術を指導するとともに加工技術に関する問題点の究明、新用途の開拓と多方面にわたる活躍を期待されているとのことである。加工技術研究所(TSL)というものは日本では未だなじみのうすいものであるが、米国ではTSLに数年在籍し商品知識を十分身につけてから営業部門のチーフに転出するような形態をとっているようで、TSLの目的の一つにはセールスエンジニアの養成もあると説明された。昭和電工の場合もそのような道をたどるようにし

たいとのことである。

日本オレフィン化学(株)のTSLは昭和電工と同じ敷地内にあり、ここではポリエチレン、ポリスチレン関係の加工技術に関して研究を行っていた。ここではポリエチレンフィラメントの延伸試験や押し出し成型機などを見せて頂いたが、特にポリエチレンの巨大なブロックが印象的であった。これはポリエチレンの巨大な製造物にスが入ることを防止する研究を行っているためであった。研究所を急ぎ足で見学し加工研究室長熊巖氏のお話を伺った後、3時過ぎに急いで第3の目的地キャノンカメラ(株)下丸子工場へ向った。

工場へついたのは3時半頃で、工場の終業4時15分まであまり間がないので挨拶もそこそこにまづ見学をさせて頂いた。ここは見学者が多いためか見学コースは矢印で示されており、万事手際の良い誘導で所定の見学をさせて頂いた。ここで特に印象的だったのは女子工員が機械工場でも過半を占めていたことであった。仕上げ、組立部門はともかく、機械工場への女子の大量進出は未だ知らなかっただけに強く印象に残るとともに、コストダウンの大きな一つの原因を見たような気がした。最後に(PR)映画を見せて頂き、有意義な半日の見学をおえバスで蒲田駅へ帰着したのは丁度5時であった。(J.I)