表 3 臭素化反応生成物 (実験 320 b) の各成分の性質

性 質	A ₁	A ₂	B	C
平 均 分 子 量	420~443	272	411	不 明
窒 素 含 有 率 wt%	negl.	10.2	10.1	不 明
臭 素 含 有 率 wt%	53.5	52.8	39.5	不 明
CN 基不有物質含有率 wt%	90+	negl.	negl.	95+
フタロシアニン生成性	無	有	無	
硫酸に対する溶解度	なし	なし	なし	可 溶
推 定 物 質	臭素置換ベンゼンおよびB成分のCN基のないもの。	ジブロムフタロニトリル (分子量 285.8, 臭素 56%, 窒素 9.8%) に相当するもの。	臭素置換フタロニトリルが2分子縮合し, ジフェニル構造を保有するもの。	フタロシアニン骨格があると推定される緑色物質

化の場合の反応生成物の内容を比較し, また熱安定性試験をおこなった。すなわち, 臭素化反応生成物 (実験番号 320b の反応でえられたもの) を試料とし, メタノールおよびベンゼンに対する溶解度の差を利用して, 図 7 に示したように 4 成分に分別し, それぞれの物性を調べ, 表 3 の結果をえた。

つぎに A₂ 成分 1.1 g を 440~460°C で 10 min 間加熱し, 熱安定性を調べたところ, 臭化水素ガスおよび臭素ガスを発生した。(このさい, 発生ガスの組成は臭化水素ガス 89.7 vol%, 臭素ガス 10.3 vol% であった)。臭化水素ガス および 臭素ガスの発生がほぼ 停止したとき, 加熱をやめ, 放冷し, ふたたび図 7 に示した分別法で各成分に分別し, それぞれ平均分子量を測定したところ, A₂ 成分 (分子量 271) は 45.4 wt% に減少し, A₁ 成分 (分子量 386) が 24.5 wt%, B 成分 (分子量 438) 18.2 wt% および C 成分 3.6 wt% がそれぞれあらたに生成した。

この事実から, 反応生成物中の臭素置換フタロニトリルに相当する成分の熱安定性は低く, 加熱をうけると容易に脱臭化水素縮合あるいは脱臭素縮合を生じし易い性質をもつことが指摘された。

一方塩素化反応生成物 (表 2, 実験番号 41) の組成は TCPN 91.5 wt%, ヘキサクロルベンゼン 3.0 wt%, ジクロルフタロニトリルに相当する塩素置換フタロニトリ

ル 5.0 wt% であって, 縮合物質の生成は 0.5 wt% 以下であった。上述の事実から, 活性炭上で PN の塩素化 (300°C) および臭素化 (445°C) を円滑に行なわせうる温度においてくまると, 塩素置換フタロニトリルの熱安定性は臭素置換フタロニトリルのそれにくらべて高く, 活性炭触媒の活性を低下せしめる原因となる重縮合物質の生成が少いが, 臭素置換フタロニトリルの場合は熱安定性が低いから縮合化し易く, 反応時において活性炭上に重縮合物質を沈着せしめ活性低下の原因となることがあきらかである。

したがって, 上述の実験結果と考察とにより, 活性炭は PN の気相接触塩素化において, テトラクロルフタロニトリル生成触媒としてすぐれているが, 臭素置換フタロニトリル生成触媒としては不適当であると考察された。

本研究を行なうにあたり, 懇切なるご指導を賜った東京工業試験所 太田暢人博士, ご援助いただいた三光化学工業 K K 岸本 肇社長ならびに芳賀工場長に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) PB 17658, G125 1794 (1935)
- 2) 斎藤, 芳賀, 有合化 22 663 (1964)
- 3) C. Walling "Free Radicals in Soln." p. 366; (1957) John Wiley & Sons, Inc.

(昭和39年3月7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7報)

2,4-ジクロル-6-イソシアノジクロル-*s*-トリアジンとアミ
ン類との反応による クロルホルムアミジン誘導体 および
グアニジン誘導体の合成

児 玉 寛*・関 場 鉄 也*・加藤美紀子*

Studies on the Tetramer of Chlorocyan and its
Derivatives. VII

Syntheses of Chloroformamidines and Guanidines from 2,4-
dichloro-6-isocyanodichloro-*s*-Triazines and Amines.

Yutaka KODAMA, Tetsuya SEKIBA and Mikiko KATO

Syntheses of the monosubstituent (chloroform-amidine compounds) and the di-
substituents (guanidine compounds) were investigated by the reaction of primary
amines and secondary amines with isocyanodichloro group ($\text{N}:\text{CCl}_2$) of 2,4-dich-
loro-6-isocyanodichloro-*s*-triazine (T.C.C). In case of the secondary amines, both
of mono- and disubstituents were obtained easily but in case of the primary amines,
the product was changed during the after-treatment owing to its low stability in spite
of the fact that the formation reaction of monosubstituents proceeded as expected.
It was difficult to isolate disubstituents in case of lower monoalkylamines but was
possible in case of *n*-butylamine.

The compound obtained in the above reactions are new compounds except a
monosubstituted diethylamine.

The structures of chloroform-amidine compounds were confirmed being conver-
ted into urea derivatives by hydrolyses, while the structures of guanidine compounds
were confirmed from dissociation curves by a titration method of the hydroxyl
group which was substituted for its chlorine in triazine ring.

I. 緒 言

2,4-ジクロル-6-イソシアノジクロル-*s*-トリアジン¹⁾(T

* 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 (Shimookui 8 To-
yama-shi, Japan)

・C・C)とアミン類との反応はほとんど見当たらないが近時
Hans Gysin²⁾の特許がある。この特許はジエチルアミ
ン、プロピルアミンとの反応生成物をえているが、その
性質性状は明かでない。またトリアジン核のクロルまで
置換した例が多い。著者らは T・C・C のトリアジン核の
塩素をそのままとしてイソシアノジクロル基 ($-\text{N}=\text{CCl}_2$)

る。

iii. 塩酸塩の生成 グアニジン体はエーテル溶液より乾燥塩化水素により容易に塩酸塩を沈殿する。この塩酸塩は水に可溶である。

R ₁	R ₂	塩酸塩 mp °C
-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	116
-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	178 (分解)
$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$	165 (#)
$\begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$	-N(C ₂ H ₅) ₂	168 (#)

5. 二置換体がグアニジン型であることの確認法

T・C・C にアミンを反応させてえられる二置換体はつぎの2つの型が考えられる。

I 型でも II 型でも塩酸塩の生成が考えられるので塩酸塩の生成がグアニジン体であるという確認にはならないと考えまずトリアジン核の -Cl を -OH にかえるために二置換体のアセトン溶液に 6N-HCl を加え 3 hr 還流させる。結晶は析出しないのでカセイソーダで中和し (pH 7.5) 白色結晶をえた。(この結晶はアルカリ性になるとふたたび溶解する) この結晶はアンメリドではないことを IR で確認した。これは T・C・C の *n*-ブチルアミンの二置換体を使用したので

のいずれかである。これは元素分析の結果上の構造式に一致する。この加水分解物質の塩酸塩をアルカリで滴定すると、もし I' 型であれば解離基が 2 個 (-NHBu, -

OH) あることとなり II' 型であれば 3 個 (-N=C(NHC₄H₉), -OH 2 個) あるはずである。

そこでこの結晶の塩酸塩 0.2130 g (0.67 mg mol) に N-HCl 0.7 cc を加え水で希釈して 50 cc となし (1.34 × 10⁻² M 溶液) 1/2 N-NaOH で滴定して滴定曲線を求める。空試験は試料だけはぶき他は同一条件でおこなった。両曲線の差の曲線 (解離曲線) を求め当量点の中点を *pKa'* とした。25°C において 3.2, 11.5, 12.2 の 3 個の *pKa'* 値をえる。

以上より T・C・C の *n*-ブチルアミンの二置換体はグアニジン型であると考えられる⁵⁾。

従来グアニジンの確認試験に坂口反応が用いられているが N₁, N₂, N₃-置換グアニジンは坂口反応が陰性であった。

III. 実験の部

1. T・C・C と *n*-ブチルアミンよりクロルホルムアミジン体を経て N-(2,4ジクロル-s-トリアジニル)-N'-ブチル尿素の合成 T・C・C 1.14g (4.6 mg mol) をエーテル 30 cc に溶解し -12°C に冷却しながら *n*-ブチルアミン 0.7 g (9.6 mg) を含むエーテル溶液 30 cc を滴下する。ただちに *n*-ブチルアミンの塩酸塩を析出して白濁する。30 min を要して滴下を完了し、後 -12°C のままこれにメチルオレンジ (M.O) 1 滴入れ水 10 cc を滴下するとただちに加水分解がおこり内容は赤色を呈するので MO 中性になるように N-NaOH を滴下する。この加水分解は、はやく進行し約 2~3 min で終る。N-NaOH 4.9 cc を消費した。後内温を上げると 0°C 付近で白濁は消失する。水層とエーテル層を分離し水層よりクロル 300 mg (2 個) を定量した。エーテル溶液はエーテルを留去し粗製の尿素体 1.1 g をえた。これを石油エーテルより再結晶し mp 136°C の六面体の結晶をえた。これを混融、赤外吸収スペクトルにより T-N=C

=O と *n*-ブチルアミンとから誘導された尿素体と同一した。

2. N_1 -2,4 ジクロル-*s*-トリアジニル- N_2N_3 ビスブチルゲアニジンの合成 $T \cdot C \cdot C$ 1.7 g (6.7 mg mol) をエーテル 30cc に溶解し $-12 \sim -10^\circ C$ にたもちながら *n*-ブチルアミン 2.0 g (27.4 mg mol) を含むエーテル溶液 40cc を滴下する。約 2 hr 後内容物をろ過し折出物とエーテル層にわけける。折出物を水に投入し水溶液と不溶物にわけける。水溶液よりクロル 450 mg (2 個に相当) を定量した。一方不溶物とエーテル溶液よりえられた結晶は同一物質であったので石油ベンジンより再結晶する。mp $110 \sim 111^\circ C$

元素分析

	分析値%	理論値%
Cl	22.67	22.23
N	26.13	26.34

3. $T \cdot C \cdot C$ と第二アミンとの反応によるクロルホルムアミジン体の合成 本合成中ジエチルアミンについてはさきに³⁾ $T-N=C=O$ とジエチルアミンとの反応によってえられる尿素体の証明のために報告したので省略する。

i. $N-(2,4\text{-ジクロル-}s\text{-トリアジニル})\text{-}N'\text{-ジメチルクロルホルムアミジン}$ の合成 $T \cdot C \cdot C$ 2.1 g (8.17 mg mol) を 50cc のエーテルに溶解し $-12 \sim -10^\circ C$ にたもちながらジメチルアミン 0.75 g (16.7 mg mol) を含むエーテル溶液 15cc を滴下する。約 1 hr を要した。後ろ過して折出物とエーテル溶液とにわけける。折出物を水に投入し不溶物と水溶液にわけける。水溶液とエーテル溶液よりエーテルを留去してえた結晶とはともに mp $137 \sim 140^\circ C$ であるのでクロルホルムに溶解し微量の不溶物をろ別し濃縮すると mp $141 \sim 144^\circ C$ の針状晶 1.5 g をえた。

ii. $N-(2,4\text{-ジクロル-}s\text{-トリアジニル})\text{-}N'\text{-ジエチレンオキシドクロルホルムアミジン}$ の合成 $T \cdot C \cdot C$ 2.95 g (12 mg mol) モルホリン 2.10 g (24 mg mol) より i と同様にして $N-(2,4\text{-ジクロル-}s\text{-トリアジニル})\text{-}N'\text{-ジフェニルクロルホルムアミジン}$ 1.8 g をえた。mp $107 \sim 110^\circ C$

iii. $N-(2,4\text{-ジクロル-}s\text{-トリアジニル})\text{-}N'\text{-ジフェニルクロルホルムアミジン}$ の合成 $T \cdot C \cdot C$ 3.3 g (13.3 mg) をエーテル 50cc に溶解し $-10^\circ C$ にたもちながらこれにジフェニルアミン 2.3 g (14.5 mg mol) を含むエーテル溶液 50cc および炭酸水素ナトリウム 2.3 g を入れ反応開始剤として水を一滴入れ窒素ガスをふきこみ生成する炭酸ガスを捕捉して反応の進行状態をしらべる。

炭酸ガスの発生が緩慢であるので内温を $15^\circ C$ に上昇させ 2 hr で 12 mg mol の炭酸ガスを捕捉した。内容物をろ過して折出物とエーテル溶液にわけける。折出物はアセトンで抽出し不溶物は水に溶解する。この水溶液より 480 mg のクロルを定量した (1 個のクロルが脱離した量に担当) アセトン抽出液は濃縮して mp $154.5 \sim 155^\circ C$ 葉状晶 2.2 g をえた。またエーテル溶液を留去し石油ベンジンより再結晶して mp $153.5 \sim 154.5^\circ C$ の針状晶 2 g をえた。両者混融し同一であることを確認した。

4. $T \cdot C \cdot C$ と第二アミンとによる N_1 -2,4 ジクロル-*s*-トリアジニル- N_2, N_3 -テトラアルキルゲアニジンの合成

i. N_1 -2,4 ジクロル-*s*-トリアジニル- N_2N_3 -テトラメチルゲアニジンの合成 $T \cdot C \cdot C$ 1.05 g (4.28 mg mol) をエーテル 30cc に溶解し $-10^\circ C$ にたもちながらジメチルアミン 0.8 g (17.8 mg mol) を含むエーテル溶液 42cc を滴下する。滴下後約 1 hr $-9 \sim -7^\circ C$ にたもって反応を完結させる。内容物はろ過して折出とエーテル溶液にわけける。折出物は水に投入して不溶物を分離する。水溶液よりクロル 290 mg (約クロル 2 個に相当) を定量した。不溶物はエーテル溶液よりエーテルを留去してえた結晶と同一なので一緒にして石油ベンジンより再結晶する。mp $109 \sim 111^\circ C$ 白色針状晶収量 0.9 g

元素分析

	分析値%	理論値%
Cl	27.55	26.96
N	31.69	31.95

ii. N_1 -2,4 ジクロル-*s*-トリアジニル- N_2N_3 テトラエナルゲアニジンの合成 $N-(2,4\text{-ジクロル-}s\text{-トリアジニル})\text{-}N'\text{-ジエチルクロルホルムアミジン}$ 0.84 g (2.97 mg mol) をエーテル 50cc に溶解し、これにジエチルアミン 0.44 g (6 mg mol) を含むエーテル溶液を $-10^\circ C$ で滴下し約 2 hr その温度をたもつ。後折出物をろ別し水に溶解する。この水溶液よりクロル 95 mg を定量した。(クロル 1 個に相当) エーテル溶液はエーテルを留去すると残留物は油状であるが一夜放置すると結晶化する。mp $45.5 \sim 48.5^\circ C$

元素分析

	分析値%	理論値%
N	26.08	26.33
Cl	22.57	22.21

iii. N_1 -2,4 ジクロル-*s*-トリアジニル- N_2N_3 -ビスジエチレンオキシドゲアニジンの合成 $T \cdot C \cdot C$ 2.25 g (9.15 mg mol) モルホリン 3.5 g (37.2 mg mol) を用い $-10 \sim -9^\circ C$ で i と同様に反応および処理をおこなう。mp

168~170°C 針状晶 2.05 g

元素分析

	分析値%	理論値%
N	23.89	24.20
Cl	20.88	20.47

iv. N_1 -2,4-ジクロル-s-トリアジニル- N_2 -ジエチレンオキサイド- N_3 -ジエチルゲアニジンの合成 T・C・C 1.31 g (5.3 mg mol) をエーテル 15cc に溶解し -12°C にたもちながらモルホリン 0.93 g (10.7 mg mol) を含むエーテル溶液 15cc を滴下する。(約 30 min) 後その温度をたもちながらただちに 0.78 g のジエチルアミン (10.7 mg mol) を含むエーテル溶液 15cc を滴下する(約 30 min) 後口過して折出物とエーテル溶液にわけける。折出物は氷水中に投入して水溶液と不溶物にわけける。水層よりクロル 370 mg (クロル 2 個に相当) を定量した。水不溶物はエーテル溶液よりえられたものと同じなので合して石油ベンジン、ベンゼンの混液より再結晶する mp 170~173°C 収量 1.3 g

5. 第二アミンからえられたクロルホルムアミジン体の加水分解による尿素体への誘導 N -(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)- N' -ジエチルクロルホルムアミジンの加水分解による N -(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)- N' -ジエチル尿素への誘導はさきに³⁾報告したので省く。

i. N -(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)- N_2 -ジエチレンオキサイドクロルホルムアミジンより N -(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)- N' -ジエチレンオキサイド尿素

への誘導 3の ii でえた N -(2,4-ジクロル-s-トリアジニル)- N' -ジエチレンオキサイドクロルホルムアミジン 0.72 g (2.58 mg mol) をアセトン-水の等量混合液に溶解し室温にて $N/10$ -NaOH で M.O 中性にたもちながら加水分解をおこなう。4日間で $N/10$ -NaOH 27cc を消費した。後アセトンを留去し微量の折出物をロ別し水溶液をクロロホルムで抽出する。水溶液よりクロル 100mg (クロル 1 個に相当) を定量した。クロロホルム抽出液は溶媒を留去し、残留物をベンゼンより再結晶 mp 181.5~182°C 0.4 g しをえた。これは $T-N=C=O$ とモルホリンから合成した³⁾尿素体と混融、赤外吸収スペクトルで全く同一であることを確かめた。

なお本研究において赤外吸収スペクトルの測定条件は KBr 錠剤法, 試料 3 mg-KBr 50 mg, 温度 24~25°C

プリズム NaCl, 装置 Nihonbunko IR-S型, にておこなったものである。

終りに本研究にあたり種々ご指導を賜った東京工大 大戸敬二郎先生, 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) 児玉, 関場, *ibid.* **21** 881 (1963)
- 3) 児玉, 関場, *ibid.* **22** 467 (1964)
- 4) *USP* 3,053,843 (1962)
- 5) 化学実験講座 **22** 367 (丸善発行)