(昭和44年10月6日受理)

トリクロルメチル-*s*-トリアジンと脂肪族アミンのジ置換反応

2-アルキル-4,6-非対称ビス(アルキルアミノ)-*s*-トリアジンの合成†

若林 攻^{*1,*3}・角田 勝^{*1}・鈴木 泰^{*2}

Diamination Reactions of Trichloromethyl-*s*-triazines with Aliphatic Amines.

Syntheses of 2-alkyl-4,6-unsym. bis(alkylamino)-*s*-triazines.

Studies on *s*-Triazines. V.

Ko WAKABAYASHI^{*1,*3}, Masaru TSUNODA^{*1} and Yasushi SUZUKI^{*2}

A series of 2-alkyl-4,6-unsym. diamino-*s*-triazines has been synthesized in order to determine the effect on nitrification inhibitory and herbicidal activities of introducing two different amino groups on alkyl-*s*-triazines ring. The synthetic method involves the reaction of 2-alkyl-4,6-bis(trichloromethyl)-*s*-triazines with an aliphatic amine or ammonia to give 2-alkyl-4-alkylamino (or amino)-6-trichloromethyl-*s*-triazines, which are then condensed with another amine or ammonia. In the preparation of 2-alkyl-4-alkylamino-6-amino-*s*-triazines, the use of dimethylformamide as solvent gave good results.

概 要

著者らは、先報において 2-アルキル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-*s*-トリアジン(1)からの 2-アルキル-4,6-対称ビス(アルキルアミノ)-*s*-トリアジンの合成について報告したが、その後検討の結果 *s*-トリアジン(1)

にアミン類を逐時的に反応させることにより、2-アルキル-4,6-非対称ビス(アルキルアミノ)-*s*-トリアジン(3)が容易に得られることが判明した。この反応の中間体(2)の合成については、第3報¹⁾において報告した。

(R, R₁ および R₃ はアルキル基を、R₂ および R₄ は水素またはアルキル基を示す)

また 2-アルキル-4-アルキルアミノ-6-アミノ-*s*-トリアジンの合成についても少しく検討を行なったので、得ら

† *s*-トリアジンの研究(第5報)

s-トリアジンの研究(第4報): 有化化 28 252 (1970)

*1 三菱化成工業KK商品研究所 ()

*1 Market Development Research Laboratory, Mitsubishi Chemical Industries Ltd. ()

*2 三菱化成工業KK本社染薬事業部 ()

*2 Mitsubishi Chemical Industries Ltd. ()

*3 東京大学学位請求論文の一部より

れた結果を合せて報告する。

緒 言

s-トリアジン (3) と 2-アルキル-4,6-対称ビス (アルキルアミノ)-*s*-トリアジンの生物活性を比較検討するために、*s*-トリアジン (3) の合成が要望された。この型の *s*-トリアジンの合成については、従来下記の2方法が知られていた。

(R, R₁ および R₃ はアルキル基を, R₂ および R₄ は水素またはアルキル基を示す)

第4報においても述べたが, 第1法²⁾では原料となるジシアノアミン³⁾ ($\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$) が高価でかつ合成ににくい点で, また第2法⁴⁾ではグリニャール⁵⁾ 反応が要求される点に問題があった。このため著者らは, *s*-トリアジン (1) のモノアミノ置換体 (2) を, さらにアミノ化する検討を行なったところ, 目的物 *s*-トリアジン (3) が好収率で得られることが判明した。また *s*-トリアジン (2) の安定性 (たとえば, 農薬⁶⁾ として, アンモニア性肥料と混用する場合など。) を検討するために, アンモニアとの反応を試みたが, その結果二三の 2-アルキル-4-アルキルアミノ-6-アミノ-*s*-トリアジンを合成することができた。以下合せて報告することとする^{*1)}。

結果と考察

第3報¹⁾の方法で得られた *s*-トリアジン (2) を原料とし, これに過剰の脂肪族アミン (4) を加えると, *s*-トリアジン核に2つの異なったアミノ基の付いた *s*-トリアジン (3) が収率よく得られる。大部分の (4) は液体で, これを無溶媒あるいは溶媒 (水, アルコール, ジメ

チルホルムアミドなど) 存在下で, *s*-トリアジン (2) の上加えると発熱が起り, クロロホルム臭がして反応の進行がわかる。ほとんど総ての *s*-トリアジン (3) は常温で固体であり, 反応の進行とともに系外に, 良い純度で析出してくるが, エタノールなどにより再結晶するのが好ましい。また対称型の *s*-トリアジン (3) は, すでに第4報に報告したごとく, 2倍モル以上の (4) を *s*-トリアジン (1) と反応させることにより得られるが, *s*-トリアジン (2) の上に同一アミンを加えることによっても得られる。つまり, 第4報で得られた 2-アルキル-4,6-ビス (アルキルアミノ)-*s*-トリアジンは, 一たん *s*-トリアジン (2) を経てから生成されたものである。(2a) (R = CCl₃) の場合, 過剰の (4) を加えても, (3a) が生成されるにとどまり, それ以上の反応の進行——すなわちメラミン (5) の生成は見られない。詳細は不明であるが, (3a) の CCl₃ による電子吸引性と (5) の N^{R₃}_{R₄} による電子供与性に基づく *s*-トリアジン核の安定性, 換言すれば分子全体の安定性のちがい (安定性: (3a) > (5)) により反応は (3a) にとどまるものと考えられる。

(2b) (R = CH₃, R₁ = C₂H₅, R₂ = H) と (4a) (R₃ = *n*-C₃H₇, R₄ = H) とから, (3b) (R = CH₃, R₁ = C₂H₅, R₃ = *n*-C₃H₇, R₄ = H) の生成されたことを以下に述べる。

Beilstein Test で, (3b) はハロゲンを含まないことが定性的にわかるが, I.R. でも (2b) にみられる 680 cm⁻¹ および 758 cm⁻¹ (ν C-Cl) の吸収が (3b) では消失している。N.M.R. では, τ 9.06, 8.80, 8.47, 7.75, 6.60, 4.10~4.60 にピークがあり, それぞれ CH₃・CH₂・CH₂・NH, CH₃・CH₂・NH, CH₃・CH₂・CH₂・NH, CH₃・CH₂・NH + CH₃・CH₂・CH₂・NH, CH₃・CH₂・NH + CH₃・CH₂・CH₂・NH に帰属することができる (表1参照)。

Mass スペクトルは, m/e 195 に分子量ピーク (M⁺) がみられ, その他主なるフラグメントピークとして, m/e 180 (M⁺ - CH₃), 166 (M⁺ - C₂H₅), 152 (M⁺ - C₃H₇) などが存在する。U.V. は, (2b) の λ_{max}^{CH₃OH} 238 mμ (ε

*1) 2-アリール-4-アミノ (またはアルキルアミノ)-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジンは, これらと同じ条件下ではアミン類と反応しなかった。

R	R ₁	R ₂	Mp.* ¹⁾ (°C)	U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ $m\mu(\epsilon)$	I.R.* ²⁾ cm ⁻¹	N.M.R.* ³⁾ τ (CDCl ₃)	方 法 (収 率 %)
CH ₃	CH ₃ ·NH	C ₂ H ₅ ·NH	181	231 (9,800) 264 (3,500)	1555	8.80(t, 3H, CH ₃) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 7.03(b, 3H, CH ₃ -N) 6.56(qi, 2H, CH ₂ -N) 4.20~5.00(br, 2H, NH)	B(88) B'(90)
CH ₃	CH ₃ ·NH	<i>n</i> -C ₆ H ₇ ·NH	142~3	231 (10,200) 264 (3,400)	1550	9.05(t, 3H, CH ₃) 8.38(h, 2H, CH ₂) 7.74(s, 3H, CH ₃ -R) 7.03(d, 3H, CH ₃ -N) 6.60(q, 2H, CH ₂ -N) 3.90~4.30(br, 2H, NH)	A(85) B'(91)
CH ₃	CH ₃ ·NH	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ ·NH	143~5	231 (10,200) 264 (3,500)	1548	8.78(d, 6H, CH ₃) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 7.03(d, 3H, CH ₃ -N) 5.75(m, H, CH-N) 4.20~4.70(br, 2H, NH)	A(90) B'(90)
CH ₃	CH ₃ ·NH	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ ·NH ^a	140~1	231 (10,500) 264 (3,700)	1548	9.06(t, 3H, CH ₃) 8.20~8.80(m, 4H, a) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 7.04(d, 3H, CH ₃ -N) 6.56(qi, 2H, CH ₂ -N) 4.10~4.60(br, 2H, NH)	A(92) B'(90)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH ^a	148~9	232 (10,500) 264 (3,800)	1548	9.06(t, 3H, a) 8.80(t, 3H, CH ₃) 8.47(h, 2H, CH ₂) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.60(m, 4H, CH ₂ -N) 4.10~4.60(br, 2H, NH)	A(92) B'(83)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ ·NH ^a	150~3	231 (11,800) 264 (3,500)	1548	8.80(t, 3H, CH ₃) 8.77(d, 6H, a) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.56(qi, 2H, CH ₂ -N) 5.74(m, H, CH-N) 4.10~4.60(br, 2H, NH)	A(90) B'(83)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ ·NH ^a	138~9	232 (11,800) 264 (3,500)	1550	9.07(t, 3H, a) 8.81(t, 3H, CH ₃) 8.20~8.60(m, 4H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.56(m, 4H, CH ₂ -N) 3.80~4.30(br, 2H, NH)	A(93)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ ·NH ^a	158~9	232 (11,200) 264 (3,600)	1548	9.05(d, 6H, a) 8.80(t, 3H, CH ₃) 7.90~8.40(m, H, CH) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.65(m, 4H, CH ₂ -N) 4.50~5.00(br, 2H, NH)	A(85) B'(96)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ ·NH ^{a, b, c}	148~50	232 (12,400) 264 (3,500)	1548	9.07(t, 3H, a) 8.81(ca, t, 6H, CH ₃ +c) 8.48(qi, 2H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.56(qi, 2H, CH ₂ -N) 5.98(m, H, CH-N) 4.30~4.80(br, 2H, NH)	A(88)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	(CH ₃) ₃ C·NH	144~5	231 (13,600) 264 (3,500)	1540		C(75)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ ·NH ^{a, b}	152~5	231 (13,500) 264 (3,600)	1543	9.10(t, 3H, a) 8.82(t, 3H, CH ₃) 8.20~8.60(m, 6H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.60(m, 4H, CH ₂ -N) 3.80~4.40(br, 2H, NH)	A(85) C(88)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ ·NH ^{a, b}	120~1	231 (14,000) 264 (3,700)	1545	9.12(t, 3H, a) 8.82(t, 3H, CH ₃) 8.30~8.70(m, 8H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.60(m, 4H, CH ₂ -N) 3.80~4.40(br, 2H, NH)	C(89)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ ·NH ^{a, b}	115~8	231 (14,200) 264 (3,500)	1543		A(75) C(86)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ ·NH ^{a, b}	108~9	232 (16,500) 264 (3,200)	1545	9.13(t, 3H, a) 8.82(t, 3H, CH ₃) 8.20~8.80(m, 20H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.58(m, 4H, CH ₂ -N) 3.70~4.80(br, 2H, NH)	C(58) D(80) E(73)

R	R ₁	R ₂	Mp. ^{*1)} (°C)	U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ $m\mu(\epsilon)$	I.R. ^{*2)} cm^{-1}	N.M.R. ^{*3)} τ (CDCl ₃)	方 法 (收 率 %)
CH ₃	C ₂ H ₅ ·NH		160~2	231 (11,500) 264 (3,600)	1548	8.81(t, 3H, CH ₃) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.56(qi, 2H, CH ₂ -N) 5.93(t, 2H, e) 4.93(d, H, Ha) 4.78(d, H, Hb) 4.64(m, H, Hc) 3.80~4.50(br, 2H, NH)	A(76) C(86) E(93)
CH ₃	CH ₃ · ^a CH ₂ · CH ₂ ·NH		163~4	231 (12,600) 264 (3,300)	1548	9.05(t, 3H, CH ₃) 8.78(d, 6H, b) 8.39(h, 2H, a) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.60(q, 2H, CH ₂ -N) 5.74(m, H, CH-N) 4.40~5.10(br, 2H, NH)	A(83) C(85)
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ ·NH	^a CH ₃ · ^b (CH ₂) ₂ ·CH ₂ ·NH	150~1	231 (12,600) 264 (3,500)	1548	9.07(t, 3H, a) 8.78(d, 6H, CH ₃) 8.20~8.60(m, 4H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.56(q, 2H, CH ₂ -N) 5.74(m, H, CH-N) 3.90~4.60(br, 2H, NH)	A(89)
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ ·NH		148~50	231 (11,800) 264 (3,700)	1548	9.05(d, 6H, a) 8.78(d, 6H, CH ₃) 7.90~8.40(m, H, CH) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.63(t, 2H, CH ₂ -N) 5.74(m, H, CH-N) 4.40~5.20(br, 2H, NH)	A(93)
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ ·NH		130~1	231 (12,500) 264 (3,600)	1550	9.07(t, 3H, a) 8.84(d, 3H, c) 8.78(d, 6H, CH ₃) 8.48(qi, 2H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 5.98(m, H, e) 5.74(m, H, CH-N) 4.10~4.80(br, 2H, NH)	A(85)
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ ·NH	^a CH ₃ · ^b (CH ₂) ₄ ·CH ₂ ·NH	129~30	231 (14,300) 264 (3,500)	1543	9.13(t, 3H, a) 8.79(d, 6H, CH ₃) 8.30~8.70(m, 8H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.58(q, 2H, CH ₂ -N) 5.74(m, H, CH-N) 3.90~4.60(br, 2H, NH)	A(80) C(96)
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ ·NH	^a CH ₃ · ^b (CH ₂) ₁₀ ·CH ₂ ·NH	186~7	232 (15,100) 264 (3,200)	1543	9.12(t, 3H, a) 8.79(d, 6H, CH ₃) 8.20~8.70(m, 20H, b) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 6.58(q, 2H, CH ₂ -N) 5.74(m, H, CH-N) 3.90~4.60(br, 2H, NH)	A(58) C(75) E(83)
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ ·NH		160~2	231 (12,000) 263 (3,400)	1545	8.78(d, 6H, CH ₃) 7.76(s, 3H, CH ₃ -R) 5.93(t, 2H, CH ₂ -N) 5.75(m, H, CH-N) 4.94(d, H, Ha) 4.78(d, H, Hb) 4.64(m, H, Hc) 3.80~4.50(br, 2H, NH)	A(85) C(88)
CH ₃	(CH ₃) ₂ ·N	^a CH ₃ ·NH	150~2	235 (10,800) 270 (3,200)	1545	7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 7.03(d, 3H, a) 6.89(s, 6H, CH ₃) 4.00~4.50(br, H, NH)	E(68)
CH ₃	(CH ₃) ₂ ·N	^a CH ₃ ·CH ₂ ·NH	84~5	235 (12,000) 271 (3,200)	1545	8.80(t, 3H, a) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.89(s, 6H, CH ₃) 6.56(qi, 2H, CH ₂ -N) 4.10~4.50(br, H, NH)	E(72)
CH ₃	CH ₃) ₂ ·N	^a CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH	91~3	235 (11,600) 271 (3,300)	1543	9.05(t, 3H, a) 8.40(h, 2H, CH ₂) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.90(s, 6H, CH ₃) 6.62(q, 2H, CH ₂ -N) 4.10~4.60(br, H, NH)	D(75) E(55)
CH ₃	(CH ₃) ₂ ·N	^a CH ₃ · ^b (CH ₂) ₂ ·CH ₂ ·NH	113~5	235 (12,200) 271 (3,500)	1540	9.08(t, 3H, a) 8.20~8.70(m, 4H, b) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.90(s, 6H, CH ₃) 6.60(q, 2H, CH ₂ -N) 4.10~4.70(br, H, NH)	D(72)
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ ·N	^a CH ₃ · ^b CH ₂ ·NH	70~2	235 (12,000) 271 (3,300)	1548	8.85(t, 6H, CH ₃) 8.78(t, 3H, a) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.56(qi, 2H, b) 6.42(q, 4H, CH ₂ -N) 4.10~4.60(br, H, NH)	E(58)

R	R	R ₁	Mp. ^{*1)} (°C)	U.V. $\lambda_{\text{CH}_3\text{OH}}$ max	$m\mu(\epsilon)$	I.R. ^{*2)} cm ⁻¹	N.M.R. ^{*3)} τ (CDCl ₃)	方 法 (収率 %)
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ ·N	^a CH ₃ · ^b CH ₂ · ^c CH ₂ ·NH	57~9	236 (12,500) 271 (3,300)		1545	9.05(t, 3H, a) 8.85(t, 6H, CH ₃) 8.40(h, 2H, b) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.60(q, 2H, c) 6.42(q, 4H, CH ₂ -N) 4.00~4.60(br, H, NH)	D(62) E(53)
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ ·N	^a CH ₃ · ^b (CH ₂) ₂ · ^c CH ₂ ·NH	46~8	235 (12,800) 271 (3,500)		1548	9.06(t, 3H, a) 8.85(t, 6H, CH ₃) 8.20~8.80(m, 4H, b) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.60(q, 2H, c) 6.42(q, 4H, CH ₂ -N) 4.00~4.60(br, H, NH)	D(57) E(60)
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ ·N		49~50	236 (12,500) 272 (3,000)		1545	8.85(t, 6H, CH ₃) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.42(q, 4H, CH ₂ -N) 5.94(t, 2H, e) 4.94(d, H, Ha) 4.78(d, H, Hb) 4.64(m, H, Hc) 3.90~4.50(br, H, NH)	D(57) E(44)
CH ₃	CH ₃ · ^a (CH ₂) ₂ · ^b CH ₂ ·NH	^b CH ₃ · ^a CH ₂ ·CH ₂ ·NH	158~60	231 (12,600) 264 (3,400)		1550	9.08(t, 3H, CH ₃) 9.02(d, 6H, b) 8.20~8.80(m, 4H, a) 7.90~8.20(m, H, CH) 7.75(s, 3H, CH ₃ -R) 6.58(m, 4H, CH ₂ -N) 4.00~4.60(br, 2H, NH)	A(80)
^{*4,5} CCl ₃	CH ₃ ·NH	C ₂ H ₅ ·NH	139~41	228 (14,200) 284 (3,400)		1588 1554	8.76(t, 3H, CH ₃) 6.97(d, 3H, CH ₃ -N) 6.47(q, 2H, CH ₂ -N) 3.80~4.70(br, 2H, NH)	B(85) B'(89)
CCl ₃	CH ₃ ·NH	<i>n</i> -C ₃ H ₇ ·NH	119~20	228 (17,000) 284 (3,400)		1580 1552	9.03(t, 3H, CH ₃) 8.37(h, 2H, CH ₂) 6.98(d, 3H, CH ₃ -N) 6.56(q, 2H, CH ₂ -N) 3.90~4.70(br, 2H, NH)	A(83) B'(90)
^{*4} CCl ₃	CH ₃ ·NH	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ ·NH	110~2	228 (16,800) 285 (3,500)		1582 1550	8.74(d, 6H, CH ₃) 6.96(d, 3H, CH ₃ -N) 5.75(m, H, CH) 4.00~4.80(br, 2H, NH)	A(80) B'(95)
CCl ₃	C ₂ H ₅ ·NH	^a CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH	124~5	228 (17,000) 285 (3,100)		1584 1546	9.02(t, 3H, a) 8.76(t, 3H, CH ₃) 8.33(m, 2H, CH ₂) 6.53(m, 4H, CH ₂ -N) 4.10~4.80(br, 2H, NH)	A(78) B'(95)
^{*5} CCl ₃	C ₂ H ₅ ·NH	^a CH ₃ ·CH ₂ ·NH	109~10	228 (16,500) 285 (3,200)		1582 1542	8.78(t, 3H, CH ₃) 8.73(d, 6H, a) 6.53(qi, 2H, CH ₂ -N) 5.75(m, H, CH-N) 4.10~4.70(br, 2H, NH)	A(83) B'(92)
CCl ₃	C ₂ H ₅ ·NH	^a CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH	94	228 (16,200) 285 (3,400)		1580 1545	9.04(d, 6H, a) 8.78(t, 3H, CH ₃) 8.10(m, H, CH) 6.60(m, 4H, CH ₂ -N) 4.00~4.70(br, 2H, NH)	A(94)
^{*4} CCl ₃	(CH ₃) ₂ ·N	^a CH ₃ ·NH	84~6	230 (15,100) 287 (3,200)		1582 1554	6.97(d, 3H, a) 6.77(s, 6H, CH ₃) 4.10~4.60(br, H, NH)	E(84)
^{*4} CCl ₃	(CH ₃) ₂ ·N	^a CH ₃ ·CH ₂ ·NH	64~6	230 (15,400) 287 (3,300)		1582 1548	8.76(t, 3H, a) 6.77(s, 6H, CH ₃) 6.50(qi, 2H, CH ₂ -N) 4.25~4.75(br, H, NH)	E(82)
^{*4} CCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ ·N	CH ₃ ·NH	75~6	230 (13,900) 287 (3,600)		1580 1546	8.80(t, 6H, CH ₃) 6.97(d, 3H, CH ₃ -N) 6.35(q, 4H, CH ₂ -N) 4.20~4.80(br, H, NH)	E(76)
CCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ ·N	^a CH ₃ · ^b CH ₂ ·NH	58~9	230 (16,000) 286 (3,200)		1580 1543	8.80(t, 6H, CH ₃) 8.75(t, 3H, a) 6.50(qi, 2H, b) 6.35(q, 4H, CH ₂ -N) 4.20~4.70(br, H, NH)	E(80)
C ₂ H ₅	^a CH ₃ ·CH ₂ ·NH	^b CH ₃ ·CH ₂ ·NH	88~9	226 (20,800) 264 (4,500)		1550	8.80(t, 3H, a) 8.77(d, 6H, b) 8.73(t, 3H, CH ₃) 7.52(q, 2H, CH ₂) 6.55(qi, 2H, CH ₂ -N) 5.75(m, H, CH-N) 4.50~5.10(br, 2H, NH)	A(68) B'(90)

表 2*

R	R ₁	Mp ^(*) (°C)	U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ $m\mu(\epsilon)$		I.R. ^(*) (cm ⁻¹)	方 法 (収 率)%
CCl ₃	CH ₃ NH ^(*)	154~5	219 (21,200)	280 (3,300)	1570 1540	F(90) G(92)
CCl ₃	C ₂ H ₅ NH	137~8	218 (24,200)	280 (3,400)	1568 1535	F(85) G(90)
CCl ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇ NH	118~9	218 (25,100)	281 (3,200)	1568 1535	F(86) G(90)
CCl ₃	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ NH	151~2	218 (25,100)	281 (3,100)	1568 1535	F(88) G(78)
CCl ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH	107~8	218 (26,100)	280 (3,400)	1568 1534	F(82) G(85)
CCl ₃	<i>iso</i> -C ₄ H ₉ NH	138~40	218 (25,600)	280 (3,200)	1568 1534	F(85) G(87)
CCl ₃	<i>sec</i> -C ₄ H ₉ NH	103~4	218 (24,800)	281 (3,100)	1565 1530	F(76) G(80)
CCl ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ NH	86~8	218 (25,700)	281 (3,400)	1566 1532	F(78) G(80)
CCl ₃	-NH	139~40	217 (28,700)	284 (3,600)	1570 1530	F(92) G(86)
CCl ₃	NC·CH ₂ ·CH ₂ ·NH	169~70	217 (26,200)	279 (3,700)	1572 1538	F(85) G(78)
CCl ₃	HO·CH ₂ ·CH ₂ ·NH	160~1	218 (25,900)	281 (3,400)	1578 1535	F(68)
CCl ₃	N·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH	134~5	217 (27,600)	280 (3,500)	1580 1534	F(75)
CCl ₃	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·NH	163~5	218 (27,400)	282 (3,000)	1590 1530	F(87)
CCl ₃		149~50	231 (22,700)	290 (3,400)	1578 1550 1510	F(83)
CCl ₃		186~8	230 (21,500)	290 (3,200)	1598 1545 1516	F(85)
CCl ₃		65~7	230 (10,400)	288 (2,500)	1580 1562 1528	F(60)
CCl ₃	N	170~1	216 (20,600)	285 (2,700)	1580 1515	F(56) G(50)
CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH	80~2	220 (17,800)	260 (3,500)	1565 1500	G(0) H(69)

R	R ₁	Mp. ^{*1)} (°C)	U.V. ₂ CH ₃ OH max mμ(s)	I.R. ^{*2)} (cm ⁻¹)	方 法 (収 率)%
CH ₃	<i>iso</i> -C ₄ H ₉ NH	130~1	221 (16,400) 260 (3,100)	1552 1496	G (0) H(65)

表 1 脚注

* 元素分析値は、計算値と一致した。

*1) 未補正

*2) *s*-トリアジン核特性吸収*3) *s. singlet, d. doublet, t. triplet, q. quartet, qi. quintet, h. heptet, m. multiplet, br. broad*: -R. *s*-トリアジン核置換; -N, N-置換: ca, circa.*4) O. Weiberg, *Ger. P.* 1,117,131(1961); *BP* 948,175(1964)*5) E. Knüsli, K. Rüfenacht, H. Gysin, *Ger. P.* 1,107,448(1961); *USP* 3,086,855 (1963)注) 先報に報告した 対称型 *s*-トリアジン (3) も、この方法によって得られる。R₁=R₂=C₂H₅NH, R=CH₃ (Mp, 165~7°C; 収率 88%, 方法 B);R₁=R₂=*n*-C₄H₉NH, R=CCl₃ (Mp, 92~3°C; 収率 85%, 方法C); R₁=R₂=*n*-C₃H₇NH, R=*n*-C₃H₇ (Mp, 129~30°C; 収率 84%, 方法 A)

表 2 脚注

* 元素分析値は、計算値と一致した。

*1) 未補正

*2) *s*-トリアジン核特性吸収*3) A. Weddige, *J. prakt. Chem.* (2) 33 76~90 (1886); *Chem. Zentr.* 1886 308.

13,900), 282 (1,640) から, 232 (10,500), 264 (3,750) に移動が見られた。

以上の結果から, (2b) と (4a) とから (3b) の生成されたことが証明された。表 1 に合成された 2-アルキル-4,6-非対称ビス(アルキルアミノ)-*s*-トリアジン⁷⁾を一覧する。

次に, 2-アルキル-4-アルキルアミノ-6-アミノ-*s*-トリアジン(式(3))で, R₁=R₂=H) の合成, 生成について述べる。

2個の CCl₃ 基をもつ *s*-トリアジン (2c および 2d) は, ジメチルホルムアミド (DMF) 中過剰のアンモニア水またはアルキルアミンと反応し, 1分子のクロロホルムを放って (3c) を生ずる。一方, (2e) のような 2-アルキル-4-アミノ-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジンは, 脂肪族アミンに対して DMF 中還流することによって始めて反応が進行する。また, (2f) は DMF 中 130°C でも, NH₃ ガスおよび NH₄OH と反応しない。(3c) の生成については, 一般の (3) の生成と同様, より安定な *s*-トリアジン核への移行として説明できるように思われるが, (3d) の生成の差異は, (2e) から (3d) への移行が可能であることを考慮すると, R₃>NH と

NH₄OH の塩基性の相異が主な原因であろうと思われる。表 2 に合成された 2-アルキル-4-アルキルアミノ-6-アミノ-*s*-トリアジンを示す。

実 験^{*2)}

〔原料〕2-アルキル-4-(置換)アミノ-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジン類は, 第3報¹⁾の方法, Weddige³⁾および Grundmann⁹⁾らの方法により合成した。アミン類は, 東京化成または和光純薬の試薬1級および特級品である。

〔分析機器〕U.V. は Perkin-Elmer Model 202 を, I.R. は JASCO IR-S を, N.M.R. は Varian A-60 を, Mass は日立 RMU-6C スペクトロメーターを使用して測定した。

〔分離・精製〕反応後, 過剰のアミン, 溶媒, 生成した CHCl₃ を減圧留去する。生成物が固体のものは水洗してアルコールなどから再結晶する。液体

のものは蒸留により, また蒸留により分解されるものについてはカラムクロマトグラフィーにより精製された。

1. 2-メチル-4-エチルアミノ-6-(*n*-プロピルアミノ)-*s*-トリアジンの合成(方法 A) 2-メチル-4-エチルアミノ-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジン 25.6g (0.1 モル) に, 水冷下で *n*-プロピルアミン 17.5g (0.3 モル) を加え, 均一になるまで振とうした後, 室温で3時間かくはんする。過剰のアミンおよび生成したクロロホルムを減圧留去すると, 融点 143~6°C の粗 2-メチル-4-エチルアミノ-6-(*n*-プロピルアミノ)-*s*-トリアジン 18g (92%) をうる。エタノールから再結晶すると,

*2) まぎらわしいので, *s*-トリアジンの命名は一応反応の位置を6位の CCl₃ 基と決め, 万国法によらなかった。

融点は 148~9°C に上る。

分析値 C 55.49% H 8.90%, N 35.72%, $C_9H_{17}N_5$ としての計算値 C 55.35%, H 8.78%, N 35.87%

I.R., N.M.R. は表1に示したとおり, 生成物の構造を支持する。Mass スペクトル: 分子量ピーク (M^+) m/e 195。主なるフラグメントピークとして, m/e 180 (M^+-CH_3), 166 ($M^+-C_2H_5$), 152 ($M^+-C_3H_7$), 151 ($M^+-C_2H_5NH$), 123, 84 ($C_3H_7NH \cdot CN$), 70 ($C_2H_5 \cdot NH \cdot CN$) および 43 ($C_3H_7^+$) がみられる。

2. 2-メチル-4-(*iso*-ブチルアミノ)-6-エチルアミノ-*s*-トリアジンの合成 (方法 B') 2-メチル-4-(*iso*-ブチルアミノ)-6-トリクロル-*s*-メチル-トリアジン 14.2 g (0.05 モル) に, 水冷下で 70% エチルアミン水溶液 9.8 g (0.15 モル) を加え, 均一になるまで振とうを続ける。室温にて 3 時間放置後, 分離・精製を行なう。粗結晶 9.5 g (96%)。融点 158~9°C (エタノール)。

分析値 C 57.54%, H 9.31%, N 33.65%, $C_{16}H_{19}N_5$ としての計算値 C 57.38%, H 9.15%, N 33.47%

U.V., I.R., N.M.R. も表1に示したように推定構造を満足する。

3. 2-メチル-4-アリルアミノ-6-エチルアミノ-*s*-トリアジンの合成 (方法 C) 2-メチル-4-エチルアミノ-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジン 25.6 g (0.1 モル) を 50 ml の DMF に溶解し, これにアリルアミン 17.1 g (0.3 モル) を徐々に滴下反応せしめた後, 3 時間室温でかくはんする。次いで氷水 1 l を入れたビーカーに反応混合物を注加すると, 結晶が析出する。エタノールより再結晶する。融点 160~2°C。収量 16.6 g (86%)。

分析値 C 56.12%, H 7.98%, N 36.36%, $C_{15}H_{15}N_5$ としての計算値 C 55.93%, H 7.82%, N 36.24%

U.V., I.R., N.M.R. は推定構造とよく一致する。(表1 参照)

4. 2-メチル-4-(*n*-ドデシルアミノ)-6-エチルアミノ-*s*-トリアジンの合成 (方法 D) 2-メチル-4-エチルアミノ-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジン 25.6 g (0.1 モル) を, *n*-ドデシルアミン 27.8 g (0.15 モル) と Na 1.2 g を溶解したメタノール (150 ml) 溶液中に, 少しずつ加える。1 時間, 室温でかくはんした後, メタノールを留去する。残留物を水洗した後, メタノールより再結晶する。融点 108~9°C。収量 25.8 g (80%)。

分析値 C 67.00%, H 10.82%, N 21.84%, $C_{18}H_{35}N_5$ としての計算値 C 67.24%, H 10.97%, N 21.79%。 $(C_2H_5)_3N$ も触媒として有効である。たとえば, 実験例3において, $(C_2H_5)_3N$ 1 g (0.01 モル) を添加して, 1 時間かくはんし反応を行なうと, 2-メチル-4-ア

リルアミノ-6-エチルアミノ-*s*-トリアジンが 93% 収率で得られる (方法 E)

5. 2-トリクロルメチル-4-アミノ-6-(*iso*-プロピルアミノ)-*s*-トリアジンの合成 (方法 F) 2-アミノ-4,6-ビス (トリクロルメチル)-*s*-トリアジン 33 g (0.1 モル) と *iso*-プロピルアミン 18 g (0.3 モル) を, DMF (75 ml) 中で方法Cにしたがって反応せしめると, 表記化合物の粗結晶 22.5 g (88%) を得る。融点 151~2°C (エノタール)。

分析値 C 32.87%, H 4.08%, N 21.80%, Cl 41.55%。 $C_7H_{10}N_4Cl_3$ としての計算値 C 32.77%, H 3.93%, N 21.84%, Cl 41.46%。

I.R. 1568 cm^{-1} , 1535 cm^{-1} (*s*-トリアジン核特性吸収)

この物質は, 2-(*iso*-プロピルアミノ)-4,6-ビス (トリクロルメチル)-*s*-トリアジン (0.1 モル) と 28% NH_4OH (50 ml) を上記の方法で DMF 中にて反応せしめても得られる。収量 20 g (78%)。(方法 G)

6. 2-メチル-4-アミノ-6-(*n*-ブチルアミノ)-*s*-トリアジンの合成 (方法 H) 2-アミノ-4-メチル-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジン 11.4 g (0.05 モル) と *n*-ブチルアミン 22 g (0.3 モル) を DMF (75 ml) に加え, 10 時間還流させる。冷後, 方法Cと同様に処理すると表題化合物の粗結晶 11.5 g (69%) を得る。融点 80~2°C (エタノール)。

分析値 C 52.92%, H 8.48%, N 38.56%, $C_8H_{11}N_5$ としての計算値 C 53.01%, H 8.34%, N 38.64%

2-(*n*-ブチルアミノ)-4-メチル-6-トリクロルメチル-*s*-トリアジンは, DMF 中, 温度 100~130°C で NH_3 ガスを導入しても, また 28% NH_4OH と封管中で反応にかけても, 表題化合物に移行しなかった。

終りに, 本研究の分析全般にわたる解析に協力していただいた三菱化成 K.K. 中央研究所滝川幸雄・井橋義夫両氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 若林攻, 角田勝, 鈴木泰, 有合化 **27** 868 (1969)
- 2) E. Knüsli, K. Rüfenacht, H. Gysin, *Ger. P.* 1,107,448 (1961); *USP* 3,086,855 (1963)
- 3) K.H. Slotta, R. Tschesche, *Chem. Ber.* **62** 1390 (1929)
- 4) H. Gysin, E. Knüsli, *Swiss. P.* 337,019 (1959)
- 5) R. Hirt, H. Nidecher, R. Berchtold, *Helv. Chim. Acta* **33** 1365 (1950)
- 6) 奥津正彦, 林竜三, 若林攻, 鈴木泰, 日特願 昭 42-52,006 (1967)
- 7) 松井和夫, 若林攻, 角田勝, 鈴木泰, 津田正孝, 中沢誠, 日特願 昭 42-79,006 (1967)
- 8) A. Weddige, *J. prakt. Chem.* (2) **33** 76 (1886); *Chem. Zentr.* **1886** 308
- 9) C. Grundmann, A. Kreutzberger, *USP* 2,858,310 (1958)