

ヒドラジノ-*s*-トリアジン類の合成および酸化 (第1報)

アニリノメラミン類の合成および酸化

本 田 格^{*}・白 崎 義 一^{**}・松 本 巳 代 司^{***}・大 島 好 文^{****}Synthesis and Oxidation of Hydrazino-*s*-triazines. I.
Synthesis and Oxidation of Anilinomelamines.Itaru HONDA, Yosikazu SIRASAKI,
Miyosi MATUMOTO, and Yoshibumi OSHIMA.

(Received 30 September 1965)

Since the amino groups in melamine could not be successfully diazotized, the oxidation of phenylhydrazino-*s*-triazines by oxidizing agents has been studied in order to give phenylazo-*s*-triazines. Mono-, (I) (mp 210–211°C), di-, (mp 214–215°C), and trianilinomelamine, (mp 161–162°C), N-anilino-N'-phenyl-, (II) (mp 215–216°C), and N-anilino-N', N''-diphenyl-melamine (III) (mp 229–230°C) were prepared by the reactions of corresponding chloro-*s*-triazines with phenylhydrazine. The azo-*s*-triazines, such as 2-amino-4-anilino-6-phenylazo-, (mp 233–234°C) (orange), and 2,4-dianilino-6-phenylazo-*s*-triazine, (mp 262–263°C) (reddish orange), were obtained by oxidation of II and III with an aqueous solution of ferric chloride at 50–70°C respectively. On the other hand, the oxidation of I did not give 2,4-diamino-6-phenylazo-*s*-triazine, but gave monophenylmelamine.

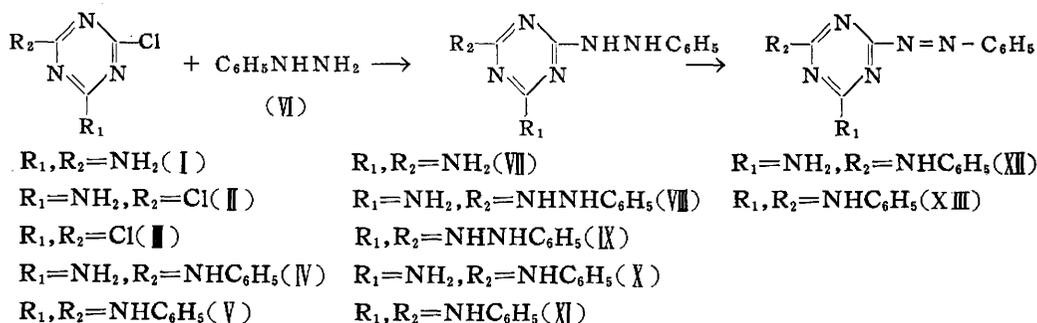
1 緒 言

一種のアゾ色素であるアリールアゾ-*s*-トリアジン類は、いままでほとんど合成されていない。これは、そのジアゾ成分となるべきメラミンをはじめとするアミノ-*s*-トリアジン類のアミノ基が、他の芳香族アミノ基と異なり、ジアゾ化することが非常に困難であり、したがって、そのジアゾ化合物をもってカップリングによりアリールアゾ-*s*-トリアジン類を得ることができなかったことにその原因がある。したがって、アリールアゾ-*s*-トリアジン類を合成するためには、ジアゾ化-カップリングの常法とは別の方法によらなければならない。この方法について現在までに知られているものには、アメリカ特許¹⁾およびドイツ特許²⁾があるにすぎない。アメリカ特許はアリールヒドラジノ-*s*-トリアジンの酸化による方法であり、またドイツ特許はヒドラジノ-*s*-トリアジンとフェノール類または芳香族アミン類との酸化的カップリングによる方法である。

このアメリカ特許では、塩化シアヌルと1-ヒドラジノ-8-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸とを縮合し、さらに2分子のアニリンを縮合させた後、酸化しており、このようにして得られる水溶性基をもったアリールアゾ-*s*-トリアジンは普通のモノアゾ染料と同じく酸性染料として羊毛を染色するのに利用しようと述べている。

そこで、このアリールヒドラジノ-*s*-トリアジンの酸化によるアリールアゾ-*s*-トリアジンの合成を基礎的に詳細に研究する目的で、次式に示すように、クロル-*s*-トリアジン類〔(I)～(V)]と

* 教授, ** 学生 (現在呉羽紡績K.K.), *** 学生 (現在宇部興産K.K.), **** 教授



フェニルヒドラジン(VI)とを反応させて、5種類のアニリノメラミン類(2,4-置換アミノ-6-フェニルヒドラジノ-s-トリアジン類) [(VII)~(XI)]を合成し、そのうち3種類のアニリノメラミン類 [(VII), (X), (XI)]の酸化を試みた結果、(X)および(XI)から目的とするフェニルアゾ-s-トリアジン化合物 [(XII), (XIII)]を得たので報告する。

2 実 験

2.1 原 料

塩化シアヌル(III), mp 143~145°Cは試薬1級品をそのまま、またフェニルヒドラジン(VI)は試薬1級品を減圧蒸留して、bp 127°C/20mmHgのものを使用した。2,4-ジアミノ-6-クロル-s-トリアジン(I), mpなし、および2,4-ジアニリノ-6-クロル-s-トリアジン(V), mp 196~197°Cは文献³⁾記載の方法によって、また2-アミノ-4,6-ジクロル-s-トリアジン(II), mp 231~232°Cは既報⁴⁾の方法によって合成した。2-アミノ-4-アニリノ-6-クロル-s-トリアジン(IV), mp 212~213°C(文献値³⁾ 213~214°C)は2-アニリノ-4,6-ジクロル-s-トリアジンに水-アセトン中、40~50°Cでアンモニアを反応させて合成した。(IV)の合成法として(II)にアニリンを反応させる方法もあるが、この方法では純度の低い(IV)が得られ、よい方法ではなかった。

酸化剤としてのNaNO₂, FeCl₃·6H₂O, およびK₃Fe(CN)₆は試薬1級品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

(I)または(II)と(VI)との反応の場合は、媒体として水を用い、その沸点で反応させた。場合によっては、反応中に脱酸剤を加え、反応液を中性に保つようにした。また、脱酸剤を加えず、反応液が酸性で、生成物が溶解しているときは、反応後アルカリ性とし沈殿として生成物を得た。

(IV)または(V)と(VI)との反応の場合は、媒体なしで160~200°Cに加熱反応させた後、内容物を冷却し、水を加えて粉碎し、必要な場合はカセイソーダを加えてアルカリ性とし沈殿として反応生成物を得た。

(III)と(VI)との反応の場合は、まず両者をベンゼン中で混合した後、加熱してベンゼンを留去し残留物を140~200°Cに加熱、熔融反応させた。反応後、内容物を冷却し、水を加えて粉碎し、カセイソーダでアルカリ性とし沈殿として反応生成物を得た。

酸化反応はアニリノメラミン類を水に溶解、または懸濁して、酸化剤の水溶液を加え、所定の温度でかきまぜながら行ない、反応後、液が酸性の場合には中和し、沈殿として、反応生成物を得た。

3 結果および考察

3.1 モノアニリノメラミンの合成

2,4-ジアミノ-6-クロル-s-トリアジン(I)とフェニルヒドラジン(VI)との反応によるモノアニリ

ノメラミン(VII)の合成の結果は第1表のとおりである。

第1表 モノアニリノメラミン(VII)の合成条件および結果

No.	(I) (g)	(VI) (g)	モル比 (I):(IV)	脱酸剤	水 (ml)	昇温時間 (min)	反応温度	反応時間 (min)	粗 (VII)	
									mp (°C)	収率 (%)
1	0.73	0.54	1:1	なし	5	30	bp	60	164~172	88
2	0.73	0.54	1:1	なし	5	30	bp	30	164~172	88
3	0.73	0.54	1:1	なし	5	30	bp	15	167~174	88
4	0.73	0.54	1:1	なし	2	30	bp	30	163~169	90
5	0.73	0.54	1:1	なし	2	5	bp	30	163~173	90
6	0.73	0.54	1:1	なし	2	5	bp	10	167~176	91
7	0.73	0.54	1:1	NaOH	2	5	bp	180	164~169	92
8	0.73	1.08	1:2	C ₆ H ₅ NHNH ₂	2	10	bp	10	162~174	92

第1表からわかるとおり、一般に粗製品の融点範囲を広く、また精製品融点(210~211°C)にくらべて、かなり低く、不純であることがわかる。反応に使用する水の量が少ないときの方がよくまた昇温および反応時間も短いときに好結果が得られた。反応中に脱酸剤を加えると収率はわずかに向上したが、純度の点は全く変化がなく、特に脱酸剤が必要であるとは考えられなかった。この理由は反応生成物である(VII)が原料の(VI)よりその塩基性が強く、反応の結果、生成した塩酸をとり、(VII)塩酸塩となり、脱酸剤としての役割を果たしているためである。他の芳香族アミン類の場合にも、同じ理由から脱酸剤が必要でないことが知られている⁵⁾。

第1表のうち、最もよいと考えられる No. 6 の実験結果の詳細は次のとおりである。

(I), 0.73gと(VI), 0.54g (モル比1:1)とを水2ml中で混合し、かくはんしながら加熱し、5min後に煮沸させ、それ以後10min 還流反応させた後、10%カセイソーダ溶液を加えて中和し、沈殿として粗製の(VII), mp167~176°C, 0.99g (収率91%)を得、これを少量のメタノールで洗浄し、さらに*n*-ブタノールから再結晶して純粋な(VII), mp 210~211°C, (無色針晶) (N実験値44.51%, 計算値45.16%)を得た。*n*-ブタノールによる再結晶の前のメタノールによる洗浄を行わないと、再結晶がいちじるしく困難になった。

(VII)については、メラミンとフェニルヒドラジン(VI)とを140~160°Cに加熱して合成している特許⁶⁾があり、290°C以上で昇華する物質であると報告されているが、著者ら⁷⁾の経験から推定すると、この方法による合成は非常に困難であると考えられる。

3.2 ジアニリノメラミンの合成

2-アミノ-4,6-ジクロール-*s*-トリアジン(II)と(VI)との反応によるジアニリノメラミン(VIII)の合成の結果は第2表のとおりである。

第2表の No. 1~4の結果からわかるとおり、(II)と(VI)との反応においては前述の(I)と(VI)との反応と異なり、脱酸剤が必要であることが認められた。すなわち、脱酸剤のない場合(No. 1)には、反応終了時の反応液がかなりの酸性を示し、反応が円滑に進行せず、粗製品の収率は低く、また融点も低く、かつその範囲が広い。しかし(VI)が過剰に存在すれば、その過剰分が脱酸剤として作用し、反応を十分進行させる結果、粗製品の収率、純度をともに向上させている。特にモル比1:3(No. 3)の場合がよく、この場合の反応終了時のpHは4.2となっている。この最終pHの値を反応の進行の目安と考えてもよい。

しかし(VI)を脱酸剤として用いることは(VI)の浪費を招くから、この点を改良するために他の脱酸剤について試みた。これが第2表の No. 5~9の結果である。この場合、カセイソーダ、炭酸ナ

第2表 ジアニリノメラミン(VII)の合成条件および結果

No.	(II) (g)	(VI) (g)	モル比 (II):(VI)	脱酸剤	水 (ml)	反応温度	反応時間 (min)	最終 pH	粗 (VIII)	
									mp (°C)	収率 (%)
1	1.00	1.32	1:2	なし	30	bp	120	2.2	155~173	83
2	1.00	1.65	1:2.5	C ₆ H ₅ NHNH ₂	30	bp	120	—	170~178	91
3	1.00	1.98	1:3	C ₆ H ₅ NHNH ₂	30	bp	120	4.2	184~191	98
4	1.00	2.64	1:4	C ₆ H ₅ NHNH ₂	30	bp	120	—	181~187	96
5	1.00	1.32	1:2	NaOH	30	bp	120	—	170~178	77
6	1.00	1.32	1:2	Na ₂ CO ₃	30	bp	120	9	169~177	87
7	1.00	1.32	1:2	NaHCO ₃	30	bp	120	—	188~192	91
8	1.00	1.32	1:2	CH ₃ COONa	30	bp	120	4~5	189~193	93
9	1.00	1.32	1:2	CH ₃ COONa	30	bp	15	4.6	193~196	94

トリウム、炭酸水素ナトリウムではいずれも最終pHがアルカリ側にあり、特にカセイソーダ、炭酸ナトリウムではその傾向が強い。したがって反応液があまりに酸性である場合と同様に、アルカリ性である場合もまた反応の進行には適さないことが認められる。しかし、酢酸ナトリウムでは反応液のpHはいつも中性よりやや酸性側にあり、(VI)を過剰に用いている場合とほぼ同じ条件となり好結果が得られた。また反応時間は2hrも必要ではなく、15minですでに十分であることが認められた。

第2表のうち、最もよいと考えられるNo.9の実験結果の詳細は次のとおりである。

(II), 1.00g, (VI), 1.32g (モル比1:2) 2N酢酸ナトリウム溶液6ml ((II)に対して2当量)を水24ml中で混合し、その沸点に加熱し、かくはんしながら15min還流後、10%カセイソーダで中和し、沈殿として粗製の(VII), mp 193~196°C, 1.75g (収率94%)を得、メタノールから再結晶して純粋な(VIII), mp 214~215°C, (無色針晶) (N実験値 35.73%, 計算値 36.36%)を得た。(VIII)はまだ文献に記載のない新化合物である。

3・3 トリアニリノメラミンの合成

塩化シアマル(III)と(VI)との反応によるトリアニリノメラミン(IX)の合成の結果は第3表のとおりである。

第3表 トリアニリノメラミン(IX)の合成条件および結果

No.	(III) (g)	(VI) (g)	モル比 (III):(VI)	ベンゼン (ml)	昇温時間 ^{a)} (min)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	粗 (IX)		
								mp (°C)	収量 (g)	収率 (%)
1	1.00	3.52	1:6	10	40	140~145	2	102~115	2.00	92
2	0.50	1.76	1:6	10	45	140~145	1	100~115	1.02	94
3	0.50	1.76	1:6	10	48	180~185	1	110~124	0.91	83
4	0.50	1.47	1:5	10	50	140~145	1	120~138	0.85	78
5	0.50	1.47	1:5	10	55	180~185	1	147~160	0.97	90
6	0.50	0.88	1:3	10	30	140~200	1	>450	0.65	—

a) 昇温時間中にベンゼンは留去され、反応温度に達するときには溶融反応となる。

第3表からわかるとおり、モル比を1:6とし、(VI)を理論量の2倍使用し、過剰分を脱酸剤として作用させた場合に、目的とする(IX)が得られたが、粗製品がかなり不純であることは、その融点から認められる(精製品 mp 161~162°C)。収率は反応温度が140~145°C、反応時間が1hrの場合に最も良好であった。反応温度を180~185°Cとするか、または反応時間を2hrとする場合は、かえって収率は低下した。(VI)の浪費を防ぐため、(VI)を少なく用いる場合を試みたが、モル比

1:5 の場合には反応生成物中に未反応の塩素原子を残している不純物がわずかに検出され、また理論量のモル比1:3の場合には未反応の塩素原子を残している化合物が多量に存在し、目的とする(IX)は得られなかった。さらにモル比1:3の場合、脱酸剤として当量の酢酸ナトリウムを加える場合も試みたが、(IX)よりも高融点の化学構造不明の物質 (mp163~175°C) が生成し、(IX)は得られなかった。

以上のように(VI)を過剰に使用し、かつ低温で短時間の反応の場合に好結果の得られる原因としては副生する(VI)塩酸塩が熱に対して比較的不安定であることが考えられる。これは既報⁹⁾の(III)と α -アミノアセトアニリドとの反応の場合に似ている。

第3表のうち、最もよいと考えられる No. 2 の実験結果の詳細は次のとおりである。

(III), 0.50gと(VI), 1.76g (モル比1:6) とをベンゼン10ml 中で混合し、かくはんしながら加熱し、その間にベンゼンを留去し、45min 後に 140°C まで昇温し、140~145°C にかくはんしながら 1hr 熔融反応させた。反応後、内容物を冷却し、水を加えて粉碎し、10% カセイソーダ溶液でアルカリ性とし、沈殿として粗製の(IX), mp 100~115°C, 1.02g (収率 94%) を得、これを少量のエーテルで洗浄し、さらにエタノールから再結晶して純粋の(IX), mp 161~162°C, (無色針晶) (N実験値31.16%, 計算値31.58%) を得た。エタノールによる再結晶の前のエーテルによる洗浄を行なわないと、再結晶がいちじるしく困難になった。

(IX)はすでに古く、Fries⁹⁾によって合成されているが、本報のごとく、(III)から直接合成するのではなく、まず(III)と(VI)との反応により2-フェニルヒドラジノ-4, 6-ジクロル-s-トリアジンを得、これにさらに(VI)を反応させて合成している。しかし、その融点については何も記載がない。

3・4 N-アニリノ-N'-フェニルメラミンの合成

2-アミノ-4-アニリノ-6-クロル-s-トリアジン(IV)と(VI)との反応によるN-アニリノ-N'-フェニルメラミン(X)の合成の結果は第4表のとおりである。

第4表 N-アニリノ-N'-フェニルメラミン(X)の合成条件および結果

No.	(IV) (g)	(VI) (g)	モル比 (IV):(VI)	水 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	粗 (X)	
							mp (°C)	収率 (%)
1	5.8	6.3	1:2.2	0	160~168	15	153~167	95
2	0.96	1.02	1:2.2	0	160~180	30	120~150	99
3	0.93	1.00	1:2.2	30	100	20	154~157	81

第4表からわかるとおり、No. 1~2のように媒体なしに加熱反応させた場合の方が、水を媒体として使用した場合よりも、その収率は高い。反応時間を30min とすれば、収率はやや向上するが粗製品の純度は低下するから15min で十分と考えられる。

第4表のうち、最もよいと考えられる No. 1 の実験結果の詳細は次のとおりである。

(IV), 5.8g と(VI), 6.3g (モル比1:2.2) とを溶媒を加えず混合し、かくはんしながら 160~168°C に15min 加熱反応後、内容物を冷却し水を加えてよく粉碎し、10% カセイソーダ溶液を加えてアルカリ性とし沈殿として粗製の(X), mp 153~167°C, 7.3g (収率95%) を得、これを少量のメタノールで洗浄し、さらにn-ブタノールから再結晶して純粋な(X), mp 215~6°C, (無色針晶) (N実験値33.42%, 計算値33.43%) を得た。n-ブタノールによる再結晶の前のメタノールによる洗浄を行なわないと、再結晶がいちじるしく困難になった。(X)はまだ文献に記載のない新化合物である。

3・5 N-アニリノ-N',N''-ジフェニルメラミンの合成

2,4-ジアニリノ-6-クロル-s-トリアジン(V)と(VI)との反応によるN-アニリノ-N',N''-ジフェニルメラミン(XI)の合成の結果は第5表のとおりである。

第5表 N-アニリノ-N',N''-ジフェニルメラミン(XI)の合成条件および結果

No.	(V)	(VI)	モル比 (V):(VI)	媒 体 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	反 応 生 成 物		再結晶品(XI) ^{a)}	
	(g)	(g)					mp (°C)	収 量 (g)	mp (°C)	収率 (%)
1	1.22	0.88	1:2	0	180	20	179~188	1.53	224~227	28
2	0.89	0.71	1:2.2	0	180	20	162~169	1.04	226~227	37
3	1.20	0.96	1:2.2	0	180	120	160~189	1.56	228~229	43
4	0.69	0.55	1:2.2	0	200	5	189~194	0.83	226~227	33
5	1.28	1.02	1:2.2	0	200	20	184~189	1.55	224~225	39
6	2.64	2.10	1:2.2	0	200	50	183~194	3.33	224~226	42
7	0.83	0.66	1:2.2	0	160	20	162~173	0.99	227~228	44
8	1.71	1.36	1:2.2	0	160	30	161~193	2.08	227~228	46
9	1.06	0.82	1:2.2	0	160	120	162~207	1.32	229~230	48
10	0.99	0.36	1:1 ^{b)}	水 30	100	120	189~190 ^{c)}	0.98 ^{d)}	—	0
11	0.99	0.79	1:2.2	トルエン ^{e)} 35	110	120	177~194	1.49	223~226	33
12	0.64	0.51	1:2.2	キシレン ^{e)} 20	140	30	187~208	0.64	226~227	27
13	0.92	0.73	1:2.2	キシレン ^{e)} 30	140	120	185~197	1.16	223~226	47

a) 反応生成物を少量のメタノールで洗浄後, mp 223~225°C 以上になるまで数回n-ブタノールから再結晶したもの。

b) このほかに当量のカセイソーダを添加。

c) 原料(V)回収。

d) 原料(V)の回収率99%。

e) 有機溶媒を使用したときは, 反応後, 水蒸気蒸留で溶媒を留去し, 残留物として反応生成物を得た。

第5表のNo.10からわかるとおり, 媒体として水を使用した場合は全く反応せず, ほとんど全部の原料(V)を回収した。他の場合は目的とする(XI)が得られたが, 反応生成物はかなり不純であり(精製品融点229~230°C), その収量から優劣を判定することが困難であったので, 再結晶品を得て, その収率から各条件の優劣を判定した。その結果, モル比は1:2.2の場合がよく, 反応温度は160°Cの場合が最も良好であり, また実験の範囲内では反応時間が長い場合が一般に好結果を得た。また溶媒としてキシレンまたはトルエンを使用することも可能であったが, 反応生成物を取り出すのに手順を要する上に, 再結晶品の収率も溶媒なしの反応にくらべて低かった。

第5表のうち, 最もよいと考えられるNo.9の実験結果の詳細は次のとおりである。

(V), 1.06gと(VI), 0.82g(モル比1:2.2)とを溶媒を加えず混合し, かくはんしながら160°Cに2hr加熱反応後, 内容物を冷却し, 水を加えてよく粉砕し沈殿として粗製の(XI), mp 162~207°C, 1.32g(収率101%)を得, これを少量のメタノールで洗浄し, さらにn-ブタノールから2回再結晶して, 純粋な(XI), mp 229~230°C, 0.63g(収率48%)(無色針晶)(実験値, C 68.49%, H5.45%, N26.28%, 計算値, C 68.27%, H5.18%, N26.54%)を得た。n-ブタノールによる再結晶の前のメタノールによる洗浄を行なわないと, 再結晶がいちじるしく困難になった。(XI)はまだ文献に記載のない新化合物である。

3・6 モノアニリノメラミンの酸化

モノアニリノメラミン(VII), mp 206~207°Cを水中で酸化した結果は第6表のとおりである。

ただし, No.1では加えられた塩酸のため(VII)は塩酸塩となり, 水に溶解した状態で酸化を受けNo.2では, はじめから水に溶解させ, またNo.3では水に懸濁した状態で酸化を受けた。また酸

化剤の倍率は理論量に対するものであり、その理論量は (VII) に対して NaNO_2 では 1 モル, FeCl_3 および $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ では 2 モルとした。No. 1 では反応後、アルカリで中和し、また No. 2 では反応後の溶液を減圧濃縮し、塩酸塩をいったん取り出し、ついでアルカリで中和して反応生成物を得た。

第6表 モノアニリノメラミン(VII)の酸化条件および結果

No.	(VII) (g)	水 (ml)	酸化剤		反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	粗モノフェニルメラミン	
			化学式	量(倍)			mp (°C)	収率(%)
1	5.00	75	$\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$	2	25~33	2	187~192	92
2	1.50	350	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.3	25~27	12	207~210	77
3	1.00	150	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KOH}$	1.25	25~27	0.5	180~195	92

第6表からわかるとおり、いずれの酸化剤を用いても目的とする 2, 4-ジアミノ-6-フェニルアゾ-s-トリアジンが得られず、モノフェニルメラミンを得た。

第6表のうち、最もよいと考えられる No. 1 の実験結果の詳細は次のとおりである。

(VII), 5.00g を水 30ml および 2 N 塩酸 33ml に溶解し、室温 (25~33°C) でかきまぜながら NaNO_2 , 3.18g ((VII) と当モル量) を水 12ml に溶解した液を滴加し、滴加後室温で 2 hr かくはんし反応させた。反応後、10% カセイソーダでアルカリ性とし沈殿として粗製のモノフェニルメラミン, mp 187~192°C, 4.27g (収率 92%) を得た。これを水から数回再結晶して純粋のモノフェニルメラミン, mp 209~210°C, (無色針晶) (実験値, [C 53.53%, H 5.06%, N 41.34%, 計算値, C 53.46%, H 4.99%, N 41.56%]) を得、これの化学構造の確認は既報¹⁰⁾によって合成した標品との混融試験によった。

粗製のモノフェニルメラミンを水から再結晶している途中に、水に比較的難溶な黄色物質, mp 229~233°C (分解) 0.20g を得、これを水から再結晶して、ほぼ純粋な黄色針晶, mp 239~240°C (分解) (実験値, C 43.28%, H 4.16%, N 36.88%, O 12.66%) を得たが、この物質の化等構造については不明である。

モノアニリノメラミン(VII)の酸化において、目的とする 2, 4-ジアミノ-6-フェニルアゾ-s-トリアジンが得られず、モノフェニルメラミンが得られるという異常性および化学構造不明の黄色物質については目下検討中であり、次の機会に報告する予定である。

3・7 N-アニリノ-N'-フェニルメラミンの酸化

N-アニリノ-N'-フェニルメラミン(X), mp 213~215°C, を水に懸濁して酸化した結果は第7表のとおりである。

第7表 N-アニリノ-N'-フェニルメラミン(X)の酸化条件および結果

No.	(X) (g)	水 (ml)	酸化剤		反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	粗 (XII)	
			化学式	量(倍)			mp (°C)	収率(%)
1	0.50	85	$\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$	2	21~27	7	225~230	94
2	0.50	100	$\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$	6	23~27	7	213~223	88
3	0.52	90	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	48~52	7	232~234	84

第7表からわかるとおり、いずれの酸化剤の場合にも正常な酸化がおり、目的とする 2-アミノ-4-アニリノ-6-フェニルアゾ-s-トリアジン(XII)が得られた。HNO₂ 酸化の場合、あまりに過剰の

HNO₂を使用すると副反応がおこり、生成物の純度をさげ、また収率も低下した。FeCl₃酸化においてはHNO₂酸化と異なり、反応温度を高くすることが可能であり、反応を十分に進行させるう利点があり、純度の高い生成物が得られた。しかし、収率はやや低下した。

第7表のうち、最もよいと考えられる No. 3 の実験結果の詳細は次のとおりである。

(X), 0.52gを水70mlに分散させ、FeCl₃・6H₂O, 0.96g ((X)に対して2モル)を水20mlに溶解した液を加え、かくはんしながら48~52°Cに7hr加熱反応させた後、沈殿として粗製の(XII), mp 232~234°C, 0.42g (収率84%)を得、これを*n*-ブタノールから再結晶して純粹の(XII), mp 233~234°C, (とう色針晶)(実験値, C 61.68%, H 5.16%, N 33.03%, 計算値, C 61.84%, H 4.50%, N 33.66%)を得た。(XII)はまだ文献に記載のない新化合物である。

3・8 N-アニリノ-N',N''-ジフェニルメラミンの酸化

N-アニリノ-N',N''-ジフェニルメラミン(XI), mp 229~230°Cを水に懸濁して酸化した結果は第8表のとおりである。

第8表 N-アニリノ-N',N''-ジフェニルメラミン(XI)の酸化条件および結果

No.	(XI) (g)	水 (ml)	酸化剤		反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	反応生成物		再結晶品(XIII) ^{a)}	
			化学式	量(倍)			mp(°C)	収量(g)	mp(°C)	収率(%)
1	0.50	40	NaNO ₂ +HCl	2	25~31	7	210~214	0.48	262~263	34
2	0.59	60	NaNO ₂ +HCl	6	28~30	7	233~250	0.59	261~262	52
3	0.63	65	NaNO ₂ +HCl	6	25~28	14	238~252	0.63	262~263	68
4	0.50	45	NaNO ₂ +HCl	8	26~33	7	250~256	0.50	262~263	76
5	0.50	60	NaNO ₂ +HCl	10	26~30	14	205~220	0.49	255~257	10
6	0.50	50	FeCl ₃ ・6H ₂ O	3	25~28	7	215~220	0.51	262~263	40
7	0.50	100	FeCl ₃ ・6H ₂ O	4	21~23	7	212~221	0.50	262~263	20
8	0.50	115	FeCl ₃ ・6H ₂ O	3	70	7	262~263	0.51	262~263	78
9	0.50	115	FeCl ₃ ・6H ₂ O	3	70	3	262~263	0.50	262~263	82
10	0.50	140	K ₃ Fe(CN) ₆ +KOH	3	50	4	215~225	0.50	262~263	40
11	0.50	140	K ₃ Fe(CN) ₆ +KOH	3	70	4	213~216	0.48	262~263	48
12	0.50	140	K ₃ Fe(CN) ₆ +KOH	3	70	1	215~235	0.48	262~263	48

a) 反応生成物を氷酢酸から1回再結晶したもの。

第8表からわかるとおり、いずれの酸化剤の場合にも正常な酸化がおこり、目的とする2,4-ジアニリノ-6-フェニルアゾ-s-トリアジン(XIII)が得られた。この酸化の場合、反応生成物中に未反応の(XI)がすべて混入している可能性があるため、反応生成物の収量はあまり意味がなく、再結晶品の収率でその酸化反応条件の優劣をきめる必要がある。ただ反応生成物の融点は酸化の進行の程度を示している。

HNO₂酸化においては反応温度を高めることが困難であり、酸化を十分に進行させるには No. 4のごとく、かなり過剰の酸化剤を必要とした。しかし No. 5のごとく、酸化剤があまり過剰でありかつ長時間であると副反応が顕著になり、目的の(XIII)の収率をいちじるしく低下させることを認めた。FeCl₃酸化の場合、低温では酸化は不十分であるが、この場合はHNO₂酸化と異なり、反応温度を高くすることが可能であり、70°Cで酸化した結果、No. 8およびNo. 9にみられるとおり反応が順調におこり、反応生成物のままでも再結晶品と同じ融点を示すものが定量的に得られ、また反応時間も3hrで十分であることを認めた。K₃Fe(CN)₆酸化でも反応温度を高くすることは可能であったが、K₃Fe(CN)₆の酸化力が弱く、反応は十分に進行しなかった。

第8表のうち、最もよいと考えられる No. 9 の実験結果の詳細は次のとおりである。

(XI), 0.50g を水50ml 中に分散させ, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.19g ((XI) に対して6モル) を水65ml に溶解した液を加え, 70°C にかくはんしながら3hr 加熱反応させた後, 沈殿として粗製の(XIII), mp $262\sim 3^\circ\text{C}$, 0.50g (収率100%) を得, これを氷酢酸から1回再結晶して精製した(XIII), mp $262\sim 3^\circ\text{C}$, 0.41g (収率82%) を得た。これをさらに氷酢酸から数回再結晶して純粋な(XIII), mp $262\sim 3^\circ\text{C}$, (赤とう色針晶) (実験値, C 68.29%, H 4.58%, N 26.20%, 計算値, C 68.65%, H 4.66%, N 26.69%) を得た。(XIII) はまだ文献に記載のない新化合物である。

3・9 フェニルアゾ-s-トリアジン類による分散染色

前記のとおり合成した(XII)および(XIII)は一種のアゾ色素であり, とう色ないし赤とう色の物質である。また, その分子中に水溶性基をもたないので分散染料として使用しうるのではないかと考え, ナイロン布を常法により分散染色した結果, 黄色の染色物が得られたが, 染着量が少なく, 十分な染色濃度を得ることができなかつた。これは(XII)および(XIII)の化学構造から考えて, やや分子が大きすぎるきらいがあるためであると推定される。分散染料として適当な分子の大きさのものは2,4-ジアミノ-6-フェニルアゾ-s-トリアジンであると考えられるが, これはすでに述べたとおり, モノアニリノメラミン(VII)の酸化によっては得られなかつた。この原因については目下検討中であり, 後に報告する予定である。

4 総 括

メラミンのアミノ基をジアゾ化することは非常に困難であるので, フェニルヒドラジノ-s-トリアジン類を薬剤酸化して, フェニルアゾ-s-トリアジン類を得ようとした。フェニルヒドラジノ-s-トリアジン類, すなわち, モノ-, ジ-, およびトリ-アニリノメラミン, N-アニリノ-N'-フェニル-およびN-アニリノ-N', N''-ジフェニル-メラミンを相当するクロル-s-トリアジン類とフェニルヒドラジンとの反応によって合成した。このうち, N-アニリノ-N'-フェニル-, およびN-アニリノ-N', N''-ジフェニル-メラミンを水中で FeCl_3 によって $50\sim 70^\circ\text{C}$ で酸化して, それぞれ目的とする2-アミノ-4-アニリノ-6-フェニルアゾ-, および2,4-ジアニリノ-6-フェニルアゾ-s-トリアジンを得た。これらはとう色ないし赤とう色の色素であり, 分散染色によりナイロンを黄色に染色したが染色濃度は十分でなかつた。モノアニリノメラミンの酸化によっては目的とするアゾ-s-トリアジンは得られず, モノフェニルメラミンが得られた。この異常な反応については目下その原因を検討中である。

付記 本研究の研究費の一部は昭和38年度文部省科学研究費によつた。記して謝意を表す。

また, 本稿は工業化学雑誌, 68, 311 (1965) に掲載されたものに加筆して転載したものである。

文 献

- 1) U. S. P. 2,679,499 (1954)
- 2) Ger. P. 1,132,270 (1962)
- 3) J. T. Thurston et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2981 (1951)
- 4) 本田, 有機合成化学, **20**, 460 (1962)
- 5) D. W. Kaiser et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2984 (1951)
- 6) *Brit. P.* 596,286 (1948)
- 7) 本田, 大島, 有機合成化学, **20**, 756 (1962)
- 8) 本田, 有機合成化学, **20**, 466 (1962)
- 9) H. H. Fries, *Ber.*, **19**, 2060 (1877)
- 10) 本田, 大島, 有機合成化学, **20**, 379 (1962)