

メラミン誘導体に関する研究 (第2報)

ジ-およびトリ-ベンゾイルメラミンについて

大島好文*・北島英彦**

Studies on Melamine Derivatives (II)

Di- and Tri-benzoylmelamine

Yoshibumi Ōshima, Hidehiko Kitajima

The purpose of this work was the study of benzylation of melamine with benzoic acid anhydride (BA).

A new compound, Dibenzoylmelamine (DBM) mp 242-3°C was obtained in 23.7% yield by refluxing monobenzoylmelamine (MBM) (1.8g) with BA (3.6g) in pyridine (180cc) for 8 hours, together with a small quantity of tribenzoylmelamine (TBM).

Similarly, MBM was prepared by refluxing melamine with BA (Mole ratio, 1 : 2) in pyridine for 3 hours, together with a small quantity of DBM. Also, TBM was obtained by treating DBM with BA (Mole ratio, 1 : 2) in pyridine for 20 hours, but the yield of TBM was poor. It was best obtained in 81% yield by fusing melamine with BA (Mole ratio, 1 : 4.5).

The TBM gave various solvation products with recrystallising solvent such as alcohol, dioxane, acetone and ethylacetate. All of these solvation products regenerated TBM (mp 193-4°C) when they were dried at the respective boiling point of xylene or chlorobenzene under reduced pressure of 2 mmHg.

ジベンゾイルメラミン (DBM) についての文献はなく、トリベンゾイルメラミン (TBM) に関するものは二つある。すなわち、Ostrogovich¹⁾ はメラミン (M) 2g と安息香酸無水物 (BA) 10g とを 130-5°C に 4 時間加熱し、ほとんど定量的に TBM, mp 142-3°C を得ている。Emerson 等²⁾ は M と BA (モル比 1:8.3) を 172°C に 1 時間加熱し、84% 収率で mp 201-3°C の TBM を取得し、Ostrogovich の得た融点の低いものはおそらく再結晶溶媒との溶媒和生成物であろうと述べている。

著者等はモノベンゾイルメラミン (MBM) から DBM が、DBM から TBM が夫々段階的に導き得られることを見出すと共に、TBM の各種溶媒に対する溶媒和生成物について知見を得たので報告する。

(1) ジベンゾイルメラミン (DBM) について

新化合物 DBM の合成には M から MBM を導いた方法³⁾ を参考にして、MBM のピリジン溶液に BA (モル比 1 : 2) を加え、8 時間反応せしめた。未反応 MBM はピリジンを濃縮して得られた最初の沈澱中に大部分が含まれていた。最後の反応混合物の処理には、過剰の BA、生成する安息

* 福井大学 教授

** 福井大学 助手

香酸および副生を予想される TBM を熱エーテルで抽出し、更に念のため未反応 MBM および TBM を溶出する目的で夫々熱水および熱アセトン処理を行い、DBM を残す方法をとつた。これらの溶剤処理中に DBM もいくらか溶けると考えられるので、DBM の収率は実際よりも低くなつていゝるものと思われる。最初のエーテル処理液から相当量の安息香酸と、極少量の TBM を分離し得た。したがつて未反応 MBM が存在するこのような反応条件下でも主生成物 DBM のほかに少量のトリ置換体がすでに副生する。

これらメラミンのベンゾイル置換体類はピリジンに対し、 $M < MBM < DBM < TBM$ の順に可溶性であることが定性的にわかつたので、前報³⁾ MBM 合成の場合、MBM を取つた口液のピリジン溶液に DBM がとけているものと考え、これを精査して少量の DBM を分離し得た。すなわち、M のモノベンゾイル置換においても主生成物 MBM のほかに少量のジ置換体が副生している。

(2) トリベンゾイルメラミン (TBM) について

M と BA との溶融反応において、Ostrogovich の用いたモル比 1:2.8 では TBM の生成には不足する量であり、Emerson 等の用いた 1:8.3 では大過剰であるから、モル比 1:4.5 を用い、主に溶媒和生成物を確かめるために実験を行つた。第 1 表の窒素分析値から TBM 1 モルに対し、アルコールは 2 モル、ジオキササン 1 1/2 モル、アセトンおよび酢酸エチルは夫々 1 モル溶媒和しているものと考えられる。これらを 2mmHg の減圧下にキシレン又はクロルベンゼンの沸点で乾燥すると、いずれも mp 193°C 附近の TBM を与える (ジオキササンの場合の標品と混融試験して判定) ことを知つた。

このほか、M と BA とのモル比を 3 又は 5.5 にした場合はいづれも TBM の収率がよくなかつた。又反応条件が 130~5°C、45 分でモル比 1 の場合にはメラミンが 36% 回収され、モノ-およびジ-置換体が副生し、モル比 3 の場合には最早メラミンは回収されず、モノ-およびジ-置換体は同様に副生した。

DBM から TBM の径路を通つて TBM を合成する文献はない。この場合は DBM のピリジン溶液に BA (モル比 1:2) を 20 時間反応せしめ、ようやく 6.2% の収率で TBM を合成することができた。しかも DBM と BA とのモル比はそのままにしてピリジンの量を多くした場合や、反応時間を短かくした場合には TBM の生成は認め得なかつた。このことから階段的に第 3 のベンゾイル置換は大変困難であることが推定され、TBM の合成には M と BA との溶融反応によるのが有利であることがわかる。

(3) ベンゾイルメラミン類の各種溶媒に対する溶解性について

いろいろの実験中に知り得た MBM, DBM, TBM の各種溶媒に対する定性的な溶解性をまとめると次のようになる。水および 99% アルコールに対しては $MBM > DBM > TBM$ の順に溶け易く、ピリジン、ジオキササン、アセトンには $MBM < DBM < TBM$ の順に溶ける。ベンゼン、トルエン、エーテルには一般に溶け難いが、強いて順序をつければ $MBM < DBM < TBM$ である。

実 験 之 部

(1) ジベンゾイルメラミン (DBM)

(1.1) MBM から DBM の合成

還流凝縮器を付した 300cc 容量の丸底フラスコに、MBM³⁾ (mp 228-9°C) 1.8g と BA⁴⁾ (mp

40-1°C) 3.6g (モル比 1:2) とを入れ, ピリジン 180cc を加え, 8時間煮沸反応せしめた。冷却しても沈澱が出なかつたので, 減圧下 (浴温 40-60°C) にピリジンを約 20cc まで濃縮し, 放冷, ρ 過して mp 221-2°C の粗 MBM 0.6g を回収し, ρ 液を更に減圧濃縮して, ほとんどピリジンを除き淡褐色のいくらか湿つた残査 6.4g を得た。このものをエーテル 60cc にて処理し (I), 得られた残査 2g (mp 127-40°C) を熱水 150cc にて処理し, mp 155-60°C (分解) の残査 1.2g を得た。最後に熱アセトン 30cc, 20cc にて2回処理し, 白色残査として mp 240-1°C の粗 DBM 0.6g (対理論収率23.7%) を得た。このものの一部を99%アルコールより4回再結晶して mp 242-3°C の DBM (N 実験値 25.29%, 計算値 25.15%) を得た。これは新化合物である。

I のエーテル溶液を濃縮, 冷却, 生じた沈澱を集め, mp 95-115°C の物質 0.6g を得た。これをアルコールより再結晶して mp 129-39°C (分解) の結晶 0.04g を得た。2mm Hg の減圧下, キンレンの沸点において14時間乾燥すると mp 192-3°C を示し, TBM の標品と混融して同一物であることを認めた。最後のエーテル溶液を蒸発乾固し粗安息香酸 (mp 105-6°C) 0.8g を得た。

(1.2) DBM の副生

前報³⁾ の MBM 合成の処方にしたがい, M 0.5g, BA 1.8g をピリジン 180cc 中で3時間煮沸反応せしめ, 粗 MBM を取つた ρ 液を蒸発乾固し, この残査について先ず熱エーテル 40cc で, 次に熱水 25cc で処理し, mp 233-4°C の残査 0.1g を得た。このものをアルコールから2回再結晶して DBM mp 238-9°C (前記標品と混融試験して判定) 0.05g を得た。

(2) トリベンゾイルメラミン (TBM)

(2.1) 溶融法による TBM の合成ならびに溶媒和生成物

M (mp 349-50°C) 1g, BA (mp 40-1°C) 8g をよく混合し, 直径 2.5cm の試験管に入れ, 170±2°C の油浴上で30分間かきまぜつつ反応せしめた。放冷, 固化せる内容物にエーテル 160cc を加え, 過剰の BA および生成せる安息香酸を溶かしだし, 未反応 M を除くため残査を熱水 20cc とよくかきまぜて後, ρ 過し, mp 135-40°C (分解) の白色粉末 2.3g (II) を得た。II をジオキサンより3回再結晶し, mp 155°C (分解) のプリズム状結晶 0.8g (III) を得た。III をクロルベンゼンの沸点において 2mm Hg の減圧下に20時間乾燥し, 得たる mp 193-4°C の物質 (IV) の N 分析値 (N 実験値 18.56%, 計算値 19.18%) から IV を TBM であると認めた。この IV をジオキサンで再結晶すると再び mp 155°C (分解) のプリズム状結晶が得られ, その N 分析値 (N 実験値 14.81% (平均), 計算値 14.74%) は TBM 1 モルにジオキサン 1 1/2 モルが溶媒和したのものによく一致した。更にこれを III の場合と同様の条件下で乾燥して mp 192-3°C の TBM (IV と混融して一致) が得られた。他の再結晶溶媒, アルコール, アセトン, 酢酸エチル等で同様に行つた結果は第 1 表のとおりである。

第 1 表

溶 媒	溶媒和生成物 mp (分解) °C	N 実験値 %	N 計算値 %	TBM (1 モル) に対する溶媒のモル数	乾燥条件(2mm Hg) () 内は時間 hr	乾燥後の mp (°C)
$0 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} >$	155	14.63 14.99	14.74	1 1/2	*CB (20) 又は X (14)	192-3
C ₂ H ₅ OH	128-39	16.30	15.85	2	X (14)	192-3
CH ₃ COCH ₃	133-9	16.42	16.94	1	CB (4) + X (8)	193-4
CH ₃ COOC ₂ H ₅	132-40	16.61	15.97	1	CB () + X (4)	191-2

* CB: クロルベンゼン, X: キンレン。

(2.2) DBM から TBM の生成

DBM (mp 237-8°C) 0.4g, BA (mp 40-1°C) 0.6g (モル比 1:2) をピリジン 4cc に溶かし, 20時間煮沸反応せしめ, 減圧下にピリジンをほとんど追い出し, 残渣 1.2g を得た。エーテル 10cc で抽出し, エーテルを追い出して得た残渣をアルコール 3cc より再結晶して mp 115-30°C (分解) の白色粉末, 0.04g (対理論収率 6.2%) を得た。このものを 2mm Hg の減圧下, キシレンの沸点において14時間乾燥すると mp 188-9°C を示し, 標品の TBM と混融の結果同一物と認められた。

総 括

- (1) ピリジン中でMにBA (モル比 1:2) を3時間煮沸反応せしめると MBM (mp 228-9°C) のほかに少量のジ置換体が生成する。
- (2) ピリジン中で MBM に BA (モル比 1:2) を8時間煮沸反応せしめると新化合物 DBM (mp 242-3°C) のほかに少量のトリ置換体が副生する。
- (3) ピリジン中で DBM に BA (モル比 1:2) を20時間煮沸反応せしめると TBM (mp 193-4°C) が得られるが, この新合成径路による TBM の収率は極めて低い。このようにしてピリジン溶液中でベンゾイル化が逐次的に行われる。
- (4) TBM の合成には M と BA との溶融法が有利である。TBM はジオキサン, アルコール, アセトン, および酢酸エチル等と溶媒和生成物をつくる。

「本研究費の一部は文部省科学研究費(昭26)によつた。附記して感謝の意を表する。」

附記本稿は日本化学会第10年会(昭和32年4月)において講演し, 有機合成化学協会誌, 15, 471 (昭32) No.9 に掲載されたものに補筆転載したものである。

文 献

- (1) A. Ostrogovich; *Gazz. chim. ital.*, **65**, 566-88 (1935)
- (2) W. S. Emerson T.M. Patrick; *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 343 (1948)
- (3) 大島・北島; 有機合成化学協会誌, **11**, 352 (1953)
- (4) *Organic Syntheses. Coll.*, Vol. I, 92 (1932)