



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Triazin誘導体の研究（第1報）：Benzoguanaminの加水分解
Author(s)	高田, 善之; Takata, Yoshiyuki; 丹, 一夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 333-340
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40965
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_333-340.pdf



Triazin 誘 導 体 の 研 究 (第1報)

— Benzoguanamin の加水分解 —

高 田 善 之*

丹 一 夫*

大 森 博 之*

(昭和44年4月30日受理)

Versuchung über Triazin-derivaten (I)

— Hydrolyse des Benzoguanamin —

Yoshiyuki TAKATA*

Kazuo TAN*

Hiroyuki ÔMORI*

(Eingegangen am 30, April 1969)

Zusammenfassung

Wir versuchten die Hydrolyse des Benzoguanamin. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird das Benzoguanamin immer leichter hydrolysiert und bildet eine Verbindung mit Fp. 267°C (I), 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin und Benzoessäure. Wir beobachteten, dass der Triazinring mit Salzsäure ziemlich leicht zerfällt, sowie tritt Benzoessäure durch Abspaltung dieses Triazin-ring des Benzoguanamin ein. (I) bildet 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin mit Natronlauge, oder 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin mit Salzsäure, auch (I) bildet mit Essigsäureanhydrid gleichzeitig 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin und N,N-Diacetyl-benzoguanamin.

Durch diese Resultaten auffassten wir (I) als eine Molekül-Verbindung von 2, 4-Dihydroxyl-6-phenyl-s-triazin und Benzoguanamin. Im weiteren es gelang uns aus 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin und Benzoguanamin die Struktur des (I) synthetisch feststellen.

Wenn man Benzoguanamin mit Natronlauge erhitzt, soentsteht 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin allein mit guter Ausbeute. Das beweist sich zum Herstellung des 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin als eine taugliche Verfahren.

1. 緒 言

我々は Triazin 誘導体の研究に関連して 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin 及び 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin を合成する目的で, Benzoguanamin の加水分解を行ない新知見

* 合成化学工学科

* Department of Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

を得たので報告する。

Guanmin 類の加水分解については、1876年に M. Nencki¹⁾ が Acetoguanamin を水酸化ナトリウム水溶液と加熱して 2-Amino-4-hydroxy-6-methyl-s-triazin を、又濃硫酸と 180° に加熱して 2, 4-Dihydroxy-6-methyl-s-triazin を得ている。同年に E. Bandrowski²⁾ は 2, 4-Diamino-6-isobutyl-s-triazin を濃硫酸と加熱して 2, 4-Dihydroxy-6-isobutyl-s-triazin を得ている。

Guanamin 類の加水分解についての文献は非常に少なく、又 6-Aryl (Alkyl)-s-triazin の 2-Amino-4-hydroxy 又は 2, 4-Dihydroxy 誘導体の合成法として検討の余地が多いので、Benzoguanamin の加水分解について検討した。

上述の文献では酸性の加水分解剤として濃硫酸を使用しているが、硫酸を使用すると反応終了後に硫酸を除去するのが面倒なので塩酸による加水分解について検討した。

Benzoguanamin を 10 倍量の 2N 塩酸と 1 時間煮沸した場合は加水分解が不完全であり、大部分の Benzoguanamin を塩酸塩³⁾ として回収した。2 時間の加熱では約半分の Benzoguanamin が加水分解されて、2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin⁴⁾ と少量の Fp. 267° の菱形の結晶を生成した。3 時間の加熱では 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, Fp. 267° の化合物、少量の 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin⁵⁾ と Benzoguanamin-hydrochlorid を得た。5-6 時間の加熱では Fp. 267° の化合物が主生成物として得られた。他に 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, 少量の 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin と微量の安息香酸が分離された。8-10 時間の加熱では 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin と Fp. 267° の化合物が主生成物として得られ、他に少量の 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と安息香酸が分離された。

Benzoguanamin に対して 20 倍量の 2N 塩酸を用いて 5 時間加熱した時には、2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin が主生成物として得られ、他に 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と少量の Fp. 267° の化合物が分離された。

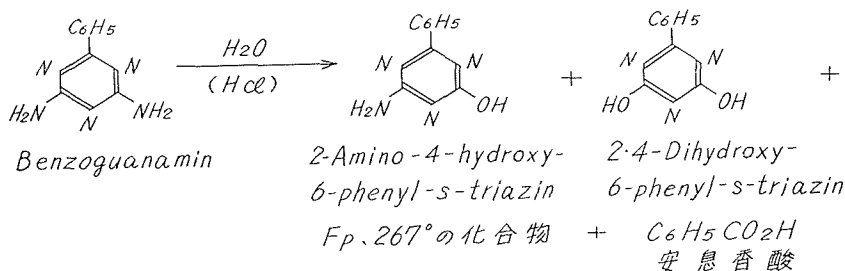
以上の結果から、Benzoguanamin は塩酸により比較的容易に加水分解を受けて 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin, Fp. 267° の化合物、更に安息香酸をも生成することが明らかになった。

これらの生成物、特に Fp. 267° の化合物の生成量は塩酸の濃度、使用量、加熱温度、加熱時間等の反応条件によりかなり強く影響を受ける為に、実験結果の再現性は必ずしも良くなかった。しかし強い条件で加水分解すると 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin が主生成物になるので、Benzoguanamin を塩酸で加水分解する方法は 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の製造法として使用可能である。

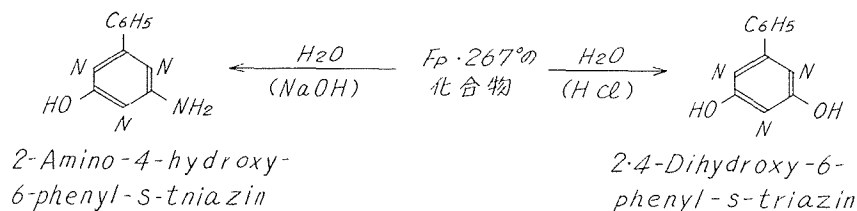
安息香酸は Benzoguanamin の Triazin 核の分解により生成したものであり、Benzoguanamin の Triazin 核が塩酸により比較的容易に加水分解を受けることが明らかになった。

Fp. 267° の化合物については文献に記載が無いので、化学構造の研究を行なった。

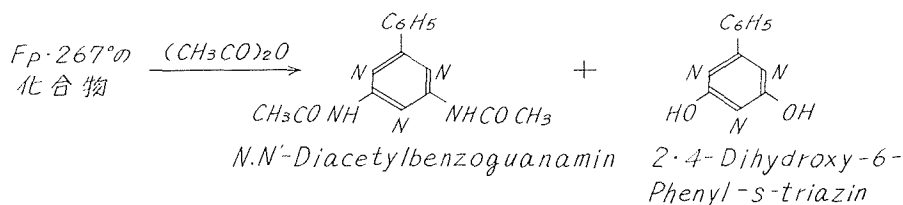
Fp. 267° の化合物は元素分析値から $C_9H_8ON_4 \cdot 1/2 H_2O$ の実験式に相当する。



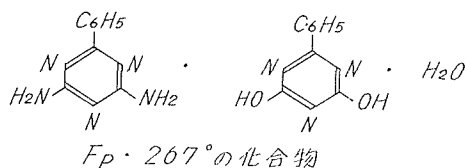
この化合物を水酸化ナトリウム水溶液と加熱するとアンモニアを発生して徐々に溶解した。この溶液を酢酸で酸性にして得られた化合物は 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin に一致した。又希塩酸と加熱して 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin を得た。



Fp. 267° の化合物を無水酢酸と加熱してアセチル化し、氷酢酸から再結晶して Fp. 273° の化合物を得た。此の化合物は標本との混融により融点が降下しないこと及び赤外スペクトルの比較から N, N'-Diacetylbenzoguanamin⁶⁾ に一致することを確認した。再結晶の母液から Fp. 285° の化合物を得た。此の化合物は標本との混融により融点が降下しないこと及び赤外スペクトルの比較から 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin に一致することを確認した。



以上の結果から Fp. 267° の化合物は Benzoguanamin と 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin との分子化合物であり、1 分子の結晶水を含有する化合物と推定した。



Fp. 267° の化合物が水酸化ナトリウム水溶液により 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin を生成するのは、此の分子化合物を構成している Benzoguanamin の加水分解によるものであ

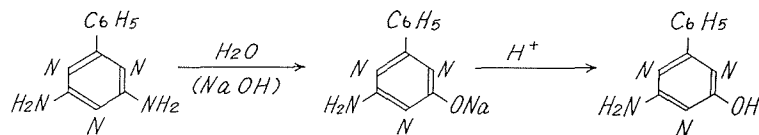
る。又塩酸により 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin を生成するのは、同じく Benzoguanamin の加水分解で生成するものと、分子化合物を構成して初めから存在するものに基づく。

Fp. 267° の化合物と無水酢酸との反応では、此の分子化合物を構成している Benzoguanamin がアセチル化されて N, N'-Diacetylbenzoguanamin を生成する為に、分子化合物が分解するものと考えられる。

Fp 267° の化合物が Benzoguanamin と 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-striazin との分子化合物であることを証明する為に、此の化合物の合成を行なった。Benzoguanamin と 2,4-Dihydroxy-6-phengl-s-triazin とを熱希酢酸に溶解し、放冷して Fp. 267° の化合物を得た。標本との混融で融点が降下しないこと及び赤外スペクトルの比較から此の合成品は先に得た Fp. 267° の化合物に一致することを確認した。

Benzoguanamin の水酸化ナトリウム水溶液による加水分解についても検討した。

Benzoguanamin は水酸化ナトリウム水溶液との加熱により徐々に加水分解されて、2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-trialin を生成し、それ以上の加水分解は困難であった。従って水酸化ナトリウム水溶液による加水分解は塩酸による加水分解と異なり、他の副生物との分離が不要であるから、2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin の製造に適當である。



2. 実験の部

2.1 塩酸による加水分解

(1) Benzoguanamin 5 g, 2N 塩酸 50 ml を還流下に 5 時間煮沸し一塩放置する。析出物 (a) を濾別、少量の冷水で洗浄する。濾液と洗液とを合して減圧下に蒸発する。析出物を濾別し水洗する。多量の熱湯から再結晶する。Fp. 300° 以上の針状結晶。

元素分析値、融点から 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin であることを確認した。水又は希酢酸から再結晶した物は 1 分子の結晶水を有する。130°, 20 mm の減圧下で 2 時間乾燥した物は結晶水を失っており、光沢が無く脆い。

元素分析

	C	H	N
分析値	52.67	4.83	26.88
C ₉ H ₈ ON ₄ ・H ₂ O としての計算値	52.41	4.89	27.17
分析値 (無水物)	57.51	4.25	29.50
C ₉ H ₆ ON ₄ としての計算値	57.41	4.29	29.77

濾別した結晶 (a) を熱湯から分別結晶し熱湯に可溶の部分を集め、熱湯から再結晶して Fp.

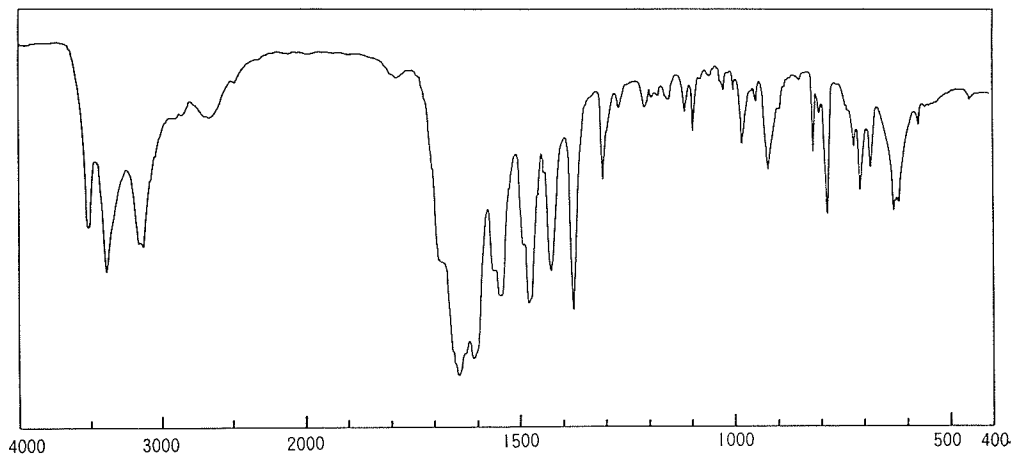


Fig. 1. Infrarotspektrum von 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-S-triazin (Hydrat)

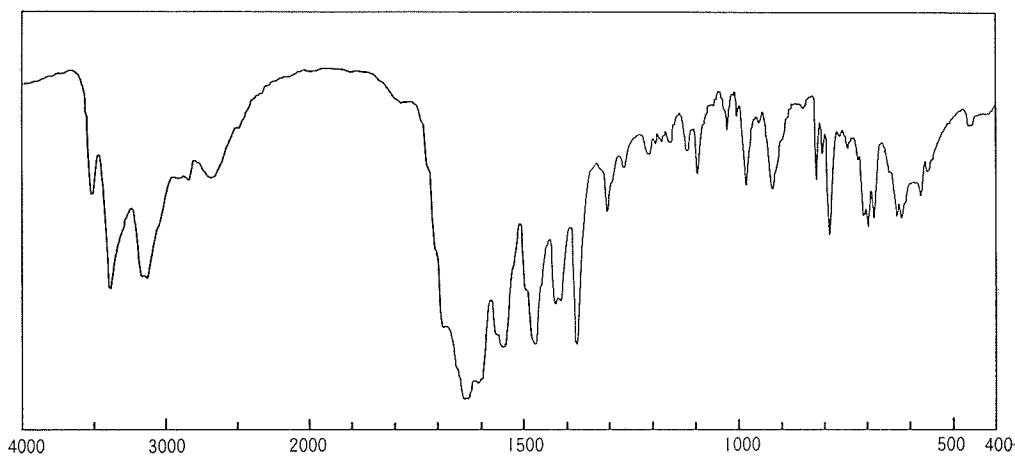


Fig. 2. Infrarotspektrum von 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-S-triazin (Anhydrid)

286° の針状結晶を得た。収量約 0.3 g 元素分析値から 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin と推定した。

元素分析

	C	H	N
分析値	56.87	3.76	22.03
C ₉ H ₇ O ₂ N ₃ としての計算値	57.14	3.73	22.21

(a) を分別結晶して得た難溶物を希酢酸から分別結晶して Fp. 267° の菱形の結晶を得た。収量約 2 g。又 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin が得られた。先に得た物と合わせて収量約 0.3 g。

(2) Benzoguanamin 5 g, 2N 塩酸 50 ml を還流下に 10 時間煮沸する。一夜放置し、析出物 (a) を濾別、少量の冷水で洗浄する。濾液と洗液とを合わせて減圧下に蒸発し、析出物を濾

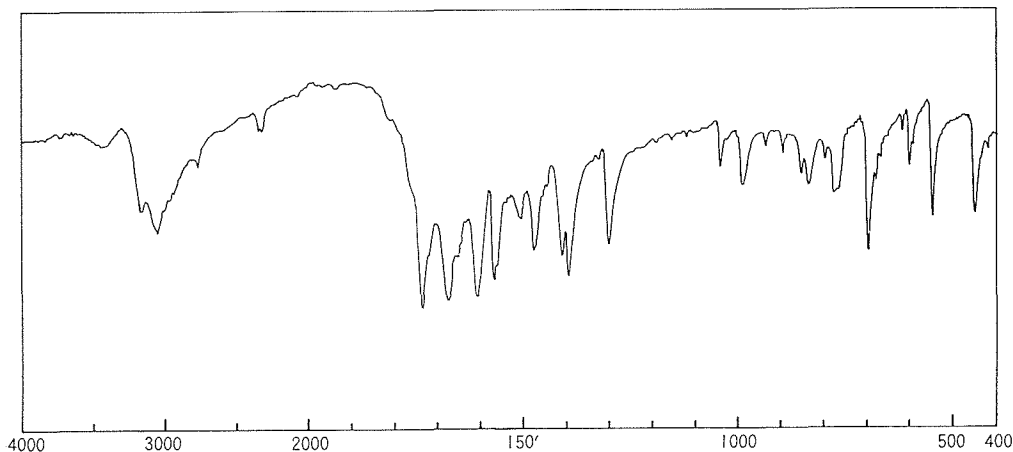


Fig. 3. Infrarotspektrum von 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-S-triazin

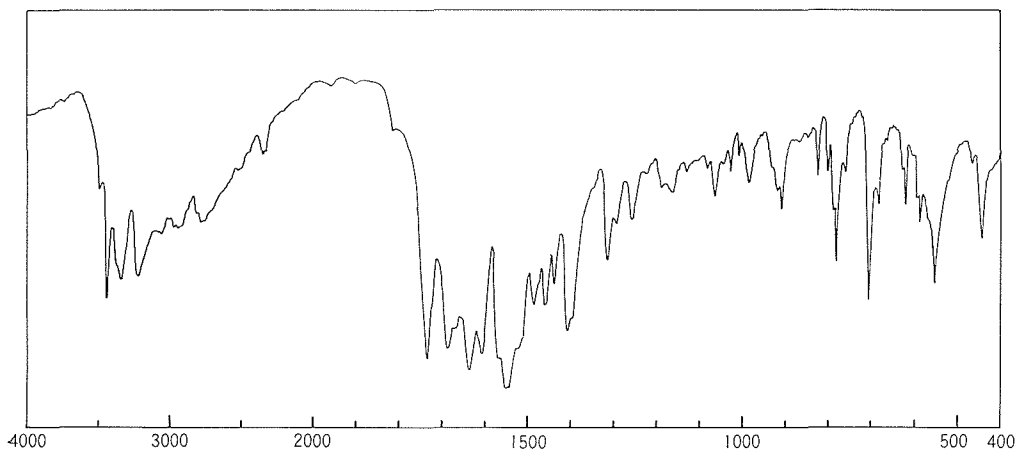


Fig. 4. Infrarotspektrum von Verbindung Fp. 267°

別する。多量の熱湯から再結晶する。Fp. 300° 以上の針状結晶，収量 0.2 g。赤外スペクトルから 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin であることを確認した。

析出物 (a) を熱湯から分別結晶し，熱湯に難溶性の部分を希酢酸から再結晶して Fp. 267° の化合物を得た。収量 1.2。熱湯可溶の部分から 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin を得た。収量約 1 g。

(3) Benzognanamin 5 g, 2N 100 ml 塩酸を還流下に 5 時間煮沸する。一夜放置し，析出物 (a) を濾別，水洗する。濾液と洗液とを合わせて減圧下に蒸発し，析出物を濾別，水洗する。多量の熱湯から再結晶する。Fp. 300° 以上の針状結晶，収量 0.2 g。赤外スペクトルから 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, であることを確認した。

析出物 (a) を熱湯を分別結晶して，2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin, Fp. 286° を 1.2 g, 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin 0.6 g, Fp. 267° の化合物 0.2 g を得た。

2.2 Fp. 267° の化合物について

Fp. 267° の化合物は冷水に極めて難溶，熱湯に難溶，冷水酢酸に可溶，熱水酢酸に易溶。冷希塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液に難溶，加熱により徐々に溶解する。

元素分析

	C	H	N
分析値	54.56	4.48	28.25
C ₉ H ₈ ON ₄ ・1/2 H ₂ O としての計算値	54.82	4.56	28.42
120-130°, 30 mm で2時間乾燥した物			
	C	H	N
分析値	57.76	4.40	29.32
C ₉ H ₈ ON ₄ としての計算値	57.44	4.29	29.77

(1) Fp. 267° の化合物の水酸化ナトリウム水溶液による加水分解

Fp. 267° の化合物 0.05 g, 水酸化ナトリウム 0.2 g, 水 3 ml を還流下に3時間煮沸する。アンモニアを発生して結晶は徐々に溶解する。この溶液を濃縮し，酢酸で酸性にする。析出物を濾別水洗し，熱湯から再結晶する。Fp. 300° 以上の針状結晶を析出，赤外スペクトルから 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin であることを確認した。

(2) Fp. 267° の化合物の希塩酸による加水分解

Fp. 267° の化合物 0.1 g, 2N 塩酸 3 ml, 水 1.5 ml を還流下に6時間煮沸する。結晶は徐々に溶解する。放冷，析出物を濾別，水洗する。Fp. 284°, 赤外スペクトルの比較及び混融により 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin であることを確認した。

(3) Fp. 267° の化合物と無水酢酸との反応

Fp. 267° の化合物 0.35 g, 無水酢酸 2 ml を 120-125° に5時間加熱し放冷する。析出物を濾別し水洗する。乾燥し，少量の無水酢酸を加えた氷酢酸から再結晶する。Fp. 273°, 赤外スペクトル及び混融により N, N'-Diacetylbenzoguanamin に一致することを確認した。

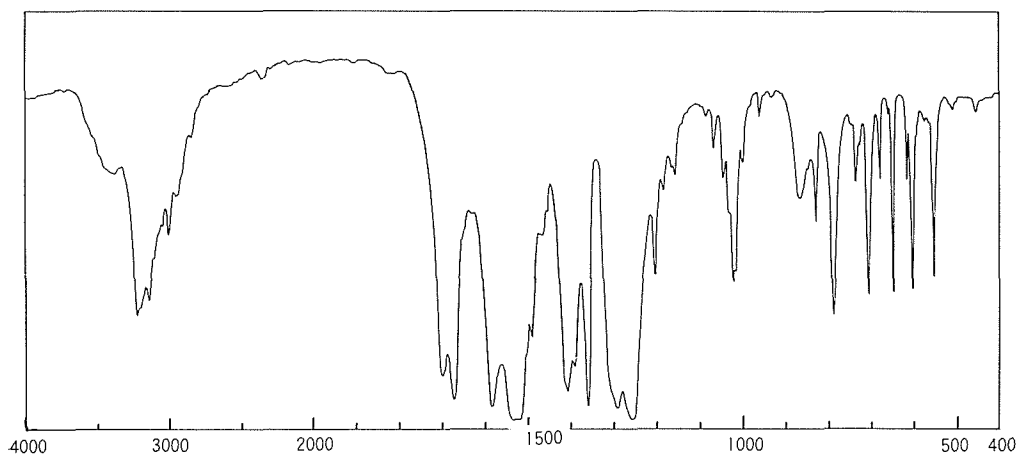


Fig. 5. Infrarotspektrum von N, N'-Diacetylbenzoguanamin

再結晶の母液から氷酢酸を蒸発し、残留物を熱湯から再結晶する。Fp. 285° の針状結晶。混融及び赤外スペクトルから 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin であることを確認した。

(4) Benzoguanamin と 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin との分子化合物の生成

Benzoguanamin 0.1 g, 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin 0.1 g を 30% 酢酸 2 mℓ に加熱して溶解し蒸発する。放冷により菱形の結晶が析出する。濾別、水洗し多量の熱湯から再結晶する。Fp. 267° の菱形晶、Benzoguanamin の加水分解で得た 267° の化合物との混融により融点が降下しない。

2・3 Benzoguanamin の水酸化ナトリウム水溶液による加水分解

Benzoguanamin 1.87 g, 水 44 mℓ, 水酸化ナトリウム 1.8 g を還流下に 8 時間煮沸する。Benzoguanamin は徐々に溶解してアンモニアを発生する。加熱終了後に放冷し、未反応の Benzoguanamin を濾別し水洗する。濾液濾と洗液とを合して酢酸で酸性にする。析出物を別し水洗する。Fp. 300° 以上の針状結晶、収量 1.2 g。希酢酸から再結晶する。赤外スペクトルから 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin に一致することを確認した。

3. ま と め

(1) Benzoguanamin は塩酸により可なり容易に加水分解を受けて 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin, Fp. 267° の化合物と安息香酸を生成した。

(2) Fp. 267° の化合物は各 1 分子の Benzoyuanamin と 2, 4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin との分子化合物であり、1 分子の結晶水を含有することを認めた。

(3) Benzoguanamin は水酸化ナトリウム水溶液との加熱によりアミノ基 1 個だけが加水分解を受けて、収率良く 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin を生成した。

文 献

- 1) Nencki, M.: Ber. deutsch. Chem. Gesel. **9** (1876) p. 232.
- 2) Brandrowski, E.: Ber. deutsch. Chem. Gesel. **9** (1876). p. 224.
- 3) Nachod, F. and Steck, E.: J. Am. Chem. Soc., **70** (1948) p. 2818.
- 4) Ostrogovich, A. and Galea, V.: Gazz. Chem. ital., **65** (1935) p. 357. Adams, P.: J. Org. C.hem., **17** (1952) p. 1162.
- 5) Block, E. and Sobotka, H.: J. Am. Chem. Soc., **60** (1938) p. 1956.
- 6) Grundmann, C. und Beyer, E.: Chem. Ber., **83** (1950) p. 452.