



Title	Triazin誘導体の研究（第4報）：Benzoguanaminと亜硝酸との反応
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, 72, 91-95
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41228">https://hdl.handle.net/2115/41228</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	72_91-96.pdf



## Triazin 誘導体の研究 (第4報)

— Benzoguanamin と亜硝酸との反応 —

高田善之 丹 一夫 佐藤栄二

(昭和49年2月25日受理)

### Untersuchung über Triazin-derivaten (IV)

Die Reaktion von Benzoguanamin mit Salpetersäure

Yoshiyuki TAKATA Kazuo TAN Eiji SATO

(Eingegangen am 25. Februar 1974)

#### Zusammenfassung

Wir haben beobachtet, daß Benzoguanamin (1 mol) bei der Einwirkung von Natriumnitrit (1-1.3 mol) in verdünnter Salzsäure bei 70°C als Hauptentstehungsprodukt 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin, geringe Menge von Molekülverbindung des Benzoguanamin mit 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin (Molekularverhältnis 1:1), Fp. 264°C, und eine Verbindung von Fp. 220°C, die chemische Struktur noch nicht erkannt wird, liefert.

Das Hauptentstehungsprodukt der Reaktion von 1 mol Benzoguanamin mit 2.3 mol Natriumnitrit in verdünnter Salzsäure bei etwa 70°C war 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin und die Ausbeute von 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin war schlecht.

Die Reaktion von 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin mit Salpetersäure verlief mit Schwierigkeit; daher war die Ausbeute von 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin gering.

#### 1. 緒 言

著者等は Benzoguanamin 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 の必要を感じ, 先に Benzoguanamin を酸又は水酸化アルカリにより加水分解して, アミノ基を水酸基に変える方法について検討した<sup>1)</sup>. 其の後更に Benzoguanamin を亜硝酸で分解する反応<sup>2)</sup>に着目し, Benzoguanamin と亜硝酸との反応を検討したので報告する。

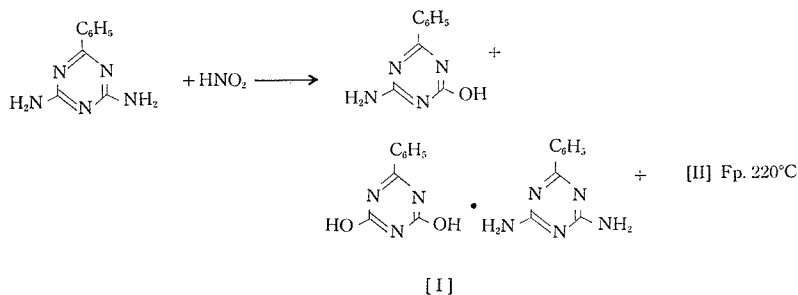
第一アミノ基は亜硝酸により水酸基になるので, この反応は第一アミノ基を水酸基に変える場合, 特にフェノール誘導体の製造に用いられることが多い。含窒素異節環に直結しているアミノ基も亜硝酸により水酸基になることが知られており, 例えば amino pyrimidin 類は Hydroxypyrimidin 又はその誘導体を生成する<sup>3)</sup>。又 Benzoguanamin は酢酸中で亜硝酸により 2-amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin を生成するといわれている<sup>2)</sup>。しかし Benzoguanamin と亜硝酸との反応については, はっきりした報告が見当らず詳細は不明なので, 改めて検討を加えた。

Benzoguanamin を温希塩酸に溶解し, Benzoguanamin 1 モルに対して 1.1-1.3 モルの亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて反応させ, 主生成物として 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin を得た。なおこの他に 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin 1 分子と Benzoguanamin 1 分子とから成る分子化合物, Fp. 265°C (Zer.)<sup>1)</sup> [I] と未反応の Benzoguanamin の少量を分離した。又微量の Fp. 220°C (熔融後に固化して Fp. 300°C 以上の化合物に変化) の化合物 [II] の生成をも認めた。この化合物は 2-Acetyl-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin 又は 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin を酢酸と加熱することによっても生成した。この化合物の構造については研究中である。

Benzoguanamin 1 モルに対して亜硝酸ナトリウムを 2-3 モル, 即ち 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin を生成するのに十分な亜硝酸ナトリウムを用いても, Benzoguanamin に対して約等モルの亜硝酸ナトリウムを加えた後では, 亜硝酸ナトリウムをそれ以上に添加しても亜硝酸ガスの発生が著しく, 主生成物は 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin であり, 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の収率は非常に低かった。

Benzoguanamin の塩酸溶液に過剰の亜硝酸ナトリウムを作用させても, 主生成物はアミノ基 1 個のみが水酸基になった 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin であることから, 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と亜硝酸との反応が困難な為に, Benzoguanamin からの 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の生成量が少ないものと考がえられる。このことを確める為に 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と亜硝酸との反応についても検討した。

2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin の塩酸溶液に亜硝酸ナトリウム溶液を作用させたが, 大部分の 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin が未反応で回収され, 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の収率は 10% 以下であった。反応系内で, 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin はその大部分が互変異性体のイミド型で存在している為に, 亜硝酸との反応が困難なのであろう。



## 1. 実 験

### 2.1 Benzoguanamin と亜硝酸との反応

1) Benzoguanamin 18.7 g (0.1 モル) に 2N 塩酸 150 ml, 水 150 ml を加えて約 70°C に加温, その大部分が溶解した後, 攪拌下に亜硝酸ナトリウム 8.4 g (0.12 モル), 水 50 ml の溶液を, 約 1 時間を要して液中深く滴下した。窒素ガスを発生して反応した。滴下終了後も約 90 分間 70-75°C に加温し, 次に炭酸水素ナトリウムを加えて塩酸を中和, 一夜放置, 析出物を濾別, 水洗, 乾燥した。収量 19-20 g。

この反応生成物の熱湯抽出と酢酸からの分別結晶により, 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin を約 13 g, 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin と Benzoguanamin のと分子化合物約 2.5 g を得た。なおこの母液から少量の Benzoguanamin を回収した。

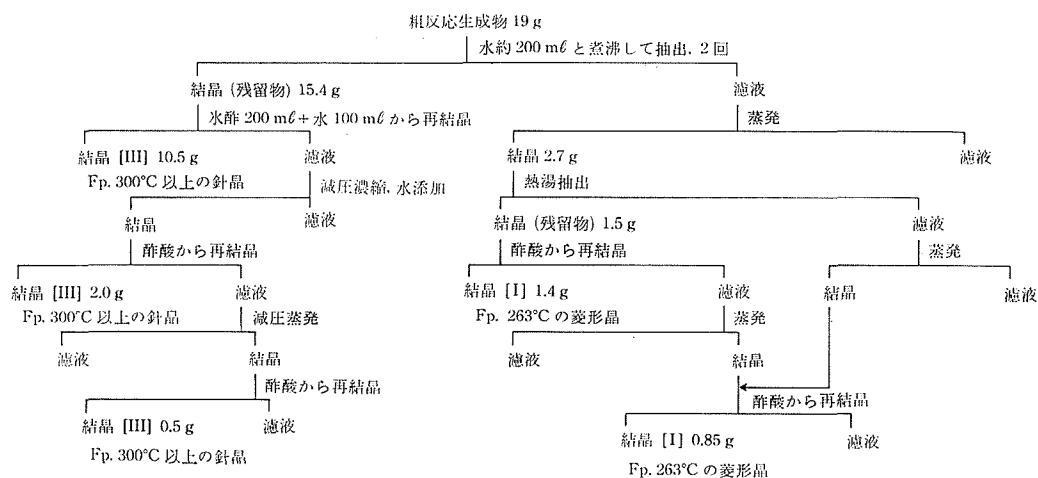
2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin の融点は  $300^{\circ}\text{C}$  以上の高融点であり、混融による確認は困難なので、赤外吸収スペクトルにより確認した。2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin と Benzoguanamin との分子化合物については、標品との混融及び赤外吸収スペクトルにより確認した。

反応生成物の分離の一例を図1に示す。

2) Benzoguanamin 0.56 g (0.003 モル) に 2N 塩酸 5 ml, 水 20 ml を加えて  $50^{\circ}\text{C}$  に加温、溶解した後に亜硝酸ナトリウム 0.5 g (0.0072 モル), 水 10 ml の溶液を滴下した。窒素ガスが、発生したが、亜硝酸ナトリウム溶液の約半量を加え終わった頃から亜硝酸ガスが発生し、溶液は淡褐色になった。数時間加温した後に炭酸水素ナトリウムを加えて中和、析出物を濾別、水洗、乾燥した。収量 0.55 g。熱湯からの分別結晶により未反応の 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin 約 0.3 g と 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の少量を得た。

### 3) 化合物 [II] の分離

Benzoguanamin 1.87 g (0.01 モル) に 2N 塩酸 15 ml, 水 45 ml を加えて  $70\text{--}75^{\circ}\text{C}$  に加温して溶解、亜硝酸ナトリウム 0.80 g (0.011 モル), 水 10 ml の溶液を液中に滴下した。約1時間加温した後に炭酸水素ナトリウムで中和、析出物を濾別、水洗、乾燥した。収量 1.9 g。酢酸から再結晶して 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin を分離した。この母液から微量の Fp.  $220^{\circ}\text{C}$  の化合物 [II] を分離した。その分離の経路を図2に示す。



[I] = 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-S-triazin と Benzoguanamin との分子化合物

[III] = 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-S-triazin

図1 Benzoguanamin と亜硝酸との反応生成物の分離

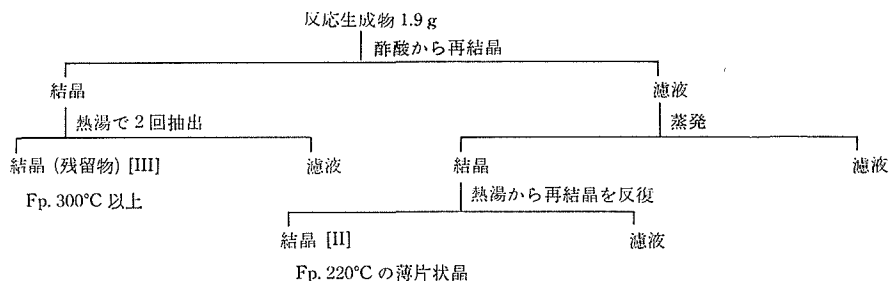


図2 化合物 [II] の分離

## 2.2 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と亜硝酸との反応

2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin 1.9 g (0.01 モル) に 2N 塩酸 20 ml, 水 10 ml を加えて 70°C に加温, 亜硝酸ナトリウム 0.9 g (0.013 モル), 水 10 ml の溶液を約 5 分を要して液中に滴下した。気泡を発生したが僅かであり, 溶液は褐色になった。滴下終了後も約 1 時間 70°C に加温, 炭酸水素ナトリウムを加えて中和, 析出物を濾別, 水洗, 乾燥した。収量 1.6 g。この粗生成物から, 熱湯抽出と再結晶により未反応の 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin 1.4 g を回収した。粗生成物を除いた濾液を酢酸酸性にして蒸発濃縮, 析出物を集め, 粗生成物を精製した母液と合して処理し, 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin 0.13 g を得た。収率は計算量の約 7%。この分離の経路を 図 3 に示す。

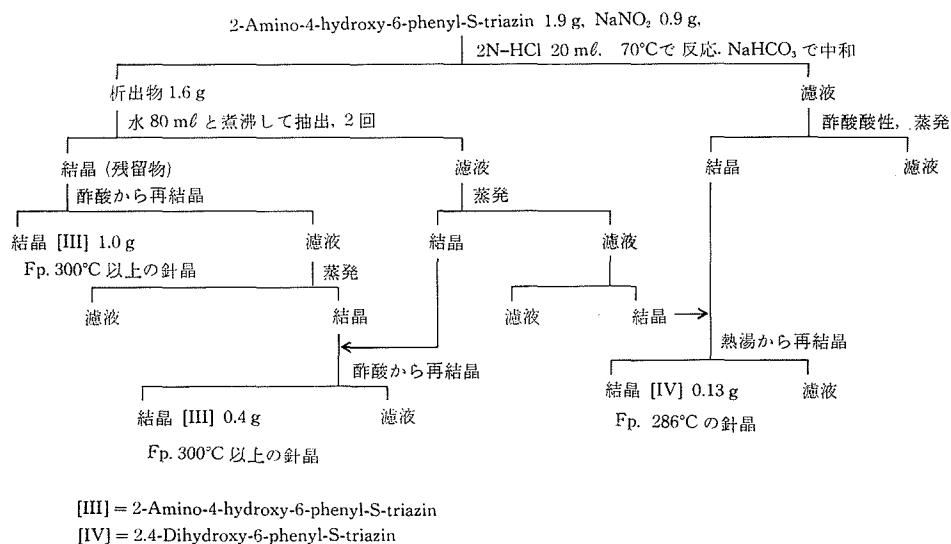


図 3 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と亜硝酸との反応

## 3. ま と め

1. Benzoguanamin の温希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて反応させ, 生成物を調べた。
2. Benzoguanamin 1 モルに対して亜硝酸ナトリウムが 1-3 モルの範囲では, 2-amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin が主生成物であり, 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の生成量は非常に少量であった。2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin はそのままの形で, 又は Benzoguanamin との分子化合物として得られた。その他に微量の Fp. 220°C の化合物 (構造未決定) が生成した。
3. 2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin と亜硝酸との反応についても検討した。この化合物の温希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウム溶液を加えたが, 大部分の 2-Amino-4-hydroxy-s-phenyl-s-triazin が回収され, 2,4-Dihydroxy-6-phenyl-s-triazin の収率は非常に低かった。2-Amino-4-hydroxy-6-phenyl-s-triazin は反応系内でイミド型の構造をとる為に, 亜硝酸との反応が困難なのであろう。

## 文 献

- 1) 高田善之, 丹 一夫, 大森博之: 工学部研究報告, 54号 (1970) p. 333.
- 2) Ostrogovich, A.: *Atti acad. Lincei* **11** (1930) p. 843, *Chem. Abst.* **24** (1930) p. 5752. Elderfield, R. C.: *Heterocyclic Compounds* vol. 7 (1961) p. 683, John Wiley & Sons, Inc.
- 3) Brown, D. J. and Mason, S. F.: *The Pyrimidines* (1962) p. 229, 333, Interscience Publishers.