

に4時間還流し、溶媒を溜去し、残渣をベンゼンから再結晶する。FP 147°~149°

$C_{21}H_{27}N_3O$ 計算値 N 12.46, 実験値 N 12.55.

(31) Butyl-6-aminocarbazole-3-carboxylate.

6-ニトロカルバツオール-3-カルボン酸 4g をイソブチルアルコール 20cc と水浴上に加温し、乾燥塩酸ガスを飽和せしめる。反応終了後メタノールを蒸溜し、鉄粉 8g メタノール 20cc を加え水浴上に加温しつつ濃塩酸 5cc を滴下して、還元し、内容物の少量が酒精カリにより赤色を呈しなくなるに至れば炭酸ソーダで中和し濾過してメタノールを溜去し、残渣を稀塩酸 20cc で温浸し、アミンを抽出し、苛性ソーダで沈澱せしめ、濾過してアルコールから再結晶する。淡青色針状 FP 156°~156.5° 大気中で次第に藍色に変ずる。

$C_{17}H_{18}N_2O_2$ 計算値 N 10.03 実験値 N 9.58.

(32) Propyl-6-amino carbazole-3-carboxylate.

ニトロカルバツオールカルボン酸 4g をプロピルアルコールの過剰にとし塩酸ガスでエステル化し、前記と同様に還元してアミンを得た。これをアルコールから再結晶すれば FP 149~150° の針状結晶となる。

$C_{16}H_{17}N_2O_2$ 計算値 N 10.47, 実験値 N 10.88.

栗原藤三郎：モノヘテロダイフェニレン化合物の研究（第2報）

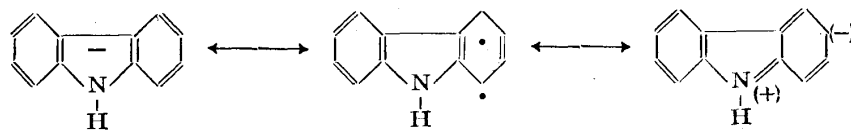
カルバツオールのニトロ化

カルバツオールのモノニトロ化については多くの文献があるが3位に於ける硝化物を得るのを目的としているのでその異性体の生成条件等には深く注目されていない。

而し多くの化合物がニトロ化合物の還元体のアミンから誘導されるので吾々は異性体をなるべく多量に且つ純粋に分離する必要から硝化の問題を追求した。

モノニトロ異性体の分離

カルバツオールにモノニトロ化合物を與えるべき計算量の硝酸を作用すると溶媒によつて量的の相違はあるが1及び3位の両異性体を生じ、2位の硝化は全く起らないか、痕跡であることが考え得られる。カルバツオール核の共鳴構造を考へて見ると次の如くである。



それ故、硝化反応で得られるものは主として

3-nitro-carbazole FP 214.

1-nitro-carbazole FP 187¹⁾ の二種類となる。

而るにZiersch²⁾ は氷醋酸中の硝化で生じた母液から FP 164° の黄色結晶を分離して2-ニトロ化合物であると推定した。これは両異性体の混合物と考えられるが著者は更に融点の低い FP 115~120° の物質をも得たので一應2位の硝化物を仮定してこれを分離しようと試みた。即ち FP 115°~120° の物質を後述の方法でトルイジンで処理し、1-ニトロ化合物を析出せしめ、その母液から更に3-ニトロ体少量を得。濾液を濃縮して FP 193~198° の物質を分離した。これを 200°, 7mm で減圧昇華に附すると微量の長針状の黄色結晶が得られ FP 187.5°

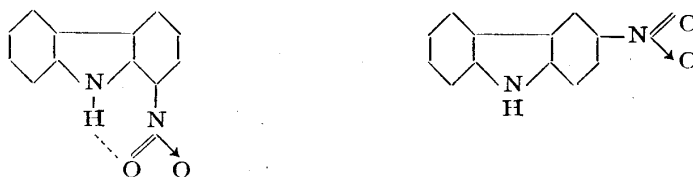
1) Morgan, Mitchell: Soc. 1931, 3283. Kehrman Helv. Cehm. Acta. 1928, 1213.

2) Ber. 42, 3797 [1909].

で樹脂状物質を残留し、第三の異性体の存在は認めることが出来なかつた。

従つて通常の硝化反應では Lindemann¹⁾ 等の如く1,3両異性体を考慮するのみで十分であると考えられる。

次にこの両異性体を分離するには硝化生成物を氷醋酸又はベンゼンで抽出して1-ニトロ化合物を溶媒中に移行せしめるのが常法であつて3-ニトロ化合物を目的とするときは大体十分であると思われるが、3-ニトロ体も1を溶解するに十分な溶媒中には相当量溶解するから母液から得られる物質について分割結晶を反覆しても尙、1-ニトロ化合物を純粹に得るには甚だ不充分で繁雜な方法と云わねばならぬ。この混合物から両者を分離するには夫々のニトロ基の核に於ける位置によつて陰性度を多少異にしていることを利用する方がよいと思われる。1-ニトロ化合物はオルトニトロフェノールのように次のような構造を仮定することができる。3-ニトロ化合物とはプロトンに対する態度を異にすると考えられ、よく実験的事実と一致している。



混合物を少量の塩基性溶媒に温時溶解し、同量のメタノールを加えて加熱すると1-ニトロカルバツオールが先ず析出してくる。これを濾去して濾液を強く冷却すれば3-ニトロ体が得られ、夫々満足すべき融点を示すのである。

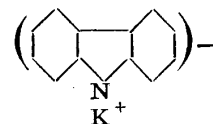
このような溶媒としてはアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、エチルアニリン、オルトトルイデン、オルトキシリデン、ピリデンなどについて試験したがオルトトルイデンが最も適當で十分この目的に適合することを知り得た。

又、硝化の一方法としてN-ニトロゾ-3-ニトロカルバツオールを作り、これを酒精カリでニトロゾ基を離脱する場合には従來の方法を若干改良して先ず生成する9-ニトロゾ-ニトロカルバツオールを精製してベンゼンに難溶のFP 164°の黄色葉状結晶と易溶のFP 138°の淡緑黄色結晶に分離すると、前者は3-ニトロ-9-ニトロゾカルバツオールを主体とし、後者は1-ニトロ-9-ニトロゾ化合物が多いから各々を酒精性カリと加温してニトロゾ基を脱してニトロカルバツオールとすると夫々の純度がかなり高いので、これらに就いて上述の異性体分離法を施すと容易に1,3-両異性体を簡易に分離することができる。

硝酸塩類による硝化

カルバツオール核の窒素の不共有電子はπ電子として炭素原子のもつ電子と共に環全体に作用して二重結合に関連していると考えられ、-NHが塩基性をさして示さないことも不共有電子対が若干、π電子として環に分布されるためプロトンと結合して

$\left(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \right)^+$ のような陽イオンになり難いためであろうし、又、カリウムやナトリウムの作用によつてカルバツオールカリ、又はナトリウムを生ずるのもH⁺を放出して



となることによると解釈される。そこでこの核ではNHに対してパラの位置に弧電子対の出現する率が多く、硝化に際しても3-ニトロ化合物が主として生成し、1-ニトロ化合物の生成量は少ないはずである。

氷醋酸中で硝化を行うと普通10%程度の1-ニトロカルバツオールが生ずるのであるが、若し反應系中に金属塩が共存するならば生成物質の量も相違してくるよう推察される。

Mencke²⁾は硝酸塩と氷醋酸及び無水醋酸を用いて種々の物質をニトロ化し、異性体の生成がかなり異つてくることを報告した。又 Bacharach³⁾は同様の方法でアニリンをニトロ化してオルトニトロアニリンのみを得ている。

1) Ber. 57, 555 [1924], Soc. 99, 105 [1911] D.R.P. 295817.

2) Rec. Trav. Chim. 44, 141, E.P. 235698, J. A. Chem. Soc. 49, 1522 [1927].

3) Ber. 64, 2136 [1931] J. A. Chem. Soc. 49, 1525 [1927].

而してこの際には中間体として Diacetylorthosalpetersaure $(OH)_3 N (COCH_3)_2$ が生じて、これが反応するとしている。

著者はカルバツオールに対してこれらの硝酸塩と無水醋酸による硝化方法を適用し、その生成物を通常の硝化反応と比較考究しようとした。実験方法はカルバツオールのモノトロ化に必要な計算量の硝酸塩をとり、これに無水醋酸を加えて振盪溶解せしめる。

醋酸金属の生成によつて色調が變つたならば氷冷しながらカルバツオールの氷醋酸溶液を滴下しつつ攪拌する。この際の温度は30以下に保たねばならぬが大體 5~10分間で反応は完結する。これを氷水中に注加して析出物を濾過し、氷醋酸で温浸して不變化のカルバツオールのある場合にはこれを濾過分離する。

ついで冷却すると 3-ニトロ化合物が出るからこれを集め、母液は溶媒を蒸溜して残渣をトルイチン又はアニリンに溶解して 1-ニトロ化合物を析出せしめた。

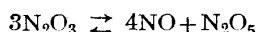
使用した硝酸塩は Cu, Ni, Bi, Co, Hg, Fe, Ag, Cd, Al, Mg 等であるが、Ag 塩を除く外のものはいずれも硝化可能で反応温度、反応速度は夫々差異はあるが Ni の場合が最も早く 25° で8分間で硝化が終了した。軽金属類は反応緩慢で若干温度を高める必要があつた。

異性体の生成量を見ると次表の如く鉄塩を用いた場合が最高で32%を示しニッケルはこれに次いだ。

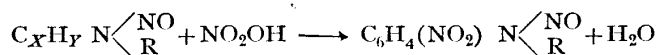
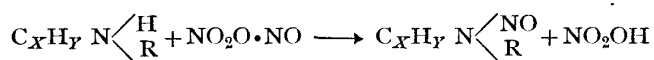
硝酸鹽	3-ニトロ	1-ニトロ	未變化カルバツオール
Cu	7.1	22.9	0
Ni	70.2	29.8	0
Bi	85.5	14.5	5.0
Co	83.5	16.5	2.2
Fe	67.9	32.1	0
Hg	86.3	13.7	6.1
Cd	88.0	12.0	5.1
Al	90.2	9.8	0
Mg	91	9.0	2.1

亜硝酸ガスによるニトロ化

Otto Ruff¹⁾ はガス状亜硝酸をカルバツオールの氷醋酸溶液に導入してニトロニトロゾカルバツオールを生成せしめ、これを分解して純粹の3-ニトロ化合物を得たと述べている。しかしこのガスの組成は變化し易くチニトロ化合物をも與えることも考えられる。さて O.N. Witt²⁾ はガス状亜硝酸は N_2O_4 と NO との混合物からなるとし、Deninger³⁾ は亜硝酸は温度が上昇すると五酸化窒素と酸化窒素になるとしている。



又第二級アミンがいわゆる亜硝酸によつてニトロ化合物まで硝化される過程は Stoermer⁴⁾ によると本質的には N_2O_4 の作用によるものであつて次の如くである。



而し復素環状化合物では亜硝酸だけではニトロ化を受けるだけでニトロ化合物までは進行せず常に少量の硝酸が必要であるのが通則である。

そこで著者はこれらの混合ガスによるニトロ化合物の生成状況を観察して常法のニトロ化と比較考究しようと考えて、亜硝酸を使用せずに澱粉上に硝酸を滴下加温して滴下速度と加熱の程度によつて、適宜に亜硝酸及び硝酸ガスが混合するように装置を調節し、フローメーターによつてガスの流速を測定しつつカルバツオールの醋酸溶液中に導入し、別に同一条件で発生せしめたガスを苛性アルカリに吸収せしめ、亜硝酸及び硝酸の量を滴定してその割合を定め、ガス組成、反応温度、及び生成物質との関係を検討した。 N_2O_3 , N_2O_5 はガス状の場合と、これがアルカリに吸収された場合ではかなり組成の變化を來し、精確なるガス組成を知ることは出来ないのではあるが、秒速 14cc 以下では反応温度とは無関係に黄色の FP 85° 以下のニトロ化合物のみを生じた。秒速 15

1) Ber. 34, 1673 [1901].

2) Ber. 11, 756 [1788].

3) Ber. 17, 2672 [1884].

4) Ber. 31, 252 [3189].

～18cc で 50°～60° に保ち 10～14 分間ガスを通すると一定時間後にガスの吸収が停止して突然緑黄色のニトロゾニトロ化合物が析出した。この生成物を濾取して、アルカリでニトロゾ基を脱して氷醋酸から再結晶するとヂニトロ化合物は生成していないことがわかった。これ以上長い時間ガスを導入し 80° 以上に加温するとヂニトロカルバオールが生成して特異の緑色に変化する。

上述の N-ニトロゾニトロカルバオールを興えた場合のガス組成は総酸及び亜硝酸の定量の結果、亜硝酸 80～85%，硝酸 15～20% であつて、この硝酸の量は 1 分間 0.16g で 15 分間には 1.92g となり 5g のカルバオールを硝化するのに必要な硝酸の量に大体匹敵する。

又導入する硝酸の量がモノニトロ化合物を生ずる計算量よりも多くなつたときでも液相の硝化の場合よりはヂニトロ化合物の生成量は少なく、生成したモノニトロ化合物を異性体と分離して見ると、1-ニトロ化合物の生成率は液相硝化のときより若干小さく現われることが知られる。

而し乍ら Ruff の記載するようにモノニトロカルバオールを生成せしめるに適當な方法であることは認め難いと思われる。

1-ニトロ 3,6-ジハロゲンカルバオールより 1-ニトロカルバオールの合成

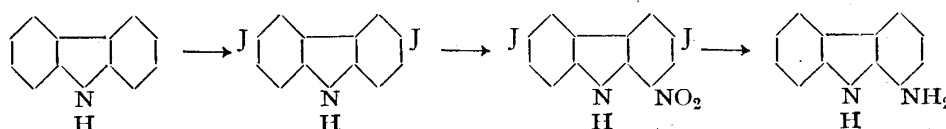
1-ニトロカルバオールを純粹に得るには上記の分離法でも充分あるが、3,6-ジヨードカルバオールをニトロ化して 1-ニトロ-3,6-ジヨードカルバオールを作り還元剤によつてヨードを離脱し、1-ニトロカルバオールを得んと試みた。

先ず S.G. 1.7 のヨード水素酸を用い、5° 以下で屢々攪拌しつつ 10 時間放置したが全く変化なく、中性で亜鉛末と煮沸するも又ナトリウムアマルガムを用いるも、いずれも原材料を回収した。

次に亜鉛末とアルカリによつて 3 時間加熱すると FP 193°～194° の物質を得た。このものはハロゲンの定性反応を示さないが、ニトロ基も還元せられたる 1-アミノ化合物に外ならざることが判明した。

又 1-ニトロ 3,6-ジブロムカルバオールを用うれば錫、醋酸、亜鉛末によつてもハロゲンは離脱せず、ニトロ基が還元されて 1-アミノ 3,6-ジブロム化合物を興えた。

要するにブロム置換体に於いてはこの種の反応は全く行われず、ヨード置換体に於いては被還元体をあたえ結局脱ハロゲンによつては 1-ニトロ化合物は得られない。



本研究につき御指導を賜つた高木誠司博士、研究上の御便宜を扱われた学長宮道悦男博士に深謝申上げる。又研究に協力せられた伊藤卓朗氏に感謝する。

実験の部

(1) カルバオールの硝化及び分離

(a) N-ニトロゾ-ニトロカルバオール

25g のカルバオールを氷醋酸 200cc と加温後、50° に冷却して 10.5g の NaNO_2 の粉末を徐々に加える。次第に黄色となつてニトロゾ化されると共に全部溶解する。これに氷醋酸 22cc、硝酸 22cc (S. G. 1.45) の混液を注意しつつ加えて攪拌する。次第に粥状となるが硝酸を加え終つた後もしばらく攪拌をつづけ、冷後黄緑色の N-ニトロゾ-ニトロカルバオールを濾過し、少量のアルコール及び水で洗滌する。収量 29.5g。

これにベンゾール 200cc を加え水浴上に加温し、温時濾過する。不溶物は FP 164°、収量 24g で 3-ニトロカルバオールを主成分としている。ベンゾール濾液を冷却するとき析出する部分は FP 138° で 5g である。

(b) モノ-ニトロカルバオール

20g のニトロ、ニトロゾカルバオールに 40% 苛性カリ、メタノール 200cc を加えて 30 分間煮沸し、多量の水の中に投じて沈澱をとるとニトロゾ基が脱してモノニトロカルバオールを得る。収量 15.5g。

次にオルトトリイデン 25cc 中にニトロ化合物を加温溶解し同量の無水アルコールを加えて15分間加熱する。暫時放置すると結晶を析出するから吸引濾過し、母液を更に強く冷却すれば多量の沈澱を得る。前者は FP186.5 1.8g で 1-ニトロカルバツオール、後者は FP 214~215° 収量 12.5g, 3-ニトロカルバツオールである。

又 FP 138° のニトロ化合物からは同様に操作して 1-ニトロカルバツオール 3.5g が得られる。

(2) 硝酸塩による硝化

5g の硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、3HO を粉末とし 20g の無水醋酸を加える、液の色は次第に緑色に変ずる。そこで 5g のカルバツオールを氷醋酸 10cc と混じたものを 30°C 以下で攪拌しながら加える。20 分後に氷水中に投じて黄色沈澱を濾過水洗し、氷醋酸を加温し濾過し、冷後沈澱する。3-ニトロカルバツオールを集め母液を濃縮して残渣をトリイデン 10cc に溶解し無水アルコールを加えて 1-ニトロ化合物を析出させる。この際には未変化のカルバツオールは存しないで、3-ニトロカルバツオール 3.0g, 1-ニトロカルバツオール 1.2g を得た。

他の硝酸塩の場合も殆んど同様の方法で硝化を行つた。異性体の量は綜論の部に記載したのを参照され度い。尚カルバツオール 5g を硝化するのに使用した硝酸塩の重量は次の如くである。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5g	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.0g
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.81g	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.0g
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3.3g	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.5g
$\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3.8g	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5g
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.0g		

(3) N_2O_3 , N_2O_4 等による硝化

(a) カルバツオール 5g を氷醋酸 15cc に懸垂し、澱粉と硝酸から発生させたガスを流速を測定しながら通す。反應温度 60°, ガス速度 13cc/sec, 反應時間 20 分で、内容は全部溶解する。冷後針狀の結晶が出るから濾過して、アルコールで再結晶する。

FP 72°~75° 収量 5.5g, N-ニトロカルバツオールである。秒速を夫々 2, 4, 5, 8, 10, 13cc に変えた場合いずれも FP 85° 以下の物質が得られた。

(b) カルバツオール 5g の氷醋酸溶液に温度 60° で 15cc/sec で 15 分 ガスを通すると緑黄色の沈澱を生ずる。これを酒精性カリと煮沸し水中に投じ析出物を集める。FP 195°~210° 収量 4.3g。

トリイデン、アルコールで処理して、3-ニトロカルバツオール 3.5g, 1-ニトロカルバツオール 0.8g を得た。又秒速 15, 16, 17, 18cc/sec では同一反應体を得た。N-ニトロゾ-ニトロカルバツオールは生成しない。

(c) 上記のカルバツオール溶液に温度 95° で 15cc/sec のガスを 15 分通導した。生成物は FP 260° 以上でニトロカルバツオールが多く含まれている。

(d) ガスの分析 秒速 15cc のガス 15 分間苛性ソーダ 20g の 10% 溶液 300cc 中に冷却しながら導入しその 50cc を取り N- H_2SO_4 で過剰の NaOH を逆測し、別に 25cc の検液を取り N- KMnO_4 で HNO_2 を滴定する。総酸量から亜硝酸量を減じて硝酸の量を算出したところ HNO_3 として 0.16g を含有する。

栗原藤三郎・丹羽弘司：モノヘテロダイフェニレン化合物の研究（第 3 報）

カルバツオール誘導体の電解還元

Whitner 氏¹⁾は 3-ニトロカルバツオールを還元すると FP 254° のアミンを得るが、3-アゾ、又は 3-アゾオキシカルバツオールを亜鉛末で還元すると FP 247° の物質を得ることから後者はヒドラゾ化合物であろうと推定したがアセチル化すると両者とも FP 225° の同一物質を興えることを報告した。追試を行つても異なる FP を有する二種の物質が得られアミンの性質をもつている。これをアセチル化してニトロゾ化を行うといずれも FP

1) J. Am. Chem. Soc. 46 2326 [1924].