

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) $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{N}_2\text{O}_4$ 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。冷後針状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- $\text{H}_2\text{SO}_4$  で過剰の NaOH を逆測し、別に 25cc の検液を取り N- $\text{KMnO}_4$  で  $\text{HNO}_2$  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  $\text{HNO}_3$  として 0.16g を含有する。

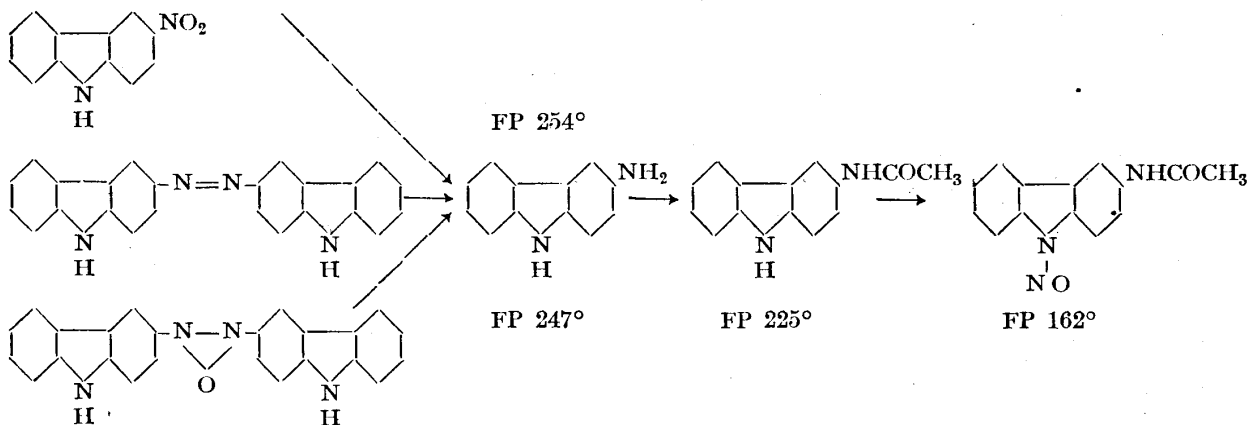
## 栗原藤三郎・丹羽弘司：モノヘテロダイフェニレン化合物体の研究（第 3 報）

### カルバツオール誘導体の電解還元

Whitner 氏<sup>1)</sup>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

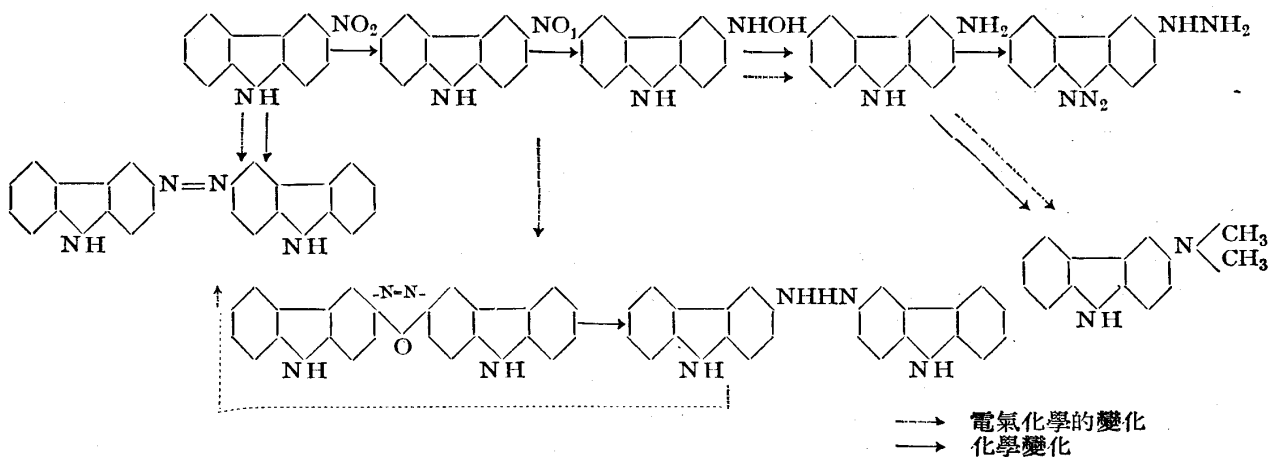
1) J. Am. Chem. Soc. 46 2326 [1924].

162° の N-ニトロゾ-3-アセトアミノカルバツオールを生ずる故、この二種のアミンはヂモルフの関係にあるものであつて、化学的方法によつてはヒドラゾカルバツオールを得ることは困難なのではないかと考えられる。以上の事柄は次式のように示される。



そこで Whitner が疑問視したヒトラゾ化合物を製造し、これらの関係を明白にしようとして、カルバツオールの電解的研究を行い、併せてカルバツオールの炭素に縮合せる  $-NO$ 、 $-NHOH$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-CHO$  等の新物質を製造し、更に化学的に反応困難なものを検討し、カルバツオールの分野に於ける電解的酸化、還元、置換の諸条件を決定せんと企図した。

ニトロ芳香体の電解還元は Elbs その他の研究が多数あるが、電極、溶媒、液性、電流密度、電解液濃度温度、触媒等が種々なる化合物を興える条件として挙げられる。カルバツオールに於いては次の諸階梯を経ると考えるべきである。



次にニトロカルバツオール又はアミノ化合物から各物質を得べき電気量は次の如くである。

nitrosocarbazole	2F	53.6A/S
hydroxylaminocarbazole	4F	107.2
aminocarbazole	6F	160.8
azoxycarbazole	6F	160.8
azocarbazole	8F	214.4
carbazolehydrazine	4F	107.2
hydrazocarbazole	10F	268.0
dimethylaminocarbazole	4F	107.2
carbazolealdehyde	2F	53.6

(カルボン酸より)

電解条件は下のように選択したがニトロ化合物が難溶性のため期望した電位は得られなかつた。

(a) 溶媒 醋酸(50~60%) 硫酸(10%) 苛性ソーダ(3~5%) 炭酸ソーダ(飽和) アルコール(70%)

アルカリ性では特に難溶のためアルコールを添加し攪拌を強くした。

(b) 温度 温度が高いと種々の副反応が誘起され水素過電圧も低下する。しかし反応速度は増大する。これらを考慮して 70° 附近に保つて多くの電解を行つた。

(c) 電流密度 比較的大きくし 1-7 A/dm<sup>2</sup> とした。

(d) 触媒 錫塩を hydrogen carrier として用いた場合もあるが好結果は示さなかつた。

以上の電解の終末点は水素クーロメーターで判定した。

### 電解生成物の検討

#### (イ) 酸性

ニトロカルバツオールを酸性で還元すると C-ニトロゾカルバツオールまでの計算量の電量で黄色から緑色に突然変化し、このことからその生成を推定することができる。

然し、電解を停止してこれを抽出しようとするとき再び黒褐色に変じ、ヒドロオキシルアミンを得たのでニトロゾ化合物を遊離の状態で取出すことは不可能と思われる。次にアミノカルバツオールは化学的還元法では収率は 50% 内外であるが電解では 60~75% の好収量を挙げることが出来た。ヒドロオキシルアミンは一新化合物であるが鉛電極を用いる際に最も容易に得られ、FP 158° であつた。

#### (ロ) アルカリ性に於ける電解還元

ニトロ化合物をアルコールに溶解し、醋酸ソーダを添加して電解すると、液は赤色に変じ更に黄赤色となつた。電解終了後、少量の赤色結晶が析出し、これを濾過した液を濃縮すると更に多量の結晶を得た。両者とも同一物質で FP 210°~211° でニトロ化合物を亜鉛末で還元して得たアゾカルバツオールと混融しても融点降下を示さない。又アゾカルバツオールが生成した後、電流を弱めて 10F に達するまで送電すると白色の FP 184° の針状結晶を得るが、分析結果はヒドラゾカルバツオールに一致した。

#### (ハ) アミノカルバツオールからヒドラチン及びジメチルアミノカルバツオールの生成

アミノカルバツオールを塩酸にとかし、電解槽に入れ、亜硝酸ソーダ溶液を滴下攪拌しながら電解すると淡緑色の FP 155° の物質が得られる。これはアルコール中でアルデヒドと反応して結晶性沈澱を作るので新化合物としてのカルバツオール-2-ヒドラチンであつた。

又、アミンの塩酸溶液にパラホルムアルデヒド或はホルムアルデヒドを加えて、Pb 及び Cu を電極として電解するとアミンをジメチル硫酸と処理して得られる、3-ジメチルアミノカルバツオールを 65分 1.8A で好収量で得た。

#### (ニ) カルバツオールカルボン酸ソーダからカルバツオール-3-アルデヒドの生成

水銀を陰極とし鉛を陽極として硼酸溶液中にカルボン酸ナトリウムの水溶液を滴下しながら電解するとナトリウムアマルガムを生成しつつアルデヒドを生成した。酸性亜硫酸ソーダで捕捉したアルデヒドを酸で再び分解してエーテルに移行せしめて FP 142° の白色結晶を得た。

アルデヒドの呈色反応をよく現わした。

これを要するに電解的研究によつて新化合物 5 個を得、ヒドラゾカルバツオールとアミノカルバツオールの相違を明確にすることができたのである。

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金島、沖野、丹羽の諸氏に感謝する。

### 実 験 の 部

#### (1) 3-aminoc arbazole.

3-ニトロカルバツオール 5g の醋酸溶液を 70° に加温し、1.5A の電流を 2 時間 20 分通す。最初黄色の液は緑黄色から紫色に変化する。電解終了後、液を濾過し、濃縮後中和すれば淡紫色の結晶 3.2g を析出する。アル

コールから再結晶，FP 242°

陰極 Cu 氷醋酸 陽極 Pb 稀硫酸  
電流密度 2.5A/dm<sup>2</sup> 電圧 6.5V 電量 3.49 A.S.  
電流能率 70% 錫電極の場合は 2.5A/dm<sup>2</sup> で 3.5g を得た。

(2) Carbazole-3-hydroxylamine.

ニトロ化合物 5g の醋酸溶液を 75° で Pb 極で 1.5A. 1時間40分電解する。液は緑黄色→緑褐色→赤褐色に変ず。終了後、電解液を濃縮して緑褐色結晶 2.4g を得る。アルコールから再結晶。

FP 158° アセトアルデヒドオキシム FP 280°  
電流密度 2.5A/dm<sup>2</sup> 電量 2.33A.S. 能率 55%.

(3) 3-azocarbazole.

ニトロ化合物 5g のアルコール溶液に醋酸ソーダ 10g の溶液を加え、Ni 電極で 2A. 1時間20分電解する。温度は 70° で液は赤色に変ずる少量の赤色沈澱を生ずるが反応後、アルコールを濃縮して赤褐色結晶を得た。FP 210° 収量 2.5g

電流密度 6.6A/dm<sup>2</sup> 電気量 2.33A.S. 能率 64%

(4) 3-hydrazocarbazole.

(3) と同様にして 2A で1時間20分電解し、次に 1.5A で送電する。液は赤色であるが次第に薄れる。冷後、析出する結晶を集め母液はこれを濃縮して更に少量を得る。メタノールから再結晶する。FP 184°、帯赤白色の結晶で収量 2.5g.

電流密度 6.6A/dm<sup>2</sup> 電気量 2.91A.S. 電流能率 60%.  
C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> 計算値 N 8.76, 実験値 N 8.63.

(5) Carbazole-3-hydrazine.

3-アミノカルバツオール 5g を 12.5%, 塩酸 30cc, 水 120cc にとかし、酸性亜硫酸ソーダ 20g を 100cc の水にとかしたものを加え、5°C 以下に冷却しながら 2A の電流を通じつつ 1.5g の NaNO<sub>2</sub> を 10cc の水にとかしたものを滴下する。2時間電解した後、濾過し濾液をアルカリ性とし、沈澱を濾取してアルコールから再結晶する。緑黄色板状結晶。FP 155° これをサリチルアルデヒドと水浴上に暫時加温すると、冷後、針状の結晶としてサリチルヒドラッオンを析出する。

FP 215° 電極、錫及び炭素棒、隔膜なし。  
電流密度 4.4A/dm<sup>2</sup> 電量 2.10A.S.

(5) 3-dimethylaminocarbazole.

3-アミノカルバツオール 5g を塩酸 50cc, 水 150 の液にとかしパラホルムアルデヒド 10gを加え、0.8A で4時間電解する。液は乳白色から紅白色に変ずる。電解後濾過し、冷却すると 4g の沈澱が出る。醋酸エチルから再結晶。FP 265° で収量 2.4g.

電極 Cu 及び Pb 電流密度 2A/dm<sup>2</sup> 電量 2.7A.S. 能率 50%.

(6) Carbazole-3-aldhyde.

底面積 25cm<sup>2</sup> のビーカーに水銀を 1cm の厚さに敷き硼酸 7g, 硼砂 10g, 水 80cc の液を入れ、白金線を封じた Pb 板を浸し、攪拌しながら 1.5A の電流を通じカルバツオールカルボン酸ソーダ 10g, 酸性亜硫酸ソーダ 6.5g, 水 50cc の混液を滴下して 20~30° で1時間50分電解する。電解終了後尚30分間攪拌し、生ずる黄褐色沈澱を水銀から傾斜し、稀硫酸を加えて分解し、エーテルで抽出する。エーテル層を分取し炭酸ソーダ液で振盪した後、エーテル層をとりエーテルを溜去する。FP 245° フクシン亜硫酸で赤色に変ずる。