

栗原藤三郎：モノヘテロダイフェニレン化合物の研究（第4報）

カルバツオールヒドラチン誘導体の合成

著者は初めカルバツオール-9-ヒドラチンをアルキル化して緩和な下熱剤を合成する目的を以て研究を行ったが、次いで各種のアルデヒドやケトンとの縮合を試みこれらがカルボニル基を検出するに有用なるや否やを検討しようとして35種の新しいヒドラッオンを合成した。チフェニレンヒドラチン及びそのヒドラッオンの生成については Blom 氏の研究があるが同氏は核置換体等には触されていない。

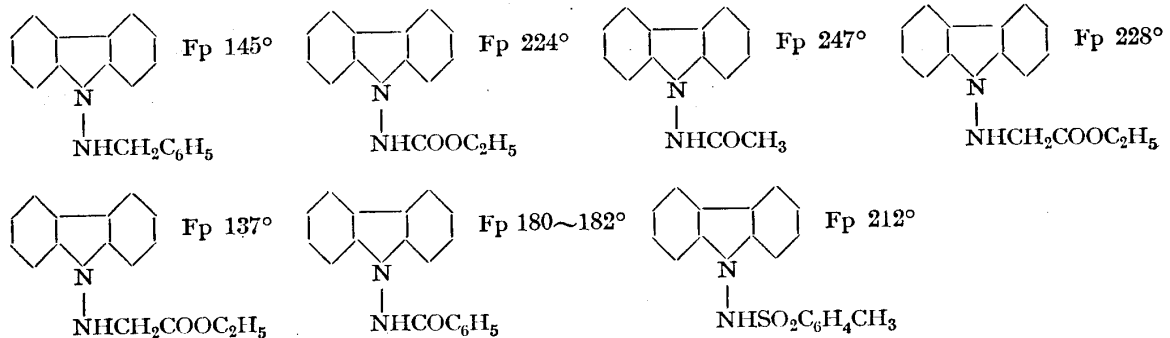
カルバツオール-N-ヒドラチンは対応する-N-ニトロ化合物を還元すると得られる。即ち 3-ニトロ-, 3-ブロム-, 3-アセトアミノ-, 3,6-ジブロムカルバツオール等を氷醋酸に溶解し、温時、亜硝酸ソーダ粉末を加えてニトロ化し、これをエーテル、ベンゾール等に溶解し氷醋酸を加えて 10° 以下に冷却しながら亜鉛末を少量宛攪拌しながら加え脱色した後、過剰の氷醋酸を炭酸ソーダで中和し、その濾液を乾燥し、夫々のヒドラチン塩酸塩を沈澱させる。この過程の中でニトロ化は容易で定量的に行われるが還元は物質によつて難易があり、3-ニトロ-9-ニトロ-, 3-アセトアミノ-9-ニトロカルバツオールの場合には収量は20%程度に止る。これはこれらの物質が溶媒に難溶であることに起因すると思われる。

次にニトロ化合物をアルコールに溶解して塩酸を加えて Cu 又は Pb を電極として電解還元を行うと 4F でヒドラチンが得られる筈であるが、数回の実験ともカルバツオールを回収するに止つた。これはニトロゾアミンが電解に際してアンモニアを発生して第二級アミンに分解するためと思われる。

生成したヒドラチンはいずれも結晶であり比較的安定な物質でよく保存に耐えることができる。

Diphenylhydrazine	Fp. 151	無色葉状結晶
3-bromdiphenylhydrazine	125	〃
3,6-dibromdiphenylhydrazine	165-166	無色板状 〃
3-nitrodiphenylhydrazine	187-188	黄色針状 〃
3-acetaminodiphenylhydrazine	154	無色針状 〃

アチル化及びアルキル化はヒドラチンのアルコール溶液に $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ などを加えると容易に行われ常温に於いてアルキル化合物を析出する。その二、三を挙げると次の如くである。



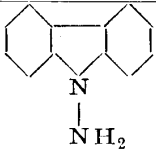
次にヒドラッオン類の生成はヒドラチンを無水アルコールに溶解して、計算量のアルデヒドのアルコール溶液を加えて振盪するとサリチルアルデヒドのヒドラッオンのように直ちに結晶となつて析出するものもあるが多くは水浴上に暫時加温し、30分位放置する。又少量の硫酸又は氷醋酸を添加すると反応がより速に行われる。この際生成するヒドラッオンがアルコールに溶解するような場合には溶媒を用いぬ方が有利であつた。

ヒドラッオン類は有機溶媒に易溶で diphenylhydrazone 類と比較すると熔融点が高く結晶形も美麗である。

五種のヒドラチンの中、最もよくヒドラッオンを生成するのは3-ブロムヂフェニレンヒドラチンで、これに次ぐのはヂフェニレンヒドラチン、3,6-ヂブロムヂフェニレンとヒドラチンで、3-アセトアミノ、3-ニトロヂフェニレンヒドラチンは反応速度が遅く結晶を析出し難い。始めの二物質はグルコース、ガラクトースの濃水溶液と加温するとヒドラッオンを生成したが、他のものは糖類を回収するに終つた。

合成したヒドラッオン類を表示すると別表のようであるが、これらのヒドラチン類もカルボニル基を検出するのにある程度有効であると考えられる。又、カルバツオールベンゾイルヒドラチンは多少解熱作用をもつことが明らかになつた。

Hydrazones in Carbozole-series

aldehydes	hydrazines 	3-Bromo	3-nitro	3,6-dibromo	3-acetamino
Benzaldehyde	140 (黄色)	125 (無)	173 (黄)	120 (微黄)	147 (黄)
Salicylaldehyde	147 (無)	138 (黄白)	210 (黄)	135 (無)	158 (微黄)
O-nitrobenzaldehyde	169 (黄)	136 (黄)		156 (黄)	125 (黄)
m-nitrobenzaldehyde	184 (黄)	174 (黄)		166 (黄)	132 (黄)
P-dimethylamins -benzaldehyde	128 (淡黄)	98 (微黄)	152 (黄)	113 (黄白)	
Piperonal	125 (淡灰)	117 (淡褐)	144 (黄)	123 (黄白)	
Furfural	110 (微黄)	85 (黄白)		114 (淡褐)	
Glucose	135 (無)	128 (無)			
Glactose	142 (無)				
Semicarbazide	138 (黄)				
Thiosemicarbazide	172 (黄白)				

本研究について御指導を賜つた、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し上げる。又研究に協力せられた久富靖氏に感謝する。

実 験 の 部

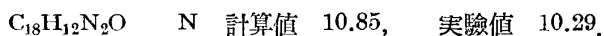
(1) 3-bromo-9-amino-carbazole

3-ブロム-N-ニトロゾカルバツオール 5g をエーテル 40cc に溶解し、氷醋酸 5g を加えて氷冷して 15° 以下で亜鉛末 20g を攪拌しながら徐々に加える。液の黄色が褪せし殆ど無色になつたならば炭酸ソーダの粉末を加えて中和し濾過し、亜鉛をエーテルでよく洗滌し、濾液と洗液を合して塩化カルシウムで乾燥後、乾燥塩酸ガスを通じ析出する 3-bromo-9-amino carbazole の塩酸塩を濾取し、アルコール 15cc に溶しアンモニア水で中和する。遊離したヒドラチンを取りアルコールで再結晶する。無色板状結晶 Fp 125°

3-ニトロ、3,6-ヂブロム-, 3-アセトアミノ-, 9-ニトロゾカルバツオールからも同様の方法で対応するヒドラチンが得られる。但し 3-ニトロ、3-アセトアミノ化合物の場合にはエーテルを多く用いなければならない。

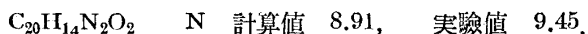
(2) Furfurolediphenylhydrazone.

9-アミノカルバツオール 0.5g を無水アルコール 3cc に溶解し、フルフロール 0.3g のアルコール溶液を加えると直ちに長針状結晶が析出するから濾過してアルコールから脱色して再結晶する。黄色針状結晶 Fp 110°



(3) 3-brom-9-Salicylidenaminocarbazole.

3-ブロム-9-アミノカルバツオール 0.4g をサリチルアルデヒド 0.5g 中に加えて振盪すると直に結晶が析出する。無色針状結晶 Fp 142°



(4) 3,6-dibrom-9-benzylidenaminocarbazole.

9-アミノ-3,6-ジブロムカルバツオール 1.7g, ベンズアルデヒド 0.7g, アルコール 5cc の混合物を水浴上に暫時加温後, 放冷する. 析出した黄色針状結晶をとり, メタノールから再結晶する. Fp 120°.

$C_{19}H_{12}N_2Br_2$ N₂ 計算値 6.54 実験値 6.91.

(5) P-dimethylaminobenzylidenaminocarbazole.

9-アミノカルバツオール 3.6g, ジメチルアミノベンズアルデヒド 2.7g をアルコール 10cc と10分間加温する. 冷時微黄色結晶を析出す. メタノールから再結晶. Fp 128°

$C_{12}H_{19}N_3$ N 計算値 13.41 実験値 12.86.

(6) m-nitrobenzaldehyd-3,6-dibromdiphenylenhydrazone.

3.4g の 9-アミノジブロム-カルバツオールをアルコール少量にとかし, メタニトロベンズアルデヒド 1.5g を加えて水浴上に15分加温する. 冷後, 析出する結晶はアルコールで再結晶する. Fp 166°.

$C_{19}H_{11}N_3O_2Br_2$ N 計算値 8.87 実験値 8.65.

(7) Glucose-diphenylenhydrazone.

グルコース 1.8g を 3cc の水にとかし, カルバツオールヒドラチン 1.9g の無水アルコール溶液を加え15分間加温し, 2時間放置すると, 無色針状結晶を得る. Fp 135~135.5°

$C_{18}H_{20}N_2O_5$ N 計算値 8.13 実験値 7.85.

(8) O-nitrobenzaldehyd-3-acetylaminodiphenylenhydrazone.

2.4g の 3-アセトアミノヂフェニレンヒドラチンとオルト-ニトロベンズアルデヒド 1.5g をアルコール 10cc に加温溶解し, 10分間加温, 放冷する. 析出する黄色結晶を濾過水洗する. Fp 125°

$C_{21}H_{16}N_4O_2$ N 計算値 15.54 実験値 15.05.

(9) N-carbazylsemicarbazide.

9-アミノカルバツオールの塩酸塩 0.5g を少量の水にとかし, シアン酸カリ 0.3g を加えて攪拌する. 直ちに結晶が出るから濾過し, アルコールから再結晶する. Fp 138°~139°

$C_{13}H_{11}N_4O$ N 計算値 23.82 実験値 23.15.

(10) 9-carbazylthiosemicarbazide.

9-アミノカルバツオールの塩酸塩 1g を少量の水にとかし, ロダンカリ 0.8g の濃水溶液を加えて3時間煮沸する. 冷却すると黄色沈澱を生ずる. メタノールから再結晶, 淡黄色板状結晶 Fp 172°~173°

$C_{13}H_{11}N_3S$ N 計算値 17.42 実験値 16.98.

栗原藤三郎: モノヘテロダイフェニレン化合物の研究 (第5報)

カルバツオールのスルホン化について

カルバツオールのモノスルホン酸はカルバツオールにクロルスルホン酸の作用によつて得られるが¹⁾これをメルカプトカルバツオールより誘導せる物質と比較考究して, その性質を究明し, 且つスルホン酸誘導体と見なされるカルバツオール系のスルホンアミド類を合成した.

メルカプトカルバツオールの合成及びその酸化

カルバツオールは冷時は濃硫酸によつてもあまり変化をうけない. Schultz²⁾によると15倍の硫酸と8日間放置しても僅に1/10量がスルホン化を受けるのみである.

而しこれを加温すれば容易に反応を受けて3,6-ジスルホン酸を生成する. モノスルホン酸の生成に必要な硫酸