

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6報）

カルバツオールハロゲン化に就いて

カルバツオールハロゲン誘導体中ではクロロ、及びブロム化合物はよく研究されており、ヘキサクロロ¹⁾ヘキサブromo²⁾化合物も文献に記載されているがヨード化合物としては3ヨード、3,6-ヂョードカルバツオールが知られているに過ぎない。

ヂョードカルバツオールはアルコールにカルバツオールを加温溶解し、4モルのヨード及び適量の HgO を加えて水浴上に約2時間加温すると得られ³⁾ Fp 200° の無色無臭の結晶でヨードホルム代用品として推奨された。

それ故、更にヨード含量の多いポリヨード化合物が生成すればその消毒剤としての用途も更に有望であるように考えられる。この目的のためにトリ、テトラ、ヘキサヨードカルバツオールを得ようとしてヨード化反応を研究した。

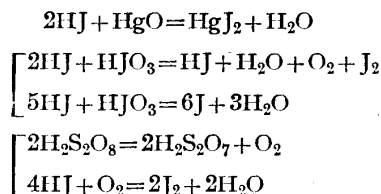
ヨード化の方法としては次の方法を実施した。

(a) ヨードによるヨード化 これはアルカリ又は酸化剤の共存の下に反応せしめる。

(b) ヨード化合物によるヨード化

(c) ヨードによる酸化剤の共存における加圧のヨード化

(a) の酸化剤としては HgO, Na₂S₂O₈, KJO₃ を用いたがこれらの酸化剤は次の如くして反応の際に副生する H₂J を抑えて反応を進行させるものと考えられる。



Bray⁴⁾ は上の反応機構で結局 HJO が生成することから HgO, KJO₃ 等の添加剤は HJO の生成を助けるものであり、HJO がヨード化に與えるものであるとした。而し更に HJO ⇌ H⁺ + JO⁻ の解離が行われて OJ⁻ は J⁺ 及び O⁻ に解離し得るから、結局 J⁺ なる陽イオンによつてヨード化が進行すると考えることができる。強アルカリ性では J₂ は J⁻ 及び JO⁻ として存在し、HOJ を考えなくてもよい。かくてカルバツオールのヨード化に於いても Price⁵⁾ の陽イオン説と同様の解釈を適用するのが好都合である。

次に J⁺ は J₂ ⇌ J⁺ + J⁻ なる平衡にあるので、J⁻ が濃厚な程ヨード化は進行し得ない。この J⁻ を除去するために HgO, Ag₂O, HJO₃ などが加えられるのである。特にポリヨード化反応を行う如き場合には J⁻ を次々に除かなければ一定以上に進行しないと云うことも容易にうなずくことができる。

しかし、常圧下でヨード化を行つたときはヨードを過剰に用いても生成物はヂョードカルバツオールで残余のヨードを回収した。(b) 法で醋酸にカルバツオールを溶解して加温しながら NaJ, NaJO₃ を加えてヨード化してもやはりヂョード化合物を得たにすぎなかつた。

そこで更に反応をつよめるために加圧下にヨード化を試みて見た。即ちカルバツオールのメタノール溶液に HgO を加えて加圧釜中で4モルのヨードを 140°~160° で7時間反応させると Fp 223° の物質を得たが分析結果によると、テトラヨードカルバツオールに対応した。又、6モルのヨードと 170°~185° で Fp 238°~240° の物質が得られ、ヨードの定量によつてこの物質はヘキサヨードカルバツオールであることが推定された。

これらのヨードの置換位置は恐らく1, 3, 6, 8及び1, 2, 3, 6, 7, 8であろうと考えられる。一方1, 3, 6, 8テトラニトロ化合物を⁶⁾還元してテトラアミンとして、これを octazo 化してヨードカリ溶液を加えると黄色沈

1) Graebe A. 202, 28. Fried 4, 1096.

3) D.R.P 81929. Soc. 1926, 549.

5) Chem. Rev. 29, 37[1941]

2) Maggara, G. 25. II, 400.

4) Z. Physik. Chem. 54, 463.

6) Schalten. Ber. 50, 608 [1917] Ciamician, G. 12 277.

澱を生ずる。これを濾取して氷醋酸で処理してヨード化合物に変じようとしたが、Fp 172° の物質となり、ヨード化合物のいずれも匹敵しないし、微量のため精査を行ない得なかつたので上の置換位置を証明することはできなかつた。

ポリヨードカルバツオールはヂョードカルバツオールよりも溶媒に難溶であつて、熔融点又は分解点附近で甚しくヨードの蒸気を発生する。そのヨードは体液などにふれて離脱し、ヂョードカルバツオールとなり、消毒剤として有用であると思われる。

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し上げる。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) Dijodcardazole.

(a) カルバツオール 5g をメタノール 200cc に加温溶解し、ヨード 30g, 酸化水銀 12g を交互に加えて4時間加温し、赤色ヨード汞を濾過して母液を濃縮し、析出した結晶をチオ硫酸ソーダでよく洗滌し、アルコールから再結晶する。

Fp 200°~203° 収量 12.5g チョードカルバツオールである。

(b) カルバツオール 5g を氷醋酸 70cc に加温溶解し、NaJ 90g, NaJCO₃ 10g を徐々に加え、更に稀硫酸100cc を添加して4時間加温する。生成物はヨードカリ溶液で洗い、アルコールから再結晶する。Fp 200~203°C

(2) Tetrajodcarbazole.

(a) チョードカルバツオール 5g, ヨード 30g, 氷醋酸 30cc の混液に KJO₃ 6g を水 10cc に溶解したものを加え加圧壺中で 120~130° に6時間加熱する。冷後、沈澱を濾過し、ハイボ液で反覆洗滌しアセトンで抽出する。淡青色板状結晶を得た。氷醋酸の母液を濃縮すれば更に少量が得られる。収量 15.5g

Fp 225~228° 分解時はヨードの蒸気を発生する。水に不溶であるが、ベンゾール、クロロホルム、氷醋酸には少々溶解する。

(b) カルバツオール 5g, ヨード 30.5g, 酸化水銀 13g, メタノール 25cc を閉管中に入れ、140~150° に7時間加熱する。冷後生成物は赤色ヨード汞と共に沈澱するからベンゾールとアセトンでくりかえし抽出して青色の 13.5g の物質を得た。

Fp 223~228° で (a) と同一物質である。

C₁₂H₈N₄ J 計算値 75.51, 実験値 75.85.

(3) Hexajodocarbazole.

ヂョードカルバツオール 5g, ヨード 31g, 酸化水銀 12g, メタノール 30cc の混合物を加圧壺に入れ、170°~185° に8時間加熱する。液は紫黒色に変化する。沈澱を濾過してベンゼンに溶解し再結晶すると青色粉末を得る。

Zp 235°~240° 一般溶媒にはテトラヨードカルバツオールより難溶である。

C₁₂H₁₃N₆ J 計算値 80.24, 実験値 79.10.

(4) テトラアミノカルバツオールよりテトラヨードカルバツオールの試製

テトラニトロカルバツオールを錫と塩酸で還元して²⁾テトラアミノカルバツオール塩酸塩とし、その 5g を稀塩酸 25cc 水 80cc に懸垂し、5°C以下に冷却して 7.5g の NaNO₂ の 40cc の水溶液で Octazo 化する。

滴下後暗緑色になつた液を濾過して不溶物を除き、濾液にヨードカリ 8g の飽和溶液を加える。生ずる黄色沈澱をとり、これを氷醋酸 20cc と振盪する。N₂ を激しく発生し分解する。沈澱を濾過してアルコールにとかし脱色すると黄緑色葉状結晶少量を得る。

Fp 172~174° ヨードの定性反應著明であるがヨードカルバツオールの混合物であろう。

1) D.R.P. 12522, Ber 423799のヂョードカルバツオールの製法に準ず。

2) Ziersch Ber, 42, 3800 [1909].