メチルナフタリンのアンモ酸化

(昭和41年3月30日受理)

関根 紀之^{*1}・神谷 佳男^{*2}

五酸化バナジウム触媒を用いメチルナフタリンのアンモ酸化を流通法により行なった。反応温度が低い時にはナフトニトリルが主生成物であるが、温度が高くなるとナフトニトリルが減少して、フタロニトリル、トリシアンベンゼンおよびフタルイミドが増加し、500℃以上ではフタルイミドが主生成物である。2-メチルナフタリンについての各生成物収率 (mol%) はつぎのようであった。410℃においてナフトニトリル 21.8%, フタロニトリル 3.9%, トリシアンベンゼン 1.8%, フタルイミド 0.7%。452℃においてはそれぞれ 0%, 16.3%, 5.6%, 21.3%。

さらに、ナフトニトリル、ナフトアルデヒドおよび 2-メチル-1,4-ナフトキノンをアンモ酸化し、メチルナフタリンのアンモ酸化の機構を考察した。メチルナフタリンの一部はメチル基がアンモ酸化されてナフトニトリルとなり、これからフタロニトリルとトリシアンベンゼンを生成するが、一部はメチル基のついたベンゼン核が酸化されてメチルナフトキノン径由でフタロニトリルを生成する。高温においてフタルイミドが主生成物となる理由は、フタロニトリルとフタルイミドの間に平衡があることによると考えられる。

1 緒 言

炭化水素をアンモニアの存在下で酸素により酸化し、一段でニトリルを合成するアンモ酸化反応は、メタンからシアン化水素を合成する Andrussov 法およびプロピレンからアクリロニトリルを合成する Sohio 法など工業的に著名なものがある。

アルキルベンゼン類のアンモ酸化については V_2O_5 系触媒を用いた研究が多い。トルエンについては Hadley^{1a)}、斎藤^{2,3)}、小方⁴⁾ の発表があり、ベンゾニトリルを 52%~62% 生成することを認めている。*m*-キシレンおよび *p*-キシレンからはイソフタロニトリルおよびテレフタロニトリルが 85% 程度の好収率で生成する。最近、太田⁵⁾ は 1 成分として MoO_3 、他成分として Ni, Fe または Co の酸化物を用いる二元系触媒によって *p*-キシレンからテレフタロニトリルを 80~90% の収率で生成することを見出している。斎藤³⁾ によれば、メチル基の一つがニトリル基になった後に、残りのメチル基がニトリル基になって、イソまたはテレフタロニトリルを生成するが、*o*-キシレンについてはフタルイミドを副生し、かつフタロニトリルとフタルイミドの間には平衡が存在する。小方⁴⁾ はナフタリンのアンモ酸化によってフタロニトリルを主生成物として得ている。

メチルナフタリン類の酸化反応は無水フタル酸の製造法として注目されてきたが、ナフタリンに比して発熱量が多く、無水フタル酸の収率が低いという欠点がある⁶⁾。反応機構については、森

田⁷⁾ の 2-メチル-1,4-ナフトキノン中間体説と、Norton ら⁸⁾ のナフタリンカルボン酸の脱炭酸によるナフタリン中間体説がある。アンモ酸化によって、酸化に対して不安定な中間体を取り出すことができるので、メチルナフタリンの酸化反応機構についても有力な知見が得られると考えられる。メチルナフタリンのアンモ酸化に関する研究は報告されていない。

本報では、五酸化バナジウム触媒によりメチルナフタリンのアンモ酸化を行ない、ナフトニトリル、シアンベンゼン類およびイミド類など各種生成物を定量して、反応機構を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

2.1 反応装置および操作法

反応装置は通常の気相接触反応装置で、その概略を図1に示す。反応管は内径 17.5 mm のパイレックス製 U 字管であり、中央の熱電対保護管は外径 8 mm である。加熱は熔融塩 ($NaNO_2$ 40%, $NaNO_3$ 7%, KNO_3 53%) を熱媒体とし、電気炉を使用した。装置の接合部はスリ合せガラスを用いた。

空気は濃カセイカリ水溶液で洗浄し、シリカゲルで乾燥して送入した。アンモニアは固形カセイソーダ充てん管を通して乾燥した。原料はグリセリン恒温浴中で気化同伴させ供給した。反応生成物は空冷管、深冷トラップ、グラスウールおよびユーテル洗浄ビンにより捕集した。トラップおよびユーテル洗浄ビンはドライ

図1 反応装置の概略図

A: アンモニアガス, B: 二次空気, C: 一次空気, D: 気化器, E: グリセリン恒温槽, F: 反応管, G: 溶融塩浴, H: 触媒, I: 熱電対, J: 空冷捕集管, K: 深冷トラップ, L: グラスウール捕集管, M: ユーテル洗浄ビン, N: ドライアイス-メタノール浴

*1 Noriyuki SEKINE 現在住友化学工業株式会社中央研究所：高槻市塚原。

*2 Yoshio KAMIYA 東京大学工学部燃料工学科：東京都文京区本郷。

1) 総説：a) D. J. Hadley, *Chem. Ind.*, 238 (1961); b) 小森, 阿河, 有機合成化学, 21, 848 (1963); c) 吉野, 化学工場, 9 (No. 11), 17 (1965); d) 坂西, 小方, “酸化反応と還元反応”, 上巻 東京化学同人 (1965) p. 53; e) 太田, 石油誌, 9, 95 (1966)。

2) 斎藤, 太田, 有機合成化学, 22, 394, 472, 657 (1964)。

3) 斎藤, 太田, 有機合成化学, 22, 730 (1964)。

4) 小方, 沢木, 坂西, 工化, 67, 1542 (1964)。

5) 小方, 坂西, 沢木, 工化, 68, 2244 (1965)。

6) J. Shelmerdine, F. Popper, D. McNeil, *J. Appl. Chem.*, 3, 513 (1953)。

7) 森田, 日化, 80, 509 (1959)。

8) C. J. Norton, T. E. Moss, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, 2, 140 (1963)。

アイス-メタノールによって -20°C に冷却した。

触媒 (5~20 ml) は約 20 時間 (通常 5 回) 連続使用したが、触媒活性はほとんど変化しないことを確かめた。実験開始前に約 30 分間反応温度において空気を通して触媒を再生した。

原料ガス中の試料濃度は、反応熱をできるだけ少なくするため約 0.3 mol% とした。アンモニアは試料の 15~20 倍 (mol) 使用し、浴温は $360\sim 440^{\circ}\text{C}$ 、ガス空間速度は 2000 hr^{-1} (室温) とした。反応温度としたのは触媒層中の最高温度である。

2.2 試料

1-メチルナフタリンは G. F. T. Aromaten 製、2-メチルナフタリンは東京化成特級品 mp 31°C 、文献値⁹⁾ 34°C 、ピクラート 114°C 、文献値⁹⁾ 116°C であり、いずれも精留後使用した。

2-ナフトニトリルは東京化成特級品 mp 58°C 、文献値⁹⁾ 66°C を用い、2-ナフトアルデヒドは Rodionov¹⁰⁾ の方法により 2-メチルナフタリンを二酸化セレンで酸化して合成した。mp 57°C 、文献値⁹⁾ 59°C 。2-メチルナフトキノンは武田薬品製を使用した。mp 102°C 、文献値⁹⁾ 106°C 。フタロニトリルは東京化成特級品を水で再結晶した。mp 138°C 、文献値⁹⁾ 141°C 。

以上の試薬はいずれもガスクロマトグラフィーによって 98% 以上の純度であることを確かめた。

空気およびアンモニアは市販ボンベづめのものを用いた。

2.3 触媒

五酸化バナジウムを使用した。V₂O₅ として 20 wt% に相当するメタバナジン酸アンモニウムを温水に溶解し、水を蒸発させて担体に付着させ、 550°C において 3 時間焼成した。担体は熱希塩酸で処理した 12~16 メッシュの軽石である。BET 法による触媒表面積は $1.32\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

担体としてアランダムを用いた場合には、軽石の場合と同様な方法で調製し、V₂O₅ として 5 wt% 付着させた。

少数の実験では 770°C で 1 時間焼成して得た熔融五酸化バナジウムを用いた。

2.4 分析方法

洗ビン中のエーテルを含むエーテル 300 ml で空冷捕集管、深冷トラップおよびグラスウールを洗って反応生成物を抽出した。エーテルを蒸発後、アセトンに溶解して 30 ml としてから、内部標準としてフタル酸ジメチル 0.5 ml を加え、ガスクロマトグラフィーで分析した。アセトン溶液はアセトン蒸発後、ベンゼン 20 ml で 2 回洗いタール状着色物質などフタルイミド以外の生成物を除去してから、ジメチルホルムアミド 50 ml に溶解した。フタルイミドは Siggia¹¹⁾ の方法により、アゾバイオレットを指示薬とし 0.1 N ナトリウムメチラートのベンゼン-メタノール溶液で滴定して求めた。

1-メチルナフタリン、2-メチルナフタリン、フタロニトリル、1-ナフトニトリル、2-ナフトニトリル、1,2,4-トリシアンベンゼン、2-ナフトアルデヒド、2-メチル-1,4-ナフトキノンは 1 m のシリコングリース DC 550 カラムにより、 180°C 、ヘリウム流速 $30\text{ ml}/\text{min}$ の条件でガスクロマトグラフィーにより定量した。フ

タル酸ジメチルの保持時間 15.7 分を 1.00 とした時の上記生成物の相対保持時間はそれぞれ、0.51, 0.47, 0.69, 1.33, 1.51, 2.21, 1.34, 1.42 であった。

炭酸ガスはカセイソーダ水溶液に吸収させ、塩化バリウムを加えて炭酸バリウムとして定量した。一酸化炭素は酸化第二銅触媒で酸化し、炭酸ガスとして定量した。シアン化水素はカセイカリ水溶液に吸収させ、0.1 N 硝酸銀水溶液で滴定した。

メチルナフタリンの酸化反応では Marisic¹²⁾ の方法により無水フタル酸を定量した。生成物を水に溶解しカセイアルカリ水溶液で全酸度を滴定するとともに、一部について四塩化炭素で抽出後に過マンガン酸カリウム滴定を行なって無水マレイン酸を定量し、両者の差から無水フタル酸を求めた。

各生成物は単離した後、赤外吸収による確認を行なった。

1,2,4-トリシアンベンゼンについては文献に記載がないので、つぎのようにして確認した。2-ナフトニトリルのアンモ酸化生成物のベンゼン可溶分を石油エーテルおよびカセイソーダ水溶液で洗浄してから四塩化炭素で 2 回再結晶して mp $110\sim 112^{\circ}\text{C}$ の結晶を得た。結晶の元素分析値は C 70.32% (計算値 70.58%), H 2.02% (計算値 1.98%), N 27.34% (計算値 27.44%), 1,2,4-トリシアンベンゼンの計算値ときわめて良く一致した。赤外吸収スペクトルは図 2 に示すように、 2210 cm^{-1} に CN 基の吸収を示し、カルボニル基の吸収は認められない。また、C-H 面外変角振動の吸収によりベンゼンの 1,2,4-置換体であることが認められる。

図 2 1,2,4-トリシアンベンゼンの赤外吸収

3 結果および考察

3.1 メチルナフタリンのアンモ酸化

2-メチルナフタリンのアンモ酸化において、空間速度および触媒の種類について検討した結果を表 1 に示す。反応温度が高くな

表 1 2-メチルナフタリンのアンモ酸化における空間速度および触媒の影響

No.	浴 温 (℃)	反応温度 (℃)	空間速度 (hr ⁻¹)	生 成 物 収 率 (mol%)				
				未反応物	2-ナフトニ リル	フタロ ニトリル	1,2,4-トリ シアン ベンゼン	フタル イミド
20% 五酸化バナジウム-軽石								
1	400	410	2040	19.2	21.8	3.9	1.8	0.7
2	420	452	2080	0.8	コン跡	16.3	5.6	21.3
3	440	502	1990	0	0	10.4	2.3	34.0
4	400	417	4140	20.5	20.8	4.2	—	1.5
5	420	450	4110	1.6	6.8	11.0	—	—
5% 五酸化バナジウム-アランダム								
6	420	433	2750	2.2	20.5	10.8	3.1	1.8
7	440	490	2830	0	0	14.8	3.9	19.0
20% 熔融五酸化バナジウム-軽石								
8	460	483	4230	コン跡	13.1	7.1	—	—
9	480	507	4390	0	10.5	5.7	—	—

12) M. M. Marisic, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2312 (1940).

9) I. Heillon, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Eyre & Spottiswood Publishers Ltd., London (1953).

10) V. M. Rodionov, *Chem. Abst.*, 48, 659 (1954).

11) S. Siggia, 桑田訳, "有機定量分析", 丸善 (1957).

るほど、また接触時間が長くなるほど反応が速やかに進行することが認められる。

触媒担体としてアランダムを用いると、軽石にくらべて反応熱による温度上昇が少ない。フタルイミドの収率が低い、2-ナフトニトリルの収率はほとんど変わらない。

熔融五酸化バナジウム触媒は活性が低く、高温にならないと反応が進行しない。2-ナフトニトリルおよびフタロニトリルの収率が低いのは、高温において生成物の分解がはげしくなるためと考えられる。

20% 五酸化バナジウム軽石触媒を用い、空間速度 2000 hr⁻¹ で反応温度の効果を検討したのが図3である。2-ナフトニトリルは反応温度が低い場合の主生成物であるが、温度が高くなるにつれて急激に減少し、フタロニトリルと1,2,4-トリシアンベンゼンおよびフタルイミドは増加する。したがって、ベンゼン誘導体は2-ナフトニトリルのアンモ酸化により生成するのであろう。反応機構については後述する。

1-メチルナフタリンのアンモ酸化の結果を図4に示す。2-メチルナフタリンとくらべるとナフトニトリルの収率が高く、最高収率は30.1 mol%であった。フタルイミドの収率はいくぶん低い。1,2,3-トリシアンベンゼンと考えられる物質は微量しか生成しなかったので定量を行なわなかった。

図3 2-メチルナフタリンのアンモ酸化

○：2-ナフトニトリル，●：フタロニトリル，○：1,2,4-トリシアンベンゼン，●：フタルイミド，×：未反応 2-メチルナフタリン

図4 1-メチルナフタリンのアンモ酸化

(○)：1-ナフトニトリル，●：フタロニトリル，●：フタルイミド，×：未反応 1-メチルナフタリン

3.2 2-ナフトニトリルのアンモ酸化

2-メチルナフタリンの反応機構を調べるために、反応中間体と考えられる2-ナフトニトリルのアンモ酸化を行なった結果を図5に示す。生成物はフタロニトリル、1,2,4-トリシアンベンゼンおよびフタルイミドであり、イソ-およびテレ-フタロニトリルの生成は認められなかった。図5の結果により、ニトリル基がついていないベンゼン核の方が酸化分解され易いものと考えられる。しかし、500°Cにおいてフタルイミドの生成量が非常に大きいことは、シアノナフタリンが脱ニトリルしてから酸化分解するコースが存在する可能性を示している。

これに対し、1-メチルナフタリンからは1-ナフトニトリルの生成量が多いが、1,2,3-トリシアンベンゼンの生成は微量である。

図5 2-ナフトニトリルのアンモ酸化

●：フタロニトリル，○：1,2,4-トリシアンベンゼン，●：フタルイミド，×：未反応 2-ナフトニトリル

3.3 2-ナフトアルデヒドのアンモ酸化

一般的に認められているアンモ酸化の機構によると、炭化水素が酸化して生成した物質がアンモニアと反応してニトリルを生成する。2-メチルナフタリンの気相接触酸化において、ナフトアルデヒドまたはナフタリンカルボン酸が生成することは認められていないが、本実験ではアンモ酸化で2-ナフトニトリルを生成しているの、メチル基の酸化によりアルデヒドを生成する反応が起きていることが明らかになった。

2-ナフトアルデヒドのアンモ酸化の結果は表2に示すようで、375°Cにおいて未反応物は存在せず、65.5 mol%の収率で2-ナフトニトリルを生成した。しかし、2-ナフトニトリルの場合と異なり、フタロニトリルのほうがトリシアンベンゼンよりもやや多く生成する。したがって、2-ナフトアルデヒドから2-ナフトニトリルを生成する反応には副反応が存在すると考えられる。

Norton ら⁸⁾は五酸化バナジウム触媒を用い、おだやかな条件で2-メチルナフタリンを酸化してナフタリンを得た。ナフトア

表2 2-ナフトアルデヒドのアンモ酸化

20% 五酸化バナジウム-軽石触媒
空間速度 2000 hr⁻¹，試料濃度 0.17 mol%

No.	浴温 (°C)	反応温度 (°C)	生成物収率 (mol%)				
			未反応物	2-ナフト ニトリル	フタロ ニトリル	1,2,4-ト リシアン ベンゼン	フタル イミド
10	370	375	0	65.5	3.1	0	コン跡
11	400	412	0	9.9	11.0	10.9	17.1
12	420	465	0	0	8.8	8.5	31.8

ルデヒドを経て生成した 2-ナフトリンカルボン酸が脱炭酸してナフトリンを生成したと考えられる。したがって、2-ナフトアルデヒドの大部分はアンモニアと反応してニトリルとなるが、一部は酸化脱炭酸してナフトリンを生じ、アンモニア化によってフタロニトリルとフタルイミドを生成するのである。

3.4 2-メチル-1,4-ナフトキノンのアンモニア化

2-メチルナフトリンのアンモニア化では、フタロニトリルが 1,2,4-トリシアンベンゼンの約 3 倍量生成する (図 2) が、2-ナフトアルデヒドのアンモニア化ではフタロニトリルと 1,2,4-トリシアンベンゼンの生成量の間には大きな差はない。したがって、2-メチルナフトリンのアンモニア化でフタロニトリルを生成する反応には、メチル基が酸化される経路のほかにはナフトリン核が酸化される経路も考える必要がある。

森田¹³⁾は 2-メチルナフトリンの酸化生成物中に 2-メチル-1,4-ナフトキノンを認め、かつ 2-メチル-1,4-ナフトキノンを酸化すると高収率で無水フタル酸を生成する事実により、これがメチルナフトリン酸化の中間体であるとしている。

2-メチル-1,4-ナフトキノンをアンモニア化した結果を表 3 に示す。416°C ではフタロニトリルの収率が 46 mol%，フタルイミドの収率が 22.7 mol% という比較的高い値を得た。メチル基のついている側のベンゼン核が酸化されると、高収率でフタロニトリルを生成することが明らかである。

表 3 2-メチル-1,4-ナフトキノンのアンモニア化

No.	浴 温 (°C)	反応温度 (°C)	生成物収率 (mol%)		
			未反応物	フタロ ニトリル	フタル イミド
13	370	375	35.0	18.1	8.3
14	400	416	0	46.0	22.7
15	440	495	0	16.3	49.2

一方、2-メチルナフトリンおよび 1,2,4-トリメチルベンゼンの酸化を行なった森田¹³⁾によると、メチル基がついていない側のベンゼン核が酸化されると芳香族化合物を生成しないという。

3.5 フタロニトリルとフタルイミドの平衡関係

フタロニトリルとフタルイミドの間には次式の平衡¹³⁾が存在する。

アンモニア化で反応温度が高くなると、炭化水素とアンモニアの

13) S. V. Dobrovolskii, K. K. Gofmeister, P. N. Lamekov, *Chem. Abst.*, 54, 395 (1960).

表 4 アンモニアの酸化

20% 五酸化バナジウム-軽石触媒
空間速度 2000 hr⁻¹, アンモニア濃度 6.0 mol%

No.	浴 温 (°C)	反応温度 (°C)	アンモニア変 化率(mol%)
16	400	415	48.9
17	440	478	77.9
18	480	526	99.0

燃焼反応が多く起こり、反応ガス中のアンモニア分圧が低下し、水の分圧は高くなる。図 3, 4, 5 において反応温度が高くなるとイミドが多くなるのは (2) 式の平衡によるものと考えられる。

アンモニアは非常に酸化され易く、表 4 に示すように高温では大部分のアンモニアが分解する。

シアン化水素、一酸化炭素および炭酸ガスを定量し、2-メチルナフトリンのアンモニア化の炭素収支を求めたところ、502°C (表 1 の No. 3) の反応については生成物が原料の 93% に達した。シアン化水素の生成量はかなり多く、19.2 wt% であった。

これに対し、426°C の反応については生成物の炭素収支は原料の 60% にしか達しなかった。ナフトリン系化合物の反応では一般に重合して高沸点物を生成し易いので、定量できなかったものの中には副反応により生成した重合物が多いと考えられるが、実際、生成物をアセトンで回収した時、多量のタール状生成物を得た。No. 3 はきびしい条件下における反応なので、重合反応はほとんど起こらず炭素収支が良く一致したものと考えられる。

3.6 メチルナフトリンの酸化

2-メチルナフトリンの酸化を行なった結果を表 5 に示す。No. 21 の生成物をメチルエステルとし、ガスクロマトグラフィーにより調べたが、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸および 2-ナフトリンカルボン酸は検出されなかった。銀鏡反応では No. 19 の生成物中に 2-ナフトアルデヒドの存在は認められなかった。しかし、生成物中に橙黄色の物質が存在し、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン塩酸溶液を加えると赤橙色の沈殿を生じるので、キノン類があると考えられる。ガスクロマトグラフィーによる 2-メチル-1,4-ナフトキノンの存在を認めた。

1-メチルナフトリンの酸化では、反応温度 455°C で無水フタル

表 5 2-メチルナフトリンの酸化

20% 五酸化バナジウム-軽石触媒
空間速度 2000 hr⁻¹, 試料濃度 0.3 mol%

No.	浴 温 (°C)	反応温度 (°C)	無水フタル酸 収率(mol%)
19	380	380	18.0
20	400	430	44.0
21	420	455	40.7

酸の収率は最高値 40.2 mol% を示した。2-メチルナフタリンに比べると無水フタル酸の収率がやや低く、最高収率をあたえる反応温度はやや高い。

3.7 メチルナフタリンのアノモ酸化の機構

以上の実験結果により明らかになった事実をもとにして、メチルナフタリンのアノモ酸化の主な反応経路を図示するとつぎのようになる。

アノモ酸化の結果からメチルナフタリンの酸化反応機構が明らかになった。すなわち、2-メチルナフタリンの一部は2-ナフタリンカルボン酸となり、ナフタリンを経由して無水フタル酸を生成するが、一部は2-メチル-1,4-ナフトキノンを生成してから無

水フタル酸となる。

アノモ酸化では1-メチルナフタリンの方が2-メチルナフタリンよりも相当するナフトニトリルの生成量が多いが、酸化反応では無水フタル酸の収率はあまり変わらない。これは1-メチルナフタリンの方が、ナフタリンカルボン酸を経由して無水フタル酸を生成する反応が起こる割合が大きいためであろう。

本研究について終始御懇切なる御指導を頂いた東京大学工学部安東新午教授並びに東京工業試験所太田暢人博士に深謝の意を表す。本研究は八幡化学工業株式会社の援助のもとに行なわれたものである。

ピリジンを溶媒とするカルバゾールのモノハロゲン化^{*1}

(昭和41年5月23日受理)

黒 木 正 胤^{*2}

カルバゾールの直接ハロゲン化において、反応をモノ置換でとどめることは困難とされているが、溶媒としてピリジンをもちいて塩素化、臭素化、ヨウ素化をおこなうと、臭素化、ヨウ素化については比較的好収率で対応するモノハロゲンカルバゾールが得られ、塩素化でも当量以下の塩素を作用させることにより、未反応物との混合物としてモノクロルカルバゾールが得られた。

また、ピリジンは反応を促進することがみとめられ、ヨウ素化については、これまで不可能であったヨウ素のみによる反応が可能であった。このほか、少量の溶媒量で均一系の反応をおこなうことができ、反応後の処理も容易であるなど、ピリジンをもちいてのいくつかの利点がみとめられた。

1 緒 言

カルバゾールの直接ハロゲン化は、これまで二硫化炭素、クロホルム、氷酢酸、ニトロベンゼンなどの一般的な溶媒をもちいておこなわれているが、モノ置換カルバゾールのみを得ることは困難である¹⁾。この反応では、ハロゲンはまずカルバゾールの3位に置換し、ついで6位に置換するが、その第二の置換反応が容易であるために、反応はモノ置換にとどまらず、ジ置換まですすむために、モノ置換体が得がたいのであり、このため、1 mol のハロゲンを反応させても、得られるものはジ置換体と未反応カルバゾールであるという場合もある²⁾。これに対して、ハロゲンの量を少なくしたり、溶媒を多量にもちいてモノ置換でとどめようとしても効果は少ない。

したがって、これまでモノ置換体を得る方法としては、カルバゾールのジアジニウム塩のハロゲン置換³⁾や、ハロゲン置換テトラヒドロカルバゾールの脱水素⁴⁾などの間接的な方法をのぞいては、N-ブロムコハク酸イミドをハロゲン化剤とする、Karrer らの方法⁵⁾が唯一のものである。しかしこの方法も収率がわるく、

また臭素化反応にかぎられるという欠点をもっている。

これに対し、著者はカルバゾールの直接ハロゲン化において、溶媒としてピリジンをもちいることにより、モノハロゲン化について好結果を得たので報告する。すなわち、臭素化、ヨウ素化では比較的好い収率で、また塩素化では未反応物を残す条件で目的のモノハロゲン置換カルバゾールが得られるほか、従来法では不可能であった遊離のヨウ素をもちいてのヨウ素化が可能であることや、また多くの溶媒に難溶なカルバゾールに対し、ピリジンは溶解力が大きい^{*3}少量の溶媒量でたり、また反応後の処理が簡単であるなど種々の利点がみとめられた。

2 実験および結果

2.1 試料および試薬

カルバゾールは大阪ガス(株)製精製カルバゾールをトルエンから再結晶精製した、mp 245°C のものを使用した。臭素は濃硫酸で脱水後蒸留したものを、ピリジンは水酸化カリウムで脱水後蒸留してもちい、その他の試薬は市販一級品をそのまま使用した。

2.2 臭素化

(1) ピリジンを溶媒とする臭素化 試料 3.34 g (0.02 mol) をピリジン 20 ml に溶解し、かきまぜながら、0°C で臭素 3.74

^{*1} 本報文を「カルバゾールの化学(第2報)」とする。

^{*2} Masatane KUROKI 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台。

1) W. C. Sumpter, F. M. Miller, "Heterocyclic Compounds with Indole and Carbazole Systems", Interscience Pub. Ltd. (1954) p. 87.

2) 永井, 田辺, 小林, 学振業績報告, 9, 67 (1956).

3) S. H. Tucker, J. Chem. Soc., 125, 1144 (1924).

4) M. Barclay, N. Campbell, J. Chem. Soc., 1945, 530.

5) H. Schmidt, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 29, 573 (1946).

^{*3} 溶媒 100 ml に溶解するカルバゾールの量 (g)。ピリジン：16.7 (3°C), 21.5 (20°C), 25.0 (30°C)；氷酢酸：1.17 (42°C), 1.82 (60°C), 2.86 (80°C)；エタノール：1.12 (20°C), 1.43 (30°C), 2.35 (50°C)。