

フラン誘導体の化学的並びに

実験化学療法的研究 (第12報)

5-Nitrofuraldoxime 並びに 5-Nitrofurylacroleinoxime の 化学的性状に就いて

池田 政 男

Chemical and Chemotherapeutical Studies on the Furan Derivatives. XII. On the Chemical Properties of 5-Nitrofuraldoxime and 5-Nitrofurylacroleinoxime.

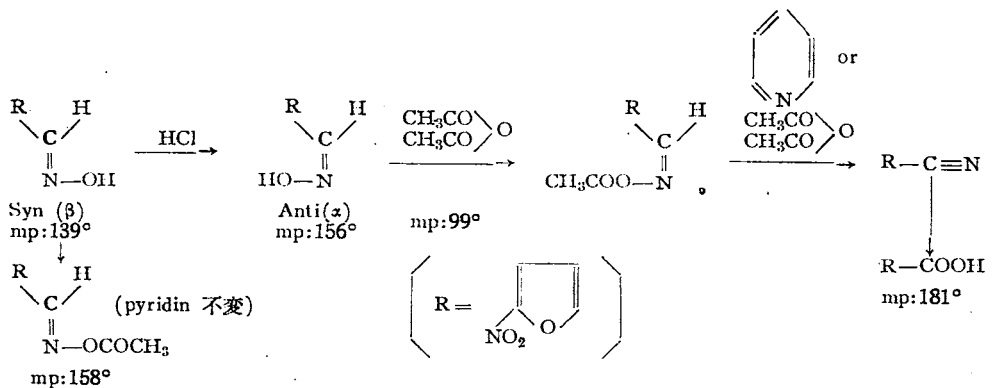
By Masao Ikeda

余等りは曩にフラン誘導体の化学療法的研究を遂行中 5-Nitrofuraldoxime 体が赤痢菌等グラム陰性菌に対し特異的強度の抗菌性を發揮することを認めその成績を報告した。ここでは 5-Nitrofuraldoxime 並に 5-Nitrofurylacroleinoxime の化学的性状並びに製造について報告する。

5-Nitrofurfural と塩酸ヒドロキシルアミンとより mp: 118~121° の Oxime に相当するものが得られた。この Oxime 体をアルコール及びベンゼンを以て再結を行うときは mp: 139° の絹糸状晶と mp: 156° の板状晶とが得られた。而して mp: 139° 物質のエーテル溶液に乾燥塩酸ガスを導入すると本品は mp: 156° の物質に移行した。又両 Oxime 体は低温 (50°C)

にてアセチル化すると夫々のアセチル体を生成するが mp: 156° のものより得られたアセチル体は無水醋酸と煮沸するかピリジンと加温すると 5-Nitrofurylcyanide が得られ、更に加水分解によつて 5-Nitrofurancarboxylic acid が得られた。これに対し mp: 139° の Oxime より得られたアセチル体は何らの反応変化をも受けなかつた。

以上の事実より余は mp: 156° の物質が Anti 型、mp: 139° のものが Syn 型であるとした。(最近 Rauffaf²⁾ は同様の Oxime 体を製し吸収スペクトルより判断して mp: 156° のものが Anti 型であると報告している。) 今両 Oxime 間の差異並に關係を表示すれば次の通りである。



次に余は 5-Nitrofurylacrolein より塩酸ヒドロキシルアミンによつて mp: 156° 及び mp: 163° の二つの Oxime 体を得たが mp: 156° は mp: 163° のものに移行し、又 mp: 163° のもの

のは無醋によつて 5-Nitrofurylacrylylcyanide となる点よりして mp: 156° のものは Syn 型 mp: 163° のものは Anti 型とした。

実験の部

5-Nitrofurfuraldoxime :

a) α 型

塩酸ヒドロキシルアミン 10.2g を水 30cc に溶解し冷時に 20% 苛性ソーダ 30cc にて中和し 5-Nitrofurfural 14.1g アルコール 20cc の混液を加え一夜冷所に放置後水に投入する。生成した沈澱をアルコールより数回再結を繰返えすと mp: 156° を示す帯緑色板状晶が得られる。収量 4.0g

$C_5H_4O_4N_2$ 計算値 C: 38.47, H: 2.58

実験値 C: 38.51, H: 2.57

アセチル体 :

5-Nitrofurfuraldoxime(α) (mp: 156°) 1.0g を無水醋酸 5cc と共に 50°~60°C にて 1 時間加温し冷後水に投入、生成した沈澱をアルコールより再結すると緑黄色針状晶が得られる。mp: 99° 収量 0.6g

b) β 型

前記 α 型 Aldoxime を除いたアルコール母液を水に投入し生成した沈澱をペンゼンより数回再結すると mp: 139° を示す帯緑色絹糸状晶が得られる。収量 6.5g

$C_5H_4O_3N_2$ 計算値 C: 38.47, H: 2.58

実験値 C: 38.41, H: 2.80

アセチル体 :

5-Nitrofurfuraldoxime (β) (mp: 139°) 1.0g を無水醋酸 5cc と共に 50°~60°C にて 1 時間加温し冷後水に投入、生成した沈澱をアルコールより再結すると無色鱗片状晶が得られる。mp: 158° 収量 0.8g。

5-Nitrofurylacroleinoxime :

a) α 型

5-Nitrofurylacrolein (mp: 118°) 3.1g をアル

コール 30cc に熱時溶解し、これに塩酸ヒドロキシルアミン 1.8g を水 5cc に溶解計算量の 10% 苛性ソーダ溶液にて中和したヒドロキシルアミン溶液を加え、暫時加熱し冷後水に投入、析出した結晶をアルコールより数回再結するとアルコールに比較的難溶性の橙色柱状晶が得られる。mp: 163° 収量 1.0g

$C_7H_6O_4N_2$ 計算値 C: 46.17, H: 3.30

実験値 C: 46.17, H: 3.26

アセチル体 :

5-Nitrofurylacroleinoxime(α) (mp: 163°) 1.0g を無水醋酸 5cc と 60°~70°C に 30 分間加温し冷後水に投入、生成した沈澱をアルコールより再結すると mp: 125°~126° の黄色針状晶が得られる。収量 0.5g

b) β 型

前記 α 型を除いたアルコール母液よりアルコール再結によつて比較的アルコールに可溶性の橙赤色柱状晶が得られる。mp: 156° 収量 1.2g

$C_7H_6O_4N_2$ 計算値 C: 46.17, H: 3.30

実験値 C: 46.17, H: 3.56

アセチル体 :

5-Nitrofurylacroleinoxime (β) (mp: 156°) 1.0g を同様にアセチル化して mp: 143° を示す緑黄色針状晶が得られる。収量 0.3g

5-Nitrofurylacrylylcyanide (a) :

5-Nitrofurylacroleinacetyloxime (α) (mp: 125°~126°) 1.0g を 5 cc のピリジンと水浴上に 5 分間加温し冷後水 10cc を加え析出した結晶をアルコールより再結する。無色針状晶 mp: 110°~111°

$C_7H_4O_3N_2$ 計算値 N: 17.07

実験値 N: 16.71

文

1) 三浦孝次・湯本実・阪東芳雄・池田政男・得田与夫：日本薬理学雑誌，47，2，95。 2) Rauf:

献

J. Am. Chem. Soc. 68, 1765 (1946)
(薬物学教室) (昭和28年3月31日受理)