

β-カンフォレン酸のKMnO₄に依る酸化に就て¹⁾

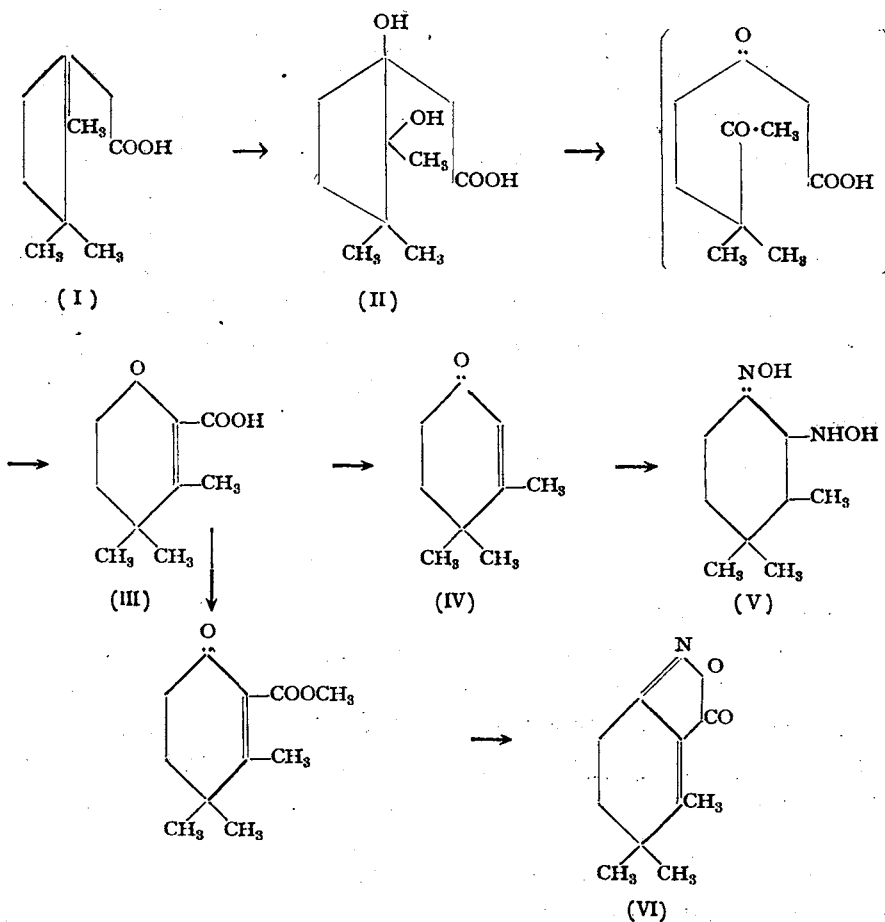
塚本長太郎。下谷政雄

Potassium Permanganate Oxidation of β-Campholenic Acid.

Tyo-taro Tukamoto and Masao Shimotani

β-カンフォレン酸 (I) の KMnO₄ 酸化は Tiemann²⁾ に依つて研究され酸化成績体としてデオキシデヒドロ-β-カンフォレン酸 (II) 及

び脂肪列に属するシロップ状オキシ酸の生成が記載されてゐる。



1) 薬学雑誌, 64, 129 発表.

2) Ber. 30, 247 [1897].

3) Tiemann: Ber. 30, 251 [1897]

著者等はデオキシデヒドロ-β-カンフォレン酸の必要に促られ Tiemann³⁾ に従つて反覆実験を試みたが、文献記載のデオキシデヒドロ-β-カンフォレン酸に相当する部分として常に Fp. 134° の白色結晶が得られ Tiemann の謂ふ Fp. 146° のデオキシデヒドロ-β-カンフォレン酸は全く生成しないことを認めた。

他の酸化成績体であるシロップ状の酸性物質は容易に CO₂ を放出して Isocamphoron (IV) に成る故 Tiemann の謂ふ様な脂肪列の酸でなく (III) 式の構造を有する物であらうと Aschan は述べてゐる。本物質は可成り不安定なシロップ状物質であつて遊離の酸も塩類としても精製することが出来ない。我々は此の酸性物質を確認するため之をデメチル硫酸とアルカリで処理して C₁₁H₁₈O₃ の組成を有するメチルエステル (Fp 67°) として精製することが出来た。此のメチルエステルはセミカルバチド或はフェニールヒドラチンの作用で夫々 Zp 200° のセミカルバツォーン Zp 166~167° のフェニールヒドラツォーンを生ずるが、ヒドロキシラミンを作用させるとイソオキサツォール誘導体 (VI) を生じ二重結合へ NH₂OH の附加は起らない。併し Isocamphoron (IV) の場合は NH₂OH の作用で常に Oxaminooxim (V) が生ずることが知

られてゐる³⁾。

純粹のメチルエステルを鹼化した物もシロップ状で結晶状に得られない。併し以上の実験に依り本酸は C₁₀H₁₄O₃ の組成を有するβ-ケトン酸であり CO₂ を放つて Isocamphoron (IV) に変化するからその構造は (III) 式であることが確實である。

一方 Fp 134° の酸化成績体は 90° で 6 時間減圧下に加熱すると約 10% の減量を示し Fp 136.5° と成るが、之を更に水から再結晶するも変化しない。従つて本品は Fp 134° の物質から結晶水が離脱して生じたのではないと思はれる。更に之を昇華させると Fp 139~140° の白色結晶と成る。Fp 134° の物質は大體 C₁₀H₁₈O₃ の分析数を示し Tiemann のデオキシデヒドロ-β-カンフォレン酸と同組成であるが、フェニールヒドラチンの作用で容易にピラツォロン誘導体を生ずるからβ-ケトン酸と考へねばならぬ。目下の如く Fp 134° の物質の構造及び Fp 136.5°, Fp 139~140° の物質への変化等も明かにすることが出来ないが、著者の一人(塚本)が応召のため一時研究を中止しなければならなくなつたので先づ以上の研究記録を報告して置く。

実験之部

β-カンフォレン酸の KMnO₄ 酸化: β-カンフォレン酸 (Fp 51.5°) 12g を 3% NaOH 溶液 100cc に溶解、器の外部より氷冷 0° に保ちつゝ 3% KMnO₄ 溶液 400cc を攪拌下に滴下し、全 KMnO₄ を滴下後少時加熱して濾過。濾紙上の残渣は充分水洗し濾液及び洗液は合して水浴上蒸発濃縮し之を H₂SO₄ 酸性とした後反覆エーテルと振盪。エーテル液は水洗乾燥後溶媒を溜去すれば油状の残渣を得るも間もなく脂肪状に固化す (得量 11g)。之を少量の冷 CHCl₃ で処理し、やゝ CHCl₃ 難溶性物質と CHCl₃ 易溶性物質に分つ。CHCl₃ 難溶性物質

は CHCl₃ より再結晶するに Fp 134° の白色羽毛状結晶となる。得量 3g。

本品は光学的に不活性なる酸性物質にして KMnO₄ を脱色するが、氷酸-B₂ は脱色せず。90° で 6 時間減圧下に加温せば 10.97% の減量を示し Fp 136.5° となる。此物は更に水より再結晶しても変化しないが、昇華させると Fp 139~140° の白色結晶となる。

試料 (室温でエキンカートル内で乾燥 Fp 134°) 3.360mg; CO₂ 6.707mg, H₂O 2.475mg°

試料 0.1550g (90°, 6 時間乾燥) 減量 0.17

0g° 実験値: C 54.44, H 8.24, 減量 10.97%

試料 (Fp 136.5°) 3.515mg: CO₂ 7.595mg, H₂O 2.840mg。実験値: C 58.93, H 9.04。

試料 (Fp 139~140°) 3.740mg: CO₂ 8.260 mg, H₂O 2.930mg。実験値: C 60.23, H 8.77。

フェニールヒドラチンの作用: Fp 134° 或は Fp 136.5° の物質 0.5g とフェニールヒドラチン 0.3g を混じ、水浴上 2 時間加熱。放冷せば固結する。之を少量のエーテルで洗滌後稀アルコールより再結晶するに Fp 169~170° の白色鱗片状結晶となる。本品は最早や酸性を有しない。

試料 3.840mg: CO₂ 9.340mg, H₂O 2.820 mg。 — 試料 3.180mg: N₂ 0.267cc (10°, 759mm) C₁₀H₂₀O₃N₂

計算値: C 65.98, H 7.90, N 9.62; 実験値: C 66.34, H 8.22, N 9.91:

一方 CHCl₃ 易溶性物質は減圧下に CHCl₃ を溜去し黄褐色粘稠残渣 16g を n-KOH 液に溶解しエーテルと振盪する。エーテル液は水洗乾燥後エーテルを溜去した残渣を減圧蒸溜するに Kp₂₂ 98~100° で溜出する油状物を得。Semcarbazon を造つて Isocamphoron なることを証明した。

KOH 液はデメチル硫酸 34g を加へ、30 分間強く振盪後水浴上 30 分間加温して過剰のデメチル硫酸を分解する。次に弱アルカリ性としてエーテルと振盪しエーテル液は水洗乾燥後エーテル残渣を減圧蒸溜する。Kp₂₀ 100~150° で溜出する部分を放置するに大部分結晶するから石

油ペンチンより再結晶すると、Fp 67° の白色針状晶となる。(得量 2g)

試料 (Fp 67°) 4.766mg: CO₂ 11.820mg, H₂O 3.510mg, C₁₁H₁₆O₃°

計算値: C 67.34, H 8.16, 実験値: C 67.64, H 8.24。

セミカルバツォーン: メチルエステルに塩酸セミカルバチッドと醋酸カリを作用させて造る。50%アルコールより再結晶するに Zp 200° の針状晶となる。

試料 2.760mg: N₂ 0.396cc (15°, 750mm)

C₁₃H₁₉O₃N₃

計算値: N 16.66。実験値: N 16.45。

フェニールヒドラツォーン: メチルエステル 0.3g にフェニールヒドラチン 0.2g を加へ水浴上 2 時間加熱後析出せる結晶を少量のエーテルで洗滌後アルコールより再結晶すれば Fp 166~167° の白色鱗片状結晶となる。

試料 4.066mg: N₂ 0.348cc (11°, 763mm)

C₁₇H₂₂O₂N₂

計算値: N 9.79。実験値: N 10.12:

ヒドロキシラミンの作用: メチルエステル 0.5g に酒精溶液中 0.4g の塩酸ヒドロキシラミン及び 0.4g の醋酸カリ水溶液を加へ水浴上 1 時間加温後放冷せば結晶析出す。アルコールより再結晶すると Zp 157° の白色小葉状晶となる。

試料 3.620mg: CO₂ 8.900mg, H₂O 2.450 mg; — 試料 4.230mg: N₂ 0.2860cc

(13°, 757mm) C₁₀H₁₃O₂N 計算値:

C 67.04, H 7.26 N 7.82。実験値:

C 67.05, H 7.57, N 7.88。

(昭和18年9月14日受理)