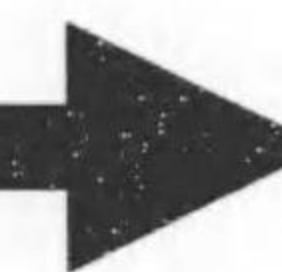


始



5
4
3
2
1
0
9
8
7
6
5
4
3
2
1
m

3

(日本化學會誌第五十五號第二號別刷)

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一〇八號

セウナンボクより得らるゝ酸の研究(第四報)

市川信敏

Report of the Department of Industry, Government Research Institute,
Formosa, Japan.

No. 108.

Studies on Acids Contained in the Wood
of *Libocedorus formosana*, Florin. IV.

By Nobutoshi Ichikawa

(Reprinted from the Journal of the Chemical Society of Japan
Vol. 55 No. 2 1934).



1934

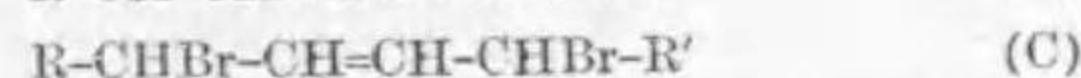
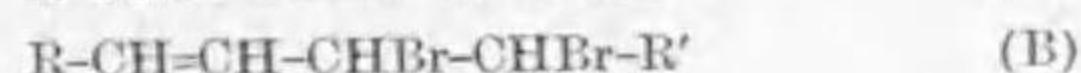
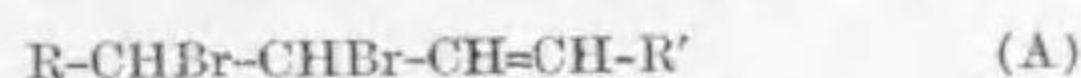
セウナンボクより得らるる酸の研究（第四報）
 セウナン酸の検索(IV). 酸に對する臭素の附加並に
 臭素附加化合物より得らるる二三の誘導體に就て

(昭和八年十二月廿六日受領 昭和九年二月廿五日印刷)

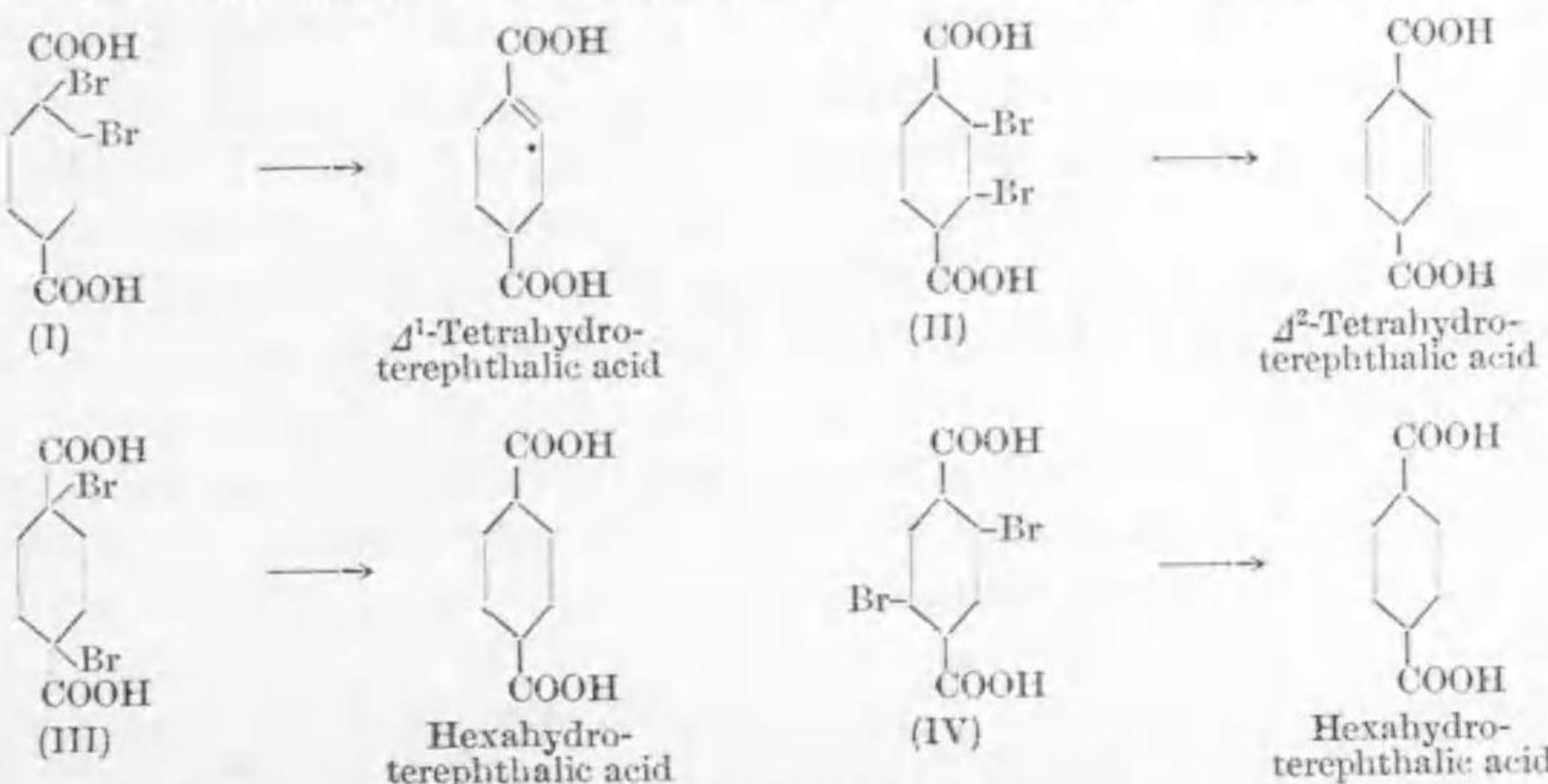
市川信敏

著者は曩に第一報に於てセウナン酸は共軛二重結合を有し臭素2原子を附加することを述べたり。本報に於ては臭素附加化合物の諸性質、二三の誘導體並に是等の検索結果判明したる酸の構造に関する事項に就き述べんとす。

セウナン酸をエーテル、冰醋酸、四塗化炭素等に溶き冰冷の下に臭素を加ふれば正に2原子の臭素を附加す。臭素附加化合物（セウナン酸ダイブロマイド（Shonanic acid dibromide）と呼ぶ）は組成 $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ にして過マンガン酸カリに對して不安定なるも臭素を吸収せず、微黄色粘稠の液體にして、アルカリ類に可溶にして酸を加ふることにより再び沈澱す。冰醋酸溶液となしたものに就き Zn-粉末を用ひて脱臭素を行へば再びセウナン酸に復歸す。この事實は臭素2原子が附加するに當り酸の有する共軛二重結合の何れか一方の二重結合にのみ相隣り合ひて附加せることを示す。如何となれば共軛二重結合に臭素原子が附加する様式は次の三つの場合に盡く。



而して(A)及び(B)の如く臭素原子が相隣れる炭素原子に存在する場合はZn-粉末及び醋酸により單に脱臭素行はれ再び二重結合を生じ、之に反し(C)の如く臭素原子が相隣らざる炭素原子に存在する場合には該臭素原子は水素原子にて置換せらるゝことは諸種の物質に就き證明せられたる處にして例へば Δ^1 -Tetrahydro-terephthalic acid dibromide¹⁾ (I) 或は Δ^2 -Tetrahydro-terephthalic acid dibromide²⁾ (II) よりはそれぞれ Δ^1 -Tetrahydro-terephthalic acid 及び Δ^2 -Tetrahydro-terephthalic acid

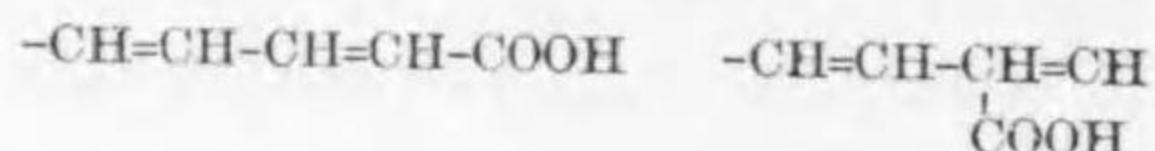


1) Baeyer: Ann., 245 (1888), 169. 2) Baeyer, Herb: Ann., 258 (1890), 38.

acid を生成するも 1,4-Dibrom-hexahydro-terephthalic acid¹⁾ (III) 及び 2,5-Dibrom-hexahydro-terephthalic acid²⁾ (IV) の如き物質はそれ等の有する臭素原子は水素原子によりて置換せられたる Hexahydro-terephthalic acid を生成するが如し。是等の例とセウナン酸ダイプロマイドの場合とを照合すればセウナン酸に臭素 2 原子の附加するに當りては上記 (A) 又は (B) の如く何れか一方の二重結合に臭素が附加せるものと考へて差支へなし。而して共軛二重結合に對して斯かる様式の臭素附加の例は Sorbic acid³⁾, Cinnamyliden acetic acid⁴⁾ 等に之を見る。

又セウナン酸ダイプロマイドを減壓下に蒸溜すれば分解して *p*-Cuminic acid を生成す。但し *p*-Cuminic acid を生成すと雖もセウナン酸がイソプロピル基を有すとの根據を與ふるものに非ざることは注意すべき事なり。如何となれば已に第三報に述べたる如くセウナン酸の過マンガン酸加里による酸化生成物中にはイソプロピル基を有する物質を見出さず。Dimethyl malonic acid の如く Dimethyl 基を有する物質を得ればなり。*p*-Cuminic acid 生成はこの Dimethyl 基を有する化合物が蒸溜せらるゝ際臭素原子が HBr となりて脱除せらるゝに伴ひ變化を受け新にイソプロピル基を生成したる結果に依るものと考ふるを至當とす。

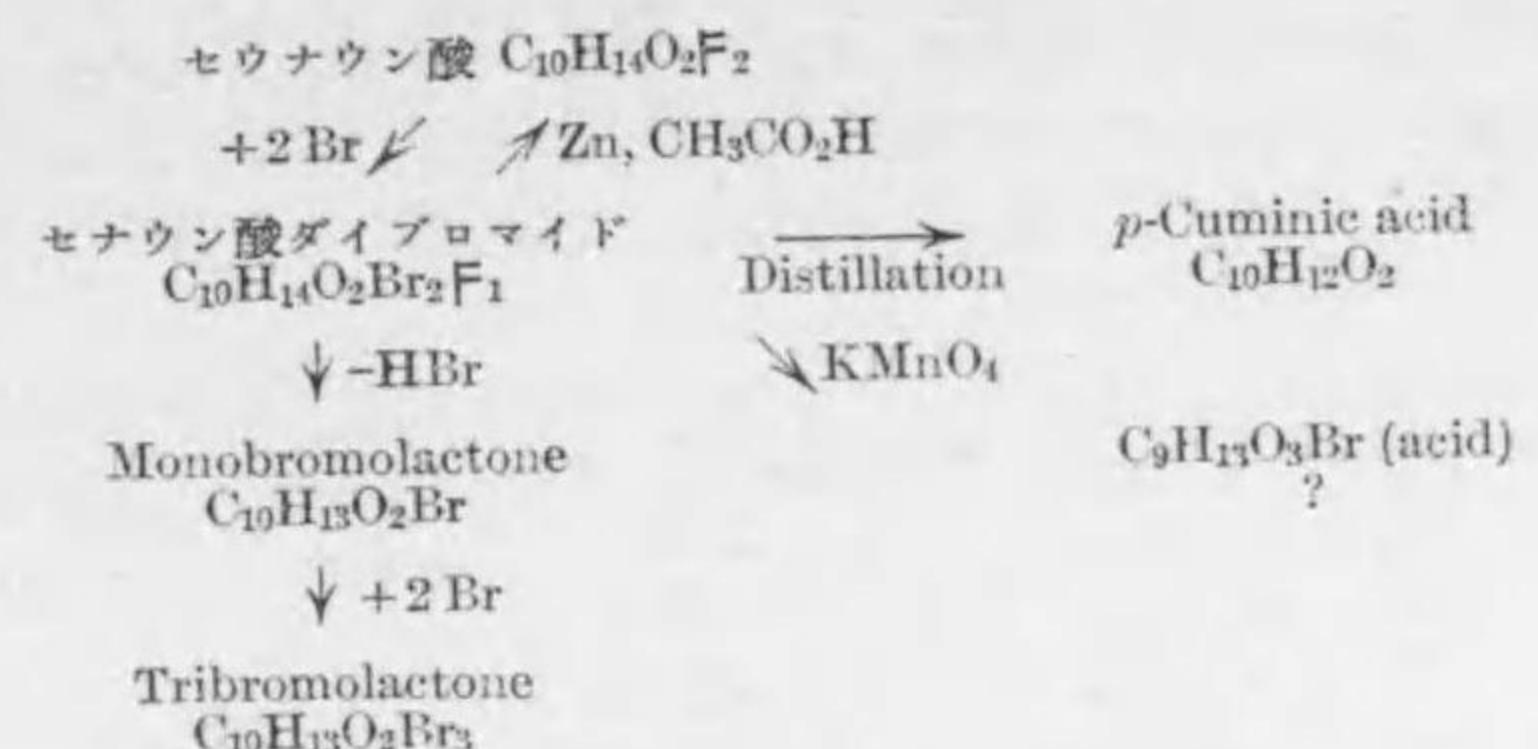
又セウナン酸ダイプロマイドを常温に放置すれば徐々に HBr-瓦斯を放出し $C_{10}H_{13}O_2Br$ の組成の Monobromolactone に變化す。若し 40~50° に加温すれば其の變化一層速かなり。而して Diallyl malonic acid⁵⁾, Phenyl allyl acetic acid⁶⁾, Aticonic acid⁷⁾ 等が臭素を附加したる後 HBr-瓦斯を失ひて何れも γ -Lactone に變化すること並に J. Bougault⁸⁾ が $\Delta\beta\gamma$, $\Delta\gamma\delta$ 酸, $\Delta\alpha\beta$ 酸等に就き臭素の附加次で HBr 除去による Lactone の生成に關して行ひたる廣汎なる研究結果 ($\Delta\beta\gamma$ 及び $\Delta\gamma\delta$ 酸はいづれも γ -Lactone を生成し $\Delta\alpha\beta$ 酸にはかかる變化なし) と上記セウナン酸ダイプロマイドより HBr-瓦斯の放出の結果 Lactone を生ずる事實とを比較對照すればこゝに生ずる Lactone も亦恐らくは γ -Lactone なるべしと想像し得べし。乃はちセウナン酸の有する共軛二重結合のうち一個の二重結合は酸基に對して β - γ , 又は γ - δ の位置をとる可く從つて次の二つの場合を生ず。



而して上記 Monobromolactone を氷醋酸に溶き永冷の下に臭素を加ふれば速かに吸收行はれ組成 $C_{10}H_{13}O_2Br_3$ m.p. 212° (分解) の結晶性 Tribromolactone を生ず。この生成機構に就てはその理由を遽かに下し得ざる可きもセウナン酸に臭素が附加する際は已に前述の如く共軛二重結合の特性により一方の二重結合にのみ選擇的に臭素 2 原子の附加を見他の一方の二重結合は臭素を吸收することなくして残留す。然るにこの臭素原子のうち 1 個の臭素原子が酸基の水素原子と HBr となりて徐かに先に臭素が附加する際に残留し居たる他の一方の二重結合の化學親和力に何等かの影響を及ぼしこの二重結合も亦容易に臭素を吸收し得る状態となりかくて Tribromolactone を生成するに至りしものには非ざるか。

又セウナン酸ダイプロマイドを過満塩酸加里にて酸化すれば組成 $C_9H_{13}O_3Br$, m.p. 239° (分解) を示す一種の酸を得らるゝも之と一致す可き既知物質なく果して如何なる物質なるや未だ確定し得ず。以上述べたる事項を表示すれば次の如し。

1) Baeyer: Ann., 245 (1888), 176. 2) Baeyer: Ann., 245 (1888), 151. 3) Auwers, Heyna: Ann., 434 (1923), 140. 4) Auwers, Müller: Ann., 434 (1923), 165. 5) E. Hjelt: Ann., 216 (1882), 61. 6) W. Wislicenus, Goldstein: Ber., 29 (1896), 2601. 7) R. Fittig: Ann., 304 (1899), 133. 8) J. Bougault: Compt. rend. Acad. Sci., 139 (1904), 864; 143 (1906), 398; 146 (1906), 140.



實驗之部

セウナン酸ダイプロマイド

セウナン酸 10 g をエーテル 100 cc に溶き起密合剤にて冷却しつゝ臭素 10 g を徐々に滴下すれば速かに吸收せられ溶液は微黄色に着色す。加温することなく減壓下にエーテル竈に過剰の臭素を飛散せしむれば微黄色粘稠物質を残留す。冷所に放置するも結晶とならず、アルカリ類に可溶にして酸を加ふれば沈澱す。過マンガニ酸加里に對し不安定なるも臭素を吸收することなし、常温に放置すれば HBr-瓦斯を放出して次第に汚灰色を呈し後述の Monobromolactone に變化す。加熱によりて分解する故蒸溜による精製不可能なり。粗製のまゝ測定したる物理恒数次の如し。

d_4^{20} 1.603; n_D^{20} 1.5330; M.R. 實測數 63.10; 計算數 $C_{10}H_{14}O_2Br_2F_1$ 62.78

臭素定量: 試料 0.2433 g, AgBr 0.2789 g, Br% 48.78, $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ 49.06

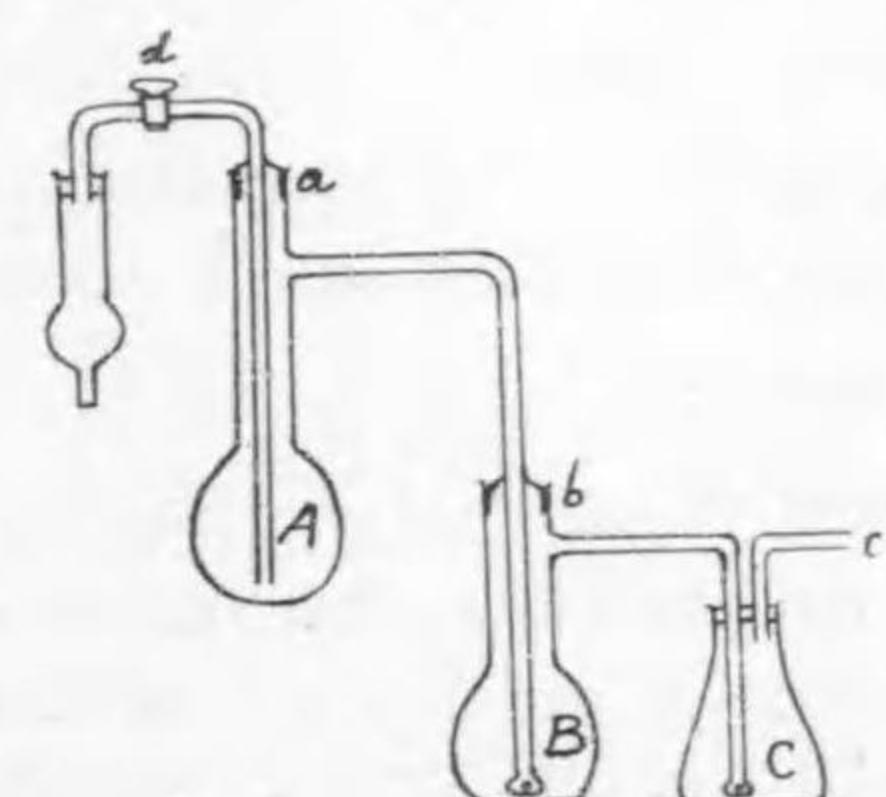
元素分析:

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.1793 g	0.2450 g	0.0702 g	37.82	4.41

$C_{10}H_{14}O_2Br_2$ 36.81 4.29

加熱によりて放出せらるゝ HBr の定量

圖の如き装置を用ひたり。A は試料を入れる可きフラスコ、B, C は濃度既知の苛性加里液を入れ試料より放出する HBr-瓦斯を吸收せしむる部分、a, b は共に摺合せなり。先づ生成直後のセウナン酸ダイプロマイドを薄き壁の秤量管に秤量し之をフラスコ A に投じフラスコ A の底部に達する空氣導入管の先端を以て試料を納めたる秤量管を破壊し C なるフラスコに接続したる導管 c を水流ポンプに接続し d のコックを適當に調節して乾燥且つ酸性瓦斯を除去せる空氣を通す。次でフラスコ A を水浴上にて 50~60° に加熱す。試料より放出せらるゝ HBr-瓦斯は殆んど B にて吸收せらる。A 中に發泡を認めざるに至り (約 4 時間) て水浴を沸騰せしめ更に約 2 時間緩かに空氣を通す。反應完了後 B 及び C 中のアルカリ液を採り酸にて滴定し残存する KOH の量を知り從つて物質の放出せる HBr の量を計算す。



試料 4.36 g
 B に入れたる KOH 液 100.0 cc
 C タクタク 50.0 cc
 (10.0 cc KOH = 36.34 cc 0.483 N H₂SO₄)
 HBr-吸収後
 B 中の KOH 20.0 cc は 0.483 N H₂SO₄ 67.68 cc を消費
 C 中の タクタクタクタク 72.24 cc を消費す
 故に B 及び C 中の KOH に吸収せられたる HBr の總量は
 $((36.34 \times 2 - 67.68) \times 0.483 \times 5 + (36.34 \times 2 - 72.24) \times 0.483 \times 2.5) \times \frac{1}{100} = 1.064 \text{ (g)}$
 乃はち試料 4.36 g は 1.064 g の HBr を放出し試料の 23.41% に相當す
 C₁₀H₁₄O₂Br₂: HBr 24.85%

實驗數が理論數に比して稍々小なるは試料中に已に HBr を失ひて Lactone に變化したるものと含み居たりしに依るべし。

セウナン酸ダイプロマイドよりセウナン酸への復歸

セウナン酸ダイプロマイド 10 g を冰醋酸 60 cc に溶き水浴にて冷却しつゝ 50 g の Zn-粉末を少量づつ加へて次で水浴上に一時間熱し反應生成物を水中に注ぎ分離する酸をエーテルに採り、エーテル溶液を兩三回水にて振盪して溶存する醋酸を除き無水硫酸曹達にて乾燥後エーテルを蒸溜し去れば赤褐色の液狀物質を殘留す、減壓下に蒸溜すれば次の恒數を示す。收量凡そ 3.8 g, Beilstein 反應にて臭素の存否を檢するになし。

b.p. 140°/7 mm; d₄²⁰ 1.0195; n_D²⁰ 1.4785; M.R. 實測數 46.13; 計算數 C₁₀H₁₄O₂F₂ 46.77

物質 3 g と三鹽化燐 1 g より製したる酸の鹽化物 (b.p. 98°/12 mm) を用ひて生成せしめたる Amide は 60% 酒精より二回再結晶を施せば m.p. 116~117° にしてセウナン酸より製したる Amide (m.p. 116~117°) と混融するも融點の降下なし、再結晶の濾液よりも同じく m.p. 116~117° の結晶を得らる。乃はちセウナン酸ダイプロマイドは Zn-粉末と醋酸とによりてセウナン酸に復歸す。

セウナン酸ダイプロマイドより Monobromolactone の生成

セウナン酸ダイプロマイド 6.5 g を圓底フラスコに納め水浴上に 40~50° に加温しつゝ 40~70 mm 壓に約四時間吸引す。次で 5% Na₂CO₃ 溶液を用ひて振盪し溶解するものとならざるものとに分つ。不溶の部分は即ち Lactone にして之をエーテルに採り無水硫酸曹達にて乾燥後エーテルを蒸溜すれば微灰色粘調の物質を殘留す。その量凡そ 2.4 g あり粗製のまゝにて次の如き性質を示す。

d₄²⁰ 1.4540; n_D²⁰ 1.544; M.R. 實測數 53.21; 計算數 C₁₀H₁₃O₂Br 52.81

本物質はアルカリ類に不溶冷時過マンカン酸加里を褪色し又臭素を吸收する等不飽和の性質を有す。減壓の下に蒸溜せんと試むるに分解す。

臭素吸收量: 試料 0.7983 g は Br 0.5146 g を吸收す, C₁₀H₁₃O₂BrF₁ として 0.5213 g

臭素定量: 0.2671 g, AgBr 0.2051 g, Br 32.68% C₁₀H₁₃O₂Br として 32.65%

Monobromolactone より Tribromolactone の生成

Monobromolactone 5 g を水醋酸 50 cc に溶き水冷しつゝ 5 g の臭素を滴下するに臭素の吸收速かに行はれ同時に結晶折出す。全部加へ終りたる後尙冷所に一夜放置し結晶を吸引濾過し冰醋酸にて二回次でエーテルにて二回洗滌し真空乾燥器中にて乾燥す。其量 8.3 g にして理論吸量の 91% に相

當す。粗製のまゝにて m.p. 209° (分解) を示す。物質はアルカリ類に不溶なるは勿論、エーテル、酒當、クロロホルム、冰醋酸、其他通常の有機溶剤に殆んど不溶なり。沸騰せるエーテル及び酒精に僅かに可溶なり。酒精より二回再結晶を行ふに m.p. 212° (分解) に上昇す。

元素分析:

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.2175 g	0.2404 g	0.0644 g	30.18	3.20
0.2415 g	0.2598 g	0.0706 g	29.33	3.29
		C ₁₀ H ₁₃ O ₂ Br ₃	29.65	3.21

臭素定量: 試料 0.0778 g, AgBr 0.1074 g, Br 58.74% C₁₀H₁₃O₂Br₃ として 59.23%

セウナン酸ダイプロマイドの分解蒸留による p-Cuminic acid の生成

セウナン酸ダイプロマイドは容易に HBr を放出して Monobromolactone に變化す。而してこの兩者とも蒸溜に附すれば分解することは前述の如し。セウナン酸ダイプロマイドを蒸溜することは結局 Lactone を蒸溜することとなり且つ一般に Lactone 類はハロゲン化水素酸に作用せられてハロゲン化カルボン酸に變化する故セウナン酸ダイプロマイドに就き分解蒸溜を試むるも無益に非ざるを想ひ實驗を行ひたり。即ち試料 10 g を減壓下に熱すれば先づ最初は HBr 瓦斯を放出しこの放出を了りて暫らく格別の變化なく油浴の溫度 200° 以上に達すれば俄かに著しき發泡を作ひ物質の分解盛んに起り油浴の溫度 240~260° に至れば凡そ 146°/7 mm に於て約 3 g の主溜分を得、本溜分は結晶を析出し一夜放置すれば全容固結す。素燒板上に塗布して液狀物質を除き 40% 酒精より再結晶を行へば m.p. 119~120° を示す。再結晶の際の濾液に水を加へて結晶を回収し酒精より再結晶して同じく m.p. 119~120° のものを得らる。本物質は酸性反應を呈し、冷時臭素を吸收せず又過マンガン酸カリに對して安定にして Beilstein 反應により Br の存否を檢するに存在せず。

酸の滴定: 酸数 341.2 (試料 0.1716 g は 0.102 N NaOH 10.52 cc を要す), C₁₀H₁₂O₂ として 341.5

銀鹽分析: 試料 0.2182 g, Ag 0.0868 g, Ag 39.78%, C₁₀H₁₁O₂Ag として 39.82%

元素分析:

試料	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
0.1359 g	0.3655 g	0.0926 g	73.84	7.57
		C ₁₀ H ₁₂ O ₂	73.17	7.31

酸の鹽化物及 Amide

酸 1.4 g に五鹽化燐 1.5 g を混すれば發熱して反應し混合物は溶融す。水浴上に 15 分加熱し減壓下に蒸溜すれば b.p. 107~109°/15 mm にて約 0.8 cc の鹽化物を得。このものを直ちに過剰のアムモニア水中に滴下して Amide を製す。粗製のまゝ m.p. 145~147° にして之を 60% 酒精より再結晶を行へば m.p. 152~153° を示す。再結晶の濾液よりも m.p. 151~153° の結晶を回収し得。組成にしてその m.p. 119~120° 又その Amide m.p. 152~153° のものを文献に求むれば最も近きものに p-Cuminic acid (m.p. 117~118°, Amide m.p. 153.5°) あり、依て p-Cuminol より p-Cuminic acid を製し混融を試みたり。即ちニッケル坩堝中に 7 g の苛性加里を溶融し置き之に p-Cuminol 5 g を滴下す。加へ終りて後内容物を水にて處理し常法に隨ひ酸を分離し酒精より二回再結晶を行へば m.p. 119~120° を示す。之をセウナン酸ダイプロマイドの分解蒸留によりて得たる m.p. 119~120° の酸を混融するに全く融點降下を示さず、又 Amide を製し (m.p. 152~153.5°) 之をセウナン酸ダイプロマイドの分解によりて得たる酸の Amide と混融するに之亦融點の降下を示さず p-Cuminic acid なること確實なり。

セウナン酸ダイプロマイドの過マンガン酸カリに依る酸化

セウナン酸 10 g 臭素 10 g より製したる酸のプロマイドを 5% Na_2CO_3 液 300 cc に溶き氷冷の下に稀薄過マンガニ酸カリ溶液 (26 g in 600 cc H_2O) を滴下攪拌す。一夜放置後 CO_2 瓦斯を飽和しマンガニ泥を濾別し水浴上に濃縮し稀硫酸にて酸性となし遊離する酸をエーテルに採りエーテル溶液を無水硫酸曹達にて乾燥後エーテルを蒸溜し去れば結晶物質を得らる。素焼板上に塗布して液状物質を去りクロロホルムにて數回洗滌したるものは粗製の儘 m.p 236° (分解) にして之を無水酒精より再結晶を行へば m.p 239° (分解) を示す。物質は冷エーテル、アルコール、クロロホルム、ベンゼン、石油エーテル等に難溶なり。アルカリ類に易溶にして酸を加ふれば元物質を回収し得らる。酒精溶液はよく酸性反応を呈す。又 Beilstein 反応により Br の存在を確認す。乃はち本物質は臭素を含有する一種の酸なり。

原素分析:

試料	CO_2	H_2O	C%	H%
0.1101 g	0.1758 g	0.0510 g	43.55	5.14
0.1170 g	0.1865 g	0.0537 g	43.77	5.10
		$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$	43.37	5.22

臭素定量: 試料 0.1950 g, AgBr 0.1463 g, Br% 31.92, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ 32.12

銀鹽分析: 試料 0.2118 g, Ag 0.0644 g, Ag% 30.41, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{BrAg}$ 30.33

本物質は組成 $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ にして一個の酸基を有するを以て三個の酸素原子中他の一個の酸素原子はケトン、アルデハイド、又は水酸基の何れかを形成するものなる可く之等の點に就ては他日多量の試料を得て検索せんと欲す。

摘要

- (1) セウナン酸は共軛二重結合を有し臭素 2 原子を附加して液状の二臭化物を生成す。
 - (2) 二臭化物は亞鉛末及醋酸により處理すれば脱臭素をうけ再びセウナン酸に復歸す。この事實により 2 個の臭素原子はセウナン酸の有する共軛二重結合の何れか一方の二重結合にのみ、換言すれば相隣れる炭素原子に附加せるものなることを推定し得。
 - (3) 二臭化物は HBr 一分子を失ひて Monobromolactone を生成す。この事實より酸基と二重結合相互の位置的關係につき考察し從來文獻に表はれたる同様なる事實に基きセウナン酸は構造上酸基に對し β - γ 又は γ - δ の位置に二重結合を有すべきことを推定したり。
 - (4) Monobromolactone は更に臭素 2 原子を附加して結晶性 Tribromolactone を生成す。
 - (5) セウナン酸の二臭化物を分解蒸溜に附すれば好收量にて *p*-Cumiaic acid を生成す。但しこの事實はセウナン酸がインプロピル基を有す可しとの根據を與ふるものに非ず。この點に就てはセウナン酸の酸化生成物中にイソプロピル基を有する物質の存在なき事より推論せり。
- 稿を終るに臨み御指導を賜はりし工業部長加福博士に對し深謝の意を表す。

(昭和八年八月 於臺灣總督府中央研究所工業部)

昭和九年三月 24 日印刷

昭和九年三月 28 日發行

臺灣總督府中央研究所
(臺北市幸町)

印刷人 松井方利
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

印刷所 東京印刷株式會社
東京市深川區白河町四丁目壹番地一

終

