

(日本化學會誌第五十五卷第二號別刷)

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 *Libocedrus formosana*, Florin. IV.

By Nobutoshi Ichikawa

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

1934



始



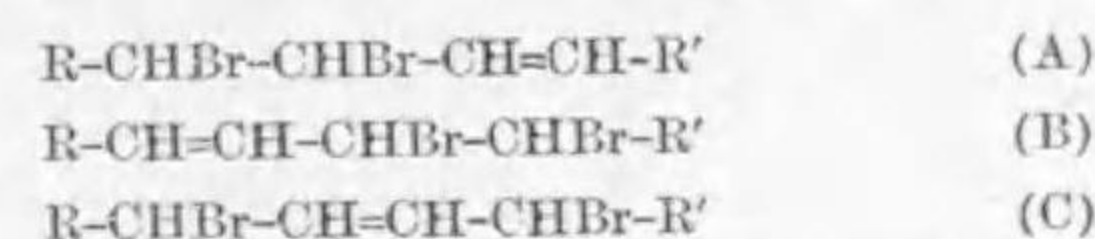
セウナンボクより得らるる酸の研究 (第四報)  
 セウナン酸の検索 (IV). 酸に対する臭素の附加並に  
 臭素附加化合物より得らるる二三の誘導體に就て

(昭和八年十二月廿六日受領 昭和九年二月廿五日印刷)

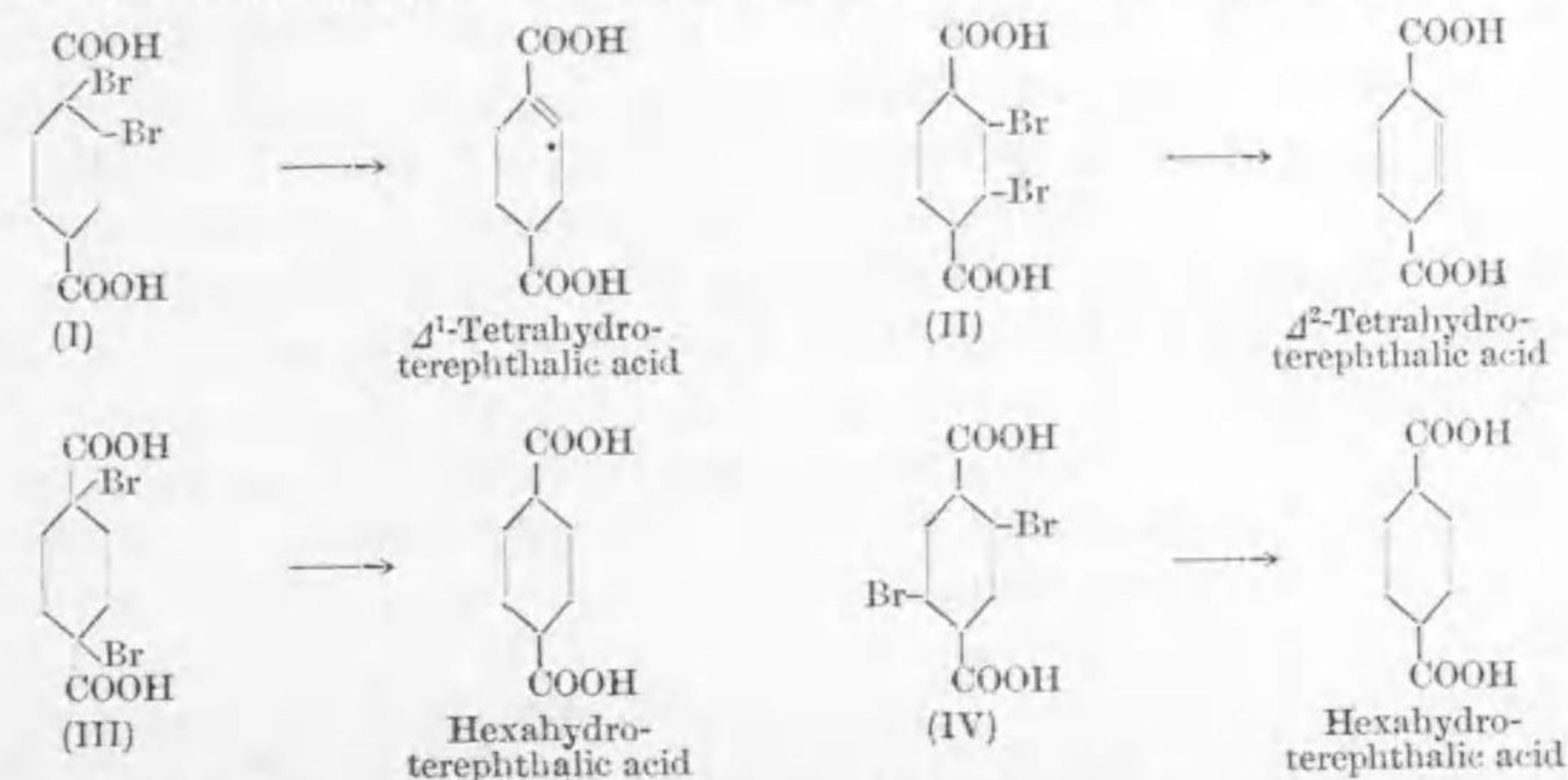
市川 信 敏

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關する事項に就き述べんとす。

セウナン酸をエーテル、氷醋酸、四鹽化炭素等に溶き氷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加里に對して不安定なるも臭素を吸收せず。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。氷醋酸溶液となしたるものに就き 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て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  $\Delta^1$ -Tetrahydro-terephthalic acid dibromide<sup>1)</sup> (I) 或は  $\Delta^2$ -Tetrahydro-terephthalic acid dibromide<sup>2)</sup> (II) よりはそれぞれ  $\Delta^1$ -Tetrahydro-terephthalic acid 及び  $\Delta^2$ -Tetrahydro-terephthalic acid



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



試料 4.36 g

B に入れたる KOH 液 100.0 cc

C " " 50.0 cc

(10.0 cc KOH = 36.34 cc 0.483 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

HBr-吸収後

B 中の KOH 20.0 cc は 0.483 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 67.68 cc を消費

C 中の " " " " 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

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 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 に變化したるものを含み居たりしに依るべし。

#### セウナン酸ダイブロマイドよりセウナン酸への復歸

セウナン酸ダイブロマイド 10 g を氷醋酸 60 cc に溶き氷水にて冷却しつゝ 50 g の Zn-粉末を少量づつ加へ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状物質を残留す。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検するになし。

b.p 140°/7 mm;  $d_4^{20}$  1.0195;  $n_D^{20}$  1.4785; M.R. 實測數 46.13; 計算數 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 46.77

物質 3 g と三鹽化磷 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。乃ちセウナン酸ダイブロマイドは Zn-粉末と醋酸とによりてセウナン酸に復歸す。

#### セウナン酸ダイブロマイドより Monobromolactone の生成

セウナン酸ダイブロマイド 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% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を用ひて振盪し溶解するものと然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残留す。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。

 $d_4^{20}$  1.4540;  $n_D^{20}$  1.544; M.R. 實測數 53.21; 計算數 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br 52.81

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

臭素吸収量: 試料 0.7983 g は Br 0.5146 g を吸収す, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>BrF<sub>1</sub> として 0.5213 g臭素定量: 0.2671 g, AgBr 0.2051 g, Br 32.68% C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> Br として 32.65%

#### Monobromolactone より Tribromolactone の生成

Monobromolactone 5 g を氷醋酸 50 cc に溶き氷冷しつゝ 5 g の臭素を滴下するに臭素の吸収速かに行はれ同時に結晶析出す。全部加へ終りたる後尚冷所に一夜放置し結晶を吸引濾過し氷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、酒精、クロロホルム、氷醋酸、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 <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C%	H%
0.2175 g	0.2404 g	0.0644 g	30.18	3.29
0.2415 g	0.2598 g	0.0706 g	29.33	3.29
		C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	29.65	3.21

臭素定量: 試料 0.0778 g, AgBr 0.1074 g, Br 58.74% C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> として 59.23%

#### セウナン酸ダイブロマイドの分解蒸留による p-Cumic acid の生成

セウナン酸ダイブロマイドは容易に 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。セウナン酸ダイブ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ブ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温度 200° 以上に達すれば俄かに著しき發泡を伴ひ物質の分解盛んに起り油浴の温度 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。素焼板上に塗布して液状物質を除き 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、冷時臭素を吸収せず又過マンガン酸加里に對して安定にして Beilstein 反應によりて Br の存否を検するに存在せず。

酸の滴定: 酸數 341.2 (試料 0.1716 g は 0.102 N NaOH 10.52 cc を要す), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> として 341.5銀鹽分析: 試料 0.2182 g, Ag 0.0868 g, Ag 39.78%, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag として 39.82%

元素分析:

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

#### 酸の鹽化物及 Amide

酸 1.4 g に五鹽化磷 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 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> の酸にしてその m.p 119~120° 又その Amide m.p 152~153° のものを文獻に求むれば最も近きものに p-Cumic acid (m.p 117~118°, Amide m.p 153.5°) あり、依て p-Cumic acid より p-Cumic 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-Cumic acid 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ブ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ブ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-Cumic acid なること確實なり。

## セウナン酸ダイブロマイドの過マンガン酸加里に依る酸化

セウナン酸 10 g 臭素 10 g より製したる酸のブロマイドを 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  液 300 cc に溶き氷冷の下に稀薄過マンガン酸加里溶液 (26 g in 600 cc  $\text{H}_2\text{O}$ ) を滴下攪拌す。一夜放置後  $\text{CO}_2$  瓦斯を飽和シマンガン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應を呈す。又 Beilstein 反應によりて Br の存在を確認す。乃ち本物質は臭素を含有する一種の酸なり。

元素分析:

試料	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	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  $\beta$ - $\gamma$ , 又は  $\gamma$ - $\delta$  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*-Cumic acid を生成す。但しこの事實はセウナン酸がイソ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 9 年 3 月 24 日印刷

昭和 9 年 3 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