

サフロールの二、三誘導體に就いて (第一報)

(昭和五年十一月八日受領 昭和六年一月廿五日印刷)

加 福 均 三 畑 忠 太

著者等はサフロールの誘導體の中、曩に Robinson¹⁾ に依つて生成されたる 6-Nitrosafrol より出發して二、三之れが探索を試みんと實驗を進めたり。而して先づ 6-Nitrosafrol の生成につき前記 Robinson は最初より寒劑にて冷却して之を行ひ居るもかくする時は往々硝酸の全部を添加し終るも反應起らず常溫に返すと同時に一時に急激に反應してその大部分重合するおそれあり、かかる爲めにか Robinson は收量を 60% と記載しあるも著者等の結果はより不成績に終りたれば種々その條件を變へ遂に後述の如く 80% 以上の收量に到達したり。次でこの 6-Nitrosafrol を酸化して Nitrohomopiperonylsäure とす時著者等は Aceton 溶液にて過マンガン酸加里を以て酸化終了後 Aceton を追ひ出したる中性反應液をエーテル抽出してこの抽出液より Nitrohomopiperonal とおぼしき融點 114°C の針狀結晶を得たり。されどこのものは Semicarbazon, Oxim, Phenylhydrazon の何れも化生し難く只その分析の結果及び Schiff's Reagent に眞紅色を呈すること Tollen's Reagent に依つて黑色沈澱を生ずること等よりして Aldehyd なるべく従つて Nitrohomopiperonal ならんと考ふるを至當とす。サフロールの過マンガン酸加里による酸化に關してはすでに Eykman,²⁾ Ciamician 及び Silber³⁾ の研究によれば酸化中間體たる Homopiperonal を得る事殆んど不可能にして直ちに Homopiperonylsäure 又は更に進んで Piperonylketosäure となるものなりとあれど著者等の Nitrohomopiperonal を得たるは或は NO₂ 基の存在するため酸化緩和されて反應二段に進行し之等兩者の生成を見たるならんか。

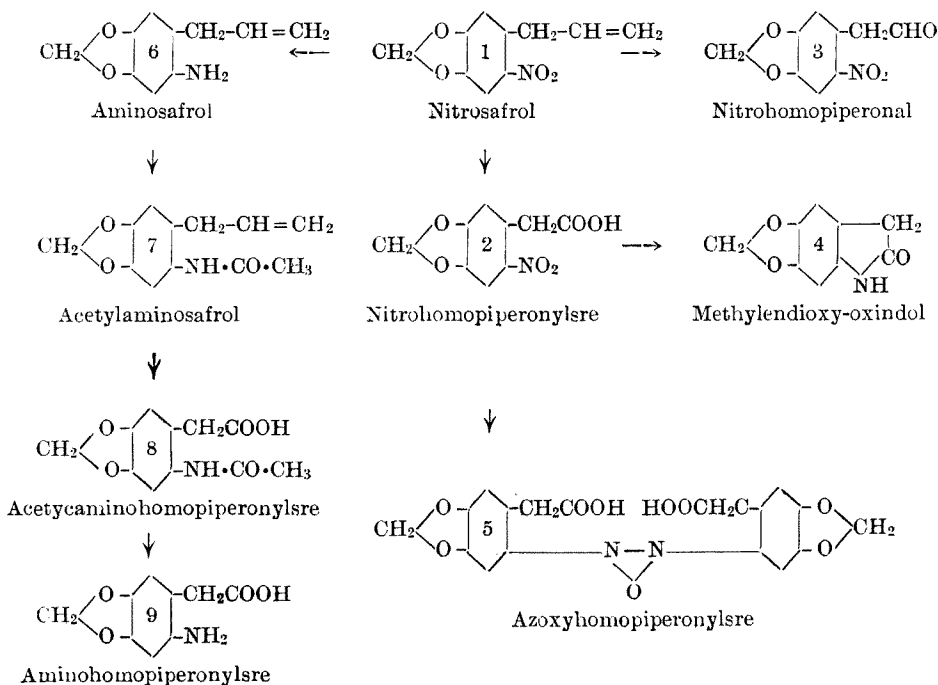
Nitrohomopiperonylsäure は錫と鹽酸にて還元するに融點 192—3°C の針狀結晶を生じ分析の結果その他より Methylendioxy-oxindol と一致し又硫酸第一鐵とアンモニアに依つて還元すれば Azoxyhomopiperonylsäure 融點 228°C となる。これ Aminophenylessigsäure の中 Ortho 種のものは無水物となる傾向大にして酸としては遊離不可能にて *o*-Nitrophenylessigsäure を還元して得られる *o*-Aminophenylessigsäure は直ちに水を失ひて Oxindol⁴⁾ に變ず、さればこれ又同様な理由により Nitrohomopiperonylsäure が還元せられて -NO₂ が -NH₂ となると同時に脱水されて Methylendioxy-oxindol となりしと考へらるべきなり。又同じく Nitrohomopiperonylsäure が硫酸第一鐵とアンモニアに依り Azoxyhomopiperonylsäure となりたる事も亦 Gustav Heller⁵⁾ の *o*-Nitrophenylessigsäure を硫酸第一鐵と苛性曹達に依つて還元して *o*-Azoxyphenylessigsäure を得たるに見ても當然考へらるべきなり。

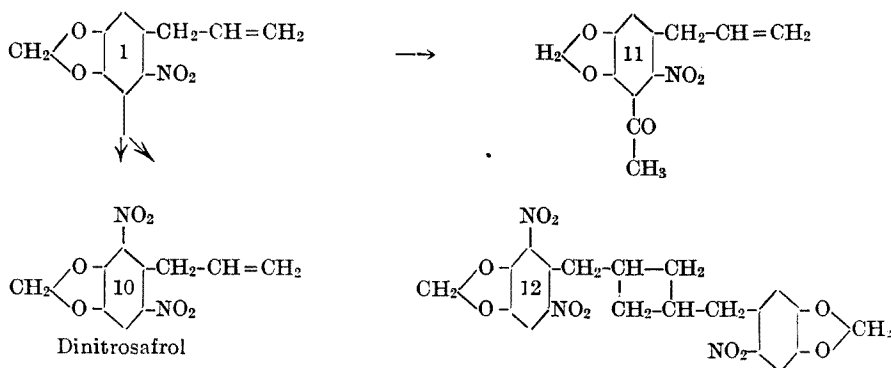
著者等は尙どうかして Aminohomopiperonylsäure を作りてこれを證明せんとして Nitrosafrol を還元して得たる Aminosafrol を無水醋酸と作用せしめて生ずる Acetylaminosafrol を酸化して Acetylaminohomopiperonylsäure となしこれを加水分解せしめて遂に Aminohomopiperonylsäure とおぼしき融點 174°C の無色微針狀の結晶を得たり。

1) Robinson: *J. C. S.*, 1914, 1965.2) Eykman: *Ber.*, 23, 859 (1890).3) Ciamician u. Silber: *Ber.*, 23, 1159 (1890).4) Baeyer: *Ber.*, 11, 582 (1878); Arnold Reissert: *Ber.*, 41, 3922.5) Gustav Heller: *Ber.*, 49, 2778.

6-Nitrosafrol は更に硝酸と硝酸曹達に依つて Dinitrosafrol の融點 116°C 光澤ある黄綠色の針狀結晶を生成す。而してこの場合たまたま反應終結の状態により Nebenprodukt として美麗なる赤黄色針狀の分解點 172°C のものを生じ分析の結果はば (12) に一致する所より或は反應終結せんとする際の發熱によりて重合起り生成したる Dinitrosafrol と一部不變化のまま残りを Mononitrosafrol が重合したるにはあらざるやと考へらる。

著者等は更にこれら Mono-, Dinitrosafrol の如く NO₂ 置換體に對するフリーデル・クラフトの反應に依る Acetylchlorid の作用を試みんとして先づ Mononitrosafrol よりは快香ある黄色針狀の融點 128°C のものを得たり。此者より Keton としての誘導體を得難く常法によつては Oxim, Semicarbazon 等を化生せざるもこれをアルコールとナトリウムにて還元して第二アルコールとなし醋化してそのエステル價よりアルコールを計算すれば第二アルコールとして 83.6% なる價を得。又臭素の吸收數及び分析の結果より或は求むる 3-Allyl-2-nitro-5.6-methylenedioxy-acetophenon (11) ならんと考へらるるも未だ斷定するを得ず。又 Dinitrosafrol よりは只一度融點 155°C の快香ある黄色針狀結晶を得たるもその後同一操作を繰りかへすも融點 92°C の無色針狀結晶のもの及び融點 62°C の無色板狀結晶を得たるのみにて遂に再び 155°C のものは得られざりき。而して融點 92°C のものは臭素を吸收せず鹽素の反應ある所より Allyl 基の二重結合が鹽酸又は鹽素を以つて飽和せられたるにあらざるやと考へられ又融點 62°C のものは何ものかの混合物の如くあらゆる溶劑によくとけ熱水にては油狀となりて再結晶し得ず又このものは放置する事により分解熔融すると同時に表面に新に黄色針狀の分解點 178°C のものを生ずるも何れも充分精製するを得ざるため今しばらく保留し次報に報告せんとす。





實 験 の 部

使用したるサフロールは樟腦赤油より分溜して得たる粗サフロールを冷凍再結晶して取り出し更に精溜したるものにして其の性質次の如し。

B. p 10 mm. 107—108°C, n_D^{20} 1.5344, d_4^{20} 1.0839

6-Nitrosafrol の生成

Safrol 40 g. を氷醋酸 40 g. と混じ寒暖計、点滴漏斗及び攪拌装置を付けたる三頸フラスコに入れ常温にて constant に攪拌しつつ之れに硝酸 (d. 1.42) 30 g. 氷醋酸 80 g. の混液を点滴漏斗より添加し約全量の 5 分の 1 を加ふるに及びて温度漸く上昇せんとする傾向あれば注意して 40°C 以上に上昇せしめず速かに豫め準備せる氷水の器にて冷却し爾後温度を 15—20°C の間に保ちて残りの硝酸溶液を添加す。加へ終りて尙一時間常温にて攪拌をつげ水を加へて沈降する Nitrosafrol を分離し残液も一度エーテルと振盪してエーテル溶液とし水洗し尙食鹽を飽和したる 1% アルカリにて數回洗ひて中性となし脱色炭、芒硝を加へて乾燥しエーテルを追ひ出すに淡黄褐色の粘稠液として Nitrosafrol を得。之れを冷却する事により全部結晶し之を更に等量のエーテルに溶かしたる上沸點 50—60°C の石油エーテルを加へる事により再結晶し得。收量 80% その物理性次の如し。

d_4^{30} 1.2985, n_{30} 1.5863, m. p 24—25°C

6-Nitrosafrol の酸化

1) 6-Nitro-homopiperonylsäure の生成

Nitrosafrol 11 g. を 120 g. の Aceton にとかし氷にて初より冷却して攪拌しつつ 30 g. の $KMnO_4$ を 250 g. の水にとかしたる溶液を滴加し反應完結後 Aceton を追ひ出し MnO_2 泥を濾別し濾液をエーテルと振りて中性物質を抽出除去し 2 N の鹽酸を加へて酸性にし酸を遊離せしめてエーテルにて抽出す。このエーテル溶液を脱色乾燥し溶劑を追ひ出すに全部結晶す。これを沸騰水に溶解せしめ脱色炭を加へて煮沸濾過し放置すれば殆んど無色に近き光澤ある鱗片狀の結晶として Nitrohomopiperonylsäure を得。融點 181—182°C 收量 75%

2) Nitrohomopiperonylsäure の生成に伴ひ生ずる Nebenprodukt

上記 MnO_2 泥を濾別したる濾液をエーテル抽出して得たる中性抽出液は美麗なる眞紅色を呈しエーテルの自然揮散に伴ひ器壁に長針狀の結晶を析出するを見ればこの液を念のため 5% 重曹液にて振り酸性物質を除去したる後水洗脱色してエーテルを追ひ出すに淡黄色の長針狀結晶を得。アルコールより再結晶して融點 114°C 沸騰水にも溶解し特種の香あり。

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|--|---------|-------|---------|-----|
| 2.50 | 0.155 | 28.°5 | 760 | 6.5 |
| 理論數 C ₉ H ₇ O ₅ N として | | | | 6.6 |

常法にては Aldehyd の誘導體を與へざるも上記分析の結果及び Schiff's Reagent に對して眞紅色を呈し Tollen's Reagent に依りて黑色沈澱を與へる點より之を文獻に徴して Nitrosafrol の酸化第一成績體たる Nitrohomopiperonal ならんと思ふ。而してその收量は前記 Nitrohomopiperonylsäure 5 に對し 1 の割合なり。

Nitrohomopiperonylsäure の還元

1) Methylendioxy-oxindol の生成

Nitro-homopiperonylsäure 2g. を 15 c.c. の d 1.19 の鹽酸に浸漬してこれに錫 2g. を加へ始め常溫にて反應さすに盛に水素を發しつつ進行す。次にこれを 60°C 前後の Bad にて加溫し 30 分の後殆んど錫のとけしを見れば水を加へて錫の複鹽をとかしアルカリにて分解せしめ更に醋酸にて中和弱酸性となしエーテルにて取り出すに無色の針狀結晶を得。アルコールより再結晶して m.p 192—193°C

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|--|---------|-------|---------|-----|
| 1. 4.50 | 0.33 | 28.°5 | 758 | 7.8 |
| 2. 4.11 | 0.31 | 28.° | 759 | 7.8 |
| 理論數 C ₉ H ₇ O ₃ N として | | | | 7.9 |

2) Azoxy-homopiperonylsäure の生成

Nitrohomopiperonylsäure 2g. を 40 c.c. の 28% NH₄OH にとかし別に硫酸第一鐵 25g. を 30 c.c. の水にとかし NH₃ gas を飽和せしめたるものに加へる。而して 30 分空氣冷却器を附して重湯煎上に加熱し之を濾過し濾液を蒸發濃縮し更に一度濾過し鹽酸を加へるに透澄なる赤黄色の溶液を得。之れを靜かに加溫するに急に反應起りて美麗なる淡赤色針狀結晶を析出す。アルコールより再結晶するに殆んど無色となる。熱水にも可溶。m.p 228°C

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|---|---------|-------|---------|-----|
| 3.28 | 0.215 | 27.°5 | 759.75 | 6.9 |
| 理論數 C ₁₃ H ₁₄ O ₉ N ₂ として | | | | 6.9 |

Amino-homopiperonylsäure の生成

1) 6-Aminosafrol の生成

Nitrosafrol 30g. を 100 c.c. の鹽酸 (d 1.19) と混じ、それに 60g. の粒狀錫を加へるに發熱して反應し還元進行す。錫のとけし時水を加へて稀釋し苛性加里の濃溶液にて分解せしめエーテルにて抽出す。抽出液よりエーテルを追ひ出すに褐色の粘稠液を得。それを減壓分溜して Aminosafrol を得。性質次の如し、

B.p 15 m.m. 167—169°C, n_D^{30} 1.5750, d_4^{30} 1.1721,
無色粘稠の液體なり。

2) Acetylaminosafrol の生成

Aminosafrol を等量の無水醋酸と混じ暫く振れば發熱して反應し全部結晶す。これ Acetylaminosafrol なり。これに水を加へて過剰の醋酸をとり乾燥してメチルアルコールより再結晶す。美麗なる無色絹絲狀結晶なり。m.p 162.5—163°C

3) Acetylaminohomopiperonylsäure の生成

Acetylaminosafrol 5 g. を 100 c.c. の Aceton 溶液として初めは常温にて後氷水にて冷却しつつ 15 g. の KMnO_4 を 300 c.c. の水にとかしたものを攪拌しつつ添加す。加へ終りて後 Aceton を追ひ出しマンガン泥を濾別して一度エーテルにて洗ひて不純物を除き酸性にして酸を遊離せしめてエーテルにて抽出す。稀アルコールより再結晶して無色針狀 m.p 233—234°C

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|--|---------|-----|---------|-----|
| 4.28 | 0.23 | 28° | 761 | 5.8 |
| 理論數 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ として | | | | 5.9 |

4) Aminohomopiperonylsäure の生成

Acetylaminohomopiperonylsäure 2 g. を 0.8 g. の苛性加里を 10 c.c. の水にとかしたものと混じ重湯煎上に 2 時間加熱して鹼化せしめ一度濾過して濾液に計算量の鹽酸 (5 N HCl 2.4 c.c.) を加へるに美麗なる赤黄色の結晶析出す。これをエーテルにて取り脱色精製しメチルアルコールより再結晶を繰り返すに殆んど無色微針狀 m.p 174°C に至る。水に不溶、Athyalkohol, Benzol に難溶、Ather, Methylalkohol, 稀アルカリ、及び重曹水に可溶。

元素分析

| 試料(mg.) | N c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|--|---------|-----|---------|-----|
| 4.12 | 0.265 | 28° | 760 | 6.9 |
| 理論數 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ として | | | | 7.1 |

2.6-Dinitrosafrol の生成

Nitrosafrol 10 g. を殆んど常温にて 20 g. 硫酸 (d 1.84) を攪拌しつつ添加し次に充分冷却して同じく攪拌しつつ細粉乾燥したる硝酸曹達の 20 g. を徐々に加へて硝化を行ひ尚 30 分常温にて攪拌し全液を氷水の中に注入しこれをエーテルにて抽出して水洗し稀アルカリにて洗ひエーテルを追ひ出すに光澤ある帶緑黄色の針狀結晶として Dinitrosafrol 析出す。アルコールより再結晶して m.p 116°C

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|---|---------|-------|---------|------|
| 3.60 | 0.375 | 28.95 | 760 | 11.0 |
| 理論數 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2$ として | | | | 11.1 |

Dinitrosafrol 生成に伴ひて生じたる一物質

前述 Nitrosafrol の硝化の際硝酸曹達を加へ終りて之れを氷水中に注がせし時たまたま反應完結しをらざりしたためか著しく發熱し之れを冷却して前同様處理するに美麗なる赤黄色針狀結晶を得たり。アルコールより再結晶して分解點 172°C

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|--|---------|-------|---------|-----|
| 2.32 | 0.195 | 28.95 | 761.75 | 8.9 |
| 理論數 (12) として $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}_3$ として | | | | 9.1 |

上の結果より見ると反應終結の際一部生じたる Dinitrosafrol と反應せざりし Mono-nitrosafrol が重合したるものと考へられ之れを試みに前圖 (12) の如く考ふればその分析の値殆んど一致する點より或はかかるものならんかと思はる。

Nitrosafrol 及 Dinitrosafrol に對するフリーデル・クラフトの反應

炭化水素に對するフリーデル・クラフトの反應に依る Keton の合成の中ニトロ置換體に關するものは從來殆んど見ざる所なり。著者等は Safrol の誘導體として得たる Nitrosafrol 及 Dinitrosafrol に對し之れが實驗を試みんとしたり。

1) 6-Nitrosafrol に對する Acetylchlorid の作用

Nitrosafrol 10 g. と Acetylchlorid 15 g. を混じ氷水にて冷却し振盪しつつこれに新に粉碎したる無水鹽化アルミニウム 10 g. を徐々に加へるに鹽酸瓦斯を發生しつつ發熱して反應す。加へ終りて尙一時間 50°C 前後に加温し鹽酸瓦斯の發生殆んど終りたる時之れに氷の塊を加へて分解せしめエーテルにて抽出し水洗し稀アルカリにて洗ひ中性抽出液よりエーテルを追ひ出して黄色の針狀結晶を得。アルコールより再結晶して m.p 128°C 特殊の快香あり。

元素分析

| 試料(mg.) | N(c.c.) | t | P(m.m.) | N% |
|--|---------|-----|---------|-----|
| 4.12 | 0.215 | 28° | 760.5 | 5.5 |
| 理論數 C ₁₂ H ₁₁ O ₅ N として | | | | 5.6 |

尙アルコール溶液は過マンガン酸加里の色を消し臭素を吸收す。されど常法にては Semicarbazon, Oxim, 等の Keton としての誘導體をあたへず。試みにこれをナトリウムとアルコールにて還元し第二アルコールとなしてその酯化後のエステル價よりその値を計算せしに次の如し。

エステル價 186.6 故に第二アルコールとして 83.6%。

2) Dinitrosafrol に對する Acetylchlorid の作用

Dinitrosafrol 3 g. を 30 g. の二硫化炭素に浸漬しこれに 10 g. の Acetylchlorid を加へこれを氷水の器にて冷却し振盪しつつ鹽化アルミニウムの粉末を加へる。反應の進行に伴ひ全液赤色を呈し盛に鹽酸瓦斯を發生す。次にこれを 50°C 前後に加温し瓦斯の發生止むに及び二硫化炭素を追ひ出し放冷して氷片にて分解し尙幾分のタール狀物は之れを氷醋酸にて取り出しエーテル溶液として水洗し中性にして處理するに無色針狀の結晶を得。m.p 92°C このもの臭素を吸收せず鹽素の反應あり。尙この他 m.p 155°C のもの及 m.p 62°C のものを得たるもこれら Friedel-Craft's 反應に依る生成體に關しては尙檢索をなし次報にゆづらんとす。

(臺灣總督府中央研究所工業部有機工業化學科研究室にて)