クロウメモドキ樹皮成分の研究 (第 10 報)

芳香族ニトリルカルボン酸に関する知見

八 木 一 文

(大阪大學産業科學研究所)

昭和 23 年 9 月 25 日受理

Studies on the Components of the Bark of *Rhamnus japonica*

X. Some Informations about

Cyano-carboxylic Acid in Aromatic Series

by

Kazufumi YAGI

(Scientific and Industrial Research, Osaka University)

1885 年, SANDMEYER⁽¹⁾は *o*-及び *p*-シアノ安息香酸が相當する *m*-化合物より加水分解を受けやすい事實を觀察してゐるが, 著者も亦ナフタリン系に於て同様の現象を認めた。

著者は 2,3-アミノ・ナフトエ酸を 2,3-シアノ・ナフトエ酸となし, これを還元して 2,3-アミノメチル・ナフトエ酸を得んと試みたが, 豫期に反し, 金屬ナトリウムと無水アルコールで注意して還元を行つた結果得られたものは 2,3-ナフタリン・ヂカルボン酸無水物であり, 反應條件を更に溫和にする爲に, 含水アルコール中でアルミニウム・アマルガムに依る還元を行つたが, 得られにものは 2,3-ナフタリン・ヂカルボン酸であつた。

従つてナフタリン核に於てもベンゾール核と同様, $C\equiv N$ 三重結合がカルボキシル基に對しオルソ位にある場合は非常に不安定である。

2,3-シアノ・ナフトエ酸からヂカルボン酸の生ずる機構は次の如し。

一方, 最近の電子説に依れば, カルボキシル基は, その electromeric effect 及び alternative effect に依りオルソ及びパラ位置の炭素原子の電子密度を減少せしめる。それ故これらの炭素原子に結合せるニトリル基の分極化傾向はさまたげられその加水分解は起り難い筈である。

實驗結果と電子説とのこの不一致は現在説明されてゐない。更に多くの實驗資料又は新たな觀點を必要とする。

本實驗に際して與えられた二國教授の懇篤なる御支援と村上教授の有益なる御助言を深謝する。又費用の一部は日本學術振興會及び文部省科學研究費に仰いだ。

實 験 の 部

1) 2,3-アミノ・ナフトエ酸の製法 — 數多の特許の中, 2,3-オキシ・ナフトエ酸と鹽化亜鉛アンモニアとを熔融する方法⁽²⁾を若干修正して行つた。即ち, 内容 1 L の高壓釜を改造した攪拌器付熔融器に鹽化亜鉛 400 g を入れ, 180°~200°にて乾燥アンモニア瓦斯を通ずると, 鹽化亜鉛アンモニアの流動性熔融物を生ずる發熱。これが 200° 以下に冷却するを待つて, 2,3-オキシ・ナフトエ酸 250 g を徐々に加え, 充分混和攪拌しつゝ 230°

～250° で12時間加熱する。この間アンモニア瓦斯を通ずると結果がよい。反應物は先ず5%鹽酸で浸出し、残渣を10～12% 熱鹽酸で抽出し、抽出液を苛性ソーダで微アルカリ性とし煮沸し、冷後濾過、濾液を醋酸酸性とすれば2,3-アミノ・ナフトエ酸の黃色沈澱を生ずる。收量約120g。硫酸鹽を経て精製する。融點216°。

2) 2,3-シアノ・ナフトエ酸——2,3-アミノ・ナフトエ酸から SANDMEYER の方法で得られる⁽³⁾。

3) 2,3-シアノ・ナフトエ酸の還元

a) 金屬ナトリウムに依る還元——2,3-シアノ・ナフトエ酸1gを無水アルコール120ccに砂浴上で煮沸して溶解せしめ、ナトリウム1.8gを小片となし徐々に加えると、液は白濁し、著量のアンモニアが発生する。約20分間緩やかに煮沸後、沈澱を集め(1.3gの白色粉末)熱水にとかし再び鹽酸で沈澱せしめ(0.75g)氷醋から再結する。融點244°, $C_{12}H_8O_3$ として計算 C, 72.7; H, 3.0 分析値: C, 72.1; H 3.7

b) アルミニウム・アマルガムに依る還元——2,3-シアノ・ナフトエ酸カリ鹽(酸0.5gと苛性カリ0.2gより製す)を50%アルコール200cc中で、Al-Hgを加え半時間煮沸して還元する。冷後濾液に鹽酸を加えて生ずる沈澱(0.3g)を氷醋から再結する。融點240°。 $C_{12}H_8O_4$ として計算 C, 66.7; H, 3.7 分析値: C, 66.5; H, 3.9 この昇華物は融點245°で、a. で得たものと混融することにより、2,3-ナフタリン・ヂカルボン酸無水物なることを確認した。

- (1) T. SANDMEYER : B. 18, 1499 (1885).
- (2) HENLE : U.S.P., 1,871,990 (1932).
- (3) H. WALDMANN : J. prakt. Chem., 128, 150 (1930).
- (4) 同上参照.

Summary

According to the investigation of SANDMEYER, *ortho*- and *para*-cyano benzoic acids are much more subjective to hydrolysis than *m*-compound. The author found the same phenomenon in naphthalene series. That is, by the careful reduction with metallic sodium in abs. alcohol and by the milder reduction with aluminium amalgam in aqueous alcoholic solution, 2,3-cyano-naphthoic acid was turned to 2,3-naphthalene-dicarboxylic acid anhydride and 2,3-naphthalene-dicarboxylic acid, respectively.

Therefore it was decided that also in naphthalene series $C\equiv N$ triple bond is very unstable, when it stands in *ortho* position against carboxylic group