209. 吉田正久: *trans*- π -Oxocamphorの研究補遺 (第2報*) Peracid の生成Masahisa Yoshida: Supplemental Studies on *trans*- π -Oxocamphor. II.
Occurrence of Peracid.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

Kuhn 等¹⁾の研究によればアルデヒドの自動酸化には痕跡の鉄が決定的意義を有し、完全に鉄を含まないベンツアルデヒド溶液は空気によつて酸化を受けないと云われていた。一方 Haber²⁾等はアルデヒドの自動酸化は一種の連鎖反応として進行するものであつて、鉄イオン等の接触作用により、場合によつては光的作用によつて $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ の如き遊離基を生じて連鎖反応によつて酸が生成すると云っている。

その後 Wittig³⁾がベンツアルデヒドの自動酸化の第一段階で先ずアルデヒドより水素原子の分離が起きて $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ なる遊離基が出来る。この反応は銅、マンガン或いは鉄の如き重金属イオンによつて起ると云っている。然しながら Jockusch⁴⁾はアセトアルデヒドの自動酸化を検討した結果 Wittig のベンツアルデヒドの場合と異なり、重金属イオンによらずに peracid が生成すると報告した。

ところで *trans*- π -oxocamphor (I) の空気酸化はアセトアルデヒドの場合に似ていて重金属の存在なしに peracid (II) が生成する⁵⁾。即ち光線の吸収によつて遊離基 $\text{R}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ が出来、Fig. 1 の連鎖反応で peracid が生成することになる。

(R=apocamphor moiety)

Fig. 1

この生成した (II) が連鎖反応外に於いて (I) を酸化して対応する isoketopinic acid (III) になると考えられる。

次に各種のアルデヒドの peracid の生成能をその 0.03 mol を水 50 cc に溶解或いは浮遊せしめ1夜放置後、生成した peracid を沃度法で滴定した 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の cc 数の平均値で表わしたもので比較して見た (Table I)。

Table I

Aldehyde	0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cc/5 cc	Phthalein ⁶⁾ mg./L.
Formaldehyde	0	
Acetaldehyde	0.19	0.17
Heptanal	0.02	

* 日本薬学会年会 (1952) 発表。

1) Kuhn, Meyer: *Naturwissenschaften* **16**, 1008 (1928).2) Haber: *Naturwissenschaften* **19**, 450 (1931); Haber, Willstätter: *Ber.* **64**, 2844 (1931).3) Wittig: *Z. angew. Chem.* **60**, 169 (1948).4) Jockusch: *Z. angew. Chem.* **61**, 3 (1949). 5) 吉田: 本誌 **73**, 744 (1953).6) 石館, 岡野, 荻原: 本誌 **63**, 231 (1943).

Dodecanal	0.01	
Phenylacetaldehyde	0.03	
Cinnamic aldehyde	0.16	0.07
Citral	0.12	0.15
Citronellal	0.52	
Hydroxycitronellal	0.02	
2-Amylnonecen-(2)-al (1)	0.10	
α -Amylcinnamic aldehyde	0.47	
Perillaldehyde	0.08	0.44
π -Oxocamphor	0.40	1.55
Chloral	0.17	
10-Oxocamphor	0	0
Benzaldehyde	0	0
Anisaldehyde	0	0
Vanilin	0	0
Protocatechualdehyde	0	
Heliotropin	0	
Furfural	0	

大体に於いて脂肪族のアルデヒドは空气中で酸化され易く、ベンツアルデヒドの様な芳香族のものは、この条件では peracid の生成が遅い。これはフタレインの生成能力⁶⁾と大体平行する。*trans*- π -oxocamphor は脂肪族に似ており、10-oxocamphor は芳香族のアルデヒドに似ていることは興味のある事実である。

今までの文献を総合すると一般アルデヒドは空气中の酸素と接触した場合に光線によつて $R-C=O$ なる遊離基を生じ、酸素を取つて peracid を生成する。ベンツアルデヒドの場合は反応速度が非常に遅いので重金属特に鉄イオンの接触作用によつて始めて自働酸化が進行する。ベンツアルデヒドの場合でも遊離基を生ずる様な di-benzoyl peroxide 等を添加すれば鉄の如き触媒なしに自働酸化が進行する⁷⁾。一方アセトアルデヒドとか *trans*- π -oxocamphor の様なものは光線によつて容易に遊離基を生じ、酸素によつて peracid を生じ自働酸化が進行すると考えられる。

trans- π -oxocamphor の peracid (II) は一般の peracid と同様に単離が困難で無水酢酸添加による空気酸化によつても反応から peracetic acid を取り出せなかつた。ところが (I) の水溶液に添加されている食塩が空気酸化中に酸化されて微量ながら塩素を出すことが判り、この酸化が (II) によつて起ることも判り、酸化中間に (II) の生成することを間接的に証明した。

本研究に際して御指導を賜つた石館守三教授に深甚なる謝意を捧げるとともに、本研究の機会を与えられた吉富製菓不破工場長並びに種々貴重なる原料を分譲された高砂香料の諸江博士に感謝する。

実 験 の 部

各種アルデヒドの peracid の生成能 各種アルデヒド 0.03 mol を水 50 cc に溶解或は浮遊せしめて、100 cc のフラスコに入れ1日放置後、その 5 cc を取り、10% H_2SO_4 1 滴、10% KI 1 cc、0.1 N $(NH_4)_2MoO_4$ 3 滴を加えて 15 分放置後 0.01 N $Na_2S_2O_3$ で滴定した cc 数の平均値で比較した (Table II)。

Isoketopinic peracid の食塩酸化 0.75% の食塩を含んだ 0.5% *trans*- π -oxocamphor 水溶液 50 cc を 300 cc のフラスコに入れ空間を炭酸瓦斯で置換したものと、空気で置換したものに就いて比較試験を行つた際、炭酸瓦斯置換のものは無臭に近いが、空気置換の方は刺戟臭を有し、その気体は KI-澱粉紙を紫変し、KBr-フルオレッセン紙を赤変する。即ち KBr を酸化して Br を出す気体で塩素と考えられる。次に小コップにハロゲンの無い苛性ソーダ液を入れ、1 夜放置し、翌日コップ内容に亜硫酸ソーダを加え、硝酸酸性にして硝酸銀を加えて白色沈澱を生ずる、塩化銀であつた。以上の二実験より塩素の発生している事を確認した。

更に 0.5% *trans*- π -oxocamphor 溶液を空気置換し、1 夜放置して peracid (26 γ /cc) を作らしたものに食塩を入れると、次第に KBr-フルオレッセン紙を赤変する。食塩を入れない場合は赤変しない。1 夜暗室に放置

7) Mulcahy: Nature **168**, 123 (1951).

して peracid (3 γ /cc) の少い物は食塩を添加しても KBr-フルオレッセン紙の赤変程度が微かで遅い事より塩素の発生は peracid の酸化によると考えた。又此の酸化作用は食塩に限らず、KCl, KBr, NaBr, KI, NaI 等のハロゲン化合物をも酸化してハロゲン瓦斯を出す。更に K, Na に限らず種々の金属の塩化物を酸化して塩素を出す。

Peracid の合成 Isokeptopinic peracid 30% H_2O_2 20 cc を蒸留水 100 cc に希釈して, isoketopinic chloride 20 g のベンゾール 50 cc の溶液を加えて, 氷冷しながら 10% NaOH 40 cc を少量宛添加し, ベンゾール層と水層とに分け分過。ベンゾール層には未反応の chloride と superoxide 等が来ている。水層を冷却して希硫酸で中和, 析出結晶を吸引分過水洗。mp 230~241°. 結晶は水に難溶にして 0.2 g を水 100 cc に溶解し, その 1 cc を取り KI を加えて 0.1 N $Na_2S_2O_3$ で滴定するに 1 mg/cc 即ち此の結晶は約 50% の isoketopinic peracid を含む。その水溶液は食塩を酸化して塩素を出す。此の実験によつて純粹の isoketopinic peracid は取り出す事が出来なかつたが, 合成した peracid が食塩を酸化する事が判つた。なお念のために過酸化水素の食塩の酸化力の無い事も確か又 $FeSO_4$, $CuSO_4$ の共存に於ても塩素の出ない事を確めた。

Perbenzoic acid i) benzoyl chloride と H_2O_2 より前述の isoketopinic peracid の場合と同様にして作つたものも希硫酸酸性溶液で食塩を酸化した。ii) benzoyl superoxide と $NaOC_2H_5$ より Org. Syntheses⁸⁾ の方法により造られるものも食塩を酸化した。

Peracetic acid acetyl chloride と H_2O_2 より前述の isoketopinic peracid の場合と同様にして作つたものも希硫酸酸性溶液で食塩を酸化した。以上の実験によつて peracid の生成には芳香族, 脂肪族に於て難易があれども一度出来た peracid は食塩を酸化する事が判明した。

Peracid 以外の過酸化物の酸化 エーテル過酸化物 ネッスル試薬陰性のエーテル 20 cc, 水 10 cc を 100 cc のフラスコに入れ光線照射, その 5 cc を沃度法にて滴定 0.01 N $Na_2S_2O_3$ 1.25 cc を要した。trans- π -oxocamphor の場合の 0.40 cc に比して非常に多いが, 0.1 g の食塩を加えて 1 夜放置するも KBr-フルオレッセン紙を赤変しない。1 週間後に始めて赤変した。Methyl hydroperoxide⁹⁾ 30% H_2O_2 60 cc を水 100 cc に希釈して冷却し, dimethyl sulfate 40 g を加えて攪拌しながら 40% KOH 84 g を加えて後, 50% H_2SO_4 で酸性にし油浴上にて蒸留し, 留出物を 20 倍のエーテルで抽出, エーテルを蒸留, 粗製物 4 g を減圧蒸留 bp₃₀ 35°, 1.5 g, この 1% methyl hydroperoxide 酸性溶液は食塩を加えて, 1 夜放置するも KBr-フルオレッセン紙を赤変しない。5 日目頃より徐々に着色して 1 週間後に赤変した。

以上の様に peracid 以外の過酸化物は peracid に比して徐々に食塩を酸化する点から見ても, trans- π -oxocamphor の空気酸化の場合の食塩の酸化は中間体の isoketopinic peracid によると断定できると思う。尙食塩を酸化して塩素を出す事は一般 peracid の通性である事も判つた。

東京大学医学部薬学科

Summary

Formation of peracid during the air oxidation of various aldehydes was found to vary greatly. The peracid formation was found to be extremely easy in trans- π -oxocamphor where irradiation of light promoted formation of a free radical which in turn produced chain reaction (Fig. 1) and the oxidation proceeded. The peracid (II) formed in this case could not be isolated but it was found that (II) oxidized sodium chloride added during this oxidative reaction to liberate chlorine. By this indirect means, the formation of the peracid during this oxidation was confirmed.

(Received May 20, 1953)

8) Org. Syntheses 13, 86 (1933).

9) Baeyer, Villiger: Ber. 62, 2469 (1929).