U. D. C. 547.913

小倉 勲, 谷口尚樹, 泉谷千代明, 柳田正衛: Isoprenoide に関する研究 (第1報)

Longifolane について

Isao Ogura, Naoki Taniguchi, Chiyoaki Izutani, and Masae Yanagida: Studies on Isoprenoide. I. On Longifolane.

(Pharmaceutical Faculty, University of Kinki*)

The double bond in longifolene resists hydrogenation at ordinary temperature and pressure, using sodium and ethanol, nickel, or palladium as a catalyst. The reduction, however, is easily effected at ordinary temperature and pressure when acetic acid is used as a solvent and platinum as a catalyst, hydrogen being absorbed quantitatively within a short period. Longifolane, the hydrogenation product, is an oily substance similar to longifolene. Its oxidation with chromium trioxide in acetic acid solution, as in the case of longifolene, afforded a small amount of iso-longifolic acid and a large amount of a diketone, m.p. 156-157°, as the oxidation products but not longifol-1,2-dione, which is obtained by the oxidation of longifolene. Dehydrogenation of longifolane with selenium also met with strong resistance but an extremely minute amount of cadalene was formed.

(Received June 4, 1956)

longifolene が環外二重結合を有することは I. R.-spectrum により Naffa 等¹⁾ によつて示されたが, この二重結合は硫酸と加熱処理することにより転位を起して, $R_1 \cdot CH = C \cdot R_2 \cdot R_3$ なる部分構造をもつとみられる β -longifolene を生ずることを Zeiss 等²⁾ が報告している. 事実 longifolene を硫酸と混合放置した後酸化するに, longifolene の酸化によつて得られる longifolic acid, isolongifolic acid 等は得られず液状酸を生ずる. 田中³⁾ はこの液状酸を生ずる硫酸で処理した longifolene に対し, isolongifolene なる名称を与えている. また Nayak 等⁴⁾ は longifolene を dioxane 中で硫酸と 40° で処理して, 二重結合が Wagner-Meerwein 転位を起した acetate を得た.

この比較的容易に転位を起す二重結合の還元について Naffa 等⁵⁾ が行つているが, 可成り困難で Raney Ni の存在下では僅かに水素を吸収するのみであるが, 加熱・加圧下では順調に還元され, 白金触媒を使用した場合は常温で Raman spectrum で二重結合を認めない飽和化合物, すなわち longifolane が得られたと報告している.

著者等は油脂の還元通常使用する方法で, Ni を触媒として還元を行つたが殆んど重合物に変化し, 金属 Na と ethanol では殆んど水素化は行われなかつた. また Pd 触媒で ethyl acetate 中で還元を行うも殆んど進行しなかつたが, 白金触媒を使用しての酢酸中の還元は, 速やかにかつ定量的に水素を吸収した.

longifolane は longifolene に似た無色のやや粘潤な油状体で, longifolene 同様酢酸中で chromic acid 酸化⁶⁾を試みたが, 少量の isolongifolic acid 及び I. R.-spectrum で diketone とみられる mp 156-157° の白色結晶を生じ, longifolene の酸化によつて得られたような α -longif-1,2-dione は生成しなかつた.

一方 longifolane を Se 脱水素反応を試みたのに, 310-350° で長時間加熱すると微量であるが cadalene が生成した.

本研究に当たり種々御懇切な御指導御援助を戴いた大阪市大久保田尚志教授並びに市川信孝氏に深謝する.

実 験 の 部

Longifolene 著者の一人が前報で示したと同様 terpentine oil の高沸点分を精留し, 乾燥後 HCl-gas を

* Kowakae, Fuse-shi, Osaka-fu.

1) P. Naffa, G. Ourisson: Chemistry & Industry 917(1953).

2) H. H. Zeiss, M. Arakawa: J. Am. Chem. Soc. 76, 1653(1954).

3) 田中: 大工試験, 305, 17(1955).

4) U. R. Nayak, Sukh Dev: Chemistry & Industry 989(1954).

5) G. Dupont, R. Dulou, P. Naffa, G. Ourisson: Bull. soc. chim. France, 1075(1954).

6) A. E. Bradfield, E. M. Francis, J. L. Simonsen: J. Chem. Soc. 1934, 188.

通じて longifolene hydrochloride の結晶として分離、然る後再製したもので次の定数を有する. hydrochloride mp 59~60°, bp 123~124°/10 mm Hg, d_4^{25} 0.9301, n_D^{25} 1.5025.

Hydrogenation i) Ni 触媒 Ni carbonate より作った粉末触媒 2 g 及び longifolene 40 g を丸底フラスコに入れ、油浴上 180~195° で水素を 5 時間通じた。その沃素価の変化は次の如くである。試料, 120.72, 2 時間後, 104.30, 5 時間後, 91.70, $C_{15}H_{24}$ 計算値, 120.09. 反応後黄緑色の螢光を有する粘稠油に変化し、蒸留するに Table I の如き結果を得、殆んど還元されていないことが判る。

Table I. Distillation of reduced Products with Ni-Catalyst (Sample 37 g)

Fraction	b.p. (°C, 36 mm Hg)	Yield (g.)	d_4^{25}	n_D^{25}
1	150~152	11.8	0.9298	1.5008
2	152~155	2.4	0.9301	1.4997
3	155~185	1.7	0.9307	1.4986
4	185	19.2	黄褐色樹脂状	

ii) Pd 触媒 longifolene 20 g 及び 5% 炭素-Pd 触媒 1 g を丸底フラスコに入れ、常温で水素を通じながら 20 時間振盪するに吸収量約 150 cc, 次に 20 g の ethyl acetate を加え 30~40° で振盪するも殆んど水素の吸収は行われず、蒸留で殆んどが未変化の longifolene として回収される。

iii) Pt 触媒 Pd 触媒と同様の割合で 5% 炭素-白金触媒 1 g を使用し、20 cc の酢酸を加え常温で水素を通じ乍ら振盪した。最初の 10 分は僅かに水素を吸収したのみであつたが、その後急速に水素の吸収が行われ、約 1 時間で理論量の水素を吸収した。還元試料の 8.2 g を蒸留するに Table II の如き結果を得た。

Table II. Distillation of hydrogenated Products with Pt-Catalyst

Fraction	b.p. (°C, 36 mm Hg)	Yield (g.)	d_4^{25}	n_D^{25}
1	160~162	3.5	0.9337	1.4974
2	162~164	3.7	0.9330	1.4963
3	164~	0.7	—	1.4982

酸化 上記 fraction 2 を longifolene の酸化と同様、chromic acid で酸化した。酸化生成物を ether で抽出し、更に 5% NaOH 溶液で酸性分と中性分に分けた。酸性分は酸性にするに結晶を析出し、ethanol より再結晶するに mp 136~137° を示して isolongifolic acid と一致し、混融によつて isolongifolic acid であることを確認した。

中性分は ether を留去して放置するに無色針状の結晶が析出した。素焼板に押えて 1.2 g あり、ethanol より再結晶するに mp 156~157° を示した。hydroxyl group の存在は認められなかつたが ketone の種々の呈色反応を示した。I. R.-spectrum は 5.62 及び 5.75 μ に吸収があり、五員環の ketone であることを知つた。 $C_{14}H_{22}O_2$ 計算値 C 75.63, H 9.97, 実験値 C 75.77, H 9.92.

脱水素反応 longifolane 5 g に Se 7.5 g を加え、砂皿上で 310~350° に 75 時間加熱した。反応後常法に従つて Se を分離し、得られた黄褐色の油状物質を減圧で加熱して低沸点分を留去し、残留分に picric acid を作用させるに mp 112~113° の針状結晶を少量析出し、cadalene picrate の mp と一致する。よつて既知の cadalene picrate と混融して、少量であるが longifolane の Se による脱水素反応で cadalene の生成することを確認した。

近畿大学薬学部