

2.7-Octanedione の還元について

On the Reduction of 2.7-Octanedione

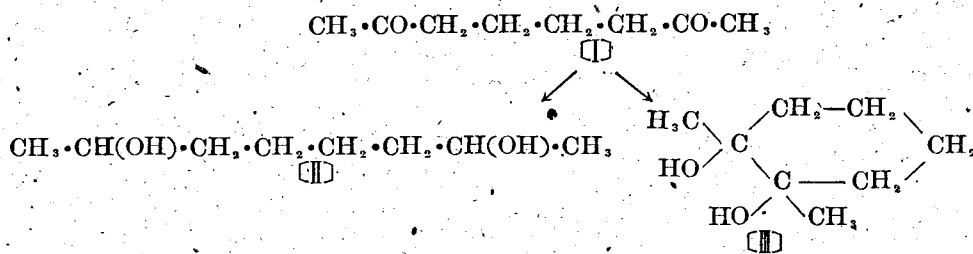
清水 純 夫

Sumio. SHIMIZU,

2.7-Octanedione は Marshall & Perkin により Diacetyl adipic acid-ester を用いて始めて合成せられ其の後 Hofer⁽²⁾ は Laevulinic acid の加里鹽液の電気分解により純粋な状態で得ることに成功した。本物質は融点 43° にしてその誘導体として Oxime (融点 155°)⁽¹⁾, Semicarbazone⁽¹⁾ (融点 226°) 及び 2.4-Dinitrophenyl-hydrazone⁽³⁾ (融点 211°) が知られているが確認の目的には Semicarbazone が最も良い。この 2.7-Octanedione [I] は Diketone であるから還元すれば 2.7-Octanediole [II] を生成することは容易に推定されるのであるが、還元と同時に閉環して 1.2-Dimethylcyclohexanediole [III] を生ずる可能性がある。その理由は Kipping & Perkin⁽³⁾

1.2-Dimethylcyclohexene-1 の酸化によつて合成し融点 38°—39° と報告した。そして cis 型の方は硫酸処理による Pinacolin 轉位により 2.2-Dimethylcyclohexanone-1 をその Semicarbazone として分離したと述べてゐる。然るに、之に對して Meerwein⁽⁶⁾ は同様の 1.2-Dimethylcyclohexene-1 の冷温 KMnO₄ 酸化によつて得られる Glycol は融点 49.5°—50° であるといひ亦硫酸処理によつても Pinacolin 轉位によつて生ずるケトン は Bartlett の述べる様な Cyclohexanone 系のものでなく、Cyclopentane 核を有すると反駁してゐる。筆者は Hofer の方法を少し簡易にした改良法⁽⁴⁾ により Laevulinic acid から出發して [I] を合成し、Kipping and Perkin の還元の方法と同様に苛

性ソーダ水溶液エーテル液の二層の液中で金屬ナトリウムを除々に加へ、2日間



は [I] と同型の 2.8-Nonanedione のナトリウム還元に於て 2.8-Nonanediole よりも 1.2-Dimethylcycloheptanediole (Kp₁₅₀ 201°, Kp₁₆₀ 180°-185°) を多量に得たと報告してゐるからである。従つて 2.7-Octanedione のナトリウム還元により [II] と [III] のいづれをいかなる割合で生成するかを明らかにする目的を以て實驗的研究を行つた。

[II] に就いては文献では見受けないけれども、[III] はその構造から明らか様にメチル基及び水酸基の立体的配位からして cis 及び trans の異性体の存在が考へられる。Bartlett⁽⁴⁾ は、[III] の trans 型を 1.2-Dimethylcyclohexene-1-oxyl の加水分解により合成し融点 92°—92.5° となし。cis 型は

冷温還元を行つた。

反應成績体はエーテルにとり酸性硫酸ソーダ水にてケトン類を除き、次いでエーテルを溜出して得られる油状物を分溜すると大部分は 10mm の減壓で 110°—125° に溜出する特臭を有する油状物で融点による [II] と [III] との識別は困難であり兩者の混合物である場合には [III] の方は Meerwein に従つて Pinacolin 轉位を行つて、Keton の Semicarbazone を合成して確認する方法も、試料が少量であつて實施し難い。従つて筆者は第一に還元体が油状なるため 3.5-Dinitro 誘導体として結晶状に分離される物質を分析によつて推定することと第二に [III] が存在するならば Glycol の構造を有

するから Criegeeの四醋酸鉛分解法を適用し、その分解物中に於るケトンを確認することの二つの方法に就いて實驗を試みた、

〔A〕還元体の 3,5-Dinitrobenzoatに就いて

ナトリウム還元体は油状であり之の一部につき Benzoyl化を行ふと F:142°-143° の物質を得る。元素分析の結果は 〔Ⅱ〕と 〔Ⅲ〕の Bisbenzoatとしての理論値に接近してゐるので判定が困難であるが、〔Ⅲ〕式とみると水素の%の差がやゝ大きくなりこの Bis-benzoatは 〔Ⅱ〕式と考へられる。

〔B〕還元体の四醋酸鉛分解

ナトリウム還元体1gを Criegeeの方法で分解すると 0.6gの分解物が得られ、その一部 0.1gを取りケトンを確認するため Semicarbazoneを作成すると F:226の結晶 0.05gが得られ、2,7-Octanedioneの Semicarbazone F:226 と混融して融点降下を示さない。別に對照として四醋酸鉛分解を行はぬ Na還元体につき Semicarbazone の合成を試みたが此の場合全く結晶を生じない。従つて四醋酸鉛による分解にて Diketone を生成する本ナトリウム還元体中には環状 Glycol体である 〔Ⅲ〕が混合してゐることが推定される。Criegee⁽⁷⁾が多數の Glycol類に關する研究によれば、一般に cis型の方が trans型より分解早く、又 Cyclohexanediol の場合には、cis型は trans型より約23倍の速さで分解を受けるから 〔Ⅲ〕は cis型に属する 1,2-Dimethylcyclohexanediol であらうと考へられる。

次に 〔Ⅲ〕が Na還元体中に何%混合してゐるか。純粹の 2,7-Octanedione 0.22gより Semicarbazone 0.29gを生ずる（この際の理論量は 0.37gである）から 0.05gの Semicarbazoneを生ずるためにはもとの 2,7-Octanedione は 0.038g存在してゐる筈である。これは四醋酸鉛分解物 0.1gに就いての量であるから Glycolの分解によつて生ずる Diketone は 38%に相當する。筆者の實驗では 0.66gの Na還元体から 0.6gが四醋酸鉛分解によつて得られてゐるから、之に上述の數字を入れて計算すると Na還元物中に於て 35%以上が 〔Ⅲ〕式にあたるものと推定される。

別に又四醋酸鉛で分解して得られた油状物 0.5gに就き酸性亞硫酸ソーダ水でケトンの部分を除くと 0.23gが残る。之は従つて分解を受けなかつた

直鎖狀の Glycol〔Ⅱ〕であると推定されるから、之により計算すると、〔Ⅲ〕の割合は 54%を越へることはない。且又 Semicarbazoneとして確認された前記の 35%と結びつけて考へれば 〔Ⅲ〕は 54%と 35%の中間にあることになる。従つて本 Na還元物の場合は 〔Ⅱ〕と 〔Ⅲ〕とは大約等量に近い割合で混合して存在してゐるものと推論される。

本研究を遂行するにあたり終始御指導を給はりたる京都大學武居教授に厚く御禮申し上げます。尙元素分析は京都大學農學部農産製造學研究室の御好意によつて行はれたものであり、同時に感謝の意を表します。

實 驗 の 部

〔A〕〔Ⅰ〕の金屬ナトリウム還元

10%の苛性ソーダ水溶液 50cc と エーテル 200cc との二層の液に 2,7-Octanedione〔Ⅰ〕の 10gを溶解し之に金屬ナトリウムの新しい小片を除々に投下し全部合せて 25gを使用する。反應は 2日間に渡る。反應終れば反應液をエーテルにてよく抽出しエーテルを溜去した殘溜分は減壓蒸溜に附すると 8mmで 110°~125° に溜出する部分が大部分である。收量 6.4g

〔B〕Na還元体の 3,5-Dinitrobenzoat

〔A〕の還元体を 0.5g 取り之に 3,5-Dinitrobenzoyl-chloride 1.5g をベンゾール及び少量のピリジンで Benzoyl化する。アルコールから再結すると絮狀結晶が得られ融点 142°~143°、收量 0.1g。元素分析の結果及び 〔Ⅱ〕又は 〔Ⅲ〕の Bis-3,5-dinitrobenzoat の理論値を併記すると次表の通りである。

物質	CO ₂	H ₂ O	C%	H%
2.775mg	5.001mg	1.080mg	50.14	4.35
3.000	5.550	1.190	50.45	4.44
Ⅱ式の場合の理論値			49.34	4.11
Ⅲ式の場合の理論値			49.53	3.75

〔C〕Na還元体の四醋酸鉛酸化

〔A〕の還元体 0.66gを乾燥ベンゾールに溶解し之に四醋酸鉛 2grを加へて一夜放置し、後液全体をエーテルにとり、未反應の四醋酸鉛を水で分解した後エーテル層は充分脱水してエーテルを溜去

すれば油状物 0.6gを得る。

この油状物0.1gを取り0.3gの鹽酸Semicarbazid及び0.3gの醋酸ソーダを加へ、80%アルコール中にて反應せしめれば直ちに結晶が析出する。一夜放置して濾別乾燥すると收量 0.05g融点226°。

純粹の 2.7-Octanedioneより得たる Semicarbazoneは融点226°であり之のものと混融しても融点

の降下を示さない。

Nの分析の結果も理論値と次の如く一致してゐる。

物質	N%
1.840mg 18.8°C 0.530 755.8mm	32.83
C ₈ H ₁₄ (=N·NHCO·NH ₂) ₂ としての理論値	32.8

- (1) Soc. 57 (1890) 204, 242, 237
- (2) Ber. (1900) 610
- (3) Soc. 59 (1892) 218
- (4) J. Am. Soc. 59 (1937) 820. 60 (1939), 2416
- (5) Ann. 542 (1939) 123
- (6) 清水, 武居. 昭和21年6月 日本農藝化學會 關西大會講演
- (7) Ann. 507 (1933) 159, Ber. 73 (1940) 571