

α -ピコリン酸-N-オキシドの脱炭酸反応

小尾達郎・永井芳男

われわれは、 α -ピコリン酸-N-オキシド (IV) が極めて不安定で酸により容易に脱炭酸反応を起すことを知った。この傾向は α -ピコリン酸の場合より遙かに著しい。この脱炭酸反応は酸の強度並に濃度に比例して起るもので、われわれはついにその遊離酸を単離するまでには至らなかつたが、そのK塩 (III) は安定であるため合成の原料、並に性質探究の資料となすことができた。

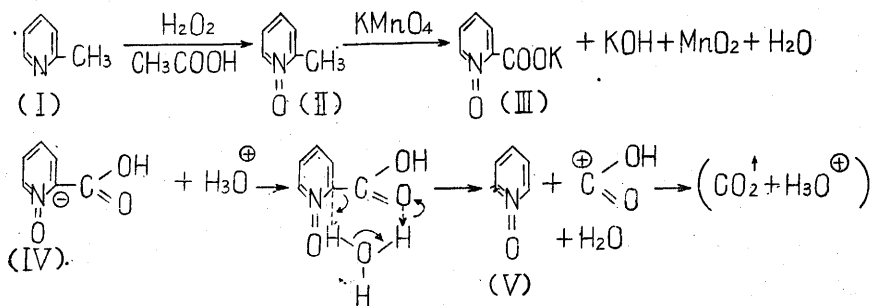
この異常な脱炭酸性は α -ピコリン酸-N-オキシド分子 (IV) においてオキシド (N \rightarrow O) 基のピリジン核に対する -M 効果が、酸素の +I 効果に比べて異常に大なるため o, p-配向性、及び α -炭素の電子密度が大きくなるときの α -カルボン酸の脱炭酸機構を説明する典型的な一つの反応であると思う。

α -ピコリン酸-N-オキシドは E. T. Borrows¹⁾ 等によつて、ピコリン誘導体、例えばフェニルピコリンを醋酸溶媒で過酸化水素を用いて酸化して得られた報告と、松村栄三²⁾ の G. Black-Engler 法での報告があるが、本実験は、落合等の簡易合成法³⁾ を参考にして直接 α -ピコリンから α -ピコリン-N-オキシド (II) を合成する新しい途を選んだ。この方法は例えば日本特許⁴⁾ 177949 でピリジン N-オキシド塩の合成法で記述しているものよりも操作は簡単で、使用する試薬も少く、収率もよく、ピリジン N-オキシド塩の合成法として極めて興味ある方法と思われる。次で過マンガン酸カリ酸化によつて α -ピコリン酸カリ-N-オキシド (III) を合成した。

液は微黄色となる。次で液を 15 mm Hg に於て 12~13 cc になるまで減圧濃縮する次に水 10 cc を加えて更に加法的濃縮をつづけ、残液を 12~13 cc にする。このものは黒褐色の吸湿性の粘稠液である。この処理が終つたあと炭酸カリを少量加え、クロロホルム 140 cc を加え、更に炭酸ソーダ 15 g を加え放置して析出する醋酸カリを濾去してクロロホルムを 15 mm Hg に於て 10 cc になるまで溜出して除く。次で減圧蒸溜にかけ $K_{ps.5}=163^{\circ}\text{C}$ にて溜出する粘稠な黄褐色の液を求めた。収量 9.05 g で理論値の 82.8%, ピクレン (m.p. 124.7 $^{\circ}\text{C}$) で確認する。

ii) α -ピコリン酸カリ-N-オキシド (III)

内容 300 cc の四つ口フラスコに還流冷却器を附けた気密攪拌装置を附し、 α -ピコリン-N-オキシド ($K_{ps.5}=163^{\circ}\text{C}$) 3.15 g, 水 50 cc を入れ水浴にて温度を $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ にたもち、過マンガン酸カリ 9.50 g を温水 250 cc に溶解して分液漏斗より 30 分間にわたつて徐々に滴加する。反応時間 90 分にして過マンガン酸カリの色は完全に褪色する故、二酸化マンガンを吸引濾去し、二酸化マンガンについている α -ピコリン酸カリ-N-オキシドを可及的に洗い去つて、これを濾液に加える。濾液は湯浴上にて水分が殆んどなくなるまで濃縮すれば、やや黒みがかつた粘稠な液となり、これをそのまま冷却すれば白色固形の析出物をうる。次でメタノールを加えて更に白色物質を析出させると同時に混在する苛性カリを抽出除去する。この操作を 3 回繰返し、 α -ピコリン酸カリ-N-オキシド (III) の殆んど純粋なものを得た。2.2 g で理論値の 43.0%, この物質は白色吸湿性の結晶で 300°C 以上においても安定である。確認反応としては焰色反応でカリウムを確認し、次に塩酸を加えて脱炭酸反応を起さしめ、発生するガスを石灰乳にみちびくと炭酸カルシウムの白



この α -ピコリン酸カリ-N-オキシド (III) は、酸により遊離酸となるが同時に盛んに炭酸ガスを放出して急激な脱炭酸反応を起す。次でピリジン-N-オキシド (V) に変る。既に脱炭酸機構³⁾ については多くの人々により報告されているがその機構は上の通りであろう。

実験の部

i) α -ピコリン-N-オキシド (II)

内容 300 cc の四つ口フラスコに還流冷却器を附けた気密攪拌装置を附して、 α -ピコリン (b. p. 129°C) 9.30 g, 氷醋酸 80 g を入れ、水浴にて $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温とし、最初、30%過酸化水素 9 g を分液漏斗より徐々に滴加して 3 時間反応を続ける。更に 30%過酸化水素 9 g を徐々に滴加して 5 時間反応を続ける。加えた過酸化水素は 1.5 mol に相当する活性酸素を含んでいる。反応終了後はピコリン臭は完全に消え、醋酸の刺戟臭が残るのみで

色沈澱を生ずる。次で吸炭酸物はこれを坩堝を用い常法により KCl の定量を行った。

分析: 試料 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{K}$ (III) 0.1770 g より KCl 0.0743 g をえた。

この KCl は理論量の 99.7% に相当し試料は α -ピコリン酸カリ-N-オキシドなることを知る。なおこの脱炭酸反応を養酸、醋酸、硫酸及び種々の濃度並に温度において行つて見たが条件の強い程急激に起ることが判つた。(1953. 7. 30)

文 献

- 1) E. T. Borrows; D. O. Holland, and T. Kenyon. J. C. S. 1075 (1946), C. A., 41 1658 (1948) 松村栄三; 日化雑誌, 74 547 (1953)
- 2) 落合英二; 峯在蓮; 薬学雑誌, 65 73.
- 3) H. Schenkel; M. Schenkel-Rudin, Helv. 31 514 (1948). B.R. Brown; Quarterly Reviews; 5 131. (1951) 小方芳郎; 化学の領域; 5 497 (1951), 松村栄三; 日化雑誌, 74 547 (1953).
- 4) 村上増雄; 松村栄三; 日本特許 177949. 松村栄三; 日化雑誌, 74 547 (1953).