

第 2 表

	試 料 gr(モル)	無水酢酸 gr(モル)	助 劑 gr(モル)	反應 溫度 °C	反應 時間 hr	生成物の 溜出溫度 °C	收量 gr	收率 %
I	t-ブチルアルコール 7.4 (0.1)	15.3(0.15)	0.6(0.005) (a)	25	1.5	94~97	3.9	34.0
II	7.4 (0.1)	15.3(0.15)	0.6(0.005) (a)	25	1.5	94~97	6.0	52.0
III	t-アミルアルコール 8.8 (0.1)	15.3(0.15)	0.6(0.005) (a)	25	1.5	120.5~121.5	16.3	80.0
IV	8.8 (0.1)	15.3(0.15)	0.6(0.005) (a)	25	1.5	120.5~121.5	17.6	81.1
V	8.8 (0.1)	15.3(0.15)	8.33(0.05) (b)	25	1.5	120.5~121.5	3.0	25.4
VI	8.8 (0.1)	15.3(0.15)	8.33(0.05) (b)	25	1.5	120.5~121.5	1.6	18.5
VII	t-ブチルアルコール 7.4 (0.1)	15.3(0.15)	0.6(0.005) (c)	沸點	1.5	94~97	8.3	70.0

(a): 無醋-臭化水素 (b): 48%臭化水素 (c): 臭化アセチル

- 1) Organic Synthesis Vol. 24. Robert H. Baker and Fredrick G. Bordwell.
- 2) Poly. Tardrew, J. Chem. Soc, 1949, 1081. C. A. 43, 128 d (1949).

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)

50. α -ハロゲン化ケトン及び エステルのグリニャー反應

宍戸圭一, 野崎 一, 石田泰一

α -位にハロゲン化したケトン又は脂肪酸誘導體にグリニャー化合物を作用させると、普通ハロゲンを含まないアルコール又はケトン類が生成する。この反應は一見恰もケトン基又はカルボキシル基が通常グリニャー反應を営み、且つハロゲン原子が Wurtz-Fittig 反應類似の縮合に依り、グリニャー化合物の有機基で置換されるかの如く思われることが多いのであるが、時として分子内轉位の起る例も知られている、著者等は本反應を利用してトリアリルエチレン誘導體の合成を試み二三の知見を得たので茲に報告する。

トリアリルハロエチレン誘導體が卵胞ホルモン類似の發情作用を呈することは、今次大戰前既に知られていたのであるが、戦後本系統の新化合物が更に多數合成された。その中 D. B. E. と略稱される 1,1-ジ-p-エトキシフェニル-2-フェニル-2-ブロムエチレンや、トリ-p-アニシルブロムエチレン等は作用の持続性が大であり、特に優れた効力が認められている。之等の化合物を作るにはトリアリルエタノール誘導體又は之を脱水して得られるエチレン化合物を氷醋酸中でハロゲン化する Koelsch の方法が應用されている。このエタノール誘導體の合成に就いては既に三方法が知られているが、著者等は第四の方法として、表題の如きグリニャー反應を見出した。

さきに當研究室では α -クロールアセトフェノンと臭化 p-アニシルマグネシウムとの反應に

依り 1,2-ジ-p-アニシル-1-フェニル-1-エタノールを得ているが、之と類似の反応を *o*-クロール-p-メトキシアセトフェノンに對して行うことに依り、1,1,2-トリ-p-アニシル-1-エタノールを合成することに成功した。即ち常法に従つて p-ブロムアニソールよりグリニャー化合物を製し、之に *o*-クロール-p-メトキシアセトフェノンを加えて反應を完結させる。生成物を取り出して精製すると 15% 程度の收量で、融點 129°C の結晶が得られる。之は文献記載の融點 130~131°C に比すれば稍々低いが、その元素分析値は 1,1,2-トリ-p-アニシル-1-エタノールとしての計算値に一致する。又本品を Koelsch の方法に依り臭素化すると 1,1,2-トリ-p-アニシル-2-ブロムエチレンが得られる。

鹽化クロールアセチルと臭化フェニルマグネシウムとの反應で第二級アルコールである 1,1,2-トリフェニル-2-エタノールが生成すると報ぜられているのは興味深い。Huston, McKenzie 等に依れば、本反應では一旦 1,1-ジフェニル酸化エチレンが生じ、次いで異性化してジフェニルアセトアルデヒドとなり、之に更にグリニャー化合物 1 モルが附加する爲であると説明されている。著者等はトリ-p-アニシルブロムエチレンの製取と關連してモノクロール醋酸エチルと臭化 p-アニシルマグネシウムとの反應を行ひ、此の場合果して左様な分子内轉位が起るや否やを検討した。

p-ブロムアニソール 2.5 モルよりグリニャー化合物を作り、低温でモノクロール醋酸エチル 1 モルを徐々に加へたのに、融點 110~110.5°C の結晶が得られた。之は著者等が別途合成（未發表）した 1,1,2-トリ-p-アニシル-2-エタノールの融點 110°C とよく一致するが、兩者を混融すれば明瞭に降下が認められる。元素分析の結果本グリニャー反應の生成物は最初に生成を豫期した第二級アルコールではなく、デソキシアニソインであることが判つた。従つて臭化 p-アニシルマグネシウムの反應では p-位のメトキシル基の影響に依つて臭化フェニルマグネシウムの場合は異なる方向に分子内轉位が起るものと考えられる。この様な置換基の影響に依つて分子内轉位の方向に差異を生ずることは α -ジオールの脱水、 α -アミノヒドリンの脱ハロゲン化水素等に於て屢々認められる現象である。 α -ハロゲン化ケトン又は脂肪酸誘導體のグリニャー反應の一過程として起る分子内轉位と、之等既知の轉位反應との間にどの様な關聯があるかは洵に興味ある研究對象であつて、著者等は更に之に就き検討を進めたい。

尚、このグリニャー反應で得られるデソキシアニソインの收量をモノクロール醋酸エチルに對して計算すると理論量の 28% 程度であつて左程優秀とは言えない。然し従來のデソキシアニソイン製法に比して操作が至極簡便であるので、このグリニャー反應はデソキシアニソイン並びに α -アルキルデソキシアニソイン類の新合成法として尙研究する價值がある様に思われる。

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)