

加水分解速度よりみると(4)、(5)いずれが速度を決定してもよいが、置換基の影響から考えると(5)よりも(4)が速度決定段階と思われる。

総 括

芳香族ニトリルのアルカリ加水分解においては脂肪族の場合と異り、酸アミドより酸に至る段階が速度を決定することを確めた。

文 献

- 1) Peskoff, Meyer; Z. Phys. Chem. **82**, 129 (1913).
- 2) Rabinovitch, Winkler, Stewart; C. A. **36**, 5081 (1942); **37**, 25, 2253 (1943).
- 3) Reid.; Amer. Chem. J. **21**, 284 (1899).

(昭和24年2月28日受理)

3・4・ビス(メタ・パラ・デヒドロオキシ フェニル)ヘキサンの合成

Synthesis of 3, 4-bis-(m, p-dihydroxyphenyl)-hexane

尖戸圭一・野崎 一・久山 宏

Keiiti Sisido, Hitosi Nozaki and Hiroshi Kuyama

市販の合成女性ホルモン様物質は天然女性ホルモンと略同一の分子式及骨格上の關聯性を有し、2つの芳香核のパラ位に水酸基を持つている。即ち之は丁度天然のエストラジオールに對應する化合物であるが、天然には尙エストリオールの如く水酸基を3つ有するものもあるので斯かる多水酸基化合物に對應する合成物質の生理作用を調べることは興味ある問題である。

表題の化合物はこんな意味で合成したものであるが、一方之は又天然樹脂酸ノールデヒドログアイアレン酸の鎖狀部異性體に當るので、之と同様、油脂類の酸化防止劑としても使えるかも知れないと思われる¹⁾。該化合物は我々とは全く獨立に戰時中アメリカに於て合成されていた事が判明したが²⁾、出發物質、合成法³⁾共に我々の方が遙に簡單である。尙同報告に依ると本物質の効力は50 γ で100%のエストラスを生ずると言ふのである。

實 験 の 部

イソサフロール50gをリグロイン100c.c.に溶かし、-5°乃至-10°Cに冷却して攪拌下に臭化水素を2時間半通じる。この添加生成物のリグロイン溶液を3回氷水で洗い直ちに次の縮合に入る。

日本藥局方還元鐵20g、水200c.c.を蒸溜裝置、攪拌器を附したフラスコに入れ、40°Cに加

熱しつつ先の添加物溶液を一時に加える。リグロインを水と共沸的に溜去後3時間還流せしめると器壁に反應生成物の結晶が多量析出する。之をベンゼンで抽出して溶媒を溜去すると結晶12gが採れる。又その母液を減壓蒸溜すると、 $210^{\circ}\text{C}/3\text{mm. Hg}$ の縮合物溜分13gを得るが、之をアルコール・ベンゼン混液より結晶せしめると更に結晶4gが得られる。再結晶を繰返すと融點は $174\sim 175^{\circ}\text{C}$ に一定し、又微量分析の結果も3,4-ビス(メタ・パラ・メチレンジオキシフェニル)ヘキサンに合致する。尙之は他の類例から推定しメゾ型化合物であると考えられる。ラセミ型のは母液に残る様であるが今回はその追及をしなかつた。

3,4-ビス(メタ・パラ・メチレンジオキシフェニル)ヘキサン10gをトルエン45c.c.に溶かし、粉末五鹽化磷42gを加え3時間加熱還流する。之を水と飽和炭酸ソーダ水溶液で分解するとトルエン層よりカルボニルジオキシ化合物6gが得られる。トルエンより再結晶を繰返すと融點 $186\sim 187^{\circ}\text{C}$ に一定する。微量分析の結果も理論値に合致する。之はデヒドロキシ化合物の炭酸デエステルであつてこのままでも生理的に有効であると思われる。

3,4-ビス(メタ・パラ・カルボニルジオキシフェニル)ヘキサン6g, メタノール320g, 濃鹽酸100c.c.の混合物を炭酸ガス氣流中に1時間加熱し全體の3分の2を減壓下に溜去するとフェノール性物質が微細白色結晶として析出する。之を陶板上で乾燥するに收量は5gである。50%醋酸で再結晶すると融點(分解を伴ふ)は $230\sim 235^{\circ}\text{C}$ となり、前述の文献⁽²⁾所載のものと合致する。

之を常法によつて無水醋酸とピリジンでアセタートを作り、アルコールより再結晶を繰返えすと融點は $166\sim 167^{\circ}\text{C}$ に一定し微量分析の結果もよく合致する。

又、このアセタートはメチレンジオキシ環を直接無水醋酸で開裂しても得られる。之は平尾氏の方法⁹⁾による。メチレンジオキシ化合物2g, 無水醋酸6.5gを封管に入れ、15時間、 200°C に加熱する。相當炭化が起るが反應生成物中よりアセタート0.3gと未反應原料1gが得られる。之を再結晶すると融點 $167\sim 167.5^{\circ}\text{C}$ に一定し上の方法によるアセタートと混融しても降下しない。

3,4-ビス(メタ・パラ・メチレンジオキシフェニル)ヘキサン, 3,4-ビス(メタ・パラ・カルボニルジオキシフェニル)ヘキサン, 3,4-ビス(メタ・パラ・ジアセトキシフェニル)ヘキサンは新化合物であり、生理試験は目下阪大木下病理研究室で實施中である。

文 献

- 1) Lieberman, Mueller and Stiller; J. Am. Chem. Soc., **69**, 1540 (1947)
- 2) Baker; J. Am. Chem. Soc., **65**, 1572 (1943)
- 3) 矢戸・野崎, J. Am. Chem. Soc., **70**, 778 (1948)
- 4) 平尾, 日化. **57** 872

(昭和24年2月28日受理)