

(Ⅲ) 總 括

以上の實驗結果から、芳香族ニトロ化合物の置換エーテル化反應につき、次の様な結論を得た。即ち、

1) $I(o)$ 置換基がニトロ基以外の電子吸引基(例えば、 Cl , SO_3H , CH_3CO 等)では、置換エーテル化が起らない。

2) ニトロ基1個の場合、 OCH_3 , OC_2H_5 基相互間の置換エーテル化は比較的容易なるも、(數3以上の高級アルコールや多價アルコールによる置換エーテル化は極めて困難である。

3) ニトロ基2個の場合、 OCH_3 , OC_2H_5 基をC數3,4等の高級アルコールや多價アルコールで置換エーテル化させる事は可能であるが、(數が餘り大きくなると不可能である。又、多價アルコールエーテルを簡單一價アルコールエーテルに變える事も可能である。更にアルコキシが置換フェノキシに代つた2,4-ジニトロフェニル(置換フェニル)エーテルの置換フェニル基を簡單一價及び多價アルコールのアルキル基で置き換える事も可能である。この場合置換フェニルの置換基が電子吸引基であると、置換エーテル化は一層容易である。なお、アルコールの代りにアニリンによる置換も可能である。

文 献

- 1) A.Olinerio ; Chem. Abs. **33**, 9302(1939).
- 2) J. J. Blanksma ; C, **1939**, I, 1838.
- 3) H. Limpricht ; Ber. **11**, 35(1878).
- 4) H. Salhoroski ; Ber. **5**, 872(1872).

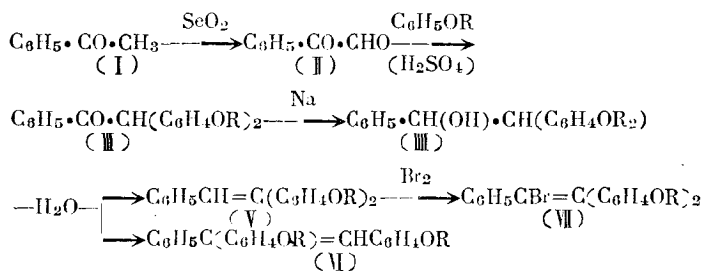
トリアリルエチレン誘導體の合成に就て

穴戸 圭一・野崎 一

現在所謂合成女性ホルモンとして廣く行われているものは3,4-ビス(pオキシフェニル)ヘキサン及び-3-ヘキセンであるが、ハロゲン化トリアリルエチレンにも強い發情性のあることが知られている。トリフェニルクロロエチレン、1,1-ジ-p-アニシル-2-フェニル-2-ブロムエチレン(VII, $R=CH_3$)及び1,1-ビス(p-エトキシフェニル)-2-フェニル-2-ブロムエチレン(VII, $R=C_2H_5$)(DBEと略稱せられる)等が之であつて、特にDBEは今次大戰後の發見に係り、その持続性が大である爲、臨牀的に有利とされている。

ハロゲン化トリアリルエチレンを合成するには先づ母體のトリアリルエチレン(V)を製取し之にハロゲンを作用させエチレン水素をハロゲンで置換する方法が一般に採られている。従つて問題はこのトリアリルエチレン(V)を如何にして合成するかであつて、我々は從來の合成法

に代る新方法に依り(V)を製取しようと考えた。但しDBIEはp-エトキシフェニル(R=C₂H₅)の化合物であるが、今回の研究ではp-アニル(R=CH₃)の誘導体を用いて実験を行った。その結果未だ所期の目的が達成されたとは言えないが、今迄に本研究の途上で認めた諸事實は合成化学的に興味あるものもあると思われるから、一應取纏めて報告する。



アセトフェノン(I)を二酸化セレンで酸化すればフェニルグリオキザール(II)が得られる。之を水和物に變えアニソールと混じ氷醋酸中で濃硫酸を作用させると、ケトアルデヒドのアルデヒド基がバイヤー反応を行い、ω-ω'-チ-p-アニルアセトフェノン(III)が生成することを認めた。生成物を分溜し沸點268~270°C/6mmHgのものを集めるとその収量は全量の55~65%程度である。本溜分が(III)式の構造を有することはその元素分析値、セミカルバゾン並びにオキシムの融點、及びクロム酸酸化に依りp,p'-デメトキシベンゾフェノンを與へると云ふ事實等に依り證明された。

(III)を金属ナトリウムと無水酒精とを用ひて還元した處、融點139~140°Cの結晶が得られた。之は1,1'-チ-p-アニル-2-フェニル-2-エタノールと融點が一致し、(III)式を與へることが出来る。

該カルピノール(III)を脱水すれば希望のエチレン誘導體(V)が生成するであろうと期待される。先づ(III)を稀硫酸痕跡の存在で減圧下に脱水蒸溜したのに生成物の融點は104.5~105°Cで目的とする(V)の融點62~63°Cに比すれば遙かに高く、寧ろその異性體である1,2'-チ-p-アニル-1-フェニルエチレン(VI)のそれに一致することを知つた。又本脱水物を酸化すると主としてp-メトキシベンゾフェノンと1-メトキシ安息香酸とが得られる。

猶二、三脱水を變へて實驗を繰返したが、その種類には係りなく常に分子内轉位が起るもので、目的とする1,1'-チ-p-アニル-2-フェニルエチレン(V)は得られず、1,2'-チ-p-アニル-1-フェニルエチレン(VI)のみが單離されるに過ぎなかつた。

普通良く知られている逆ピナロン轉位は第二級水酸基に隣る炭素原子が第四級で水素原子を持つていない場合のことであるが、上記の例は隣接炭素原子が第三級で尚水素を1原子有していても轉位が起り得ることを示している。