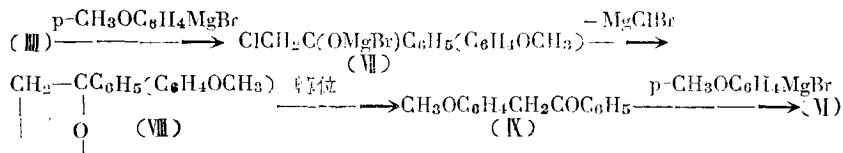
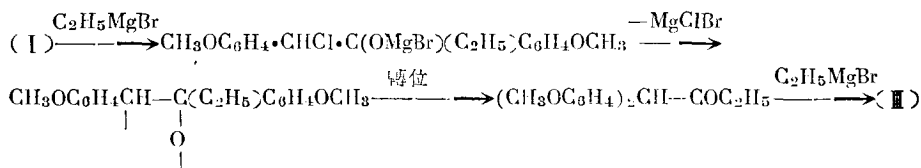


い様に思われる。o-クロルアセトフェノンを併に採ると先づグリニャー化合物1-モルがケトン基に作用してクロルヒドリン型化合物(VII)が生成するが直ちにMgClBrを脱離する。そして(VIII)



は分子内轉位に依り結合を平均化して結局ケトン化合物(X)となつて一旦安定化する。茲で分子内轉位に當り、フェニル基とp-アニル基との孰れが移動するかが問題となる。併し例えばBachmannの混合ピナニールのピナコロン轉位に關する研究其他からしてもp-アニル基はフェニル基よりも轉位し易いものであるから、ケトン化合物としては(X)式のものが生成するであろうと推定される。之は勿論直ちに過剰に存在するグリニャー化合物と反應し、1,2-ジ-p-アニル-1-フェニル-1-エタノール(VI)となる筈である。

斯様な反應機構をクロルデスオキシアニソイン(I)のグリニャー反應に適用すると分子内轉位の起る理由を巧く説明することが出来る。



斯様にα-ハロゲン化ケトンのグリニャー反應では反應過程のうちにハロゲンヒドリンの脱ハロゲン化水素、或いはα-デオールの脱水に於けると酷似した分子内轉位の段階が常に包含されているのではないかと思われる。

尙上記2種の方法に依り製取される1,2-ジ-p-アニル-1-フェニルエチレンのエチレン水素を臭素置換すると既に強い發情作用のあることが知られている1,1-ジ-p-アニル-2-フェニル-2-ブロムエチレンの異性體が生成する筈である。本化合物の生理作用如何は藥物學的に興味深く感ぜられるので、該臭素化反應を試みたが、粘稠な油狀體が生成し、結晶化せしめることが出来ないので精製が困難であり、未だ生體試験は行つていない。

低温タールより内燃機用燃料の製造

(第4報)

舟阪 渡・横川 親雄

低温タールより内燃機用燃料を製造するに際して、先づ解決しなければならぬ事は酸性油の中性油化又は除去の問題である。この問題に對して、従來高肝水素添加分解法に依る中性油

化が盛に研究せられて來たのであるが、筆者等は装置、操作の簡單化を期する目的で常壓水素添加分解法に依る中性油化及輕質油化を試みた。又同時に溶劑に依る酸性油の除去を試験し、共に基礎實驗に於て良好な結果を得た事は先に報告した所である。

今回はこれ等基礎實驗に依り得られた實驗結果を基にして、實際低溫タールを試料として常壓水素添加分解を試験した結果について報告する。

試料は日産液體燃料株式会社若松工場製の低溫タール粗中油及これの200~300°C溜分を再蒸溜したもの、更に Methanol 水溶液に依り粗中油より分離取得した酸性油の180~280°Cの溜分を使用した。酸性油の含量は夫々40%, 45%, 95%のもので平均分子量は225, 195であつた。

觸媒は先きの基礎實驗で良好な結果を示した所の福島縣庭阪産黃土、FeOOH、Fe+Cr+Kies (20:5:75wt.%)及Fe₂O₃+Kies (20:80wt.%)を使用し、實驗方法は全く前報の通りに行つた。

實驗結果は次表に示した通りである。

この表から明かな様に、Fe+Cr+Kies 觸媒及黃土に依り從來活性なりと報告せられているM₀系觸媒に匹敵する程度の成績を収め、今後工業化に際しては種々考察すべき點はあるが、一應工業化の可能性を認めた。

實驗番號	1	2	3	4	5	6	7	8
觸媒	黃土	FeOOH	Fe+Cr+Kies	Fe ₂ O ₃ +Kies	FeOOH	MoO ₃	Fe+Cr+Kies	MoO ₃
試料	粗中油	粗中油	中油	中油	中油	中油	酸性油	酸性油
液空間速度	0.17	0.20	0.27	0.25	0.23	0.20	0.27	0.27
水素量(理論量の倍數)	12.5	14.7	8.6	10.0	7.6	6.9	6.9	6.2
生成油量(%)	73.3	68.0	60.0	85.5	87.0	70.0	66.9	70.2
生成ガス量(立/cc)	0.02	0.05	—	—	—	0.20	0	0.09
遷性油量(%)	5.2	8.7	11.0	18.9	17.5	10.0	48.8	25.0
平均分子量	135.5	144.8	141.5	—	—	136.0	—	—

石炭の粘結性に就て

(第1報)

舟阪 渡・横川 親雄・須賀 操平

石炭の粘結性に關しては從來種々の説があるが、一般には溶劑に依つて抽出せられる成分即ち「ピチユメン」がその最も重要な因子であらうと考えられる。この粘結成分の起源に對しては、元の植物質の Harz や Wachs に由來するとの説や又蛋白質に由來するとの説がある。