

接着圧を加えない場合に於ては木粉の添加量が増加するに従つて接着力が著しく減少し、耐水試験では10%の添加は接着力を皆無にまで減少さしてしまう。接着圧 18kg/cm^2 とし、木粉の粒子を細かくして 120 メッシュ通過のものを用いると耐水性が強くなつて来る。しかも添加量が5%の際に最強度 (80kg/cm^2) を表わし、更に30%苛性曹達水溶液の代りに飽和苛性曹達水溶液を木粉の粒子80メッシュ通過のもの5%を添加して使用すれば常態、耐水共に強度を増大し常態に於て 160kg/cm^2 、耐水に於て 90kg/cm^2 の接着力を示すことが認められた。

以上の試験結果を總括すると次の事が結論される。(1) 添加料として炭素粉、松脂粉松脂等の除外例はあるが概して無機物より有機物が有効である。(2) 添加剤を加える際には接着圧は 31kg/cm^2 よりも 18kg/cm^2 が概して有効である。(3) 常態、耐水、兩試験を通じて接着力を増強する添加剤は大豆カゼイン(5%)、木粉(未アルカリ処理)(5%)、蒟蒻粉(10%)であるが、利用價値の點から木粉が良好と考えられる。特に硬化剤として飽和苛性曹達溶液は最良の如く考えられる。

以上の研究は京都大學木材研究所後藤助教授との共同研究である。研究中終始御懇篤なる御鞭撻と御助言を賜つた恩師野津教授、又多大の便宜を與へられた京都大學木材研究所々長梶田教授並に京都大學工學部藤野教授に對して深甚なる感謝を捧ぐ。

1) 香西保明：本誌，18，(昭和24年)，19。

(昭和24年7月9日受理)

49. 臭化水素を助劑とする新アセチル化法

実戸圭一，野崎 一，間藤太雄

無水醋酸を用いて水酸基を有する化合物をアセチル化するに當り、從來色々の助劑，例えば無水醋酸ソーダ，濃硫酸，ピリジン等が良く使用されているが、曩に當研究室ではハロゲン化アセチル，殊に臭化アセチルの痕跡量を加えたものが温和な反應條件で強力なアセチル化作用を呈することを見出した。本方法に依れば、從來特にアセチル化困難とされてゐた脂肪族第三級アルコールでも容易にアセチル化することが出来る。其の後この反應に就いて更に検討を加えた結果、本アセチル化法では必らずしも臭化アセチルを要せず、臭化水素ガス或いは更に48%臭化水素酸を助劑としても充分反應することを認めた。目下種々の化合物に就いて検討中であるが、茲ではそのうちの2,3に就いて報告する。

曩に「合成法集成」第1輯に發表した醋酸第三ブチル製取法の臭化アセチルの代りに臭化水素ガスを無水醋酸に溶解したものを助劑として實驗を繰返した。即ち、第三級ブチルアルコール 7.4gr (0.1モル)と無水醋酸 15.3g (0.15モル)との混合物に臭化水素の無水醋酸溶液 0.6gr (臭化水素として 0.005 モルに相當する)を約30分かつて滴加した。反應は發熱を伴うから適宜水冷却し反應溫度を 25°C に保つた。更に1時間この溫度で攪拌を續けた後、生成物を常法に依り處理して常壓下に蒸溜し沸點 $94\sim 97^\circ\text{C}$ の溜分を集めた。實驗結果は表2の(I)，(II)に示した通りであつて、臭化アセチルを用いた場合(VII)の收量70%に比べると幾分良くない様である。戰

時中に發行された Organic Synthesis¹⁾ にも同じく醋酸第三級ブチルの合成法が出ているが、之は鹽化亜鉛を助剤として無水醋酸を作用させるのであり、その収量は53~60%である。

次に第三級アミルアルコールのアセチル化に就いても同様の實驗を行つた。(Ⅲ), (Ⅳ)に示した様にこの場合には臭化アセチルを助剤とした時よりも却つて好結果を得ている。48%臭化水素を用いた場合は(Ⅴ), (Ⅵ)に示した。

Polya, Tardrew²⁾ 兩氏はモノアセトアミドを無水醋酸でアセチル化するとによりジアセトアミドを合成しているが、その際助剤としてジアセトアミドの鹽酸鹽、鹽化アセチル、鹽酸ガスを用いて好結果を収めたと述べている。(表1(Ⅶ), (Ⅷ), (Ⅸ))。從來我々の研究した處に依ると、本アセチル化法に於いて臭素化合物の代りに鹽素化合物を用いる時は収量の悪いのが常である。故にジアセトアミドの場合でも、Polya 等の使用している化合物の代りに對應する臭素化合物を用いて見た處、果してより簡単な操作で、しかも収量を15~25%増加せしめることが出來た。處方、操作は紙面の都合上省略する。この場合、水酸基のアセチル化の時と異り、低溫では収量が著しく悪いのは注目される。ジアセトアミドのn-ブロム誘導體は Wohl-Ziegler 反應に於いて用いられる臭素化劑であるから、このジアセトアミドの製法を確立することは大切な問題である。

以上の實驗結果よりハロゲン化アセチル或ひはハロゲン化水素が無水醋酸に依るアセチル化反應で有効な助剤となること、並びにこの際鹽素化合物より臭素化合物の方が常により優れた作用を呈することが明かになつた。しかしハロゲン化アセチルの接觸作用が果してそれから遊離するハロゲン化水素の作用のみに基づくものであるかどうか、更に醋酸以外の酸無水物の場合どの様な結果が得られるか、或ひは弗素、沃素化合物では如何なる現象が起るか等、今後この反應の機構と關聯して検討すべき問題が残されている。

第1表 デアセトアミドの合成

	アセト アミド gr (モル數)	無水醋酸 gr (モル數)	助 劑 gr (モル數)	反 應 溫 度 °C	反 應 時 間 hr	生成物の 溜出溫度 °C/mmHg	收 量 gr	收 率 %
I	12(0.2)	30(0.3)	1 (a) (0.008)	沸點	0.5	112~113/13	11.5	57.5
II	12(0.2)	30(0.3)	2 (a) (0.016)	沸點	0.5	107~110/10	15.5	76.5
III	12(0.2)	30(0.3)	2 (b) (0.011)	40	4.0	107~110/10	10.0	50.0
III	12(0.2)	30(0.3)	4 (b) (0.022)	40	4.0	105~110/10	10.0	50.0
V	12(0.2)	30(0.3)	1.2(b) (0.008)	沸點	0.5	108~109/10	15.0	75.0
VI	12(0.2)	30(0.3)	1.2(c) (0.008)	沸點	0.5	108~109/10	16.1	80.5
VII	30(0.5)	75.6(0.74)	7.5(d) (0.11)	沸點	0.5		32.8	65.6
VIII	230(3.3)	408(4.0)	23.0(e) (0.16)	沸點	0.5		180.0	54.5
IX	30(0.5)	64.5(0.63)	9.2(e) (0.40)	沸點	0.5		28.5	57.0

但し (a): 無醋-臭化水素 (b): 臭化アセチル (c): デアセトアミド鹽酸鹽
(d): 鹽化アセチル (e): 鹽酸ガス

第 2 表

	試 料 gr(モル)	無水酢酸 gr(モル)	助 剤 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)	(a) 0.6(0.005)	25	1.5	94~97	3.9	34.0
II	" 7.4 (0.1)	15.3(0.15)	(a) 0.6(0.005)	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)	(a) 0.6(0.005)	25	1.5	120.5~121.5	16.3	80.0
IV	" 8.8 (0.1)	15.3(0.15)	(a) 0.6(0.005)	25	1.5	120.5~121.5	17.6	81.1
V	" 8.8 (0.1)	15.3(0.15)	(b) 8.33(0.05)	25	1.5	120.5~121.5	3.0	25.4
VI	" 8.8 (0.1)	15.3(0.15)	(b) 8.33(0.05)	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)	(c) 0.6(0.005)	沸點	1.5	94~97	8.3	70.0

(a): 無酢-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) Polya, 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 エステルグリニャー反應

穴戸圭一, 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の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 1,1,4-トリ-*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 ω -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