Umbelliferae plants. It was also shown in Part VI⁵⁾ that petroselic acid in the fruit oil underwent gradual elaidination to petroselidic acid by the action of ultraviolet light but that such elaidination never occurred by the processes of extraction and isolation. It was therefore concluded that the petroselidic acid detected in fruit oil had been formed by the gradual elaidination of petroselic acid by the ultraviolet rays in the sunlight because there had been no example of the presence of a *trans*-type fatty acid of oleic acid series in plants. However, isolation of a mixture of petroselic and petroselidic acids as crystals of m.p. 27~28.5° and of m.p. 29~31°, respectively, from the unripe fruit of *Angelica ursina* Benth. et Hook. and *Bupleurum falcatum* L., has shown clearly that a minute amount of petroselidic acid was present originally with petroselidic acid in the fruit. It was also clarified that petroselidic acid was present in the fruit oil of *Daucus carota* L., *Apium graveolens* L., *Petroselinum sativum* Hoffm., and *Cryptotaenia japonica* Hassk.

(Received September 10, 1953)

329. 木村道也：ポリニトロベンゼン化合物と活性メチレンとの反応に
関する研究 (第2報*) ピクリル化合物の合成

Michiya Kimura : Studies on the Reaction between Polynitrobenzene
Compounds and Active Methylene Groups. II.
Synthesis of Picryl Compounds.

(Faculty of Pharmacy, Chiba University**)

著書は Dittrich¹⁾ に従つて (2,4,6-trinitrophenyl)-acetone (II) を合成したが、異なつた融点のものを得た。又 ω -(2,4-dinitrophenyl)-acetophenone に就いては既に Borsche²⁾ の報告があるが ω -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetophenone (VI) に就いては報文が見当たらないので其の合成を試みて目的とするものを得た。これ等の事柄に関して茲に報告する次第である。

先ず Jackson 及び Earle³⁾ に従つて、アセト酢酸エチルとフェニルピクラート及び金属ナトリウムとより ethyl α -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetoacetate (I) を得たが、これは文献記載のものと同様に mp 98° であつた。次いで Dittrich に従つて氷酢酸及び硫酸と共に加熱することによつてケトン分解を行つた。Dittrich が得た (2,4,6-trinitrophenyl)-acetone (II) は mp 89° であり、フェニルヒドラゼンと少時 60° に加熱後エタノールを加えることにより mp 125° のフェニルヒドラゾンを生成するのであるが、著者の得たものは、エタノールより再結晶すると mp 77~78° (uncorr) の無色針状晶となり、結晶性のフェニルヒドラゾンは得ら

* 本誌 71, 991(1951) “1,3,5-trinitrobenzene による強心性配糖体類の比色定量に就いて” を第1報とする。

** Yasaku-cho, Chiba.

1) E. Dittrich : Ber. 23, 2723(1890).

2) W. Borsche : Ber. 42, 601(1909). 3) C. L. Jackson, R. B. Earle : Am. Chem. J. 29, 212(1907).

れなかつたが, mp 200~204° (decomp, uncorr) のセミカルバゾン及び mp 176~177° (decomp, uncorr) のパラニトロフェニルヒドラゾンを得た。

次に ω -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetophenone (VI) に関しては, 先ず (I) よりアモニアの作用により, ピクリル酢酸エチルを得, 之にベンゾイル化を行つて (V) へ導かんとしたがアモニアによる分解が進行せず常に原料を回収するのみであつた。次にピクリルマロン酸エチル⁴⁾を硫酸にて分解してピクリル酢酸⁵⁾を得, これをメタノール性塩酸にてメチル化を行い, 次でベンゾイル基の導入を試みたが, 最終段階に於いて不成功に終つた。其所で最後に次の様な過程の合成反応を試みて, 遂に目的とする (VI) を得るに至つた。即ち先ず Claisen⁶⁾に従つてアセト酢酸エステルとベンゾイルクロリドとより benzoylacetoacetic ester (III) を合成し, これをアモニアアルカリ性にて加温して benzylacetic ester (IV) を得, 次に其のナトリウム塩にピクリルクロリドを作用せしめて (2,4,6-trinitrophenyl)-benzylacetic acid ethyl ester (V) を得た。此の物質はエタノールより再結晶すれば mp 154~155° (uncorr) の鮮黄色プリズム結晶として析出する。次に (V) を氷酢酸に溶解し, 硫酸と共に加熱することによつて ω -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetophenone (VI) を得た。これはエタノールより再結晶すると, 淡黄色プリズム結晶となり mp 134~135° (uncorr) を示す。

Fig. 1

— : Picrylacetone
 - - - : ω -Picrylacetophenone
 (in the presence of alkali)

なお ω -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetophenone に就いて誘導体の生成を試みたが, 各種ケトン試薬に対しては不活性であつた。

以上の様にして得られた 2,4,6-トリニトロフェニル化合物は, 含水溶媒に溶解すると美しい淡紅色を呈するが, これは溶液中で一部がバイオン化を行つてキノイド構造をとるからであらう。又アルカリを加えれば極めて濃厚な赤紫色を呈し, メタノール溶液に就いて吸収スペクトルを測定すればいずれも可視部に於いては 510 m μ 附近に一個の吸収極大を有する (Fig. 1)。

なおこれらの成績体に就いてペーパークロマトグラフィーを試みて, 次の様な R_f 値を得た。展開溶媒として水を使用して行くと (II) と (VI) とはそのままでは着色斑点を生ぜず, 展開後アルカリを噴霧する時に赤色に発色するが, これに比して (I) と (V) とはそのままでも赤色斑点を生じ, 従つてアルカリを噴霧することなく R_f 値の測定が出来る。次に展開溶媒を 0.1 N KOH とする場合には各物質共に赤色の斑点を生ずる。

Table I R_f Value

Solvent \ Compound	(I)	(II)	(V)	(VI)
H ₂ O	0.89	0.60	0.00	0.00
0.1 N KOH	0.88	0.65	0.82	0.41

本研究に就いて御指導を戴いた東京大学石館守三教授に謝意を表す。又元素分析を担当された東京大学薬学科木村榮作氏に感謝する。

4) C. L. Jackson, C. A. Soch : Am. Chem. J. **18**, 133 (1895).5) C. L. Jackson, J. I. Phinney : Ber. **28**, 3066 (1895).6) L. Claisen : Ann. **291**, 65, 70 (1896).

実 験 の 部

α -(2,4,6-Trinitrophenyl)-acetoacetic acid ethyl ester (I) Jackson 及び Earle³⁾ の方法に従つて合成を行い、次いでベンゼンを溶媒としアルミナを使用してクロマトグラフィを行うことによつて簡単に結晶に導かれた。エタノールより再結晶すれば mp 97~98° (uncorr) の黄色結晶となつた。C₁₂H₁₁O₉N₃ 計算値 C 42.23, H 3.22, N 12.31, 実験値 C 42.24, H 3.24, N 12.18.

(2,4,6-Trinitrophenyl)-acetone (II) Dittrich¹⁾ の方法に従い (I) をケトン分解して得た。エタノールより再結晶すれば mp 77~78° (uncorr) の無色針状晶となつた。此の物質は空气中で漸次黄色に着色する。又苛性アルカリにより分解する。C₉H₇O₇N₃ 計算値 C 40.16, H 2.62, N 15.61, 実験値 C 40.59, H 2.69, N 15.34. *p*-nitrophenylhydrazone: 酢酸々性にて *p*-nitrophenylhydrazine を作用せしめ、次に酢酸エタノール混液より再結晶を行うと mp 176~177° (decomp, uncorr) の黄橙色微細針状晶となる。semicarbazone: 酢酸々性にて semicarbazide を作用せしめ、エタノールより再結晶を行うと mp 200~204° (decomp, uncorr) の無色針状晶となる。

α -(2,4,6-Trinitrophenyl)-malonic acid ethyl ester Jackson, Soch⁴⁾ に従つてマロン酸エチル、ピクリルクロリド及び金属ナトリウムより得んとしたが結晶化せず、唯其のナトリウム塩を黒色針状晶として得たのみであつた。

(2,4,6-Trinitrophenyl)-acetic acid ピクリルマロン酸エチルナトリウム塩 5 g を 50 g の氷酢酸に溶解し、之に水 20 g 及び濃硫酸 3 g を加えて水浴上約 5 時間還流せしめる。冷後水中にあげ、更に食塩を飽和せしめた後ベンゼンにて抽出する。ベンゼン溶液を濃縮して析出した針状晶をベンゼンにて再結晶すると mp 160° (uncorr) の淡黄色針状晶となる。アルカリで赤紫色を呈す。

(2,4,6-Trinitrophenyl)-acetic acid methyl ester ピクリル酢酸 7 g, 15% メタノール性塩酸 20 g を水浴上約 2 時間還流後メタノールを蒸発し、エーテルにて抽出する。エーテル移行物をメタノールより再結晶すれば mp 60~62° (uncorr) の柱状晶を得る。アルカリにより褐色を呈する。

Benzoylacetic acid ethyl ester (IV) Claisen⁶⁾ の方法に従つて合成を行い、bp₂₀ 156° の無色液体として得た。

(2,4,6-Trinitrophenyl)-benzoylacetic acid ethyl ester (V) 金属ナトリウム 1.5 g を無水エタノール 40 cc に溶解し之に (IV) 9 g を加え、水冷しつつ之に picryl chloride 11.6 g を乾燥ベンゼン 60 cc に溶解せる溶液を加え室温にて 1 夜放置する。次に減圧にて蒸発乾涸しベンゼンを加えてよく攪拌した後、汙過してベンゼン不溶物を分離し汙液を塩化カルシウムにて乾燥する。減圧下にベンゼンを蒸発濃縮し、残渣をエタノールより再結晶。得量 11.5 g, mp 154~155° (uncorr) の鮮黄色ブリズム結晶。此の物質はベンゼン、クロロホルム、酢酸エステル等には易溶であるが、アルコールには比較的難溶である。C₁₇H₁₃O₉N 計算値 C 50.62, H 3.24, N 10.42, 実測値 C 50.65, H 3.35, N 10.69.

ω -(2,4,6-Trinitrophenyl)-acetophenone (VI) (II) の場合と同様にして (V) を加熱することによつて得られる。エタノールより再結晶を行うと mp 134~135° (uncorr) の淡黄色ブリズム結晶となる。此の物質はベンゼンには易溶であるが、アルコールには比較的難溶である。C₁₄H₉O₇N₃ 計算値 C 50.76, H 2.73, N 12.68, 実験値 C 51.71, H 2.93, N 12.74.

吸収スペクトル メタノールを溶媒とし Beckman spectrophotometer を使用して測定を行つた。メタノール溶液はそのままで美しい淡紅色を呈するが、其の可視部に於ける吸収曲線は極大 1 個を有する逆 V 字形となり、(II) に於ける吸収極大は 500 m μ 附近に在り、分子吸光係数は 260 である。次に此のメタノール溶液に少量の苛性アルカリを加えて濃赤色を呈せしめた場合は 515 m μ 附近に吸収の極大 1 個を有する逆 V 字形の吸収曲線を与え、分子吸光係数は (II) に於ては 3,400 で、(V) に於ては 6,780 である。

千葉大学薬学部

Summary

Ethyl α -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetoacetate, m.p. 97~98°, (2,4,6-trinitrophenyl)-acetone, m.p. 77~78°, ethyl α -(2,4,6-trinitrophenyl)-benzoylacetate, m.p. 154~155°, and ω -(2,4,6-trinitrophenyl)-acetophenone, m.p. 134~135°, were prepared and their R_f values were determined by paper chromatography. Absorption spectra of their alkaline coloration were determined and it was found that the absorption maximum in the visible range was present only at 515 m μ .

(Received September 12, 1953)