

第 1-5 集

有機化合物合成法

有機合成化学協会編

有機化合物合成法

第 1 集

社 團 法 人

有機合成化学協會編

江苏工业学院图书馆
藏书章

技 報 堂

序

敗戦日本が再建され、國民全部が高度の文化生活を維持して行くためには、物心両面における充實が必要である事は言うをまたない。精神方面はしばらく置くとしてまず物の面を考へて見ると、食糧はもち論、衣料及び住居の點でも相當に豊富でなければならない。まず主食は窒素肥料が相當生産されてもわが國の耕地面積が狭いので、その不足量を輸入しなければならない。衣料も、綿はほとんど生産されず、羊毛も國産は少く、建築資材も鉄、木材は不足している。（鉄は少々できるがその原料の鉄鉱、石炭、マンガン、マグネシヤ、ケイ石、耐火粘土などが不足している。）肥料のカリ、リン鉱石も輸入を必要とする。我々は好むと好まざるにかかわらず、以上の品々を最小限度に輸入しなければならないのであるが、そのためには輸出を極力多くしなければならない。

さて、最も輸出に見込みのあるものは纖維製品であろう。これとても絹を除いてはその原料である綿、羊毛及びバルブの輸入が必要で、その内綿布の輸出も印度が追々日本以上に量において発達しそうであり、前途多難を思わせるものがある。この外にスフ、人絹、合成纖維及び染色加工した織物の輸出も有望であるが、これらは有機化学工業と密接な関係があるものである。そもそも日本人の頭と手は恵まれており、資源の少い本邦として何としても化学製品、すなわち以上の化学纖維の外に、硝子、セメント、陶磁器などの窯業品及び種々の無機化学製品や染料、医薬品、香料、塗料、合成樹脂等が輸出品として有望で、これが生産には大いに努力しなければならず又努力しがたいものなのである。

有機化学製品は複雑多岐にわたり、價高く、重量軽く、あらゆる點で輸出品として最も適する事は人も我も認めるところである。

無から有を生ずるにも等しい有機化学工業の振興は、現在の日本において最も注視を浴びている所であるから、有機化学製品の質的充実を期する事は最も重要であり、有機化学工業に従事され、関心を持たれる諸賢の便宜に供さんがための本書出版の意義も大いに存在する次第である。

当初學術振興会において企図し、諸般の事情から実行し得なかつた本事業を、当協会において継承し、且つ又本書においては新かなづかい、当用漢字にその用語を統一せんと企てこれを実行した。本事業の遂行には大なる熱意と努力が要求されるが、わが國有機化学分野における諸先輩の絶大な御好意と御理解を得て執筆原稿を頂き、又専門委員並びに出版委員諸氏が共々に検討、追試の労を取られ、強力に本事業を推進し、ようやく第一集の刊行を見るに至つた。今後有機化合物合成法は集を追つて順次発行されて行くが、こいねがわくば読者各位の御協力を得て、我々のこの企てが、日本再建の大いなる布石となり、救國の一助ともなれかしと切に祈る次第である。

終りに執筆、追試、検討を担当して下さつた諸氏並びに出版に骨折つて下さつた出版及び専門委員の無私な努力に対し絶大な感謝の意を表する。

昭和 24 年 8 月

有機合成化学協会会長

黒 田 泰 造

発刊の趣旨

戦後のわが國の有機合成化学工業において、單價の高い高級な製品を深山の品種をそろえてしかも純度のいいものを出すということが重要な一つの要請であろうと思われる。そのためには工場の現場に働く中堅技術者が個々の物質の合成法について正確な知識を身につけていなければならないだろう。工場の現場と技術的に密接な関係のある学校、研究所の実験室においても研究費の乏しい今日、有機藥品を合成するに當つて確實な間違いない方法によつて無だを省かなければならない。

もち論從來も Organic Syntheses 等のいい外國の参考書があつた。しかし戦後の事情からこれ等の本を廣くめいめいが入手することが困難となつて來たし、またわれわれとしてはわが國の氣候とか、經濟的條件とか工業的事情などから一應これ等を検討して見て、最も適當と思われる方法を選ばねばならない。日本語で書かれた信頼のおけるそして手軽に入手できるいい本が各方面で望まれているに違いない。

この様な考えから、本協会で「有機化合物合成法」の発刊を計画したのは既に一昨昨年の初め頃からであつた。このために林茂助、石村幸四郎、神原周、折戸勇、住木謙介、梅澤純夫の六氏に囑して特別の出版委員会を設け、先ず採録すべき物質を手近にある單行本から集めて見た。これは近く單行本として発行される運びになつてゐるが、物質名をアルファベット順に並べ、これに合成法の文献をつけたものである。この索引によつて求める物質の合成法が從來のどの参考書に記載されてゐるかということが容易に簡単に知ることができる。

この出版委員会の本來の任務はしかし上に述べた標準合成法の編さんにあるのであつて、このため上記索引を元として、索引にあげられた項目及びこれに載つていない項目に就て合成に経験のある權威者を廣く全國に求め

て執筆を依頼し、その原稿は専門委員会にはかり且つ再び他の人にも検討をお願いし、疑義があれば三度執筆者に廻して論議して頂くことにした。又原則として各項目について一應は検討者なり又は委員会で特にお願いする向なりに追試して頂くということにし、できるだけ完全なものにしようと努力した。執筆の目標としては何よりも確実を期し、信頼すべき方法を編さんするという方針をとつた。現在のわが國の状態では収量が少し位わるくても原料が容易に安價に入手できる場合はむしろこれを探るのがいいかも知れない。かゝる意味から最善の方法が必ずしも第一番に記述されるとは限らない。

現在までにまとまつたもの三十余項目、一應これを発刊して「有機化合物合成法」第一集とする。今後年に数冊の割合で続刊される予定である。

昨年9月近畿化学工業会薬品部会から発行された「無機・有機合成法集成」第一集はあたかも本書と同じ意図をもつてできたものである。本委員会では当初から同部会と連絡を保ちつゝ計画をすゝめて來たのであつて、同種の本が二ヶ所で発刊されるのも又結構であらうと考える。しかしできるだけ重複を避け両々相まつて業界、学界によき貢献をしたい念願である。

本書のために執筆して下され、検討して下され、追試して下さつた諸氏に対して深じんの謝意を表すると共に今後の一層の御援助を大方の諸賢にお願い申上げたい。更に我々の意図をくみよりよきものとして頂きたいため読者各位の本書に対する辛直な御意見を当協会「有機化合物合成法」出版委員会宛御送附願えれば望外の喜びとする所である。

有機合成化学協会
「有機化合物合成法」出版委員会

凡 例

本書における原稿記載要領は次の通りであるが第1集においては本要項決定以前の原稿であつたので校正でできるだけ訂正した。

- (1) 形式は Organic Syntheses に準じ、記載は I 製法, II 注意事項, 性質, III 反応及び試験法, IV 文献短評の順とする。
- (2) 製法中、数量は普通実験室で取扱い得る量として、一般的には 100g の製品を得る様にする。但し特殊な場合は適当量としてよい。又実験装置等の図面はきれいに明確に記載する。(なるべく墨書のこと)
- (3) 注意事項は詳細にわたり、爆発、引火、樹脂化等の失敗し易い物質合成上の諸注意は特に懇切に明記する。
- (4) 化合物の性質に関し、その文献による恒数が数種あつて決定しかねる場合は、文献の出所を明記する。
- (5) 文献批評に関しては、でき得る限り明確な短評を附し、成功の記載だけでなく、失敗例も必要に應じて記載する。
- (6) 化合物の名称及び述語は新制化学用語集により、邦訳のない時はなるべく米國式命名法による。邦訳のある場合でも米國式命名法を併用してよい。化合物の書き方は大体つぎのものを標準とする。
 - a) クロル酢酸 : クロル酢酸として chlor 酢酸としない。
 - b) ホルマリン : ホルマリン, Formaline, Formaldehyde, いずれでもよい。
 - c) 1-アミノ-4-オキシアントラキノ : 1-アミノ-4-オキシアントラキノ, 1-amino-4-hydroxyanthraquinone, いずれでもよい。
 - d) メクフェニレンジアミン塩酸塩 : メクフェニレンジアミン塩酸塩 m-phenylenediamine 塩酸塩, いずれでもよい。
 - e) エチルアルコール : エチルアルコール, Ethylalcohol, いずれも

よいが EtOH とはしない。

(7) 文体は口語体とする。漢字は当用漢字を採用し、かなづかいは現代かなづかいとする。

(8) 原稿の取捨は有機化合物合成法専門委員会に一任のこと。

(9) 原稿の書き方に対する注意事項は次の通りである。

a) 原稿はすべて邦文左横書きとし、本会所定の下稿用紙を用い、図面ははつきり、分りやすく書く。

b) 本文にはひらがなを外国語の名詞にはかたかなを用い必要な範囲に句読点(、及び。)を附し句読点及び括弧は1字にとり、改行の初めは1字あける。

c) 引用文献はつぎの例により、著者名、雑誌略名、巻(又は編)、頁、発行年の順序に記し、且つ巻数の下に横線を引いて太字を表わす。都合により、引用符を右肩に小さく⁹⁾のごとく記し、本文の最後に引用文献として記載してよい。

1) 佐藤太郎, 本誌, **1**, 23 (昭18)

2) O. Schmidt, *Ber.*, **73**, 163 (1940)

d) 著者名、雑誌名及びその他の外国語は特に明確に記し、又化学式等における原子記号は大文字、小文字の区別を明確に記載する。

e) 本文中の図表は、指定の箇所に入れられない場合があるから、必ず図別、表別に番号を附し、且つ本文中の図表の説明を加える場合は、「第○表において」、又は「第○図参照」のごとくする。

f) 数字は次の例に準じ、すべてアラビア数字を用い括弧内の書き方はさける。

75~78°C (攝氏七十五度~七十八度), 56,328t (五万六千三百二十八トン), 9~12 時間 (九時間~十二時間), 昭和 24 年, 6 月 10 日
(昭和二十四年六月十日)

(10) 量を表示する略号は次の例のごとくし、略号としての「・」を省く。量を表示する以外の略号、たとへば soln., EtOH 等はいない。

略号の例：

長さ：km (キロメートル), m (メートル), cm (センチメートル), mm (ミリメートル), $m\mu$ (ミリミクロン), Å (オーグストロング) ; 面積： m^2 (平方メートル), cm^2 (平方センチメートル), ; 容積： m^3 (立方メートル), l (リットル), cc (立方センチメートル), ; 重量：t (トン), kg (キログラム), g (グラム), mg (ミリグラム), γ (ガンマ), ; 濃度：% (パーセント), vol% (容量パーセント), mol% (モルパーセント), *N* (規定), *N*/10 (1/10規定), pH (水素イオン指数), ; 圧力：atm (気圧), mmHg (水銀柱ミリメートル), ; 時間：hr (時間), min (分), sec (秒), 但し相関的な場合でなく時刻を示す場合は年, 月, 日, 時, 分, 秒, 等を用いる ; 熱量：cal (グラムカロリー), kcal (キログラムカロリー), ; 其他：bp (沸点), mp (融点), V (ボルト), A (アンペア), W (ワット), °C (摂氏), °K (絶対温度), Ω (オーム), HP (馬力), d_4^{20} (比重), $[\alpha]_D$ (比旋光度), $[n_D]$ (屈折率), ; 2種の量の積：kg·m (キログラムメートル), kW·hr (キロワット時), A·hr (アンペア時), ; 2種の量の商：m/sec (毎秒メートル), rev/min (1分間の回轉数), kg/cm² (1平方センチメートルに対するキログラム)

目 次

序.....	(1)
発刊の趣旨.....	(3)
凡 例.....	(5)
1. Acetoacetic acid ethyl ester.....	(1)
2. Acetylene.....	(4)
3. Acrolein.....	(7)
4. 1-Amino-2-anthraquinonesulfonic acid.....	(11)
5. p-Aminophenol.....	(14)
6. Benzalacetone.....	(16)
7. Benzalacetophenone.....	(22)
8. Benzalaniline.....	(24)
9. Benzenesulfonamide.....	(23)
10. Benzenesulfonic acid.....	(31)
11. Benzenesulfonylchloride.....	(35)
12. Benzoyl peroxide.....	(38)
13. Crotonaldehyde.....	(41)
14. Di-n-butylphthalate.....	(44)
15. β - β' -Dichloroethyl ether.....	(48)
16. 2,4-Dinitrophenylhydrazine.....	(52)
17. Ethylene.....	(56)
18. Ethylene chlorohydrine.....	(59)
19. Ethylene oxide.....	(61)
20. Guanidine nitrate.....	(63)
21. Methane.....	(67)

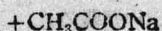
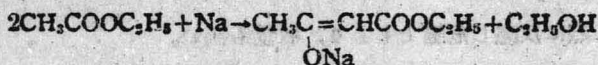
22. 2-Methylpropene.	(70)
23. α -Naphthylacetic acid.	(76)
24. Nitroguanidine.	(81)
25. p-Nitrophenetole.	(84)
26. p-Nitrophenol.	(88)
27. Phenylacetic acid.	(92)
28. β -Phenylethyl alcohol.	(94)
29. Styrol.	(97)
30. Tetrachlorobenzoquinone.	(100)
31. Thiocarbanilide.	(103)
32. Thiodiphenylamine.	(106)
物質名索引.	(111)
著者名索引.	(115)

Acetoacetic acid ethyl ester

執筆者 協和産業株式会社 川崎京市

羽淵國雄

追試者 桐生工業専門学校 岩本健二



I. 製法

能率のよい還流冷却器、カキマゼ機及び温度計を附けた 1ℓ の三口フラスコに 250g (2.85 mol) の酢酸エチル及び 32.5g (1.41 mol) の金属ナトリウムの薄片又はナトリウム線を投入する。反応は最初はきわめて緩慢であるから水浴上で加温し、反応が激しくなれば冷却し、以後液が絶えず冷却器にゆるやかに還流する様に温度を調節する。反応が終末点に近づくに従つてフラスコの底部から結晶が出はじめる。反応完結には 5~6 時間を要する。これを冷却し還流冷却器の頂部から 30% 酢酸 270 cc を徐々に加え後静かにカキマゼながら加温し結晶を完全に溶解させる。取出して分液ロウトに移しエステル層を分取し、蒸留して 95°C までの留分をとり、残液を真空蒸留して bp 76~80°C/18mm の部分を集める。収量は 77~83 g である。

II. 注意事項

- (1) カキマゼは前半の工程では行わない。

(2) 酢酸エチルの品質は純度 96% 以上 (アルコール 4% 以下) で無水のものでなければならない。そうでないときには酢酸エチルを同量の水で洗い、塩化カルシウムで脱水し、蒸留して沸点 75°C 以上の部分を使用すればよい。酢酸エチルが無水であるためにはその 1cc にガソリン 20 cc を加えても澄明でなければならない。酢酸エチルに水を含有しているときはナトリウムと猛烈に反応し危険でもあり、収量も悪い。

(3) 反応温度が余り低い時は反応時間が長くなり収量が減ずる。従つて冷却器にゆるやかに還流する程度に加温して最後には $70\sim 78^{\circ}\text{C}$ に至らせる。しかしなおきわめて僅かのナトリウムは未反応のまゝで残る。

(4) 酢酸の量はナトリウムに対してほとんど計算量である。余り過剰に加えると結果は良くない。

(5) 極少量のナトリウムが残るため、酢酸は最初きわめて少量ずつ加えなければならない。

(6) 反応液のエステル層を蒸留した時の 95°C までの留分は $90\sim 100\text{g}$ でその組成は大體酢酸エチル 35~40%, アルコール 40~45%, 水 15~20% である。

III. 性質

芳香を有する無色の液体で, bp 181°C , d_4^{20} 1.0256, 水には溶け難いが, アルコールエーテルには自由に溶解する。

IV. 反応及び試験法

(1) 塩化第二鉄で紫色を呈する。

(2) 長時間加熱すれば分解して dehydracetic acid (mp 108°C), メタン, アセトン, 及び炭酸ガスになる。

(3) 希アルカリと加熱すればアセトン, アルコール, 炭酸ガスに分解する

(ケトン分解)。

(4) 濃アルコールカリと加熱すれば 2 mol の酢酸とアルコールに分解する(酸分解)。

(5) acetoacetic ester と phenylhydrazine を縮合させると N-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (mp 127°C) の結晶が得られる。

V. 文 献

Acetoacetic ester の製法には酢酸エチルに金属ナトリウム(1), ナトリウムアルコール(2), ナトリウムアミド(3), カルシウム(4)を作用させる方法があるがナトリウムを作用させる方法が代表的である。ナトリウムの量は酢酸エチル 250g に対し一般に 25~26g を使用し収量 55~60 g である。本法は上記のごとくナトリウム 32.5g を使用して収量が増大した。

(1) Knorr, Ber., 16, 2597(1883); D.R.P. 26429

(2) Cobeuzl, Chem. Ztg., 38, 665(1914); J. Wislicenus, Ann.,

186, 214(1877); Knorr, Ber., 44, 1138(1911); 邦訳

Organic Syntheses, 250; Gattermann, Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers, 251.

(3) Michael, Ber., 33, 3735(1900); Claisen, Ber., 38, 709(1905);

Higley, Am., 37, 299(1907).

(4) Freund, Spayer, Ber., 35, 2321(1902); Titherley, J. Chem Soc., 81, 1527(1902).

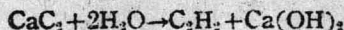
(5) F.M. Perkin, J. Chem. Soc., 95, 161(1909).

Acetylene

執筆者 東京工業大学 斯波 忠 男

大塚 唯 男

追試者 東京工業試験所 折 戸 勇



I. 製 法

内容 1ℓ の丸底三口フラスコに、水を入れた分液ロウト、温度計を取付け、他の口をガスの発生口とする。このフラスコ中に市販カーバイド約 100g を入れ、水を少しずつ滴下すれば、約 25~30ℓ の粗製アセチレンが発生する。水の滴下に伴い、フラスコは反応熱のため熱くなるから、冷して 50°C 以下に保つ。このようなガス発生装置では、ガスの発生速度は最大 25ℓ/hr 程度である。不純物として、炭化カルシウム及び Ca(OH)_2 の微粉、水分、空気、 H_2S 、 PH_3 、 AsH_3 及び微量の NH_3 、 SiH_4 、 CO 等を含む。

精製法：発生したアセチレンは、次の順で洗淨ビン、乾燥管に通ずる。

(イ) 綿をつめた 40~50cm のガラス管、(ロ) 酸化液 (第一液：100g $\text{Fe(NO}_3)_3$ 、10g CuSO_4 、10g $\text{Hg(NO}_3)_2$ 、20g HNO_3 (d=1.2) を 1ℓ の水に溶かしたもの、第二液：20% KCl 溶液。第一液 100 容と第二液 40 容とを混合したもの、(ハ) 強塩酸々性 HgCl_2 溶液、(ニ) 塩化カルシウム管、(ホ) P_2O_5 管。このような化学的方法では CO 、空気等は除けないから、アセチレンの精製を更に要する時には、液体窒素で凝縮させ不凝縮ガスをポンプで排出すればよい⁽¹⁾。

II. 注意事項

- (1) カーバイドの水の滴下は反應が一時に起らぬ様加減する。
- (2) 生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は使用カーバイドの約倍の容積となるから、フラスコの空間には注意する。
- (3) ボンベ入りのアセチレンを用いる時、これはほぼ純粹であるけれどもアセトンを含んでいるから、亜硫酸水素ナトリウムの濃溶液を入れた洗淨ビンを通す。
- (4) 空氣—アセチレンガスでは、爆発限界はアセチレン 3.5~55% (容量) であつて非常に大きいから引火しない様に特に注意を要する。

III. 性 質

不純物のため特有の臭があるが、純粹のものは極く弱い香氣を持つ苦味のある無色の氣體である。昇華点 $-84^\circ\text{C}^{(3)}$ 。1 氣圧 15°C において、水 1 容に対しアセチレン 1 容、アルコール又は酢酸 1 容に対し 6 容、アセトン 1 容に対し 25 容溶ける。

IV. 反應及び試験法

(1) アセチレンの檢出には Ilosvay 試藥 (1g の結晶硝酸銅と 4cc の 20% アムモニア水と 3g のヒドロキシルアミンを混合し 50cc に希釈したもの) をアセチレンと接触せしめると、眞紅色の Cu_2C_2 が生成する⁽⁴⁾。これを HNO_3 で処理し次に焼いて酸化第二銅に変えて秤量する⁽⁵⁾。アセチレンの吸收液 (分析用) としては、 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ を 2N の NaOH 溶液に溶した 20% 溶液を用いる⁽⁶⁾。

(2) アセチレン純度試験。アセチレンを塩化第二水銀の塩酸塩溶液中に通ずるとき、 H_2S 、 PH_3 等存在すれば濁りを生ずる⁽⁷⁾。又、アムモニア性硝酸銀溶液をしみ込ませたコン紙にアセチレンを当てると、不純の時は、数分以内に黒變する。不純物として、 H_2S より PH_3 の方が除かれにくい。

から、 PH_3 を検すればアセチレンの純度は判る。 PH_3 は中性 $\text{KI} \cdot \text{HgCl}_2$ 溶液よりとう黄色の沈殿 $\text{P}(\text{HgI})_2$ を析出することにより⁽⁶⁾、又 H_2S は酢酸鉛溶液をしみ込ませたコシ紙を黒変することにより検出される。アモニアは Nessler 試薬によるかつ色沈殿の生成により検出される。

V. 文 献

(1) アセチレンの清浄剤として、クロム酸溶液等を用いたもの⁽¹⁾、や、大量のガスを用いる時には、空気復活（塩素復活の方がより効果的⁽²⁾）のできる粉末清浄剤⁽³⁾ (FeCl_3 375g; HgCl_2 6.25g; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 25g; ケイソウ土 625g) 等がある。不純物 H_2S , PH_3 , NH_3 の分析には、ガラスの細管に充てんしたガス検知剤の変色を利用する迅速ガス分析法⁽⁴⁾ が便利である。

(1) 化学実験学。基本操作篇 I 369

L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, 140(1920), 14.

(2) A. Farkas, Experimental method in Gas reactions 167(1939).

(3) International Critical Tables, III, 230 (1927)

(4) Ber., 32, 2698 (1899)

田中, 標準化学工業試験法, 上巻 220 (昭 22)

(5) Ber., 53, 1034 (1920)

(6) Treadwell, Analytical Chemistry, Vol I 737(1945).

(7) 中村, 高压ガス協会誌, 第2巻 第4号

(8) 四方, 氣體分析化学, 133

(9) 東工試, 有富, 昭和 23 年度日本化学会年会講演

(10) 角谷, 日工化, 33, 1448 (1930)

(11) 北川, 高压ガス協会誌, 第12巻, 第12号 (1948)