

有機合成化學

上海科學書報社印行

1951

有機合成化學

日本樺太中央試驗所所長

工學博士

山田桂輔編著

上海

科學書報社印行

1951

本書特點

1. 全部記載，依 A, B, C, … 順序排列。
2. 本書標準規格，用 C. G. S. 度量衡制。
3. 溫度符號：
() 指沸點，或沸騰點
[] 指融點，或熔點，又凝點，或凝固點。
4. 本書內容：全部文字，十分之九係華文，十分之一係用日文字併音，代替羅馬字 a, b, c, d, 的併音。併法有一定的規則，熟悉了很容易綴成英文字的聲音。如エーサー，讀音出 E—Sa, 卽 Ether；如カゼイン，讀音 Kazein, 卽 Casein.

有機合成化学

アセタールデハイド $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$

ACETALDEHYDE

100 瓦 重クロム酸加里

420 cc 水

100 瓦 (125 cc) の純アルコール及び 140 瓦 (75 cc) の濃硫酸との混合物

100 cc エーサー (數時間固體苛性加里と共に放置し、後水浴上にて蒸溜したるもの)

丸底フラスコ (1.5 立) に凝縮器及び滴加漏斗とを挿入し、フラスコは砂浴上に置き、受器は氷にて冷却す。總べて連結は小隙もなき様注意す。收得量に影響を及す事大なればなり。

細粉せる重クロム酸加里と 420 cc の水とをフラスコ中に混入し徐々に温む。次に消火し、アルコールと硫酸の混各物 (暖めて用ふるを良しとす) を滴加漏斗より徐々に加へ、折々フラスコを振盪す。暫時にして温度の上昇起り溶液は暗色を呈するに至る。其の間アルデハイドは少量の水及びアルコールを含みて溜出す。

アルコールと硫酸の混合物を全部加へ終りたる時はフラスコを砂浴上にてアルデハイドの全部 (150 cc) 溜出するまで熱す。アルデハイドが尙フラスコ中に残存するや否やは其の臭氣によりて決定し得。

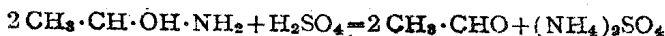
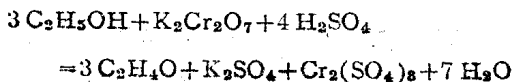
蒸溜物は水浴上にて再蒸溜を行ふ、即ちフラスコに傾斜せる凝縮器を附し、

其の凝縮器の溫度を $30^{\circ}\sim 35^{\circ}\text{C}$ に保つ、アルコール及び水蒸氣は凝縮器中にて凝縮し、アルデハイドは凝縮器を通過し凝縮器の先端に附したるビーベット (100 cc) を通過し、エーサーを盛りたる2個の連結せる小圓筒 (内容凡 100 cc) 中にて吸収せらる。エーサーは2個の小圓筒の3分の1容を滿し外部は氷にて冷却す。

若しエーサー液を乾燥せるアンモニア瓦斯にて飽和せしむるときはアルデハイドの全部はアルデハイド・アンモニア ($\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{NH}_2$) ALDEHYDE AMMONIA 無色の結晶として分離す。乾燥せるアンモニアの製法は強アンモニア液を入れたるフラスコを徐々に熱し、發生したる瓦斯は曹達石灰又は生石灰を滿したる圓塔を通過せしめて乾燥す。

アンモニア瓦斯を飽和せしめたる後、尙1時間放置し、エーサー溶液を吸引濾過し、結晶と分離し、少量のエーサーにて洗滌し濾紙上にて乾燥す。アルデハイド・アンモニアの**收得量** 25~30 瓦。

純アルデハイドはアルデハイド・アンモニアより製し得。アルデハイド・アンモニアの結晶を同量の水に溶解し、1.5 倍量の濃硫酸と2倍量の水との混合物と共に水浴上にて蒸溜し、受器は氷を以て冷却す。水浴の溫度は徐々に上昇せしめ沸騰する迄熱す。然るときは蒸溜し初め、蒸溜物は約同量の鹽化カルシウムを用ひて脱水を行ひ、更に 30°C にて再蒸溜を行ふ。脱水したるアルデハイドは良く栓したる罐中に貯ふ。



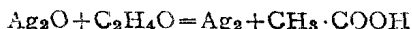
〔性質〕

特臭を有する無色の液體にして (21°C) S. G. 0.807 (0°C) 水、アルコール

及びエーサーに溶解す。

アルデハイド及び脂肪族アルデハイドは次の特反應を有す

1. 硝酸銀溶液に、沈澱の消失するまでアンモニアの稀薄液を滴加して造れるアンモニア硝酸銀溶液を試験管の約3分の1迄満し、1 cc のアルデハイドを加へて熱湯中に静置す。然るときは銀鏡を生ず。



2. 1 cc のアルデハイドに、其の2~3倍量の酸性亞硫酸曹達の冷飽和溶液を加へ振盪す。暫く放置するときには添加生成物 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ の結晶を得。酸性亞硫酸曹達液は、メタ酸性亞硫酸曹達を水に溶解するか或は水中に保ちたる結晶曹達到亞硫酸瓦斯を通するときを得らる。緑赤色の溶液にして強き亞硫酸瓦斯の臭氣を有す。亞硫酸瓦斯は固形亞硫酸曹達到濃硫酸を滴加せしめて得。
3. マゼンタの溶液は亞硫酸瓦斯によりて脱色せられ、之に1滴のアルデハイドを加ふるときは紫色となる。
4. 1~2 cc の苛性加里液と共にアルデハイドの數滴とを煮沸するときは、始めに黄色を呈し、後褐色を帶び最後に樹脂狀沈澱を生ず。
5. アルデハイド 1 cc をとり、之に濃硫酸 1~2 滴を加ふるときは熱を發し、重合作用を起し p-アルデハイド $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ を生ず。水を加ふれば油狀となりて分離す (124°C)。

【註】 Liebig, Annalen, 1835, 14, 133.

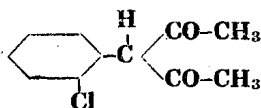
Staedeler, J. Prakt. Chem., 1859 (1), 76, 54.

Wertheim, J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 2658.

Fricke and Havestadt, Z. Angew. Chem., 1923, 36, 546.

アセタール (O-クロロ・ベンツアルデハイド)
ACETAL OF O-CHLORO-BENZALDEHYDE

10 瓦 無水醋酸
5 瓦 O-クロロ・
ベンツアル
デハイド



5 瓦の O-クロロ・ベンツアルデハイドを 10 瓦の無水醋酸と 3 瓦の粉末醋酸曹達とを 3 時間煮沸す。其の反応生成物を熱水に加へ、暫時の後生ずる結晶をアルコール又はクロロ・フォームより再結晶せしめて精製す。

〔性質〕

[205°~206°C] の美しき白色針状結晶にして、稀薄なる曹達溶液と煮沸する場合は O-クロロ・ベンツアルデハイドと醋酸曹達とに分解す。

【註】 Ann., 260, 1890, 61.

アセタマイド $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
ACETAMIDE

100 瓦 醋酸アンモニウム

アセタマイドは固体の醋酸アンモニウムを蒸溜フラスコに入れ、凝縮器としては長き太き硝子管を装置し、寒暖計を附して蒸溜して得。

初め多量のアンモニア、水及び醋酸が蒸溜し、温度 180°C 以上の蒸溜物は受器中にて固化す。其の大部分はアセタマイドなり。

然しこの方法にては其の收得量僅少なるを免れず。良き結果を得んには醋酸アンモニウムを封管中にて熱すべし。

若し醋酸アンモニウムを得られざる時は、70 瓦の氷醋酸に、粉狀の炭酸アンモニウムの 80 瓦を加へ中和せしめ、水浴上にて暖む。

中和せるや否やはリトマス紙にて試験す。斯くして得たるものを封管に入れ、ポンプ爐にかけ、徐々に熱して溫度を 200°C に上昇せしめ、この溫度に 5~6 時間保つ。

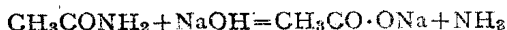
而して後封管を爐上のまま冷却せしめ、毛細管の端を破りて内容物を取り出す。

内容物は清澄せる油狀液體にして、アセタマイドの水溶液及び不變化の醋酸鹽なり。之を蒸溜フラスコに入れ、凝縮器として長き硝子管を附し蒸溜し、180°C の蒸溜物を集む。蒸溜物を靜置せば無色の結晶として固結す。次に之を母液と分離するために素焼板を用ひ再結晶して純粹にす。收得量 約 40 瓦

〔性質〕

無色斜方六面體の結晶にして、廿日鼠の如き特臭を有す。是は不純物のためにして、之を除くにはベンゼンにて再結晶す。[82°C], (220°C) 水及びアルコールに容易に溶解す。

アセタマイドの少量を苛性曹達液と共に沸騰せしむる時は、アンモニアを發生し醋酸曹達を溶液中に生ず。



【註】 Hofmann, Ber., 1882, 15, 981.

Noyes and Goebel, J. Amer. Chem. Soc., 1927, 49, 2286, 2294.

Organic Syntheses, Vol. II., p. 3.

Chem. Zentr., 1906, I, 1089.

Hitch and Gilbert, J. Amer. Chem. Soc., 1913, 35, 1780.

J. Prakt. Chem., (2), 31, 1895, 364.

アセタニライド、
ACETANILIDE

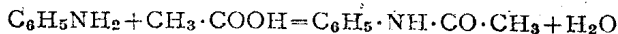


フェニール・アセタマイド
PHENYL-ACETAMIDE

25 瓦 アニリン (新蒸溜品)

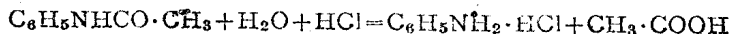
30 cc 氷醋酸

空氣凝縮器を有する 250 cc 容のフラスコに混合物を入れ、1 日間 (7~8 時間) 徐々に煮沸す。溶液を冷却する時は固結するを以て熱液中に之を冷水 (500 cc) に注加す。之を濾過し、冷水を以て洗滌す。アセタニライドは熱水より最も良く結晶す。然れ共熱湯には溶解し難し。アセタニライドを大皿に入れ、之に約 1 立の沸騰水を徐ろに注加す。茲に於て此の物を煮沸し、完全に溶解せざる時は、其の溶液に少量の酒精を加ふ。之を加熱漏斗を用ひて濾過し、濾液を靜置して結晶せしむ。斯くして得たる生成物が、暗黒色なる時は前の如く再び溶解せしめ、少量の骨炭 (5~10 瓦) を加へ 30 分間加熱し、然る後濾過す。收得量 30~35 瓦。



〔性質〕

斜方晶系の板狀結晶 [112°C], (295°C)。此の物の約 0.5 瓦を試験管に入れ、之に 3 cc 濃鹽酸を注加し、暫時煮沸す。水にて稀釋する時は透明なる液を得。



〔註〕 G. Williams, Trans. Chem. Soc., 1854, 2, 106.

N. V. Sidgwick, Private Communication.

Walter, Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation, 1903.

Müller, Chem. Zeit., 1912, xxiv, 1055.

アセト・クロール・アニライド
ACET-CHLOR-ANILIDE



良質なる漂白粉 10 瓦と水 100 cc とを良く碎き混合せしめ、1 時間放置したる後濾過す。次に此の漂白粉の有効度を試験す。乃ち漂白粉溶液の 5 cc を採り、之を 100 cc に稀釋し、之に沃化加里の 10% 溶液 10 cc を加へ、更に氷醋酸 2 cc を加ふ。而して有效鹽素 (HOCl) を N/10 規定のチオ硫酸鹽 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) にて滴定して其の強度を決定する。

次式の反應に必要なる 1 瓦のアセタ・ニライドに要する漂白粉溶液の量を計算す。



細粉せるアセタ・ニライドに漂白粉溶液の少過剰を加へ、更に次亞鹽素酸鹽から次亞鹽素酸 (HOCl) を遊離せしむる爲に、1 瓦の重炭酸加里を加へ、1 時間放置す。アセタ・ニライドには何等外觀的變化を生ぜずして無色不溶解のまま残存す。之を約 10 cc のクロロ・フォームにて振盪しアセタ・ニライドを溶かしクロロ・フォーム溶液を分離す。クロロ・フォームを水浴上にて蒸溜し。殘液を結晶皿に移し冷却する時はアセト・クロール・アニライドの無色柱狀結晶を得。

收得量 殆ど理論量を得。

精製はクロロ・フォームと少量の石油エーサー溶液より再結晶せしめ得。

[91°]

[註] Chattaway, and Orton, Trans. Chem. Soc.,

“ “ 1899, 75, 1046.

“ “ 1900, 77, 134, 790.

アセチック・アシッド

醋酸

 $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$

ACETIC-ACID

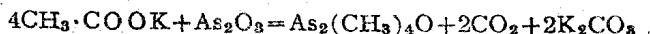
工業用醋酸は木醋酸より得られ、木醋酸は木材の乾溜によりて得らる。木醋酸を石灰を以て中和し次に之を蒸溜によりて木精及びアセトーンを分離す。粗製醋石（醋酸カルシウム）は暗色を呈するが、之を適当量の濃硫酸と共に蒸溜するなり。無水醋酸及び氷醋酸は煨焼醋酸曹達を濃硫酸と共に蒸溜して得。

〔性質〕

刺激性臭氣を有する無色の液體にして（119°C）[16.7°C]，S. G. 1.055（15°C）過マンガン酸鹽を脱色せず。此の酸の蒸氣は不可燃性なり。

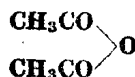
數滴の醋酸に同量のアルコールを加へ、之に同容の濃硫酸を加へ徐々に温めるときは醋酸エステル果實様香氣を發す。

醋酸の數滴に過剰のアンモニアを加へ、中和する迄煮沸し之を冷却し第二鹽化鐵を1滴加ふ。然るときは醋酸第二鐵の赤色を生ず、之を煮沸するとき鹽基性醋酸第二鐵を沈澱す。醋酸加里の少量を約同容の酸化第一砒素と共に熱するときは、不快にして有毒なるカコデルの酸化物を生ず。



アセチック・アンハイドライド

ACETIC-ANHYDRIDE



55 瓦 醋酸曹達（熔融）

40 瓦 アセチール・クロライド

内容 250 cc のレトルトに短き凝縮器及び受器を附し、之に鹽化カルシウ

ムを入れたる管を具へ尙レトルトに滴加漏斗を挿入す。

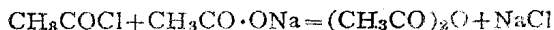
結晶せる醋酸曹達 ($\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$) を 100 瓦より、小さき錫器に入れブンゼン燈にて熱す。

然る時は最初結晶水中に溶け、後固化し温度を尙上昇せしむれば再び溶融す。完全に溶融せる時に冷却し、粉細して之をレトルト中に投ず。

次にアセチール・クロライドを滴加漏斗より徐々に加へレトルト内を攪拌す。

斯くして後小焰にて加熱し初む。蒸溜終はるときは、レトルトを少し冷却し、蒸溜物をレトルト中に返戻し再蒸溜を行ふ。

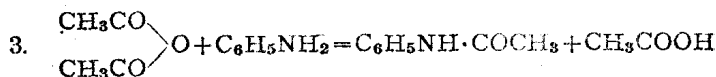
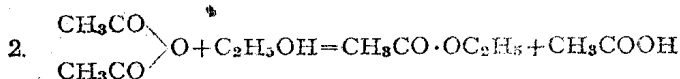
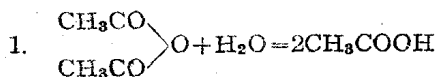
次に寒暖計を具備せる蒸溜フラスコにて蒸溜し、130-140°C 間の蒸溜物質を集む。收得量 約 40 瓦



〔性質〕

刺戟性の香氣を有する無色液體にして [138°C] S.G. 1.08 (15°C)

次に示す三實驗に於て、何れの場合も結果は同じ。然れどもアセチック・アンハイドライドの場合はアセチール・クロライドよりも反應鈍きが故に混合物を暖むることを要す。



(2) の反應に於ては、沸騰しても反應完全に行はれず、故にアセチック

・アンハイドライドを分解するには少量の苛性曹達の稀薄溶液を加へざるべからず。

- (3) の反應に於ては生成物が水を加ふるまで液狀となりて存す。水を加へて固體となりたる時之を熱して溶かす。

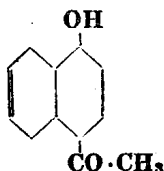
【註】 Gerhardt, Ann. Chemie. Phys., 1853, (3), 37, 311. Meyer & Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, I, 1., 2, Auflage. 1907.

— . —

4-アセト-1-ナフトール

4-ACETO-1-NAPHTHOL

100 瓦	α -ナフトール
100 瓦	氷醋酸
100 瓦	鹽化亞鉛 炭酸瓦斯



100 瓦の α -ナフトールを 100 瓦の氷醋酸と 100 瓦の鹽化亞鉛とを 1 時間凝縮器を有するレトルト内にて加熱す。然る後氷醋酸の大部分を蒸留し、残渣を水中に注ぐ。生ぜる沈澱を非常に稀薄なる温苛性曹達溶液に溶かす。其の際タール狀染料は溶けずに残存す。黄色アルカリ性濾液 1 立に對し、250 瓦の割合に食鹽を加ふ。茲に於て生ぜるアセト・ナフトールの曹達鹽を吸引濾過し、熱水に溶かし、炭酸瓦斯を導く時はアセト・ナフトールを生ず。之をアルコールより再結晶す。

〔性質〕

〔103°C〕の綠色六角柱狀結晶にして、温アルコールに容易に溶く。

[註] Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

アセトーン
ACETONE



市販アセトーンは木材乾溜生成物より得らる。アセトーンを精製せんには酸性亞硫酸曹達の飽和溶液と共に振盪すべし。C₈H₆ONaHSO₃なる結晶物を濾過し、良く水分を除き、次に炭酸曹達溶液と共に蒸溜に附す。其の蒸溜物は鹽化カルシウム上を通過せしめて脱水し、更に蒸溜に附す。

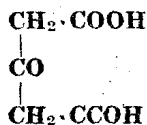
〔性質〕

爽快なる香氣を有する無色の液體にして (56.3°) S. G. 0.792 (15°C) 水に溶解す。

1. アセトーンはエチル・アルコールの如くヨードフォーム反應を呈す。
2. P-ブロモ・フェニール・ヒドラジン或は P-ナイトロ・フェニール・ヒドラジンの數片を氷醋酸に溶解し、1cc の水にて稀釋し、アセトーンの 1 滴を添加するときは、アセトーンと P-ブロモ・フェニール・ヒドラジン或は P-ナイトロ・フェニール・ヒドラジン化合物が結晶性沈澱物として得らる。

アセトン・ダイ・カーボキシリック・アシッド

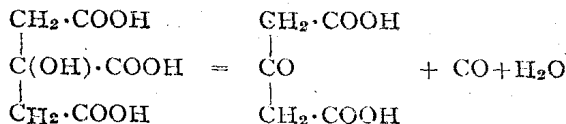
ACETONE-DICARBOXYLIC-ACID



200 瓦 サイトリック・アシッド (枸橼酸)

400 瓦 發煙硫酸 (15%SO₃)

細粉せる枸橼酸を、絶えず攪拌しながら、2 立容のフラスコ中の發煙硫酸に急激に注加す。然る時は激しき反應を起し熱と泡とを生ず。此の泡は酸化炭素にしてフラスコのコルク栓に嵌めたる硝子管よりフラスコ外に導く。又は此の反應はドラフト内にて行はしむ。15 分間位にて泡起は止むを以て此の混合物を寒劑にて冷却し、次に碎きたる氷を徐々にフラスコに加ふ。薬色の溶液を得、是より充分冷却の後には粘着性の糊状となり、結晶を生ず。之を石綿又は硝子綿を以て濾過し、充分水を切り、多孔板上にて充分乾かす。收得量 90-100 瓦。此の酸はエーサーにより再結晶せしめて純粹にする事を得。



〔性質〕

無色の針状結晶 [135°C] 此の温度にて分解してアセトンと二酸化炭素となる。

〔註〕 Von Pechmann. *Annalen*, 1890, 261, 155, Jordan. *Trans. Chem. Soc.*, 1899, 75, 809, Ingold and Nickolls, *Trans. Chem. Soc.*, 1922, 121, 1642.

アセトン・ダイ・カーボキシリック・エスター

ACETONE-DICARBOXYLIC-ESTER

50 瓦 無水アルコール

30 瓦 アセトン・ダイ・カーボキシリック・アシッド

無水アルコールを 0°C に冷却し、之に乾燥鹽化水素瓦斯を飽和せしむ。之に粉末にせる粗アセトン・ダイ・カーボキシリック・アシッドを加ふ。此の混合物を折々振盪しながら 2 日間放置す。温度は常温に保つ。斯くして酸はエスターの生ずるに従つて溶解し、透明溶液となり更に紫色となり、粘着液となる。茲に於て此の溶液を同容積の水の中に注加し、エーサーにてエスターを抽出す。斯かる操作に於て、反應により熱を生ずるを以て、其の場合には冷水にて冷却するの必要あり。此のエーサー溶液は無水の硫酸曹達にて脱水し、更にエーサーを蒸溜し得たるエスターを真空蒸溜す。(140°-145°) (15 mm) を集む。收得量 15 瓦。

【註】 Von Pechmann, Annalen, 1890, 261, 155, Jordan, Trans. chem. Soc., 1899, 75. 809, Ingold and Nickolls, Trans. Chem. Soc., 1922. 121, 1642,

アセト・ニトリール

CH₃·CN

ACETONITRILE

メチール・シヤイヤナイド

METHYL-CYANIDE

10 瓦 アセタマイド

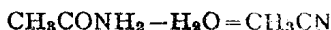
15 瓦 五酸化燐

内容 200 cc の蒸溜フラスコに五酸化磷を入れ短き凝縮器を附す。

(五酸化磷は急激に水分を吸収する性質を有するが故に注意を要す)。

次にアセトマイドを細粉し、手早く加へ、良く混合し、小焔にて絶えずバーナーを動かして蒸溜す。蒸溜終りたる時は、其の蒸溜物に其の半量の水を加へ、更に固形炭酸加里を不溶となるまで加ふ。

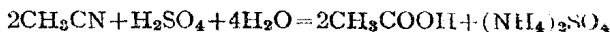
暫く静置し、上層のメチル・シヤイヤナイドを含める液を分離し、少量の純五酸化磷を加へ、寒暖計を附して再蒸溜す。收得量 約 5 瓦



〔性質〕

特臭を有する無色液體 (82°C)

2 容の水と 3 容の濃硫酸の混合溶液 3 量を取り、之に 1 量のフクロトールを加へて、長き上向空氣凝縮器を附して約 1 時間熱し蒸溜する時は少量の液體を溜出す。是は醋酸なり。



〔註〕 Dumas, Malaguti and Leblanc. *Annalen*, 1848, 64 332.

Buckton and W. Hofmann, *Annalen* 1856, 100 131.

Ber. 40, 1907, 3215.