

日本化学会編

# 実験化学講座

17

有機化合物の反応 I

54.15

141

17

日本化学会編

# 実験化学講座

8/c 642 / 045 / 17

有機化合物の反応Ⅰ(上)



丸善株式会社

## 序

この巻は，“有機化合物の反応 I (上)”として，酸化反応を，種々の酸化剤による“酸化一般”，“空気酸化”，“オゾン酸化”の三章にわけて取扱う。いずれの項目についても執筆者のひとかたならぬ努力によって，重要な実験法のかずかずが，最近の進歩に至るまで集録されている。編集者の不手際による誤りや，見落しの点については読者の御教示を望むとともに，この巻が，有機化学の研究に欠くことのできない指針として，活用されることを祈ってやまない。

化合物の名称は，文部省の学術用語集に従った。またそれに採録されていないものは，おもに英語名から音訳した。音訳の方法は原則として，文部省学術奨励審議会学術用語分科審議会化学用語専門部会の決定したものによった。それについては，“岩波理化学辞典”附録 XXIII 有機化合物命名法，または“化学の領域 増刊 14 化合物命名法”，p・230 (南江堂)を参照されたい。

おわりに，編集に当って，校正と索引の製作を担当された藤野明，岡崎薫，稲本直樹の三氏の，ならびに丸善出版部，特に植木厚，小澤美奈子，小川政也の諸氏の御苦勞に深甚の謝意をあらわしたい。

昭和 32 年 2 月

島 村 修

## 17. 有機化合物の反応 I (上)

### 執筆担当者

|       |                     |
|-------|---------------------|
| 太田 暢人 | 東京工業試験所第三部, 農学博士    |
| 大槻 廣  | 日本オゾン株式会社 取締役技師長    |
| 目 武 雄 | 大阪市立大学理工学部 教授, 理学博士 |

(五十音順)

装 幀 原 弘

# 目 次

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 1. 酸化一般           | 1   |
| 1.1 まえがき          | 1   |
| 1.2 過マンガン酸塩       | 17  |
| 1.3 クロム酸          | 73  |
| 1.4 硝 酸           | 145 |
| 1.5 ハロゲン          | 184 |
| 1.6 過酸化水素         | 245 |
| 1.7 有機過酸          | 280 |
| 1.8 硫酸の過酸化物       | 350 |
| 1.9 二酸化セレン        | 366 |
| 1.10 四酸化オスミウム     | 397 |
| 1.11 四酢酸鉛         | 419 |
| 1.12 過ヨウ素酸およびその塩  | 448 |
| 1.13 Oppenauer 酸化 | 468 |
| 1.14 鉄 塩          | 498 |
| 1.15 その他の酸化剤      | 523 |
| 2. 空気酸化           | 599 |
| 2.1 まえがき          | 599 |
| 2.2 気相接触酸化        | 600 |
| 2.3 液相酸化          | 614 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 3. オゾン酸化         | 631 |
| 3・1 概 説          | 631 |
| 3・2 オゾン酸化とその反応機構 | 632 |
| 3・3 オゾンの発生       | 649 |
| 3・4 オゾンの定量法      | 660 |
| 3・5 オゾン酸化操作法     | 664 |
| 3・6 結 言          | 677 |

# 酸化一般

目 武 雄

## 1.1 ま え が き

有機化学の研究では、酸化は還元とともにきわめてたいせつな実験操作であって、未知物質の構造を決定しようというときや、いろいろの化合物を合成したい場合になくてはならないものである。最近、化学の全領域がいちじるしく進歩したが、酸化反応はその重要性をすこしも失なわず、むしろこれらの発展とともに歩んでいる。

これらの酸化反応について、充分な知識と理解とをもち、さらにこれらを研究に自由に使えるようにするためには、酸化される物質、酸化剤、生成物のそれぞれをくわしく調べて、酸化反応をできるだけ体系づけておく必要がある。しかし、これはわれわれのちからにあまることなので、ここでははじめから酸化剤を主にしてのべる方針をとった。そして、比較的良好に用いられている無機および有機酸化剤について、それらの特性と、その試薬によって起りうる反応の様式を集め、多くの酸化例に充分な考察を加えて、ある酸化剤の使用限界がどのあたりにあるかを推定したいと考えた。幸い研究室内外の諸君の協力を得て、1940年から1955年までのおよそ一万五千を数える酸化例につき、上のような見方になって討論する機会にめぐまれた。このような共同作業によって生れたのが本稿である。

実験室における活用のためにすこしでも便利のように、実験法についての部分をかなり

くわしくのべるようにつとめた。しかし、このように酸化をただ試薬によって分類して論じただけでは充分といえないので、酸化される官能基や原子団を整理して、反応別索引をつくってみた。これによって、適当な酸化剤選択の手がかりが得られるのではないかと思う。

ひろい意味の酸化では、ふつう置換反応といわれているものの中にも酸化としてとりあげるべきものがあるが、ここではこれらのものは除いた。いちおう 1・1・2 の反応別索引にしるしたような反応を酸化として扱い、これは形式的につぎのように分類してある\*。

#### I. 炭素鎖の開裂をともしない酸化

##### A. 炭素-水素結合の水酸基による置換

##### B. 不飽和結合に対する酸素および水酸基の添加

##### C. 脱水素反応

#### II. 炭素鎖の開裂または縮合をともしない酸化

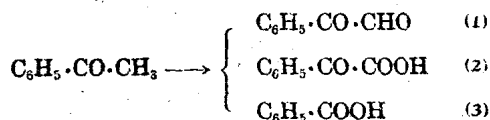
#### III. 窒素、イオウその他の元素を中心とした酸化

なおこのかぎられた集録では、重要な反応例がもれているおそれも多く、内容の上で、あやまりをおかしている点があるかもしれない。これらは適当な機会にあらためてゆきたいと思っている。

### 1・1・1 反応別索引のつかいかた

この索引の目的は上にのべたとおりであって、特に説明の必要もないが、念のため、二の実例をあげてみよう。

a. アセトフェノンを酸化して (1) を得ようとする場合は、まず開裂をともしない酸化



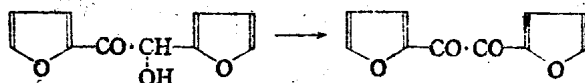
の項 I の中から  $-\text{CH}_3 \longrightarrow -\text{CHO}$  (I・2) をえらび、さらにこの中から  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  の項 c) を見ればよい。

(2) を得ようとするれば、おなじく I の中の  $-\text{CH}_3 \longrightarrow -\text{COOH}$  (I・3) を見て、この中の  $\text{COCH}_3$  の項 b) を探したす。

\* 空気酸化、オゾン酸化、電解酸化、生化学的酸化などはこちらにおさめていない。また、脱水素反応、不均化反応およびアルカリ融解も原則として省いてある。

(3) にみちびくときは、これは開裂をともなる反応であるから、II の項になり、この II はさらに 1)~7) にわかれているが、この場合は 5) を見ればよい、さらに 5) の a)~d) のうち、この反応が a) に属することがわかる。

b. たとえばフロインからフリルを得たい場合、まず  $-\text{CO}\cdot\text{CHOH}- \longrightarrow -\text{CO}\cdot\text{CO}-$  (I・9・c), および  $\text{Ar}\cdot\text{CHOH}- \longrightarrow \text{Ar}\cdot\text{CO}-$  (I・9・f) の中の太字のものをえらびだす(クロム酸, 硝酸アンモニウム, ハロゲン, 硫酸銅, 酢酸銅, 酸化ビスマス)。



これらのうちで、フラン環,  $\alpha$ -ケトアルコール, あるいは生成物である  $\alpha$ -ジケトン<sup>\*</sup>の酸化開裂をおこすおそれのあるものはのぞかねばならない。このためにエーテルの開裂 (I・10・b), フラン環の開裂 (II・7・b),  $\alpha$ -ケトアルコールの開裂 (II・4・f および g), (II・5・b),  $\alpha$ -ジケトン<sup>\*</sup>の開裂 (II・5・c) などをしらべてみる。その結果、いずれの場合にも、クロム酸, ハロゲンはそのおそれの多いことがわかる。そこで残った四種の酸化剤が一応目的の反応に適すると考えられるが、本文を検討してみると、酢酸銅以外の三種についてはそれぞれフロイン酸化の実例がとりあげられており、収量の比較もできる。手軽に入手できるという点も考えて、硝酸アンモニウムがいちばんよいということになる。

c. 構造不明の物質を酸化した場合に、その酸化生成物とその酸化剤から構造を推定するのに、逆にこの索引を利用することもできる。

索引中、試薬の太字は、その項の酸化が一応推奨できるもので、その根拠は、a) 収量がよいもの、b) 選択的にその反応様式の酸化をおこすもの、c) とくにすぐれているというのではないが、実際によく利用されているものなどをふくんでいる。

### 1.1.2 反応別索引<sup>\*, \*\*, \*\*\*</sup>

Ar は芳香環および複素芳香環を示す。

X はハロゲンをあらわす。

多価アルコールおよび糖類の酸化の場合は、見出しにある原子団の酸化のみに着目している。

\* 転位をともなう酸化反応は集録していない。

\*\* ( ) 中の数字は記載場所のページ数を示す。

\*\*\* 酸化剤のうち、無水クロム酸、重クロム酸塩はクロム酸として、また次亜ハロゲン酸はハロゲンとしてまとめられている。

## 1. 炭素鎖の開裂をともなわない酸化

1)  $-\text{CH}_3 \longrightarrow -\text{CH}_2\text{OH}$       ハロゲン (190), 二酸化セレン (378), 四酢酸鉛 (431, 433)

2)  $-\text{CH}_3 \longrightarrow -\text{CHO}$

- a)  $\text{C}\cdot\text{CH}_3$       塩化クロミル (97)
- b)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_3$       クロム酸 (106), 二酸化セレン (378)
- c)  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$       硝酸 (147), 二酸化セレン (367)
- d)  $\text{N}\cdot\text{CH}_3$       フェリシアン化カリウム (522)
- e)  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_3$       クロム酸 (98), 塩化クロミル (99), 亜硝酸エチル (147), ハロゲン (185), 二酸化セレン (373), 四酢酸鉛 (432), 二酸化マンガン (559), ニトロベンゼン (575)

3)  $-\text{CH}_3 \longrightarrow -\text{COOH}$

- a)  $\text{C}\cdot\text{CH}_3$       過マンガン酸塩 (26), 硝酸 (147)
- b)  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$       過マンガン酸塩 (28)
- c)  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_3$       過マンガン酸塩 (22), クロム酸 (99), 硝酸 (148), ハロゲン (190), ハロゲン酸 (228), 二酸化セレン (373), フェリシアン化カリウム (522), 二酸化マンガン (560), ニトロベンゼン (576)

4)  $>\text{CH}_2 \longrightarrow >\text{CHOH}$

- a)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2-$       二酸化セレン (378), 四酢酸鉛 (433), 酢酸水銀 (546), 有機過酸化物 (591)
- b)  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$       有機過酸 (295, 305, 317), 二酸化セレン (369), 四酢酸鉛 (433), 酢酸水銀 (546)
- c)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2-$       二酸化セレン (381)
- d)  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2-$       クロム酸 (104), 四酢酸鉛 (431)

5)  $>\text{CH}_2 \longrightarrow >\text{CO}$

- a)  $\text{C}\cdot\text{CH}_2-$       クロム酸 (107)
- b)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2-$       クロム酸 (106), クロム酸第三ブチル (106), 硝酸 (150), 二酸化セレン (369), 過酸化ベンゾイル (591)
- c)  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$       過マンガン酸塩 (27), 硝酸 (150), 重クロム酸化物 (150), 重クロム酸アルキル (150), 二酸化セレン (367, 372)

- d)  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot$  過マンガン酸塩 (26), クロム酸 (102), 硝酸 (105),  
二酸化セレン (372, 376), 二酸化マンガン (560)
- e)  $\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot$  または  
 $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot$  過マンガン酸塩 (27, 64), クロム酸 (128)

6)  $\geq \text{CH} \longrightarrow \geq \text{COH}$ 

- a)  $\text{C} \cdot \text{CH}$  過マンガン酸塩 (57), クロム酸 (107)
- b)  $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}$  酢酸水銀 (546)
- c)  $\text{CO} \cdot \text{CH}$  過マンガン酸塩 (57), 硝酸 (151), 有機過酸 (303),  
酢酸水銀 (546)
- d)  $\text{Ar} \cdot \text{CH}$  過マンガン酸塩 (58), クロム酸 (104), 硝酸 (151),  
過酸化水素 (262), 二酸化セレン (376), 四酢酸鉛 (432),  
二酸化鉛 (550), 二酸化マンガン (565)
- e)  $\text{Ar} \cdot \text{H} \longrightarrow \text{Ar} \cdot \text{OH}$  硝酸 (151), ハロゲン (195), 過酸化水素 (260), 過酸  
酸 (351), 四酢酸鉛 (432), フェリシアン化カリウム  
(510), 酸化水銀 (544), 二酸化マンガン (566), 三酢  
酸マンガン (569), 四酸化ルテニウム (572), 酢酸 =  
ードソベンゼン (587), 有機過酸化物 (590)

7)  $-\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow -\text{CHO}(-\text{CH}_2\text{X}, -\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{CH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow -\text{CHO})$ 

- a)  $\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  過マンガン酸塩 (52), クロム酸 (78), 過硫酸 (361),  
Oppenauer 法 (468, 473), 二酸化マンガン (561),  
接触脱水素法 (592)
- b)  $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  クロム酸 (79), 二酸化セレン (381), Oppenauer 法  
(476), 二酸化マンガン (561), 接触脱水素法 (594)
- c)  $\text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  クロム酸 (78, 79), 二酸化マンガン (561)
- d) 多価アルコール,  
糖類 硝酸 (153), ハロゲン (186), 過酸化水素 (246), 接  
触脱水素法 (593)
- e)  $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  過マンガン酸塩 (52), クロム酸 (78), クロム酸第  
三ブチル (78), 硝酸 (152), 二酸化窒素 (152), ハ  
ロゲン (185, 186), 有機活性ハロゲン化合物 (233),  
二酸化セレン (381), Oppenauer 法 (473), 二酸化

## 1. 酸化一般

- マンガン (561), ニトロベンゼン (576), 接触脱水素法 (595),
- f)  $-\text{CH}_2\text{X}$  過マンガン酸塩 (53), クロム酸 (78), 硝酸塩 (153), 二酸化セレン (381), ニトロ化合物 (579), ヘキサミン (580)
- g)  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  過マンガン酸塩 (53), クロム酸 (126), 二酸化マンガン (568), ヘキサミン (581)
- h)  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  過マンガン酸塩 (52)
- 8)  $-\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow -\text{COOH}$  ( $-\text{CH}_2\text{X}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NO}_2 \longrightarrow -\text{COOH}$ )
- a)  $\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  過マンガン酸塩 (53, 54), クロム酸 (80), 硝酸 (153), ハロゲン (233)
- b)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  クロム酸 (80)
- c)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  クロム酸 (81)
- d) 多価アルコール, 糖類 過マンガン酸塩 (53), クロム酸 (80), 硝酸 (153), 二酸化窒素 (159), 接触脱水素法 (593)
- e)  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  過マンガン酸塩 (28, 53), 硝酸 (154)
- f)  $-\text{CH}_2\text{X}$  過マンガン酸塩 (33), クロム酸 (80), 硝酸 (155)
- 9)  $>\text{CHOH} \longrightarrow >\text{CO}$  ( $>\text{CHX}$ ,  $>\text{CHNH}_2 \longrightarrow >\text{CO}$ )
- a)  $\text{C}\cdot\text{CHOH}$  クロム酸 (82), クロム酸第三ブチル (90), 硝酸 (156), ハロゲン (187), 有機活性ハロゲン化合物 (234, 237, 239, 244), Oppenauer 法 (471), 二酸化マンガン (561), 接触脱水素法 (594)
- b)  $\text{C}:\text{C}\cdot\text{CHOH}$  クロム酸 (88), クロム酸第三ブチル (90), 有機活性ハロゲン化合物 (236), Oppenauer 法 (476), 二酸化マンガン (561)
- c)  $\text{CO}\cdot\text{CHOH}$  過マンガン酸塩 (55), クロム酸 (87, 89), 硝酸 (157), 硝酸アンモニウム (157), ハロゲン (187, 229), 四酢酸鉛 (429), 塩化鉄 (507), 水酸化第二銅 (536), 硫酸銅 (537), 酢酸銅\* (539), タリウムアルコキシド (548), 酸化ビスマス\* (557), 二酸化マンガン (564), ニトロベンゼン (578), フェニルヒドラジン (588)

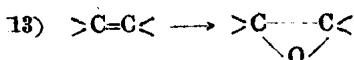
\* 脂肪族の酸化に多くに適している。

- d)  $C:C\cdot CHOH$  クロム酸 (87), 二酸化マンガン (561), 酢酸マンガ  
ン (569)
- e) 多価アルコール, クロム酸 (84), 硝酸 (156), ハロゲン (187), ハロ  
糖類 ゲン酸 (229), 酢酸銅 (539)
- f)  $Ar\cdot CHOH$  過マンガン酸塩 (55), クロム酸 (92), 硝酸 (156),  
有機活性ハロゲン化合物 (233), 二酸化マンガン  
(564)
- g)  $>CHX$  クロム酸 (87), 硝酸 (158), ヘキサミン (583)
- h)  $>CHNH_2$  塩化鉄 (506), 水酸化銅 (535), 酸化水銀 (543)
- 10) エーテル結合の開裂
- a) エポキシドの開裂 クロム酸 (124), 過ヨウ素酸 (451)
- b) エーテル結合の開 過マンガン酸塩 (51), クロム酸 (124), 硝酸 (154,  
裂 155), ハロゲン (190, 196), ハロゲン酸 (228), 有  
機活性ハロゲン化合物 (237), 過ヨウ素酸 (465)
- 11)  $-CHO \longrightarrow -COOH$
- a)  $C\cdot CHO$  過マンガン酸塩 (56), クロム酸 (81), 硝酸 (158),  
過酸化水素 (248), 有機過酸 (315), 酸化銀 (524),  
クロム酸 (82), 酸化銀 (523)
- b)  $C:C\cdot CHO$  クロム酸 (82), 酸化銀 (523)
- c)  $CO\cdot CHO$  酸化銀 (524)
- d) 糖 類 過マンガン酸塩 (53), 硝酸 (158), ハロゲン (189),  
水酸化銅 (535), 酸化水銀 (541), 酸化鉛 (549)
- e)  $Ar\cdot CHO$  過マンガン酸塩 (56, 57), 硝酸 (153), ハロゲン  
(190), 有機活性ハロゲン化合物 (245), 過酸化水素  
(248), 有機過酸 (315), 二酸化セレン (374), 酸化  
銀 (525), 水酸化銅 (535)
- 12) キノンの生成
- a) 水素化芳香環から 硝酸 (168), 二酸化セレン (369, 376)
- b) 芳香族
- i) 炭化水素 クロム酸 (108, 114), 硝酸 (171), ハロゲン (191),  
ハロゲン酸 (225), 過酸化水素 (261), 有機過酸 (319),  
二酸化セレン (378), 四酸化ルテニウム (572), 酢酸  
マンガ (569)
- ii) 一価フェノール\* クロム酸 (111, 113, 114), 硝酸 (169), ニトロソ次

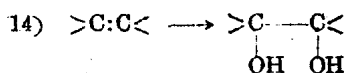
\* フェノールエーテルをふくむ。

## 1. 酸 化 一 般

- 亜硫酸カリウム (170), ハロゲン (191), ハロゲン酸 (226), 有機過酸 (321), 四酢酸鉛 (437), 硝酸銀 (533), 有機過酸化物 (590)
- iii) 多価フェノール\* クロム酸 (111, 114), 硝酸 (172), ハロゲン (191), ハロゲン酸 (225), 四酢酸鉛 (437, 438), 過ヨウ素酸 (465), 塩化鉄 (498), 酸化銀\*\*(528), 酢酸銀 (533), 二酸化鉛 (551), 二酸化マンガン (566)
- iv) 一価アミン\*\*\* クロム酸 (111, 114), 硝酸 (171), 過酸化水素 (261), 二酸化マンガン (566)
- v) 多価アミン\*\*\* クロム酸 (111, 115), 硝酸 (171), ハロゲン (191), ハロゲン酸 (226), 四酢酸鉛 (439), 塩化鉄 (499), 酸化銀 (530), 二酸化鉛 (551)
- vi) アミノフェノール クロム酸 (111, 114), 硝酸 (171), ハロゲン (193), 四酢酸鉛 (439), 塩化鉄 (499), 二酸化マンガン (566)
- vii) その他 クロム酸 (111, 112, 113, 115), 硝酸 (172), ハロゲン (193), ハロゲン酸 (226), 四酢酸鉛 (438), 塩化鉄 (499, 501), 二酸化マンガン (566), 水酸化銅 (536)
- viii) キノールの生成 フェリシアン化カルウム (517), 有機過酸化物 (590)



- a) 孤立二重結合 クロム酸 (117), ハロゲン (194), 有機過酸 (282)
- b) 共役二重結合
- i)  $C:C:C:C$  有機過酸 (283)
- ii)  $C:C:C:C$  有機過酸 (283)
- iii)  $CO:C:C$  過酸化水素 (255, 261), 有機過酸 (282)



- a) 孤立二重結合 過マンガン酸塩(31~37), クロム酸 (119), ハロゲン (194, 195), ハロゲン酸 (227), 過酸化水素 (255), 有機過酸 (282), 四酸化オスミウム (398, 400, 401),

\* フェノールエーテルをふくむ。

\*\* o-キノンのみをあたえる。

\*\*\* キノンイミン, カルボン酸およびスルホン酸のアミドをふくむ。

- b) 共役二重結合  
四酢酸鉛 (436), 酢酸ヨードソベンゼン (585)  
硝酸 (160), ハロゲン (195), 過酸化水素 (258),  
有機過酸 (282), 四酸化オスミウム (400, 403,  
407), 四酢酸鉛 (436), 酢酸ヨードソベンゼン  
(585)
- c) 多環式芳香核  
四酸化オスミウム (403, 405), 四酸化ルテニウム (572)
- 15)  $>C:C< \longrightarrow >CH \cdot CO-$   
a) 孤立二重結合  
クロム酸 (118), 亜酸化窒素 (160), 有機過酸 (291)  
b) 共役二重結合  
クロム酸 (119), 有機活性ハロゲン化合物 (238),  
有機過酸 (290), 二酸化セレン (383)
- 16)  $>C:C< \longrightarrow >C \cdot CO-$   
OH  
クロム酸 (119), 有機活性ハロゲン化合物 (238),  
過酸化水素 (259), 有機過酸 (293), 四酸化オスミウム (411), 酢酸ヨードソベンゼン (587)
- 17)  $>C:C< \longrightarrow -CO \cdot CO-$   
過マンガン酸塩 (34), クロム酸 (119), 硝酸 (161), 二酸化セレン (383)
- 18)  $-C:C- \longrightarrow -CO \cdot CO-$   
過マンガン酸塩 (41), クロム酸 (121), 硝酸 (161), 二酸化セレン (383)
- 19) 脱水素\*\*  
a) 二重結合の共役化  
 $C:C \cdot CH \cdot CH \longrightarrow C:C \cdot C:C-; CO \cdot CH \cdot CH \longrightarrow CO \cdot C:C-$   
有機活性ハロゲン化合物 (232, 238), 過酸化水素 (266), 二酸化セレン (384), Oppenauer 法 (493), 酢酸水銀 (544), 二酸化マンガン (564), ニトロベンゼン (573)  
b)  $N \cdot CH \cdot CH \longrightarrow N \cdot C:C-$   
酢酸水銀 (544)  
c) 芳香族化  
過マンガン酸塩 (62), クロム酸 (116), 硝酸 (178), ハロゲン (196), 二酸化セレン (386),

\* o-キノンの生成は I, 12) をみよ.

\*\* 分子間脱水素は結合の項 II, 8) をみよ.

## 1. 酸化一般

- 四酢酸鉛 (439), 塩化鉄 (507), 酢酸水銀 (546), 酸化鉛 (548), ニトロベンゼン (573)
- d) 複素芳香族化 クロム酸 (116), 硝酸 (178), 亜硝酸 (178), ハロゲン (198), 過酸化水素 (266, 280), 酸化銀 (530), 酢酸水銀 (544), 二酸化鉛 (562), ヒ酸 (559), ニトロベンゼン (575)
- e) その他 過マンガン酸塩 (62), 亜硝酸 (179), 四酢酸鉛 (439), 二酸化鉛 (554)

## II. 炭素鎖の開裂および縮合をとまなう酸化

(以下表では左側の炭素の酸化様式のみを論じてある)

## 1) 単純な炭素鎖の開裂

- a)  $\text{---CH}_2\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---CHO}$  クロム酸 (105)
- b)  $\text{---CH}_2\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---COOH}$
- i)  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}$  クロム酸 (105), 硝酸 (164)
- ii)  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}$  過マンガン酸塩 (23, 27), クロム酸 (105), 硝酸 (165), フェリシアン化カリウム (520)
- c)  $\text{>CH---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{>CO}$  過マンガン酸塩 (58), クロム酸 (105), 硝酸 (165)
- d)  $\text{>CH---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---COOH}$  過マンガン酸塩 (25, 27), クロム酸 (105), 硝酸 (166)
- e)  $\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---COH}$  クロム酸 (105), 硝酸 (166), 過酸化水素 (248)
- f)  $\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---COOH}$  硝酸 (166)
- 2) a)  $\text{---CH}_2\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---COOH}$  過マンガン酸塩 (42), クロム酸 (93), 硝酸 (164),  
OH  
ハロゲン (208)
- b)  $\text{>CH---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{>CO}$  クロム酸 (93)  
OH
- c)  $\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---} \longrightarrow \text{---COH}$  四酢酸鉛 (442), 有機過酸化物 (591)  
OH

\*  $\text{---CH}_2$ ,  $\text{>CH}$ ,  $\text{>C}$  でそれぞれ 第二, 第三, 第四炭素を表わし,  $\text{---C}$  ではこの区別がない

3) a)  $-\text{CH}_2-\text{CO}- \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$  ハロゲン (210), 有機過酸 (309, 313), 過硫酸 (363), 四酢酸鉛 (443)

b)  $-\text{CH}_2-\text{CO}- \rightarrow -\text{CHO}$  四酢酸鉛 (442)

c)  $-\text{CH}_2-\text{CO}- \rightarrow -\text{COOH}$  過マンガン酸塩 (27, 42), クロム酸 (93), 硝酸 (162), ハロゲン (208), 過酸化水素 (249), 有機過酸 (317)

d)  $>\text{CH}-\text{CO}- \rightarrow >\text{CHOH}$  ハロゲン (210), 有機過酸 (309), 過硫酸 (363), 四酢酸鉛 (442)

e)  $>\text{CH}-\text{CO}- \rightarrow >\text{CO}$  過マンガン酸塩 (27), フェールジアゾニウム塩 (589)

f)  $>\text{CH}-\text{CO}- \rightarrow -\text{COOH}$  硝酸 (162)

g)  $-\text{C}-\text{CO}- \rightarrow -\text{COH}$  クロム酸 (94), 過酸化水素 (248, 250), 有機過酸 (309, 313, 315), 過硫酸 (363), 四酢酸鉛 (442)

4) a)  $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \end{array} \rightarrow -\text{COOH}$  過マンガン酸塩 (42), クロム酸 (93), 硝酸 (163), ハロゲン (208)

b)  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \end{array} \rightarrow >\text{CO}$  クロム酸 (96), 硝酸 (164), Oppenauer 法 (488), 有機過酸化物 (591)

c)  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \end{array} \rightarrow -\text{COOH}$  硝酸 (164)

d)  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \left( \begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array} \right) \rightarrow >\text{CO} \text{ (-CHO をふくむ)}$

i)  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$  クロム酸 (94), 硝酸 (164), 過硫酸 (360), 四酢酸鉛 (419), 過ヨウ素酸 (449), 水酸化銅 (536), ビスマス酸ナトリウム (556), 酢酸マンガ (568), 酢酸ヨードソベンゼン (585)

ii)  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$  四酢酸鉛 (429), 過ヨウ素酸 (450)