

大有機化学

第十三卷

非苯系芳环化合物

大有機化学 13

非ベンゼン系芳香環化合物

小竹無二雄監修

朝倉書店

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久 保 田 尚 志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檜舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人ささえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなって来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまったとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のはきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であっていくらか理想に走った傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさけないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第13卷 非ベンゼン系芳香環化合物

執 筆 者

の ぞえ てつ お
野 副 鉄 男

東北大学理学部 教授, 理学博士

たか せ お へい
高 瀬 嘉 平

東北大学理学部, 理学博士

まつ むら ひさし
松 村 久

熊本大学理学部 助教授

あき お とよ のぶ
浅 尾 豊 信

東北大学理学部, 理学博士

きく ち かつ お
菊 地 勝 夫

山形大学文理学部 助教授, 理学博士

い とし しやう
伊 東 徹

東北大学理学部, 理学博士

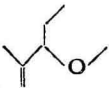
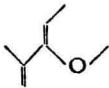
(執 筆 順)

装 幀 原 弘

大有機化学 第22回配本

第12巻 芳香族化合物Ⅳ 正誤表

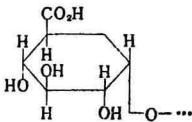
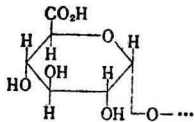
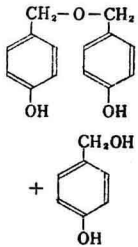
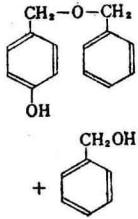
頁	所 在	誤	正
79	脚注 1 行	<i>N</i> -アルキルまたは (ア	<i>N</i> -アルキル (またはア
83	上から 5 行	二量体化や,	二量体化(会合)や,
91	下から 5 行	二量体化し	二量体化(会合)し
97	上から 7 行	mp42 ^{°37} . <i>p</i> -	mp42 ^{°37} . <i>p</i> -
312	上から 3 行	Gold Orange	Golden Orange
318	下から 10 行	ビスルフィド	ビスルフィト
319	上から 11 行	上に示した	下に示した
345	上から 3 行	4~5).	4~5),
357	下から 6 行	1-ハロゲン	6-ハロゲン
368	下から 1 行	)Francolor),	(Francolor),

頁	所 在	誤	正
12	表 1.3 中 上から 2 行	$C_{10}H_{22}N_4^+$ $(CH_3)_2CHCH=CHNH-[CH_2]_4$ $H_2N(HN=)CNH$	$C_{10}H_{22}N_4$ $(CH_3)_2CHCH=CHNH-[CH_2]_4$ $H_2N(HN=)CNH$
32	構造式 [9]		
33	構造式 [11]		
148	上から 2 行	$\xrightarrow{Sn+HCl}$ または 接触還元*	$\xrightarrow{Sn+HCl}$ または 接触還元
157	上から 1 行	3-エトキシ-3,4-ジメトキシ...	3-エトキシ-4,5-ジメトキシ...
166	上から 7 行	構造式 [23] の次に → を入れる.	
167	上から 8 行	オキシ三塩化リン	オキシ塩化リン
168	上から 4 行	構造式を	分子式を
	反応式中	ヒドラステントクロリド	ヒドラステントクロリド
169	上から 2 行	ヒドラステン酸イミド	ヒドラステン酸イミド
170	上から 5 行	右側の構造式に式番 [40] を入れる.	
238	下から 5 行	(<i>o</i> -methylpsychotrine),	(<i>O</i> -methylpsychotrine),
241	上から 1 行	イソセフェリンエメチン, と	イソセフェリン, エメチンと
243	上から 5 行	...タルジン	...ダルジン
258	上から 7 行	$C_{13}H_{21}NO_5$, $[\alpha]_D + 160^\circ$	$C_{13}H_{21}NO_5$, mp 208~210°, $[\alpha]_D + 160^\circ$
263	表 8.9 中 上から 3 行 " 上から 5 行	mp 134~136° mp 181~185°	mp 134~136° (一水和物) mp 184~185°
264	表 8.9 中	上から 1 行目 (ボウェリン) と 4 行目 (ブファナミン) の構造式を入れかえる.	
265	表注 12)	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 80, 6465 (1958).	<i>Chem. & Ind.</i> , 1958, 1293.
308	下から 4 行	<i>O</i> -ジカルボン酸	<i>o</i> -ジカルボン酸

頁	所 在	誤	正
268	表 10.7 中	Hb A ₂ ^{0*}	Hb A ₂ ^{0†}
269	下から 5 行	…Pro. Lys. Glu. Lys → ↑ ↑	…Pro. Lys. Glu. Lys → ↑ ↑
272	上から 4 行	アルキモイソシアニド	アルキルイソシアニド
274	表 10.12 中	シアノメトヘモグロビン HiCH	シアノメトヘモグロビン HiCN
284	下から 7 行	もととわからない	もととかわらない
307	上から 1 行	……Tyr ₁₇ ……	……Tyr ₇ ……
310	下から 1 行	……Ph ₃ ……	……Phe ₃ ……
321	下から 6 行	……Pro ₃ ……	……Pro ₁ ……
326	上から 10 行	H. Asp. Arg. Val. Tyr. OH	(Asp, Arg, Val, Tyr)
	上から 11 行	H. Ileu. His. Pro. Phe. OH	(Ileu, His, Pro, Phe)
358	図 13.2 中	各区分室素系の…	各区分室素量の…
367	上から 13 行	(図 13.8).	(図 13.11).
	下から 3 行	表 13.9 に	表 13.7 に
次に示す個所の「レニン」は「レンニン」に訂正する。			
378 (下から 3 行). 379 (上から 6 行). 380 (下から 1 行). 381 (下から 9, 8, 7, 6, 4, 2 行). 382 (上から 5 行, 下から 9 行).			
392	上から 1 行	くりかえし卵白…	くりかえした卵白…
	上から 12 行	アニラン	アラニン
406	上から 10 行	} 繊維状	線維状
407	上から 5 行		
419	下から 2 行	繊維の形成	線維の形成
425	下から 3 行	横紋構造	横紋構造
474	下から 8 行	あるいは精製	あるいは精製
485	表 17.16 中	核配合量	核酸含量
489	上から 6 行	活性か	活性が
493	下から 2 行	エステルオール	エストリオール
	脚注 4)	Colloid Chem.,	Colloid Chem..
494	下から 6 行	Pederson	Pedersen
495	上から 6 行	1×10 ⁻³	1×10 ⁻¹³
	表 18.3 中	(水和直径の項) 215	250
496	表 18.4 中	D 分画 (d=1.220 で浮遊)	D 分画 (d=1.220 で浮遊せず)
497	上から 14 行	μ 0.5)	μ 0.15)
	下から 7 行	136 万	13600 万
499	上から 6 行	0.12g,	1.2g,
	上から 7 行	0.05g	0.65g
502	表 18.9 中	37.4 0.151	27.4 0.51
512	下から 1 行	維維化	纖維化
517	下から 3 行	志村, 井上	吉村, 井上

大有機化学 第21回配本

第19巻 天然高分子化合物I 正誤表

頁	所 在	誤	正
目次5	下から 2行	リニグ	リグニン
159	下から 7行	本質化組織	木質化組織
165	上から 6行	結晶で生成	結晶が生成
"	下から 9行	最初にもちいのは	最初にもちいたのは
166	上から 5行	チオバルビツール	チオバルビツール酸
168	上から 1行	分解除去	分解除去
171	上から 8行	より参考になる.	よい参考になる.
180	上から 7行	が ²⁾ ,	が,
"	上から 11行	がある ²⁾ .	がある ²⁾ .
186	下から 12行	キシラロース	キシロース
193	下から 12行	旋光度	比旋光度
205	上から 2行	キシランが	キシランが
207	図 5.2 [2] 式		
208	上から 3行	キシランのに	キシランに
231	上から 1行	クロホルム	クロロホルム
301	上から 4行	バニリン酸	ワニリン酸
"	上から 9行	バニリン	ワニリン
312	上から 2行	化合物に [115] について	化合物 [115] について
"	上から 7行 (反応式)		
341	下から 2行	ル, トシルなど	ル, トシルなど
343	下から 2行	5-オキシマーキュリパニリン	5-オキシマーキュリワニリン
348	上から 4行	バニリン酸オキシエチル	ワニリン酸オキシエチル

目 次

トロピリウムイオンおよびトロポノイド

野副鉄男・高瀬嘉平・松村 久

1. 緒 論	1
1.1 芳香族化学の概要	1
1.2 トロポノイド類	5
1.3 そのほかの非ベンゼン系芳香族	10
1.4 そのほかの一般事項	17
2. 天然産トロポロン類の構造	21
2.1 テルペン系トロポロン類	22
2.2 微生物代謝生成物	30
2.3 プルプロガリン誘導体	34
2.4 トロポロン系アルカロイド	36
3. トロピリウムイオン	45
3.1 トロピリウム塩の合成法	45
3.2 トロピリウム塩の性質	49
3.3 縮環状ベンゼン核を有するトロピリウム陽イオン	60
4. トロポ ン	65
4.1 トロポ ン類の合成法	65
4.2 単環性トロポ ン類の性質	74
4.3 ベンゼン核と縮環したトロポ ン類	81
4.4 トロポ ン各論	83
5. 単環式モノオキシトロポ ン (一般論)	100
5.1 2-オキシトロポ ン類	101
5.2 3- および 4-オキシトロポ ン	133
6. 単環式モノオキシトロポ ン (各論)	144
6.1 トロポロンとその異性体	144

6.2	メチルおよびエチルトロポロン類	155
6.3	プロピルおよびブチルトロポロン類	159
6.4	シクロアルキル基またはポリメチレン環をふくむもの	166
6.5	アリール基をもつトロポロン類	167
6.6	アルケニル側鎖を有するトロポロン類	171
6.7	スチリルトロポロンおよび関連化合物	175
6.8	ジトロポロニル	177
7.	トロポロンのエーテル, トシラートおよびハロトロポソ	178
7.1	総 論	178
7.2	アルコキシトロポソ	202
7.3	トシラート	208
7.4	ハロトロポソ類	209
8.	ポリハロトロポソ, ハロトロポソとそのエーテル	214
8.1	2個以上の活性基をもつトロポノイド (概説)	214
8.2	ポリハロトロポソ	246
8.3	ハロオキシトロポソ	250
8.4	ハロオキシトロポソのエーテル	260
9.	ニトロ, ニトロソおよびアゾトロポソ	261
9.1	ニトロトロポソ類	261
9.2	ハロニトロトロポソ類	271
9.3	ニトロソトロポソ類	274
9.4	アゾトロポソ類	281
10.	オキシトロポソとそのエーテル	290
10.1	オキシトロポソ	290
10.2	オキシトロポソのエーテル	298
10.3	オキシトロポソのハロゲン置換体とそのエーテル	302
10.4	側鎖に水酸基を有するトロポソ類	304
11.	アミノおよびヒドラジノ基を有するトロポノイド	309
11.1	アミノトロポソ類	310
11.2	アミノオキシトロポソ	323

11.3 ヒドラジノトロポン	343
12. イオウ含有トロポノイドおよび関連化合物	352
12.1 オキシトロポンチオン(メルカプトトロポン)	352
12.2 メルカプトトロポロン	359
12.3 イオウのほかにもアミノまたはヒドラジノ基をふくむもの	362
12.4 トロポンスルホン酸	363
13. カルボニル, シアンおよびカルボキシル基を有するトロポノイド	365
13.1 カルボニル基を有するトロポノイド	365
13.2 シアン基を有するトロポノイド	375
13.3 カルボキシル基を有するトロポノイド	379
14. ベンゼン核と縮環したトロポロン	396
14.1 3,4-ベンゾトロポロン	397
14.2 4,5-ベンゾトロポロン	407
14.3 4-オキシ-2,3-ベンゾトロポロンおよび類似体	411
14.4 ジベンゾトロポロンおよび関連化合物	413
15. コルヒチンおよび関連化合物	416
15.1 緒 論	416
15.2 コルヒチンおよび類似体とそれらの誘導体	418

アズレンおよびヘプタフルベン

野副鉄男・浅尾豊信

16. アズレンの化学(概説)	439
16.1 天然物よりの生成と構造決定	439
16.2 アズレン類の合成と命名法	446
16.3 一般的性質	449
17. アズレン系炭化水素	465
17.1 一般的製法	465
17.2 化学性	472
17.3 各 論	478
18. ニトロ, アゾ, ハロゲンおよびイオウをふくむアズレン類	487

18.1 一般製法	487
18.2 一般化学性	488
18.3 各 論	489
19. オキシおよびアミノアズレンならびにアリリデンアズレニウム塩	492
19.1 オキシアズレンおよびそのエーテル	492
19.2 アミノアズレン (付. ヒドラジノアズレン)	495
19.3 アリリデンアズレニウム塩および関連化合物	497
20. オキソ, シアンおよびカルボキシル基を有するアズレン類	501
20.1 アズレン系アルデヒドおよびケトン	501
20.2 アズレンカルボニトリル (シアンアズレン)	508
20.3 アズレンカルボン酸類	513
21. ヘプタフルベン類	528
21.1 一般的製法	528
21.2 一般的性質	530
21.3 各 論	533

複素環をふくむトロポイド

野副鉄男・菊地勝夫

22. 概 説	535
22.1 分類, 命名法および一般的製法	535
22.2 一般的性質	543
23. フランおよびチオフェン環を縮環したトロポイド	548
23.1 1-オキサアズラノン	548
23.2 フロトロポンおよびフロトロポロン	553
23.3 フロアズレン (アズレノフラン)	556
23.4 チエノトロポンおよびチエノトロポロン	557
23.5 チエノアズレン	558
24. ピロール環を縮環したトロポイド	559
24.1 1-アザアズレン	559
24.2 1-アザアズラノン	566

24.3	ピロロトロポンおよびピロロトロポン	572
24.4	ピロアズレン類	575
25.	2個以上のヘテロ原子をふくむ五員複素環と縮環したトロポイド	576
25.1	シクロヘプタオキサゾール誘導体 (オキサゾロトロポン類)	576
25.2	シクロヘプタチアゾール誘導体 (1,3-チアザアズラノン類)	578
25.3	シクロヘプタイミダゾール誘導体 (1,3-ジアザアズレン類)	579
25.4	シクロヘプタピラゾール誘導体 (ピラゾロトロポン類)	587
25.5	シクロヘプタトリアゾール誘導体 (トリアゾロトロポン類)	592
26.	六員複素環を縮環したトロポイド	593
26.1	シクロヘプタビリジン誘導体 (ピリドトロポン類)	593
26.2	シクロヘプタピランおよびピロン誘導体	596
26.3	シクロヘプタベンゾチアジン誘導体 (ベンゾチアジノトロポン類)	597
26.4	シクロヘプタピラジンおよびキノキサリン誘導体 (ピラジノおよび キノキサロトロポン類)	599
26.5	シクロヘプタビリダジンおよびビリミジン誘導体 (ビリダジノおよび ビリミドトロポン類)	603
26.6	その他の六員複素環を縮環した誘導体	604
27.	複素環を側鎖にふくむトロポイド	604
27.1	五員複素環をふくむトロポイド	604
27.2	六員複素環をふくむトロポイド	606

シクロペンタジエニル化合物およびその

ほかの芳香族化合物

野副鉄男・伊東 徹

28.	シクロペンタジエニル化合物	609
28.1	金属シクロペンタジエニル (メタロセン)	609
28.2	各 論	621
28.3	イリド類とフルベン誘導体	631
29.	小環状および大環状芳香族化合物	636
29.1	シクロプロペニル化合物	636

29.2 シクロブタジエンおよび関連化合物	639
29.3 シクロオクタテトラエン誘導体	647
29.4 大環状芳香族化合物 (シクロポリオレフィン)	647
30. そのほかの擬芳香族化合物	650
30.1 フルバレン, ヘプタフルバレンおよびセスキフルバレン	650
30.2 ペンタレンおよびヘプタレン	655
索引	657

トロピリウムイオンおよびトロポノイド

野副鉄男・高瀬嘉平・松村 久

1. 緒 論

まず古典的芳香族の概要をのべてから本編に取り扱う非ベンゼン系芳香族の歴史と概要を示し、さらにトロポノイドの命名についてのべる。

1.1 芳香族化学の概要

1.1.1 ベンゼン系芳香族

1852年 Frankland によってはじめて原子価の概念が導入され、Kekulé (1857) や Couper (1858) らによって炭素が四価であること、および炭素原子がつぎつぎと結びついて炭素連鎖を形成しうることが示された。ついで両者および Butlerov (1859, 1861) が独立に化学構造式を工夫し、当時までに知られていた比較的簡単な脂肪族化合物の構造がつぎつぎと解明され有機化学発展の基礎があたえられた。しかし、その当時知られていた化合物のなかにはたとえば、シャム産の安息香、トルーパルサム、クヘントウ油、バニラ豆またはニッケイ皮などのような香料や樹脂類から取り出された安息香酸、トルエン、ベンズアルデヒド、ワニリンまたはケイ皮酸などのようないくつかの化合物があるが、これらは酸化分解を行なってもそのなかにフェニル基と名づけられる6個の炭素原子の集団 (C_6H_5) がそのまま残りやすいことがわかった。しかし当時の構造説では説明できないままに、これらの化合物はその出発原料の芳香にちなみ、芳香族化合物 (aromatic compound) と名づけられて脂肪族と区別して取り扱われていた。これらの化合物の母体たるベンゼンは1825年 Faraday が石炭ガスの導管中にたまった液体中からみいだしたが、のちに Hofmann (1845) によってコールタールの初留部の精留によって得られるようになり、これからいろいろ研究されるようになった。また、Mitcherlich (1834) は前述のような芳香族化合物の酸化生成物として得られやすい安息香酸を石灰と乾留することでベンゼン