

実験有機化学

I

奥村重雄
著



共立全書

58

有機機實驗

I

奥村重雄
著



共立全書

58

ΣTAMΠ

— 著者略歴 —

おくむら しげお
奥村重雄

昭和 11 年北大理学部化学科卒業，有機化学を専攻，徳島
大学教授，理学博士。

著者：「解説有機化学(赤星四郎と共著)」 「有機化学の進歩
(分擔執筆)」

実験有機化学 I

[共立全書 58]

定 価 400 円

地方売価 410 円

昭和 28 年 5 月 25 日 初版印刷
昭和 28 年 6 月 1 日 初版発行

著 者 奥村重雄

発行者 南條初五郎
東京都千代田区神田駿河台 3—9

印刷者 草刈親雄
東京都新宿区市ヶ谷台町 1—1

東京都千代田区神田駿河台 3—9
電話神田(25)1518, 2624, 3645, 4248 番
振替口座東京 57035 番
発行所 共立出版株式会社

印刷及製本・中央製本印刷 KK

Printed in Japan

序

著者奥村重雄君は、最初に薬学を修め、次いで純正有機化学を学んだ人であるが、更に数年間酵素化学の研究を行って見事な業績を残して居られる篤学者である。現在は工業化学の学生を指導して居られる優れた実験有機化学者である。この奥村君の経歴から見ても同君の有機化学における蘊蓄の深さをうかがうことが出来ると共に、このような実験指導書の著者として最も適任であることが知られる。

本書の内容については私はまだざっと一通り目を通したに過ぎないが、それでも先ず第一に内容の豊富なことに驚かされる。また従来のこの種の書物に見られない多くの創意が盛られていることがはっきり目につくのである。特に実験操作に必要な基礎的な物理化学的知識が判り易く説明されているのも大いに賛成出来る。この意味で私は本書を広く有機化学を学ぶ若い人々に推奨し度い。

しかし、有機化学の分野は広く、物質の種類は無数といつてよい程多く、その上、年々多くの新しい有機化合物が発見されているし、また実験技術もどしどし改良されつつあるので、本書のような実験指導書であっても、専門家から見ると、なお、不備の点が指摘されると思う。

そのような点に気付かれた方は是非著者へ適切な助言を与えていただき度い。また著者奥村君へも、君自身の研究への精進により一層体験を豊かにされると共に、多くの人々の注意と助言に基いて、本書を将来日本における「標準有機化学実験指導書」にまで完成されることを願うものである。

1953 年 4 月 20 日

赤 堀 四 郎

自　　序

化学は実験の学問である。有機化学の教科書を精読して基礎知識を得ることの必要は論を俟たないが、実験と遊離しての基礎知識は実戦の役に立たない。

本書はかかる見地の上に立って大学専門課程の学生諸君及び一般研究者諸兄を対象として書かれたもので、基礎知識と実験の知識とを関連づけ、さらに有機化学反応の全般を理解せしめることに努力し、次の諸点に重点を置いた。

1) 従来の化合物単位の記述法によらず、化合物の官能基における変化、例えば $\text{—C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ への O または H の附加、OH とハロゲンの置換或は $\text{—C}\equiv\text{N}$ の開裂等の型式で記述した。

2) 出来るだけ多種類の反応について多数の実験例を挙げ、同時に類似反応を文献と共に記載して一般研究者の便に供した。なお実験例は 1953 年迄の最近のものを挙げた。

3) 実験例は日常実験室で必要に迫られることの多い手近な化合物を選び複雑な利用度の低い化合物は避けた。

4) 初心者向きの実験例の操作は出来るだけ詳細に記述した。

なお最近の有機化学の進歩は実に著しいものがあり新合成法、新実験法が続々発表されているから、本書には出来るだけこれらを取り入れた。

以上の如く著者としては可成りの野心をもって筆を執り始めたが、出来上ったものには不満足な点が多く、誤りも多いこと

と思われる。

これは経験に乏しい浅学の著者には当然のことかも知れないが、先輩諸兄、読者諸君の御叱正を得て将来完全なものにしたいと念願している。

終りに本書を刊行するに当り、筆者の学生時代に有機化学実験の懇切な手解きを賜った恩師北海道大学教授杉野目晴貞先生並びに筆者の研究生生活を通じて色々と御指導、御鞭撻を下された恩師大阪大学教授赤堀四郎先生に対して深厚なる感謝の意を表する。

なお本書を記述するに当り次の書籍を参考にした。

C. Weygand: Organisch-Chemische Experimentierkunst (1938)
Cumming, Hopper, Wheeler: Systematic organic Chemistry 4 Ed. (1950)

Gattermann, Wieland: Die Praxis des organischenchemikers 26 Aufl. (1939)

Fieser: Experiment in organic chemistry (1941)

Adams その他: Organic Syntheses

有機化合物合成法 (技報堂)

無機有機合成法集成 (増進堂)

1953 年 3 月 30 日

著者しるす

目 次

第 1 編 総 論

第 1 章 有機化学実験に際しての注意事項	1
第 1 節 研究の態度	1
第 2 節 実験室内の諸注意	2
第 2 章 一般操作	6
第 1 節 物質の精製	6
第 2 節 蒸 溜	16
第 3 節 昇 華	27
第 4 節 加 熱	28
第 5 節 抽 出	30
第 6 節 分別抽出	33
第 7 節 再 結 晶	33
第 8 節 脱 色	41
第 9 節 塩 析	42
第 10 節 濾 過	42
第 11 節 透 析	45
第 12 節 クロマトグラフ吸着法	46
第 13 節 Paper chromatography	49

第 2 編 合 成 編

第 1 章 炭素—水素結合の生成法	55
〔A〕 附加反応による C—H 結合の生成	58
第 1 節 エチレン結合に水素の附加反応	58
第 2 節 アセチレン結合に水素の附加反応	70
第 3 節 炭素，酸素結合に対する水素の附加反応	71
〔B〕 置換反応による C—H 結合の生成	85
第 1 節 ハロゲンと水素の置換反応	85
第 2 節 酸素と水素の置換反応	96

第2章 炭素—ハロゲン結合の生成	117
〔A〕 附加反応による生成	117
第1節 炭素不飽和結合にハロゲンの附加	117
第2節 炭素不飽和結合にハロゲン化水素の附加	120
第3節 炭素不飽和結合にその他のハロゲン化合物の附加	124
〔B〕 置換による炭素ハロゲン結合の生成	127
第1節 水素とハロゲンの直接置換による生成	127
第2節 アルデヒド、ケトン及びカルボン酸のカルボニル基の炭素のハロゲン置換	155
第3節 アルコール、フェノール、カルボン酸の水酸基のハロゲン置換	156
第4節 沃度化反応	171
第5節 ハロゲンと他のハロゲンとの置換による方法	179
第6節 窒素とハロゲンの置換	182
第7節 環状化合物の開裂による生成	182
第8節 Chloromercuri 基-HgCl のハロゲン置換	186
第3章 炭素—酸素結合の生成	191
第1節 附加による生成	191
第2節 置換による —C—O— 結合の生成	214
第3節 アルコールの酸化によるアルデヒド及びケントンの生成	247
第4節 Cannizzaro 反応によるカルボン酸の生成	259
第5節 キノン Quinone の生成	260
第6節 スルホン酸基の OH 置換	268
第7節 芳香核に OH 基の直接導入	269
第8節 その他の —C—O— 結合の生成	275
第4章 炭素—酸素結合の開裂	321
第1節 エーテル結合の開裂	321
第2節 エステル結合の開裂	321
第3節 アセタール結合の開裂	325
索引	328

第 1 編 総 論

第 1 章 有機化学実験に際しての注意事項

第 1 節 研究の態度

(A) 記録の作製

The importance of experiments is not making experiments, but making notes of them very accurate, immediate notes.

有機化学の実験をするに当り最も大切なことは、ただ、できたというだけでは駄目で、実験の結果を正確な記録として残すことである。このことは新しい研究を行うに際して絶対に必要なことであるから、練習実験の時からその習慣をつけて置くべきであらう。

(B) 正確な観察

実験記録がいくら忠実に書かれてもそれが誤まれる観察の上に立った記録では意味がない。化学者として重要なことは、そこに起こる現象を正確にして誤りなく観察することである。

(C) 結りと工夫

文献記載の方法で或る物質を合成するに当り、先人の方法をそのまま踏襲せずに、改善の余地があるかどうか検討すべきであり、先人の方法必ずしも最良でないことを念頭に置くべきである。また初学者は反応が予定通り進行しなかったり、結晶の出るところで出なかったりすると、簡単に捨てる癖があるが大いに慎まねばならない。その原因を良く調べて、更に色々な条件下で反応させて見るべきで、結晶も数ヶ月放置後析出することも珍らしくないから長時日放置する一方、条件を色々変えて結晶を出させる工夫が必要である。結晶を取った母液も後日必要になることが時々あるから軽率に捨ててはならない。

(D) 思いついたことは気軽に実行する

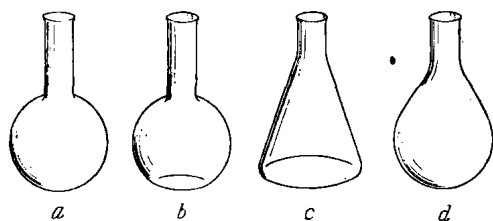
思いついたことは速かに試みるべきで、ちょっとした思いつきから大発見となった例は少なくない。

第2節 実験室内の諸注意

(A) ガラス器具の取扱い

化学実験室は常に清潔に、実験台上はよく整頓し乱雑にならぬよう心掛けることは当然であるが、フラスコビーカー類の器具類は常に綺麗に洗い清め乾燥して置いて、急場の使用に備えて置くことが望ましい。美しく磨かれた器具を使用することは、化学実験に上達の秘訣であり実験成功の鍵である。

実験室で普通用いられるガラス器具を第1図に示す平底及び三角フラ



第1図

スコは加熱、圧力に弱いから加熱用に使用してはならない。尤も水浴中の少量の有機溶媒の蒸溜や加熱抽出の場合等には注

意して使用するな

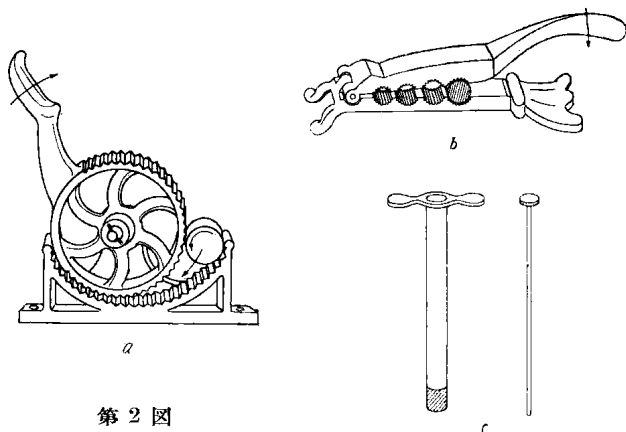
らば差支えない。一般に加熱蒸溜には丸底フラスコを用いる。三頸フラスコは加熱攪拌下に反応を起させる時に用いる。また少量の物質の精製蒸溜には蒸溜フラスコがある。

(B) コルク栓、ゴム栓の取扱い

コルク栓はやや大き目のものを選び、コルク圧搾器 Corkpress (第2図 a, b) で圧搾後使用する。孔を開けるにはコルクボーラー Corkborer を使用する (第2図 c)。この際コルク栓では通そうとする管より少し径の小さい、ゴム栓ではやや大きいコルクボーラーを用い、ゴムの場合はボーラーを予め苛性アルカリ、グリセリン等でしめして気長にあける。孔が開いてガラス管を通す時はガラス管の切口を焼いて丸くして置かねばならない。またゴム栓に通す時は苛性アルカリ、グリセリン等をつけることが望ましい。

(C) 密着したガラス栓を抜くこと

スリ合せガラス瓶や磨り合せコックの栓が密着して抜けない場合には磨り合せ部に (1) 熱湯をかけるか、(2) 水蒸気を吹きつけ乍ら栓を回転



第2図

することにより大抵は成功する。若しこれでも動かなければ、瓶の内容物が難燃性物質の時は磨り合せ部をガス焰中に入れ回転しながら開栓する。

(D) 危険薬品の取扱い

有機化学実験においては引火性、爆発性乃至中毒性等の危険薬品に遭遇する機会が多いからその取扱いに一層の注意を払わねばならない。

(i) **引火性薬品** エーテル、アルコール、ベンゼン、石油エーテル、アセトン、二硫化炭素、醋酸エステル等は1立以上は机上に置かぬこと。多量のこれらの薬品は実験室から離れた耐火性の特別室に貯えて置くこと。

これら引火性薬品は相当注意して取扱っていても実験中にフラスコの破損や溶液の突沸等思わぬ事故により火災の起こることが屢々あるから、こうした場合に大事に至らぬよう平常からの心得と用意が必要である。即ち実験室には必ず消火剤を用意して置くこと。万が一ピーカー、フラスコ等に火がついた時、息を吹きかけて消えなければ、素早く火の源であるガス、電気を止め火が拡がらぬように附近の可燃物を他へ移してから用意の消火剤（四塩化炭素、クロロフォルム、重曹、炭酸ソーダ、防火砂等）を振りかけるか、または炭酸ガスボンベからガスを吹きつける。水をかけることは却って危険である。衣類に火がついた時は床上を転ぶことで走り回っては却って火が強くなる。

なお実験室の退去にあたっては必ずガスの栓、電気のスイッチを点検

することが必要である。

(ii) **発火性薬品** 金属 Na, K (水により発火) は石油, 黄磷 (空気により発火) は水を満した瓶に入れ, 更に砂を入れた罐中に保存し耐火性の特別室に貯える。

Na, K はピンセット及び瀝紙で取扱い, なるべく手に触れないようにする。これを取扱った器具や容器には Na, K が附着しているからアルコール, 水の順に洗滌し, 直接水で洗滌してはならない。黄磷は必ず水中においてピンセットを持って処理し絶対に手を触れてはならない。

第 1 表

爆 発 の 限 界	
ガ ス	空気の%
H ₂	5~72
CO	13~75
CH ₄	4.5~13.1
石 炭 ガ ス	8~19
アセチレン	3~82
エ ー テ ル	2.7 以上

(iii) **爆発性薬品** デアゾメタン, ピクリン酸, デアゾ及びアゾ化合物等の窒素含量の多い化合物やエーテル (古いものには爆発性のエーテル過酸化物が含まれている) 等の爆発性物質は一時に多量取扱ってはならない。またハロゲンアルキルに金属 Na または K を作用させると爆発的に反応が起こることがある。或る種のガス体と空気との混合物 (第 1 表) も爆発性であるから注意を要する。物質を加圧下で反応させる場合 (加圧瓶, 封管) にも屢々爆発の

起こることがある。* 一般に爆発の怖れのある物を取扱い 場合には眼鏡を使用することが望ましい。

(iv) **中毒性薬品** 実験室で普通取扱われる有毒薬品は次の如くである。

薬 品	中 毒 症 状	手 当 法
ハ ロ ゲ ン	眼, 鼻 粘 膜, 呼 吸 器, 皮 膚	NH ₃ 水を嗅ぐ, Na ₂ SO ₃ でうがい, ベンゼン, キハツ油で皮膚を洗う。 NaCl 水またはアルコール洗眼 O ₂ 吸入
酸ハロゲン化物	皮 膚	AgNO ₃ (2%) 塗布

* 減圧下例えば真空乾燥器や真空蒸溜時にも破裂することがある。新しい真空乾燥器は使用前に一度布にくるんで試験する必要がある。

H_2S	呼 吸 麻 痺	新鮮空気呼吸, O_2 吸入
HCN	呼 吸 中 樞	ロベリン, コラミン注射
CO	"	酸素吸入
ア ニ リ ン	嘔 吐, 眼 ま い	$MgO 15g$ 宛毎 30 分内服, O_2 吸入
$(CH_3)_2SO_4$	皮 膚, 神 経	稀アムモニア水で洗滌
黄 燐	皮 膚	$KMnO_4$ 洗滌 $AgNO_3$ (2%) 塗布

これらの有毒ガスの使用はドラフト内で行い, 成るべく眼鏡やマスク, 手袋を使用して眼, 鼻, 口, 手等を保護するがよい。

(v) 火傷と切傷

		手 当
火 傷	火による火傷	ZnO または $Ca(OH)_2$ と油脂かピクリン酸水溶液を塗布, 鉛糖水で湿布
	濃硫酸による火傷	水, 重曹水, 水で洗い, ピクリン酸水溶液塗布
	濃アルカリによる火傷	水, 稀醋酸, 水以下同上
	ブロムによる火傷	ベンゼン, 水, 重曹で洗い, 軟膏塗布
切傷	硼酸, H_2O_2 , 0.4% リバノールまたは 1000 倍昇永水で消毒後沃度チンキ塗布 口を押えて痛む時は (ガラス破片が残留の怖れ) 医師の診察を求める。	

第2章 一般操作

第1節 物質の精製 Purification of Substance.

第1項 ガスの精製

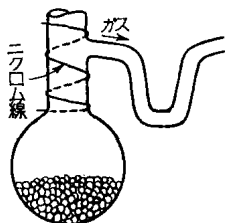
実験室で普通に取扱われるガスは第2表の如くでその大部分はボンベに詰めて市販されているが(表中○印)実験室では第3図の如き装置で製造する。

ガス製造に當って原料中の不純物, 副生成物, 空気, 水分等の混入が免

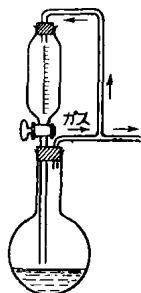
第2表 各種ガスの製法精製法*

ガ ス	沸点 °C	製 法	精 製 法	
			洗 滌 液	乾 燥 剤
○酸 素	-183.0	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4, \text{KMnO}_4$ (200~240° 加熱)	アルカリ	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{P}_2\text{O}_5$
○水 素	-252.8	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (1:1)$	飽和 KMnO_4 液 と KOH 液	H_2SO_4
○窒 素	-195.8	液体空気 の 分溜	アルカリ性ピロ ガロール溶液	H_2SO_4
○炭酸ガス	-78.5 (昇華)	大理石 + $\text{HCl} (1:1)$	重曹水	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{P}_2\text{O}_5$
○一酸化炭素	-192	濃 $\text{H}_2\text{SO}_4 (120\sim150^\circ) + \text{H}-$ COOH または (蓚酸 + H_2SO_4) 加湿	33% アルカリ	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CaCl}_2$
オ ズ ン	-112	オゾン発生機	5% アルカリ	H_2SO_4 $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CaCl}_2$
○塩 素	-33.7	MnO_2 または $\text{KMnO}_4 +$ 濃 HCl	飽和 KMnO_4 液	P_2O_5
塩化水素	-83.7	{ 濃 HCl (少量 NaCl) + H_2SO_4 または ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$) } と 加 温		H_2SO_4
臭化水素	-67	$\text{Br}_2 + \text{SO}_2, \text{テトラリン} + \text{Br}_2$		H_2SO_4
硫化水素	-61.8	硫化鉄 + $\text{HCl} (1:1)$	H_2O	CaCl_2
○アンモニア	-33.3	濃アンモニア水加熱		ソーダ石灰
○亜硫酸	-10	{ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ } $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuS}$ 又は Cu と 加熱	H_2O	H_2SO_4
青 酸	26	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{SO}_4,$ $\text{NaCN} + \text{H}_2\text{SO}_4^{**}$	NaOH, PH_3 の 除去溶液*** HCl-HgCl 液	$\text{CaCl}_2 (30^\circ)$
○アセチレン	-88.5	$\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O}$		CaCl_2

* 四方敬一, 気体製法化学参照。 ** 液化後再溜精製するが良い。 *** 第一液 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 100\text{g}, \text{CuSO}_4 10\text{g}, \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 10\text{g}, \text{HNO}_3 (\text{DL}2) 20\text{g}, \text{H}_2\text{O} 1\text{L}]$ 100 容, 第二液 $[\text{20\%KCl}$ 水溶液] 40 容

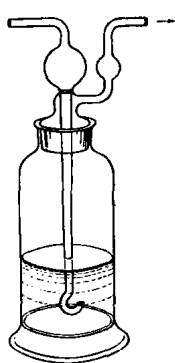


第3図 a
固体よりガスの発生

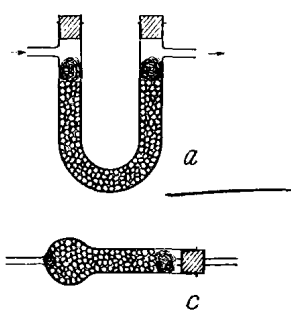
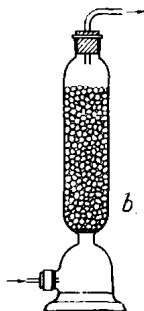


第3図 b
液体よりガスの発生

れないから、各ガスの性質に応じた適当な洗滌液を満した洗滌瓶 Washing Bottle (第4図) を通過させて精製後乾燥剤 (第5図) をもって乾



第4図

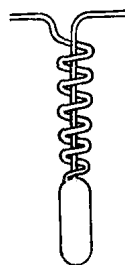


第5図

燥する。

場合によってガスを冷却剤 (寒剤) に浸したガス凝縮器 (第6図) 中を潜らせて液化せしめる。冷却剤として液体空気 (-190°C) 或いは第3表の如き寒剤 Cooling Mixture を用いる。

流速計 ガスの流速を一定にし且つ計量する目的に流速計 (第7図) を用いる。毛細管中をガス



第6図
ガス凝縮器

第3表 各種冷却剤

冷 却 剤 (重量比)	得られる温度 °C
水 100+結晶塩化カルシウム 250	- 8
水 100+塩化アムモン 33+硝石 33	-12
水 100+塩化アムモン 100+硝石 100	-25
水 100+食塩 36	+13
碎氷 100+塩化カリ 30	-11
" + 塩化アムモン 25	-15
" + 濃硫酸 25	-20
" + 食塩 33	-22
" + 塩化アムモン 13+硝石 38	-31
" + 結晶塩化カルシウム 150	-49
固形炭酸 100+78% アルコール	-53
" +85% "	-68
" +アセトン	-86
" +エーテル	-90

が通過すると圧の差を生ずる。この圧を一定に保つとガスの流量も一定になるから、ガスを一定速度で通じ、圧の差と流量の関係を予めグラフにとって置く。

乾燥剤 (Drying agent)

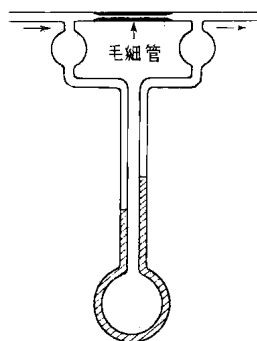
(I) **ガス体の乾燥剤**として酸性ガスには濃硫酸(酸化され易いガスには不適)塩化カルシウム、無水磷酸を、アムモニアにはソーダ石灰、苛性アルカリ等を用いる。

硫酸以外の固形乾燥剤は **U 字管**または**乾燥塔**(第5図 a, b, c)に充填し、前者では一

方より他方へ、後者では下部より上部へガ

スを通過させる。濃硫酸は洗滌瓶に入れて用いるが、焼いた軽石に吸収させて固形乾燥剤として使用することもある。

有機化学実験に利用される乾燥剤の主要なものは第4表の如きものである。



第7図
ガス流速計

第4表 乾燥剤の能率比較¹⁾

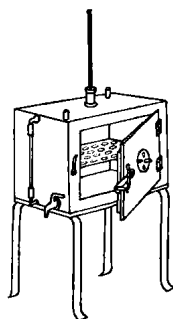
乾燥剤	空気1l中に残る水のmg ²⁾	乾燥剤	空気1l中に残る水のmg ²⁾
P ₂ O ₅	2×10^{-5}	CaO	0.2
KOH (熔融)	0.002	CaCl ₂	0.14~0.25
Al ₂ O ₃	0.003	H ₂ SO ₄ (95%)	0.3
H ₂ SO ₄	0.003	CaCl ₂ (熔融)	0.36
CaSO ₄	0.004	ZnCl ₂	0.8
NaOH(熔融)	0.16	CuSO ₄	1.4

(II) 液体または溶液の乾燥には通常固形乾燥剤の適量をその中に投入し室温に放置するかまたは加温して脱水作用を促進せしめた後乾燥剤を濾別するのが普通である。濾別した乾燥剤は適当な溶媒で洗滌し洗液は濾液に合する。

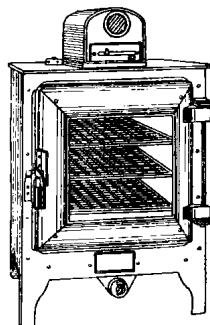
(III) 固体の乾燥に普通用いられる器具は次の三種である。

- 蒸気乾燥箱 (Steam bath)
- 空気乾燥箱 (Air bath)
- デシケーター (Desiccator)

a) は銅製2重箱より成り、二重壁間に水を入れ下部から熱して 100°C 附近で物質を乾燥する (第8図 a) b) は水を用いずガス焰で直接乾燥するのであるが、電熱式で温度調節できる電気恒温乾燥器 (第8図 b) が便利である。c) はガラス製の乾燥器でAに乾燥剤を入れ有孔磁製皿B上に物質を



第8-a 図



第8-b 図

1) Morton: Laboratory Technique in Org. Chem. (1938) 15.

Baxter Behrens, J. A. C. S (1932) 600. Hammond, Withrow. Ind. Eng. Chem. 25 (1933) 653, 1112.

2) 水蒸気を飽和した空気を毎時 1~3l の割合に送って吸収されなかつた残留水分の量。