

大有機化学

第三卷

脂肪族化合物Ⅱ

大有機化学

3

脂肪族化合物 II

小竹無二雄監修

朝倉書店

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え少なくなつたのである。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、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つて、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つたほどで、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め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、言葉の上での負目の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つてしまつておるである。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随

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つて来ておつたところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつ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つたのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違つたところがあり、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つて、いくらか理想に走つた傾もあるが、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、重複や誤植もさげえないと思う。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3卷 脂肪族化合物II

執 筆 者

まつ しま しょう かつ
松 島 祥 夫

奈良女子大学 教授、理学博士

いさ しま とし ぞう
磯 島 敏 三

三菱レイヨン株式会社研究所 研究指導員、理学博士

しん とう りょう ぞう
後 藤 良 造

京都大学理学部 教授、理学博士

よ とも とも ち
世 良 明

京都大学理学部

(執筆順)

装 幀 原 弘

目 次

脂肪族アルデヒド

松島祥夫

1. 総 論	1
1.1 生成法	2
1.2 反応性	6
1.3 アルデヒドの分析	16
2. 各 論	19
2.1 飽和アルデヒド	19
2.2 不飽和アルデヒド	27
2.3 シアルデヒド	34
2.4 ケトアルデヒド	38
2.5 オキシアルデヒド	40
2.6 アミノアルデヒドおよびニトロアルデヒド	44
2.7 ハロゲンアルデヒド	46
3. 脂肪族アルデヒドの誘導体および類似体	49
3.1 アルデヒド水加物のエーテル	49
3.2 アルデヒド水加物のエステル	53
3.3 酸性亜硫酸塩の付加物	56
3.4 アルデヒドの過酸化物	57
3.5 チオアルデヒド	58
3.6 ジアゾ化合物	59

脂肪族ケトン・ケテン

磯島敏三

1. ケトン総論	63
1.1 命名法と異性体	63
1.2 製 法	63
1.3 性質と反応	67

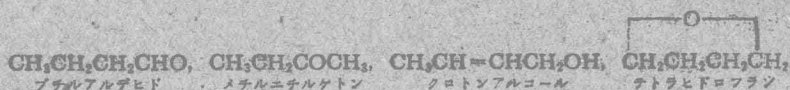
2. ケトン各論	72
2.1 飽和ケトン	72
2.2 不飽和ケトン	82
2.3 ケトンアルコール	92
2.4 アミノケトン	100
2.5 シケトン	102
3. ケテン総論	112
3.1 製 法	113
3.2 性質と反応	114
4. ケテン各論	115
5. 亜酸化炭素	127
6. シケテン	128
6.1 製 法	128
6.2 性質と反応	129
7. その他のケテン二量体	135

炭水化物

後藤良造・世良 明

1. 総 論	137
1.1 糖の構造, 立体化学および一般的性質	137
1.2 単糖類の合成	172
1.3 糖の検出, 分離および定量	193
2. 各 論	201
2.1 単 糖 類	201
2.2 単糖類の酸化生成物	226
2.3 アンヒドロ糖および不飽和糖	243
2.4 糖エステル	259
2.5 糖エーテル	282
2.6 グリコシド, アセタール, およびメルカプタール	298
2.7 糖と含窒素化合物およびオキソ化合物との縮合誘導体	320
3. 少 糖 類	337

3.1 少糖類の合成.....	398
3.2 少糖類の構造決定.....	342
3.3 二糖類.....	344
3.4 三糖類.....	354
3.5 四糖類.....	359
索 引.....	357



1.1 生成法

(i) アルコールの酸化による方法はつぎの反応式であらわされ、



適当な水素受体が存在すれば、反応は十分右方に進行する¹⁾。たとえばキノンを水素受体とし、パラジウムを触媒として、エチルアルコールからアセトアルデヒドを得る。生体内反応においては助酵素が水素受体となり、脱水素酵素が触媒となる。希硫酸中重クロム酸塩または二酸化マンガンを酸化する方法は、古くから常用された方法であるが、この場合には一部酸化がすすみすぎてカルボン酸を副生する欠点があるので、生成するアルデヒドをできるだけすみやかに反応系外にとり出す工夫が必要である。また生成するアルデヒドの一部が未反応のアルコールと反応してアセタールを形成することがある。塩素もアルコールの酸化剤となることができるが、この際はアルキル残基の塩素化が起る(たとえば、エチルアルコールと塩素でトリクロルアセトアルデヒドを得る)。アルコールの円滑な酸化法として、アルミニウム *tert*-ブトキシドの存在下にアトンを水素受体とする方法がある²⁾。



ブチルアルデヒドについては、ケイ酸銅-ケイソウ土を触媒とし、クロトンアルデヒドのオレフィン結合を受體として、収量よくブチルアルコールが酸化される³⁾。



空気(酸素)を受體として金属特に銀または銅を触媒とする方法は、低級アルデヒドの工業的製法である。また赤熱管あるいは高温の銅粉末上にアルコール蒸気を通じて、アルデヒドと水素を得る⁴⁾。

(ii) 一塩基性カルボン酸のカルシウム、バリウム、重金属塩を干酸塩と乾留すれば、つぎの反応式にしたがってアルデヒドを生ずる。



1) H. Wieland, *Ber.*, 45, 484 (1912); 46, 3327 (1913); 47, 2085 (1914). 2) R. V. Oppenauer, *Rec. trav. chim.*, 56, 137 (1937). 3) 赤堀四郎, 佐竹一夫, *日化*, 76, 84 (1949). 4) W. Ipatiew, *Ber.*, 38, 1190 (1905); R. E. Donbar, M. R. Arnold, *J. Org. Chem.*, 10, 501 (1945).

揮発性の小さいアルデヒドの生成は減圧下に行う。

(iii) 酸塩化物を含水エーテル中で金属ナトリウムを使用して還元するか、被毒パラジウム—硫酸バリウム触媒で接触還元するかしてアルデヒドを得る。



(iv) 塩化第一スズの塩化水素飽和エーテル溶液にニトリルを加えて生ずるイミノ塩化物の還元生成物を、温水で加水分解する¹⁾。



この方法の収量は一般に良好である。

(v) アルデヒド誘導体の加水分解による方法は、しばしば必要となる反応である。アルキリデン二ハロゲン化物は酸化鉛のような弱塩基との加熱で、アルデヒドをあたえる。



アルキリデンジエーテル(アセタール)は酸によって、アルキリデンジエステルはアルカリによってそれぞれ加水分解される。



(R': アルキルまたはアシル)

アルデヒド—アンモニアは酸によって、アルデヒド—重亜硫酸塩は酸またはアルカリによって、それぞれアルデヒドを再生する。オキシムおよびヒドラゾンも酸によって加水分解され、また他のカルボニル化合物で分解される。



(vi) α, β -グリコールは希硫酸と熱すると、脱水を起してアルデヒドをあたえる。

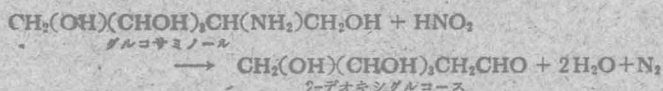


2,3-ブチレンジグリコールから *iso*-ブチルアルデヒドを生ずる反応は炭素骨格が変化し、一種のピナコリン転移と考えられる²⁾。第3アルコール基を含むグリコール、特にそのモノエーテルは、無水ギ酸またはシュウ酸で容易にアルデヒドを生ずる。

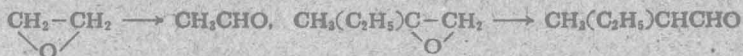


1) H. Stephen, *Chem. Soc.*, 127, 1874 (1925). 2) 赤堀四郎, 日化, 59, 1132 (1938).

α, β -アミノアルコールの亜硝酸脱窒素によっても、アルデヒドを生ずる¹⁾



(vii) エチレンオキシド誘導体は加熱、塩化亜鉛と加熱、または20%硫酸と煮沸すると、アルデヒドに移る。



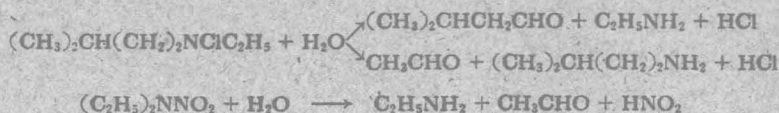
(viii) 第1ニトロパラフィンの *aci*-型ナトリウム塩を酸で処理すると、アルデヒドと亜酸化窒素に分解する²⁾。



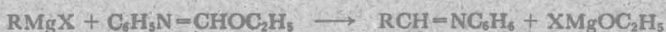
(ix) ニトロオレフィン³⁾は、還元によってアルデヒドのオキシムを与える⁴⁾。



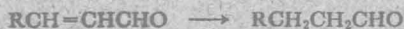
(x) ジアルキルクロルアミン⁵⁾、ニトロアミン⁶⁾は、アルカリによってアルデヒドになる。



(xi) グリニャール法によるアルデヒドの合成



(xii) α, β -オレフィンアルデヒドの二重結合の還元



還元法としては、金属ナトリウムとアルコール、鉄と酢酸、接触還元などがもちいられる

1) 松島祥夫, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 24, 144 (1951). 2) J. U. Nef, *Ann.*, 260, 263 (1894).
3) L. Bouvéault, A. Wahl, *Compt. rend.*, 134, 1145 (1902). 4) A. Berg, *Bull. soc. chim. France*, [iii] 17, 297 (1897). 5) H. Umbgrove, A. P. N. Franchimont, *Rec. trav. chim.*, 18, 396 (1897).

がカルボニル基の還元を防止するためには、アセタールとして行う。

(xiii) チオールエステルのラネーニッケルによる還元分解¹⁾。



(xiv) α -オキシカルボン酸は、硫酸または加熱によってアルデヒドとギ酸に分解する。



α -アルキルオキシカルボン酸または α -アシルオキシカルボン酸をもちいると、アルデヒドの収量がよい。

(xv) α, β -エポキシカルボン酸(グリンド酸)の熱分解



(xvi) α -ケト酸は硫酸と熱すると、アルデヒドと炭酸ガスもしくはカルボン酸と一酸化炭素に分解する。



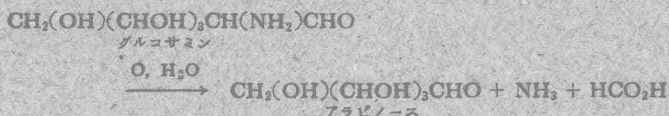
10% 硫酸と 150° に加熱することによって収量よくアルデヒドを得る。

(xvii) α -アミノ酸は、次亜塩素酸ナトリウムによってアルデヒドを生ずる。



ある種のケトン(ニンヒドリン、イサチンなど)も α -アミノ酸を同様に分解する。

(xviii) α -アミノアルデヒドは、次亜塩素酸ナトリウムによってアルデヒド、アンモニア、ギ酸に分解する²⁾。

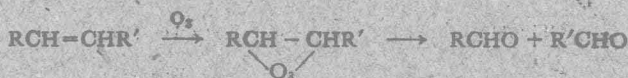


(xix) オレフィンをも四酸化オスミウムを触媒として過酸化水素で酸化すると、二重結合部分が分裂してアルデヒドをあたえる³⁾。

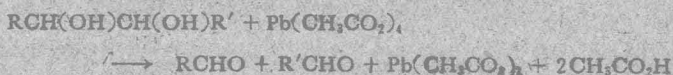


1) M. L. Wolfson, G. K. Karapinos, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1455 (1946); G. B. Spero, A. V. McIntosh, R. H. Levin, *ibid.*, 70, 1907 (1948). 2) 松島祥夫, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 24, 17 (1951). 3) R. Criegee, *Ann.*, 522, 75 (1936).

オレフィンはまだオゾンでオゾンドをつくり¹⁾、これを水で分解するか、亜鉛-酢酸、アルミニウムアマルガム、二酸化イオウなどで還元的に分解してアルデヒドを得る。



(xx) α, β -グリコールは四酢酸鉛によって定量的に酸化分裂する²⁾。



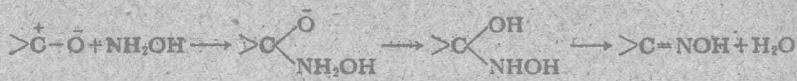
二酸化鉛にも類似的な反応性がある³⁾。過ヨウ素酸も同様に α, β -グリコールに作用する性質がある⁴⁾。

1.2 反 応 性

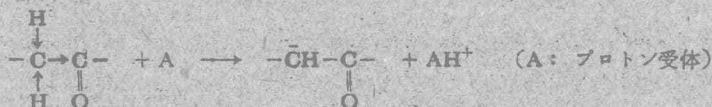
カルボニル基自身の反応性およびカルボニル基のために活性化された隣接メチレン基の反応性は、当然ケトンと共通の性質である。C=O 二重結合の極性は C=C 二重結合のそれよりも大きく、イオン付加反応に際して方向性を持ち、また試剤分子の接近によりいっそう強く分極する⁵⁾。すなわち



のように分極するから、たとえばヒドロキシルアミンとオキシムを生ずる反応は、つぎのようにヒドロキシルアミン中の求核性原子である N が、カルボニル基の C と結合することが、第一段の反応であると考えられる。



カルボニル基に隣接するメチレン基の活性は、C-H 間の結合電子がカルボニル基の方向に吸引せられるため、H がプロトンとして離脱しやすくなるためと解釈される。



1) C. Harries, *Ann.*, 343, 311 (1905); A. L. Henne, P. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2183 (1943). 2) R. Criegee, *Ber.*, 64, 260 (1931). 3) 松島祥夫, *日化*, 69, 159 (1948). 4) L. Malaprade, *Bull. soc. chim. France*, [iv] 43, 683 (1928). 5) 村上増雄, "新反応有機化学", p. 196, 朝倉 (1954); M. G. Dewar, "The Electronic Theory of Organic Chemistry", p. 115, Oxford Univ. Press (1949).

ニトリル $RCH(NHOH)CN$ を得る。

c. アンモニアおよびアミンの付加反応 反応の第一段階は、付加化合物 $RCH(OH)NHR'$ の生成であると考えられるが、この種の化合物は不安定で容易に水を失ない、アゾメチン $RCH=NR'$ となるか、重合体に移行する。単純な付加化合物の例はまれであるが、ホルムアルデヒドは、メチルアミンまたはエチルアミンと $CH_2(OH)NHCH_3$ または $CH_2(OH)NHC_2H_5$ をつくるとい¹⁾。芳香族第1アミンとの間で生成するアゾメチン (Schiff の塩基) は、芳香族アルデヒドと芳香族アミンから得られるものほど安定ではなく、たとえば、アセトアルデヒドとアニリンとからは アゾメチン $CH_3CH=NC_6H_5$ を生ずるが、これは容易に重合する。アニリンが過剰にあれば $CH_3CH(NHC_6H_5)_2$ を生ずる。ホルムアルデヒドと β -トルイジンから得られる Schiff 塩基 $CH_2=NC_6H_4CH_3$ も容易に二量体または三量体になり、あるいは過剰の β -トルイジンを付加して $CH_2(NHC_6H_4H_3CH_3)_2$ となる。

ヒドラジンはヒドラゾン $RCH=NNH_2$ を生ずるが、これはさらにアルデヒドと反応してアジン $RCH=NN=CHR$ をあたえる。ヒドラジンの反応にはヒドラジン水加物 (hydrazine hydrate) か、ヒドラジン塩、たとえば硫酸塩の水溶液に計算量のアルカリ、炭酸アルカリあるいは過剰の酢酸ナトリウムを加えてもちいる。ヒドラジンの誘導体、 $RNH-NH_2$ または $RR'NNH_2$ も同様にヒドラゾンをあたえ、この種の化合物にはアルデヒドの確認に重用されるものが多い。フェニルヒドラジン、 p -ニトロフェニルヒドラジン、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンは最もしばしばもちいられるものであり、なおこのほかトリルヒドラジン、ブロムフェニルヒドラジン、 α, α -メチルフェニルヒドラジン、 α, α -ジフェニルヒドラジン、 β -ナフチルヒドラジンなども有用である。セミカルバチド NH_2NHCOR はセミカルバゾン $RCH=NNHCONH_2$ を、チオセミカルバチド $NH_2NHC(S)R$ はチオセミカルバゾン $RCH=NNHCSNH_2$ を生じ、この種の化合物も一般に結晶性がよい。

ヒドロキシルアミンはアルドキシム $RCH=NOH$ をあたえる。通常この反応にはヒドロキシルアミンの塩とピリジン、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの塩基をもちいる。溶媒としては水、含水アルコールなどである。アルドキシムは一般に低融点の結晶か液体で、*syn*-(α -)、*anti*-(β -) 2様の立体構造が考えられるが、脂肪族のものでは少数のもの以外は *anti*-型だけが安定であるらしい。

1) L. Henry, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, [iii] 28, 359 (1895).



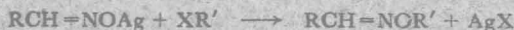
アルドキシムは両性物質であって、安定な金属塩ならびに不安定な強酸塩をつくる。酸と加熱すれば加水分解されてアルデヒドとヒドロキシルアミンを再生し、酸塩化物または酸無水物によって脱水反応を起してニトリルを生ずる。



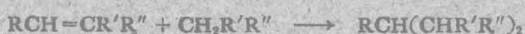
ハロゲン化アルキルまたはジメチル硫酸のようなアルキル化試薬によって N-アルキル誘導体を生じ、このものは容易に加水分解されてアルキルヒドロキシルアミンとなる。



銀塩のアルキル化によっては O-アルキル誘導体を得る。



d. 活性メチレン基との付加反応 $>\text{CO}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, 共役系あるいは芳香核などに隣接するメチレン基は活性で、アルデヒドと付加反応を起す。反応の第一段階は付加化合物の生成であるが、条件により脱水して炭素二重結合を生じ、さらには二重結合に試薬が付加する。

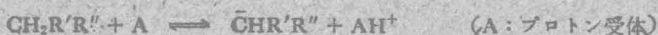


この種の反応は応用範囲が広く、合成化学上きわめて重要である。反応は酸または塩基の触媒作用で促進され、反応機構がイオンのことは古くから指摘されている¹⁾が、現今ではつぎのように了解される。

酸触媒のとき：



塩基触媒のとき：



1) A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 78, 1265 (1901).