

大有機化学

第一卷

總論

大有機化学

1

総論

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教知によって世界の精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めまね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。とはいふもののそうでなくてさえ、言葉の上での負担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拂しても、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はかに途がない。

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氣運が勃興して来た。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ったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違ふところがあり、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1卷 総論

執筆者

こ たけ む に お
小 竹 無二雄

大阪大学・大阪市立大学名誉教授、理学博士

かね こ たけ お
金 子 武 夫

大阪大学理学部 教授、理学博士

うるし ばら よし ゆき
漆 原 義 之

東京大学理学部 教授、理学博士

むら かみ ます お
村 上 増 雄

大阪大学産業科学研究所 教授、理学博士

ゆ かわ やす ひで
湯 川 泰 秀

大阪大学産業科学研究所 教授、理学博士

たけ ばやし まつ じ
竹 林 松 二

大阪大学南校 教授、理学博士

(執筆順)

装幀 原 弘

大有機化学 第6回配本
第1巻 総 論 正誤表

頁	所 在	誤	正
35	上から16~17行	ダフネチン	ブルネチン
40	下から6行	秤量中に	秤量中の
47	下から1行	フェノールを	フェノールを用いて
52	下から4行	前記金属ナトリウム	また金属ナトリウム
64	脚註文献 1)	(1282)	(1823)
101	上から5行	ほかの α -アミノ酸として	天然の α -アミノ酸で、そ
138	下から8行	環と同じ平面上にあり、不 整	環と同じ平面上にあり、不整 基
275	脚註下より4行	B. Eisert	B. Eistert
289	下から6行	直接関係にある	直接関係している
292	下から12行	π 電子エネルギーよりな	π 電子エネルギーよりなる
315	上から9行	(8) 式	(11) 式
316	上から10, 11行	典型的	典型的
319	最下式	$\text{CH}_3-\text{O}-$  $\text{R}-\text{C}-\text{R}$	CH_3-O^+  $\text{R}-\text{C}-\text{R}$
336	脚註文献	A. A. Bothner-By	A. A. Bothner-By
352	下から1行	Markownikoff	Markownikow
372	上から4行	O-C	O→C
376	脚註文献 4)	R. D. Bartlett	P. D. Bartlett
387	脚註文献 1)	De Los, F. De Tar,	DeLos F. DeTar.

目 次

炭化水素

中川正澄

1. 飽和炭化水素	1
1.1 飽和炭化水素	1
2. 不飽和炭化水素	34
2.1 エチレン系炭化水素	34
2.2 ジオレフィン系炭化水素	53
2.3 ポリオレフィン系炭化水素	70
2.4 アセチレン系炭化水素	79

ハロゲン誘導体

畑 一夫

1. モノハロゲン誘導体	103
1.1 ハロゲン化アルキル	103
1.2 オレフィンのモノハロゲン誘導体	113
1.3 アセチレン化合物のモノハロゲン誘導体	118
2. ジハロゲン誘導体	119
2.1 <i>gem</i> -ジハロゲン誘導体	119
2.2 ハロゲン化アルキレンおよびハロゲン化ポリメチレン	122
2.3 ジハロゲンエチレン	129
2.4 ジハロゲンアセチレン	131
3. ポリハロゲン誘導体	132
3.1 メタンのポリハロゲン誘導体	132
3.2 エタンおよびエチレンのポリハロゲン誘導体	135
4. フッ素化合物	138
4.1 ベルフルオル化合物(フッ化炭素)	138
4.2 部分的にフッ素化された化合物	140
4.3 フルオルオレフィン	146

10.4 C-メチル基の定量	58
10.5 カルボキシル基の定量	59
10.6 活性水素の定量	59
11. 分子量の測定	60

立体化学

漆原義之

1. 序 説	63
2. 異性体の発見から van't Hoff, と Le Bel までの概要	64
3. 旋 光 性	68
4. 不整炭素原子による光学異性	69
5. 立体構造説	72
6. 投 影 式	80
7. 立体配置の基源	86
8. 酒石酸の立体配置の決定	87
9. 3種の α -オキシ酸, リンゴ酸, 乳酸, グリセリン酸の立体配置	91
10. 立体配置の系列	94
11. グリセリンアルデヒドと単糖の立体配置の系列	95
12. α -アミノ酸の立体配置	98
13. 炭素以外の不整原子による光学異性	101
14. 幾 何 異 性	104
15. 不整原子のない不整立体配置	108
16. 内部回転立体異性	113
17. 立 体 配 座	122
18. Baeyer の張力説	125
19. 単脂環化合物の立体配置	126
20. シクロヘキササン環の椅子形と舟形	131
21. 縮合脂環化合物の立体異性	138

有機化合物の物理的性質

村上増雄

1. 共有結合と物理的性質	149
---------------	-----

イオウ化合物

星野敏雄・山岸和夫

1. メルカプタン	367
1.1 一価メルカプタン	370
1.2 二価メルカプタン	375
1.3 三価メルカプタン	377
2. スルフィド	377
2.1 モノスルフィド	378
2.2 アルキレンスルフィド (環状スルフィド)	382
2.3 二価スルフィド	384
3. ジスルフィド	384
4. スルホニウム化合物	387
5. チオアルデヒド	389
6. チオケトン	391
7. メルカプタールおよびメルカプトール	392
8. チオ酸	394
8.1 モノチオ酸	394
8.2 ジチオ酸	395
8.3 チオアミド	396
9. スルホキシドおよびスルホン	397
9.1 スルホキシド	397
9.2 スルホン	399
10. スルホン酸	401
11. スルフィン酸	408
12. アルキルチオ硫酸	410
13. アルカンチオスルホン酸	410
索引	411

8. 受磁率と分子構造	233
8.1 反磁性受磁率と分子構造	233
8.2 常磁性受磁率とラジカル分子	235
8.3 磁気共鳴吸収と分子構造	237
8.4 構造決定の例	239
9. 分子間引力と分子構造	240
9.1 単分子膜と分子構造	241
9.2 沸点と分子構造	246
9.3 融点と分子構造	250
9.4 パラコールと分子構造	254
10. 化学変化をともなう物理定数と構造	256
10.1 反応熱と構造	259
10.2 解離定数と構造	262
10.3 天然物の構造決定	270

有機化合物の反応

湯川泰秀

1. 有機反応機構	273
2. 共有結合の分裂と生成	275
3. 置換基の電子変位効果 (有機電子説)	279
4. 不飽和系の電子状態; 分子図	283
5. 反応速度と極性効果	287
6. 反応速度と立体効果	298
7. 反応速度と溶媒効果	304
8. 直線的遊離エネルギー関係式	307
8.1 Hammett 則	308
8.2 Ingold-Taft 式	312
8.3 Grunwald-Winstein 式	314
8.4 Swain 式	315
8.5 Brown 式	317
9. 炭素陽イオン	318

9.1 安定炭素陽イオン	319
9.2 反応中間体としての炭素陽イオンの生成	323
10. 炭素陰イオン	334
10.1 有機金属化合物(金属アルキル)の解離	334
10.2 炭素-水素結合の解離による炭素陰イオン	336
11. 置換反応	339
11.1 炭素上の求核置換	339
11.2 芳香環炭素上の置換	346
12. 脱離反応	347
13. 付加反応	352
13.1 親電子付加	352
13.2 求核付加	357
13.3 環状付加	360
14. エステル化とエステルの加水分解	361
15. 転位反応	364
15.1 求核転位	364
15.2 親電子転位	371
15.3 芳香環特有の転位	372
15.4 不飽和結合の転位	374

有機ラジカル

竹林松二

1. 結 論	377
1.1 イオン分裂とラジカル分裂	377
1.2 トリフェニルメチルラジカルの発見	377
1.3 遊離ラジカル存在の証明	378
2. 遊離ラジカルの構造と安定性	380
2.1 ヘキサフェニルエタンの解離	380
2.2 ラジカルの安定性	382
2.3 置換基の影響	383
2.4 遊離ラジカルの立体化学	384

3. 遊離ラジカルの生成	387
3.1 熱によるラジカルの生成	387
3.2 光の作用	387
3.3 放射線の作用	391
3.4 電子の移動によるラジカルの生成	391
4. 遊離ラジカルの反応	393
4.1 遊離ラジカルの反応形式	393
4.2 付加反応	394
4.3 置換反応	399
4.4 二量体化 (再結合)	403
4.5 不同変化	405
4.6 転位反応	406
人 名 索 引	411
事 項 索 引	415

有機化学序説

小竹無二雄

人類の文化の歴史は悠久という文字とおりの昔にさかのぼり、その源ははるかに私どもの視野のそとに没しておる。しかるに不思議なことに自然科学の歴史になると、ごく近い時代まで少なくとも表面的にはまったくその萌しさえみとめ得なかったといひ得るのである。このような表現の仕方をする、古代の醸造や製銅の技術、あるいは土木建築の巧さという反対があるであろう。もちろん仔細にたどって行くと数千年の昔に到達するのではあろうが、その発芽後のおそろしいまでに急激な發育の状態に比較してはあまりにも長い年月が経過しており、これらが近代科学の直接の種であり、芽であると考えすることはかなり困難である。物理学や天文学は、なるほど化学よりその發生が早い。しかしそれでも確然とした発芽のみとめられるにいたったのは化学の歴史より100年ぐらいはやいだけである。そのようなほかの部門のことは別として、われわれが化学にその生きふきを感じだしたのは17世紀の中葉にガリレオやボイルが出てから以後のことである。ましてやこの化学の一部門にすぎぬ有機化学になると、科学としてのその形態を整えはじめたのは、それよりさらに約100年遅れるのである。もちろんそれ以前にもアルコールや安息香酸やエーテル、アセトンなどが知られてはおったが、それと定かにみとめ得られるにいたったのは18世紀の中頃以後である。この頃になると、シェーレやラバアジエが輩出しシェーレ(K. W. Scheele, 1746~1786)のごときはその短い生涯のなかに、オリーブ油からグリセリンをつくったばかりか、有機酸のカルシウム塩に硫酸を作用させて遊離の有機酸をつくる方法を発見して、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、没食子酸などを手にし、牛乳から乳酸を、シロ糖から粘液酸をつくることに成功しており、さらに青酸を発見したのもかれである。シェーレとほとんど時を同じくして、あの有名なラバアジエ(Antoine Laurent Lavoisier, 1743~1794)はアルコールの酸化で酢酸をつくり、シロ糖を酸化してシュウ酸をつくって、動物の呼吸作用に示唆をあたえておるのである。すなわちこの頃から有機化学が一応の形態をととのえはじめたと考えるのが妥当のように思われる。

さらに有機化学という名称が現実で使用されたのは1808年であってベルツェリウス(Jöns Jacob Berzelius, 1770~1848, スウェーデン)がはじめてである。すなわち有機化学が判然とこの世に姿をあらわしてから150~160年にすぎないのである。

しかしその胎動の時期が長かったためか、18世紀の後半にやっとそれらしい萌しを示し出したこの科学も、一たび発芽をはじめ出すと急速にその歩調をはやめ、19世紀のはじめにはウェーラー(Friedrich Wöhler, 1800~1853, ドイツ)とリービヒ(Justus Liebig, 1803~1873, ドイツ)の両巨星があらわれて急激にその基礎を堅めておるのである。わけでも興味深く感ぜられるのは、この二人の秀れたドイツの化学者がともに別々の外国の化学者に育てられ、故国に帰ってから別々のところにその本拠をもちながら、しかも相和し相携えて研究の上にすべからぬ力をあわせておることである。すなわちウェーラーはスウェーデンのベルツェリウスについて学んでおり、リービヒはパリでゲーリユサックに師事してともにドイツに帰り、ウェーラーの方はゲッティンゲンの大学により、リービヒは後にミュンヘン大学においてその研究と後進の指導をしたのである。両大学の化学教室の今日に伝えられておる気風と伝統はかくしてこの二人の偉才によって植えつけられたのである。

リービヒの有機化学に残した足蹟は、後にものべるように非常に大きい。そのなかでも特筆に値する業績の一つは、多数の著名な有機化学者を養成して今日の有機化学の礎を築いたことであり、ほかのもう一つの業績は有機分析法を完成して有機化合物の分子量決定に貢献したこと、研究のところをことにしたウェーラーと協同して雷酸とシアン酸が異性体であること、すなわち異性体の存在を発見したことであろう。前にものべたように、リービヒとウェーラーはこの研究ばかりでなくその後においても協同して多数の研究を行っておるのであって、このことは自己主張の觀念の強いわが国の科学者には十二分に玩味すべき事柄であり、ドイツの有機化学の発展にはこの協同研究の精神が大きな役割を演じておることは見逃してはならない事柄である。

ウェーラーは1828年、すなわち若冠28歳でシアン酸アンモニウムから尿素を合成して、それまで有機化合物は生活力によってのみつくられるのであると一般に信じられておった説を拓いたことは周知のとおりである。この偉大な研究はシアン酸カリウムと硫酸アシモニウムの溶液を加熱して、シアン酸アンモニウムをつくろうと試みた際にたまたま発見されたのであるが、かれはこれよりもさき1824年すでにジアンからシュウ酸を合成しておるのであって、4年さかのぼってすでに合成化学の端緒をきり開いておる。したが

ってシアン酸アンモニウムから尿素合成の仕事も単なる偶然ではなく、この4~5年のうちに培われた経験と事実を素直に観察する修練がこの偉業をかれになさしめたのである。かれは有機化学にこのような画期的な改変をもたらしたばかりではなく、アルミナから金属アルミニウムをはじめて分離したのもかれなのである。

今日有機化学を学んでおる人々は何の躊躇するところもなく有機化合物の構造式を取り扱っておる。しかし19世紀の中頃までは相ついで新しい物質が発見され、非常な勢で有機化学が勃興してきはしたが、酸に一塩基酸とか二塩基酸の区別のあることに気づかず、アルカリ金属のごときも原子量を倍にして硫酸カリウムや硫酸ナトリウムを、 KOSO_3 または NaOSO_3 とあらわすものがおっても別に怪しむものがなかったのである。いやそればかりではなく、炭素の当量を6、酸素の当量を8とするものや、炭素を6、酸素を16として化学式をたてるものがおる有様であって、今日からみればまったく混沌としておった時代なのである。したがってベルツェリウスの二元論からケクレの今日われわれが採用しておる概念に到達するまでに実に半世紀の歳月をついやしておる。いつの世にもその時代を風靡しておる学説をくつがえすのには困難と勇気が必要であり、その機まね努力にもかかわらず新しい概念が樹立されるまでには幾多の迂回曲折をたどるのが常であり、有機化学もまたこの例からもれてはいない。

ベルツェリウスの二元論というのはラボアジエが塩類が酸と塩基との二要素からなり、酸および塩基も非金属または金属と酸素との二要素からできておるといふ考えに源を発しておるのである。これにかれベルツェリウスが行った電気分解の研究により塩類が酸と塩基にわかれる事実から一層この観念をつよくし、これを総合して、化合物は二要素からできておるといふ考え方すなわち二元論を説いたのである。たとえば塩化物や酸化物は元素と塩素や酸素のような要素との二元化合物であり、塩類は酸と塩基との二元化合物であるとするような考え方で、当時知られておった大部分の物質がよくこの考え方で説明できたのである。このベルツェリウスの二元論は一時化学界を風靡しておったのであるが、この説に最初の突撃を試みたのは、デューマ (Jean Baptiste André Dumas, 1800~1884年, フランス) である。かれは若冠なお28歳のとき、アルコール類がエチレンを基にして考えるとよく説明できることに気づき、このエチレンこそ有機化合物の基本になるものであると主張してまずベルツェリウスの二元論の牙城をゆさぶったのである。これにひきつづきかれはローラン (Auguste Laurent, 1809~1853年, フランス) とともに、エチレンやオプタリンの水素を塩素で置換した化合物をつくることに成功し、さらに1837年には酢

酸の水素を1個ずつに塩素で置換して、モノクロール酢酸、ジクロール酢酸およびトリクロール酢酸を合成し、そのいずれもが酢酸に性質の似た酸であることから有機化合物中には化学的性質の似たものと形式的に似ておる物質の存在すること、すなわち化合物が必ずしも二元論のみでは説明できぬことを指摘した。これと前後して1832年リービッヒはウェーラーと協同でクヘントウ油の研究をし、アミグダリンの加水分解でベンズアルデヒドが生じ、このベンズアルデヒドは酸化によって安息香酸になり、縮合させるとベンゾインが得られ、さらに安息香酸に塩素を作用させると塩化ベンゾイルになることを発見し、しかもそのいずれもが C_7H_5O なる原子群からなっておることに気づいて、有機化合物に基の存在することを主張し、当時の混沌たる化学に一転期を画したのである。この発見はその後間もなくデューマによってシンナミル基が発見され、ブンゼンによる1837年以降のヒ素の有機化合物の研究によるカロジル $(CH_3)_2As$ の発見によって強力にうら書きされたのであった。

このような状態の有機化学をさらに大きく進歩させたのは、グレアム (Thomas Graham, 1805~1869年, イギリス) のリン酸の研究である。すなわちグレアムはリン酸ナトリウムには中性のものとしからざるものと二種類があり、その一つの方は硝酸銀で白色の沈殿をあたえ、ほかの方は同じ試剤で黄色の沈殿を生ずることを発見した。ベルツェリウスの二元論ではリン酸塩にピロリン酸塩と酸性リン酸塩との区別はなく、いずれも $2Na_2O \cdot P_2O_5$ であらわされるのである。したがってグレアムもはじめこれを異性体と考えたのであるが、溶液中の性質を調べて行くうちに異性体ではなく、また溶液中における上記のような性質のちがいから結晶水による相違とも考えられず、明らかに二種類の別個の物質であると考えなければならぬことに気づき、これは脱水によってまったくことになった物質に変化するのであると説明した。グレアムは引きつづきさらにメタリン酸ナトリウムも発見し、同じリン酸にも三種類あることを明らかにし、かれはその違いをかれが塩基水と命名した水の量によるとのべたのである。すなわちかれの表現にしたがうとこの三種類のリン酸はつぎのようにあらわされることになる。

オルトリン酸	$P_2O_5 \cdot 3H_2O$
ピロリン酸	$P_2O_5 \cdot 2H_2O$
メタリン酸	$P_2O_5 \cdot H_2O$

グレアムのこの多塩基酸の説明は妥当なものではないが、多塩基酸自身の発見は大きくこれを有機化学に拡張するとともに、グレアムの塩基水の考え方をも訂正したのは、リー

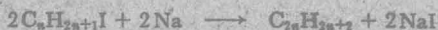
ビッヒである。リービッヒはクエン酸や酒石酸、およびムロン酸、シアマル酸などの性質を研究して、これらがいずれも多塩基性であることを明らかにすると同時にこの多塩基性は水の出入りによるのではないことすなわちグレアムが考えた塩基水の出入りによって起る性質でないことを明確にした。今日のわれわれの常識がらすれば何でもないことではあるが、多塩基酸一つの本質が判明するまでもこのような経緯をたどっておるのである。そのあたえられた式自身は今からみれば誤りではあるが、しかし硫酸が二塩基酸であることを指摘したのもかれリービッヒである。

当時は酢酸が $C_2H_3O_2 \cdot H_2O$ であらわれ、アルコールが $C_2H_5O \cdot H_2O$ で、エーテルは C_2H_5O でかきあらわれた時代であって、リービッヒも酒石酸が二塩基酸であることを知るや、酢酸との調和から今日われわれが採用しておる倍量の式を採用しておる。もちろんこのような誤りは進歩の途上では免れないことであって、そのためにリービッヒの業績が少しも傷つけられるものでない。しかしこのようなときにあらわれて現代有機化学へ一歩前進させた ジェラルドの功績はこれまた讃えられるに価するものである。ジェラルド (Charles Frédéric Gerhardt, 1816~1856 年, フランス) はギーセンの大学でリービッヒの指導をうけた人であるが、かれは化学式を共通の容積基準にしたがってかきあらわすことを試み、その組成が確定しておると思われる有機化合物の組成を当時採用されておる式の半分になおすとアボガドロの仮説によく一致することをみいだしたのである。かくて今日の正しい式がはじめて出現してくるのである。

このように有機化学が一步一步その形態を整えてきておるところへ、ジェラルドの親友であったローランが 1847 年原子も容積も当量をも同じ意味に使用しておった当時の化学界に、「当量は反応の性質によるものであり、化学式の量の基準は蒸気密度に求めるべきである」と主張し、ここにはじめて元素、窒素、酸素などが二原子分子であることを明らかにしたのである。

この、今日ではわれわれの常識にすぎないことも、われわれの先輩達がベルツェリウスの二元論から四、五十年の時日を要してはじめて気づくにいたっておるのである。

この一方ウルト反応、すなわちハロゲン化アルキルにナトリウムを反応させて炭化水素



を合成するあの有名な反応の発見者であるウルト (Charles Adolphe Wurtz, 1817~1894, フランス) が 1848 年に脂肪族第一級アミンを発見して、その性質がアンモニアによく似ておることを指摘し、この翌年 1849 年にはリービッヒの愛弟子ホフマン (August