

藥 化 学
II

藥劑師國家試驗
受 驗 必 携

KOBUNSHA

藥 化 学

江苏工业学院图书馆
藏书章

藥学試驗研究叢書

7

KOBUNSHA

薬学試験研究叢書既刊書目

第1卷	薬品分析化学解答	B 6 162頁 定送共 220円
第2卷	理論化学解答	B 6 143頁 定送共 190円
第4卷	薬用植物・生薬学解答	B 6 156頁 定送共 220円
第5卷	衛生化学解答	B 6 152頁 定送共 190円
第6卷	臓器薬品・微生物薬学・植物化学	B 6 133頁 定送共 190円
第7卷	薬化学解答Ⅱ	B 6 194頁 定送共 220円
第8卷	薬剤学・薬局方解答	B 6 155頁 定送共 220円
第10卷	薬事法規・裁判化学解答	B 6 152頁 定送共 190円
別冊	第6改正 日本薬局方 生薬要覧	B 5 特製 定送共 60円

昭和32年2月5日 第4刷発行

定価 200円



編者 薬学試験研究叢書編集会

発行者 増 永 勇 二

印刷者 坂 本 守 正

内外印刷株式会社

発行者 高 文 社

東京都文京区森川町70
電話小石川(92)1930・振替東京141750
東京都千代田区神田駿河台3の7
電話 神田 0798
京都市左京区百万遍京大北門前
電話吉田の1705・振替京都23523

刊行のことは

学校での薬学の講義は主に基礎理論が理解し易いように組立てられている。そして講義時間数の制限もあるので講義内容の総合的な理解と応用に関しては学生各自の自習にまつことが多い。然し実際には大学の学習科目の数は多くて、学生諸君が全科目にわたつて十分の時間をこれら自習にかけることはむずかしい現状にある。そこで骨を折つて理解記憶していながらも、講義で説明された事柄そのままを質問されない限り満足な解答のできない学生もあり、国家試験のように総合された知識と応用を必要とするときには、可成りの知識を持ちながら誤つた答をするものも出てくる。学生の自習を能率的にして上の盲点をなくす目的で、各大学で教育にたずさわっている者や、実社会で製薬や行政に関係している者が集つてこの叢書を作つた。学校で習つた知識をまとめ、その応用方面を考え、各章ごとの断片的な知識を総合し、各科目間にも連絡をつけることに注意して編集した。本の形式は卒業生の目前にある薬剤師国家試験にそなえての問題集としたが、知識を練ることに目的をおいたので、本書の中には難問に過ぎると思われるものもある。然し大体に於て問題は根本的知識をまとめるためにつくり、練習問題は国家試験の問題の程度を標準とした。又各章を通じての比較総合を行つたために、学校での講義が終了しない途中では解答しにくいものも含まれている。この叢書を利用されるときは、これら難解な問題は一時飛ばして先に進み、一応全章にわたつて学習が終了してから、先に飛ばした問題を振り返つて考えてみてもよい。又理解や記憶の便を考えて、解答としては詳しくに過ぎた所もあり、又小冊子として安価に入手出来ることを考えたので説明が簡単に過ぎたと思われる所もある。然し要点については十分記してあるから、学生諸君がこの小冊子を手引として、更に各自が知識の総合応用に努めるならば、必ず学習を能率的にすることが出来ると思ふ。

まえがき

多種多様な有機化学の知識を総て記憶するという事は自ら限界のあることである。

本書はこれらの知識を出来るだけ整理して記憶し易いように書いたので重要な事項については重複している部分も処々あるがこのような部分については復習の意味で確実に把握されるよう適当に利用されることを望む。

なお総論、反応、実験に関する事柄については、都合上薬化学Ⅰに記載されているから参照されたい。

また本書シリーズの相互の重複をさけるために通常有機化学の範囲に含まれるべき次の事項は省略されているので注意されたい。

炭水化物、環状パラフィン、尿酸及びその関連体、アルカロイド、アミノ酸等の天然物、抗生物質、等。

昭和 23 年 7 月

薬化学Ⅱ担当執筆者

薬化学 II 目次

まえがき

第1編 脂肪族化合物	1
第1章 炭化水素	2
第1節 パラフィン系炭化水素	2
第2節 オレフィン系炭化水素	5
第3節 アセチレン系炭化水素	9
第1章練習問題1~11解答	14
第2章 炭化水素のハロゲン置換体	16
第2章練習問題12~16解答	21
第3章 アルコール	22
第1節 一価アルコール	22
第2節 エーテル及び無機酸エステル	26
第3節 多価アルコール	30
第3章練習問題17~25解答	35
第4章 硫黄、窒素、磷、砒素、アンチモンの アルキル化合物	37
第1節 硫黄のアルキル化合物	37
第2節 アルキルアミン、及びアルキルアンモニウム化合物	38
第3節 磷、砒素、アンチモン等のアルキル化合物	40
第4章練習問題26~28解答	43
第5章 有機金属化合物	45
第5章練習問題29解答	48
第6章 アルデヒド及びケトン	49

第1節	アルデヒド	49
第2節	ケトン	55
第6章	練習問題30~38解答	60
第7章	脂肪酸及びその誘導体	61
第1節	飽和脂肪酸	61
第2節	不飽和脂肪酸	62
第3節	脂肪酸誘導体	66
第7章	練習問題39~49解答	69
第8章	脂肪酸の置換及び酸化誘導体	73
第1節	ハロゲン脂肪酸	73
第2節	一塩基性オキシ酸	74
第3節	一塩基性アミノ酸	75
第4節	アルデヒド酸	76
第5節	ケトン酸 付. 互変異性	76
第8章	練習問題50~53解答	83
第9章	二カルボン酸並びにその置換及び酸化誘導体	85
第1節	二塩基性酸	85
第2節	二塩基性オキシ酸	86
第3節	二塩基性アミノ酸	86
第4節	不飽和二塩基性酸	86
第5節	三塩基性酸	87
第9章	練習問題54~58解答	90
第10章	シアン化合物及び炭酸誘導体	91
第1節	シアン化合物	91
第2節	炭酸の誘導体	91
第10章	練習問題59~60解答	95

第2編 環状化合物	97
第1章 単環状芳香族化合物	98
第1節 芳香族化合物の特性	98
第2節 ベンゼンの構造	101
第3節 置換の法則	103
第4節 芳香族炭化水素	108
第5節 芳香族ハロゲン化合物	114
第6節 ニトロ置換体	119
第7節 スルホン酸	123
第8節 芳香族アミン	125
第9節 チアゾ化合物	132
第10節 アゾ化合物	136
第11節 フェノール類 付. キノン類	139
第12節 芳香族カルボン酸	147
第13節 芳香族アルデヒド及びケトン 付. 芳香族アルコール	151
第1章練習問題1～30解答	158
第2章 多芳香核化合物	166
第1節 ナフタリン	166
第2節 アントラセンその他	170
第2章練習問題31～32解答	173
第3章 異項環状化合物	175
第3章練習問題33～34解答	182
第4章 染料	183
第4章練習問題35解答	188
第3編 化学療法剤	189
第3編練習問題1解答	194

第1編 脂肪族化合物

第1章 炭化水素

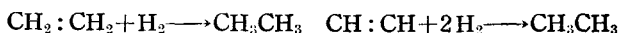
第1節 パラフィン系炭化水素 (C_nH_{2n+2})

飽和炭化水素、メタン系炭化水素、アルカンともいう。

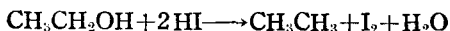
(1) 所在 メタンの如くセルローゼの嫌気醗酵の結果、池沼中に発生するものもあるが多くのものは石油の主成分として、又天然ガスとして多量に産する。

(2) 一般製法

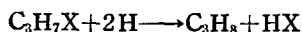
(a) 不飽和炭化水素の水素添加 (Pt, Ni 等を触媒として用いる)



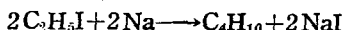
(b) アルコールの還元 (HI と共に熱して)



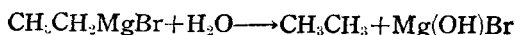
(c) ハロゲンアルキルの還元 (Zn と HCl, Na アマルガムと水等により)



(d) Wurtz の反応 (エーテル溶液中ハロゲンアルキルに Na を作用せしむ)



(e) Grignard 試薬の加水分解 (45頁参照)

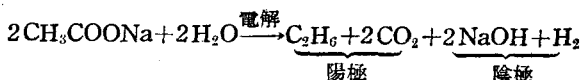


(f) 脂肪酸より

i) 脱炭酸反応 (ソーダ石灰と加熱して)



ii) Kolbe の方法 (脂肪酸アルカリ濃水溶液の電解) により



(3) 一般性質

(a) 物理性 低位のものは気体、中位のものは石油臭の液体、高位

のものは無臭の固体、水より軽く又水に不溶である。アルコール、エーテルにはとける。

(b) 化学性 化学作用は極めて鈍い。Paraffin なる名は parum (乏しき)+affinis (親和力) より来たものである。

i) ただ Cl_2 や Br_2 によりハロゲン置換体を生ずる。

ii) 一般酸化剤に対して安定であるが空気中で点火すればよく燃える。

iii) クラッキング 高級炭化水素の蒸気を強圧下高熱すれば低級の炭化水素に分解する。重油より此の方法でガソリンを得る事が出来る。

(4) 石油 石油は種々の炭化水素の混合物でパラフィン系のものその他、不飽和性のものや環式のものを含む事もある。分別蒸溜でこれ等炭化水素を分離する事は極めて困難であるので工業的には若干の分離で満足する。沸点により凡そ次の様な部分に分ける。

(1) 揮発油 40-150°

石油エーテル 40-70°

石油ベンジン 70-120°

リグロイン 120-150°

溶媒, ドライクリーニング, 飛行機,
自動車の燃料

(2) 燈油 150-300° 燈火用、石油乳剤等。

(3) 重油 300°以上で溜出する部 機械油、パラフィン等を製するに用い又艦船用燃料として重要である。

(4) 石油ピッチ 残渣、煉炭製造、舗道用塗料等に用う。

例題 1 (1) 下記有機化合物の分子式並びに構造式を問う。

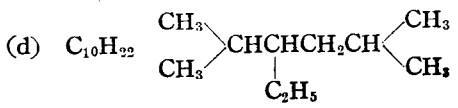
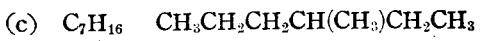
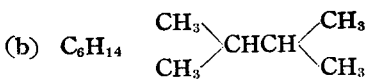
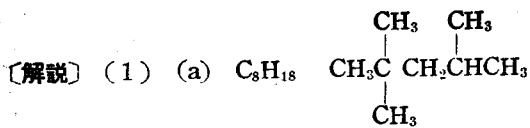
(a) Isooctane (2, 2, 4-Trimethylpentane)

(b) Dimethyl isopropylmethane

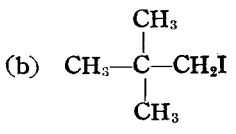
(c) 3-Methylhexane

(d) 2,5-Dimethyl-3-ethylhexane

(2) (a) 上記の物質の中 $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$ と Na とを反応せしめて得られるものはどれか。(b) Isooctane を Wurtz の反応により得るためには Isopropyl iodide と如何なる Iodide とを反応せしめたらよいか構造式を以て示せ。



(2) (a) (b) である。



例題 2 次の諸物質の中石油を原料とするものは何々か。
 ナフタレン 流動パラフィン メタノール ベンゼン
 ワセリン アントラセン フェナントレン メタン

〔解説〕 流動パラフィン及びワセリンである。天然産ワセリンは或種の石油の蒸溜残渣を精製したものであり、人工ワセリンは流動パラフィン（パラフィンの中室温で液状のものを指す）より製する。

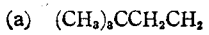
石油産地から噴出する天然ガスにはメタンやエタンが含まれて居るが原油には気状のブタンがとけて居り、ペンタンより上の炭化水素が含まれて居る。しかし石油をメタンの原料とするのは当らない。

練習問題 1

$CH_3CH_2C(CH_3)_3$ なるヘキサランから如何なるヘプタンが誘導し得るか。万国命名法で命名せよ。

練習問題 2

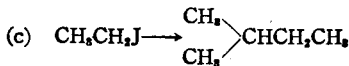
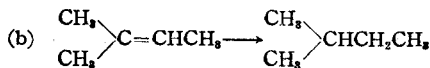
次の物質をメタン誘導体として命名せよ。



- (b) $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
- (c) CHCl_2Br
- (d) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

練習問題 3

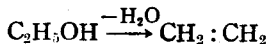
左辺の化合物から右辺の化合物を得るには如何にすべきか。



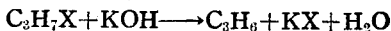
第 2 節 オレフィン系炭化水素 (C_nH_{2n})

(1) 一般製法

- (a) アルコールの脱水 (濃硫酸, P_2O_5 , ZnCl_2 の如き脱水剤と共に蒸溜するか或はアルコールの蒸気を Al_2O_3 上に通ずる)



- (b) ハロゲンアルキル (パラフィン→ハロゲン置換体) を酒精アルカリと熱す。



- (c) 炭化水素二ハロゲン置換体を金属と熱す。

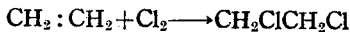


(2) 一般性質

- (a) 物理性 パラフィン系炭化水素に類似す。

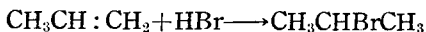
- (b) 化学性

- i) ハロゲン付加 塩素, 溴素, 臭素を付加する。



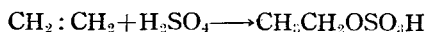
- ii) 水素付加 白金黒, Ni 粉の存在で水素ガスを作用せしめればパラフィンを付加する。

- iii) ハロゲン化水素の付加 ハロゲン化アルキルを生ずる。

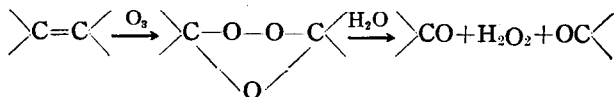


上例の如く非対称構造のオレフィンに付加が行われる時一般には陰性原子(原子団)はH数の少ない原子団と結合する。これを Markownikoff の法則という。

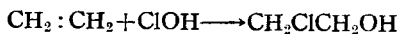
iv) 硫酸の付加 濃硫酸に吸収されてアルキル硫酸となる。



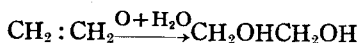
v) オゾンを付加してオゾンニッドを生じオゾンニッドは更に加水分解されてカルボニル化合物の断片となる。



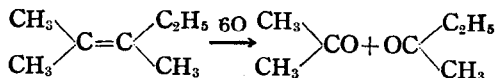
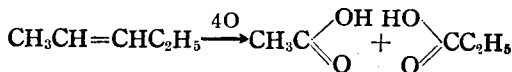
vi) 次亜塩素酸(次亜臭素酸)を作用させるとクロロヒドリン(ブromoヒドリン)を生ず。



vii) KMnO_4 による酸化 KMnO_4 により緩和に酸化すれば二価アルコールを生ず。



強く酸化すればグリコールは更に酸化せられ二重結合の位置で結合はきれ二の断片となる。

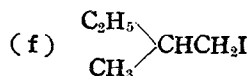
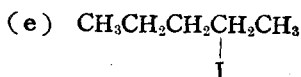
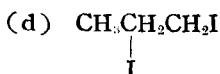
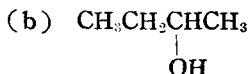
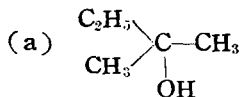


viii) 重合 稀硫酸, 塩化亜鉛等の作用により重合する。

ix) 空气中で点火すれば燃え分子中における炭素の比が大であるためにパラフィン類に比べ光輝強く煙が多い。

例題 3 今此処にXなる炭化水素がある。此の物質は下記七種の物質の中、二種より各々同一手段によつて製造される。又此の物質をオゾン化し加水分解すれば主産物としてフォルムアルデヒドとn-ブチルアルデヒドとを得る。

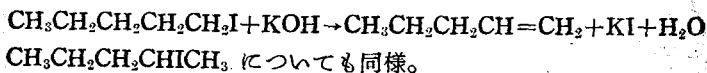
- i) Xなる物質の構造式と名称とを記せ。
 ii) 此の物質は下記物質中の何れを原料として製造されるか。
 iii) 又その際の手段は如何、反応式を示せ。



【解説】 i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ Pentene-1

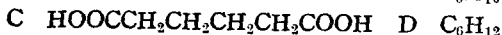
ii) (c) と (e)

iii) 酒精性アルカリと熱す。

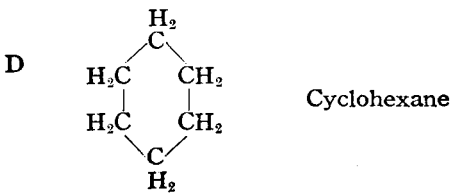
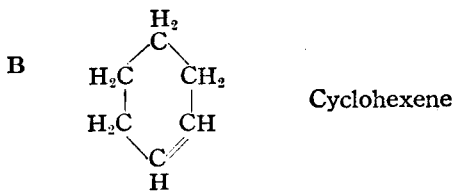
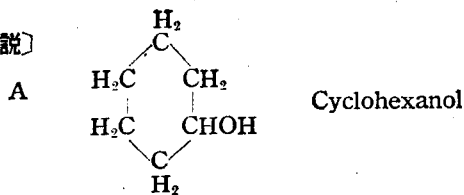


(註) オゾン分解産物より構造は推定される事に注意。

例題 4 A物質を濃硫酸と130—140°に熱して得たB物質は臭素水を脱色し、又これを KMnO_4 で強く酸化すればCなる二塩基性酸をあたえる。又Bを還元すればDとなり、このものはもはや過マンガン酸酸化に対し安定である。A, B, Dの分子式及びCの構造式は下に示す通りであるA, B, Dの構造式及び名称を問う。



【解説】



練習問題 4

次の物質を万国命名法で命名せよ。

- (a) Citronellal $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$
- (b) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{array}$
- (c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
- (d) Benzene

練習問題 5

次の物質の構造式を書け。

- (a) 2-Methyl-3-ethylhexanol-1
- (b) Butanediol-2, 3
- (c) 1, 2-Butylene oxide

(d) 1, 4-Diphenylbutadiene-1, 3

練習問題 6

C_8H_{12} の炭化水素を強く酸化した所 $HOOC \cdot COOH$ と $O=CCH_2CH_2C=O$ とを得た。その構造を示せ。



練習問題 7

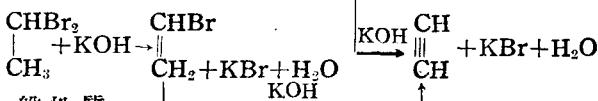
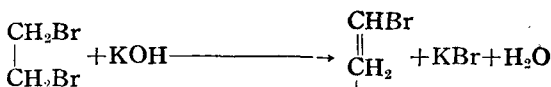
$C_{11}H_{18}$ なる分子式の炭化水素がある。此の物質は接触還元の際一モルの水素を吸収するのみである。此の物質は何個の環をふくむか。

練習問題 8

Trimethylethylene と 2-Methylethyleethylbutane とは沸点が近接し単なる分溜によつては分離し得ない。両者の分離手段を考えよ。

第 3 節 アセチレン系炭化水素 (C_nH_{2n-2})

(1) 一般製法 パラフィンの二ハロゲン置換体を酒精カリと熱する方法が用いられる。



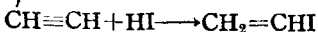
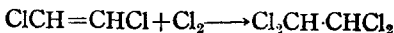
(2) 一般性質

(a) 物理性 オレフィン系のもとの大差なし。

(b) 化学性

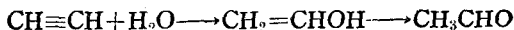
i) 水素により還元されてオレフィン、更にパラフィンとなる。

ii) ハロゲン、ハロゲン化水素を付加する。



(此の反応は HBr によつても行われるが HCl はほとんど反応しない。なお此の反応が Markownikoff の法則にしたがつて居ることに注意すべし。)

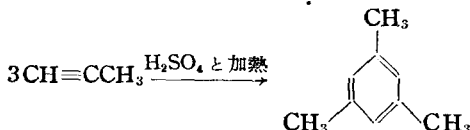
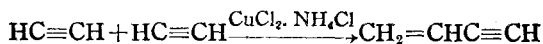
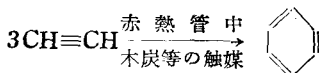
iii) 水和 水銀塩の存在において



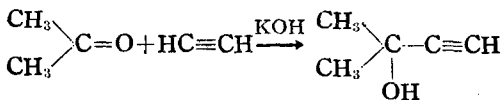
iv) アセチリド $\equiv\text{CH}$ の H 原子は銀、第一銅等と置換し金属化合物をつくる。此をアセチリドという。金属化合物は水に不溶爆発性あり、又酸と作用して C_2H_2 を再生せしめる。

v) 酸化 オゾンによつてオゾニッドを生じ、その他種々の酸化剤の作用をうける。

vi) 重合 条件により種々の重合反応をなす。



vii) 付加反応 カルボニル化合物 HCN 等と付加反応をなす。




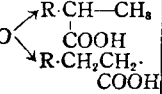
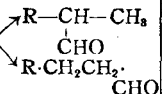
(3) アセチレン樹 此の族の炭化水素で最重要であり、且代表者と目されるアセチレンは一般製法にのべた以外炭素極間に電極を作り H_2 を通ずる事によつても発生するが、工業的には石炭より製造されるカーバイトに水を加える事により安価につくられる。



而してアセチレンは一般性質の項にも記した如く極めて反応性にとむ物質であるので、合成化学上極めて大切な基礎原料であり、これより出発して種々の重要な物質が製造される。それは恰もアセチレンを本として多くの枝が出て一本の大木を形成して居るのにも似て居るので、この

一連の系統を称してアセチレン樹という。第一表にその一端を示しておく。この中アセトアルデヒドを経由する一連の化合物は特に重要である。(4) レッペ合成 第二次世界大戦中、ドイツでアセチレンの高圧反応を根幹とする一連の有機合成化学が発展し、アセチレン樹は更に数本の枝を増加するに至つた。従来はアセチレンを圧縮する事は極めて危険視されて居たのであるが、このアセチレン化学の発展は数百立方メートルのアセチレンを10気圧、100-200°の間に全く安全に処理し得る様になつた点に存する。この一連の反応はその創始者の名をとり Reppe 化学又は Reppe 反応という。Reppe 化学の基礎反応はヴィニル化、エチニル化、環化重合、カーボニル化の四種に大別し得る。その大要を第二表に示す。

第 二 表

反 應 類 別	反 応 式 例	触 媒	反 應 生 成 物 例	製 品 例
ヴィニル化	$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{OR}$	アルカリアルコラート	ヴィニルエーテル	塗料 接着剤
エチニル化	$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{R} \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{C} \cdot \underset{\text{R}}{\text{CHOH}}$	銅アセチライド	プロパーギルアルコール	アリールアルコール グリセリン エリスリット アチロラクトン
	$\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{RCHO} \rightarrow \underset{\text{R}}{\text{HOCH}} \cdot \text{C}\equiv\text{C} \cdot \underset{\text{R}}{\text{CHOH}}$		グチンザオール アミノブチン	グルタル酸 アザピン酸 ヒペリジン
環重合	$n\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow$ 	シアン化ニッケル	シクロオクタテトラエン	スベリン酸
カーボニル化	$\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CO} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{COOR}$	ニッケルカーボニル	アクリル酸 アクリル酸エステル	樹脂 人造レザー
	$\text{R} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 		脂肪酸 脂肪酸アルデヒド	
	$\text{R} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow$ 		脂肪酸アルコール	

例題 5 次の各項の中正しいものを指摘せよ。

- (1) Paraffine系炭化水素は化学作用極めて乏しく従つて Cl_2 や Br_2 を作用せしめてもハロゲン置換体を生じない。
- (2) Paraffine 系炭化水素は酸化剤にも犯され難く空気中で点火しても燃えない。
- (3) Olefine 系炭化水素は分子中に二重結合を有する為種々の物質と反応しやすく、ハロゲン、ハロゲン化水素、硫酸等と付加反応を行う。
- (4) アセチレン系炭化水素は三重結合を持つ故その化学的性質はオレフィンに類似して居る。例えば種々の付加反応を行う事や金属化合物を作る事は両者に共通の性質である。

〔解説〕 (3) が正しい。

例題 6 左の物質より右の物質を合成する際の間中生成物を示せ。

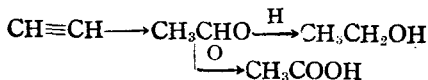
- | | |
|-----------|-----------|
| (a) 石炭 | アセチレン |
| (b) アセトン | メチルアセチレン |
| (c) アセチレン | エタノール及び醋酸 |
| (d) アセチレン | n-ブタン |

〔解説〕 (a) カーバイド CaC_2

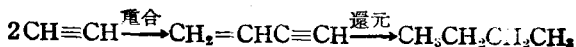
(b) 2-ジブロームプロパン $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$



(c) アセトアルデヒド CH_3CHO

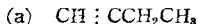


(d) ヴィニールアセチレン $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$



練習問題 9

下記化合物の名称並びに分離法を問う。



練習問題10

次の文中 [] 内を補足せよ。

エタン、エチレン、アセチレンの混合気体より各成分気体を分離採集する手段は次の如くである。即ち混合気体を [1] 又は [2] のアンモニア性溶液を通じてアセチレンを吸収せしめ、次に [3] に通じてエチレンを吸収せしめればエタンが純粋に得られる。次に此の際生じた [4] 又は [5] の沈澱は酸によりアセチレンを発生し [6] は濃硫酸と熱すればエチレンを発生する。

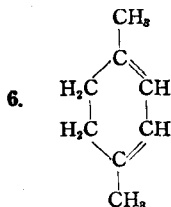
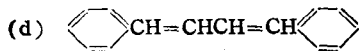
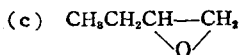
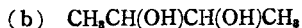
練習問題11

次の諸物質中、アセチレンより工業的に製造されるものに○を付け。

フォルマリン	ヨードメチル	グリセリン	クロロフォルム
アクリル酸	酒石酸	アセトン	

第1章 練習問題解答

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2, 2-Dimethylpentane
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 2, 2, 3-Trimethylbutane
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3, 3-Dimethylpentane
- (a) Trimethylethylmethane
 (b) Dimethylethyl-n-propylmethane
 (c) Dichlorbrommethane
 (d) Diethylisopropylmethane
- (a) アルカリ塩をナトリウムと蒸溜する
 (b) ニッケル触媒, H_2 で接触還元する
 (c) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{I} + 2\text{Nc} + \text{I} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
 $\longrightarrow \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
- (a) 3, 7-Dimethyloctene-6-al-1
 (b) 3-Methylpentene-2
 (c) 1, 2-Dimethyl-4-n-propylcyclohexane
 (d) Cyclohexatriene-1, 3, 5



7. 2個（鎖式飽和炭化水素の一般式は $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ であるが飽和炭化水素が環を一箇形成する毎に2箇のHを減ずることに注意せよ。

8. 混合物をブロームによりブローム化すれば Tri-の方が選択的にジブローム化合物となる。ここで蒸溜により両者を分ち次いでジブローム化合物をアルコール中、亜鉛で処理すれば元の物質にもどる。

9. (a) Ethylacetylene (Butine-1)

(b) Dimethylacetylene (Butine-2)

(a) は硝酸銀或は塩化第一銅等のアンモニア性溶液に通ずる時は金属化合物（アセチライド）の沈澱を生ずるが (b) は生じないから、この差により分けられる。

10. (1) AgNO_3

(2) Cu_2Cl_2

(3) 発煙硫酸

(4) 銀アセチライド (C_2Ag_2)

(5) 銅アセチライド (C_2Cu_2)

(6) 硫酸エチル

11. クロロフォルム

アクリル酸

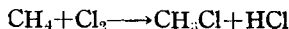
アセトン

第2章 炭化水素のハロゲン置換体

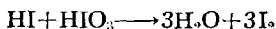
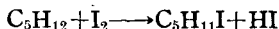
アルコールのハロゲン水素酸エステルとも見做される化合物であり、天然に産するものはない。置換ハロゲン原子の数により一ハロゲン置換体より四ハロゲン置換体までである。

(1) 一般製法

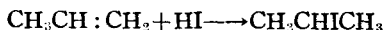
- (a) 炭化水素にハロゲンを置換させて行う。此の反応は日光の直射によつてよく行われ触媒として FeCl_3 或は I_2 等を用いる。



此の反応は操作も面倒であるし、稍高位のものにおいては異性体の混合物を生じ、その分離が困難な欠点がある。沃素置換体を作るには HIO_3 の存在において行う必要がある。これは反応の結果生成した HI が還元性があり、逆反応を起すのをおさえるためである。



- (b) 不飽和炭化水素にハロゲン、又はハロゲン化水素を付加せしめる。

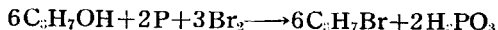
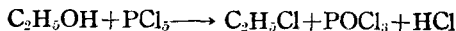


- (c) アルコールより製する。

- i) 脱水剤 (ZnCl_2 又は H_2SO_4) の存在下にハロゲン化水素酸を作
用せしめる。



- ii) ハロゲン化磷 (又はハロゲンと磷と) を作用せしめる。

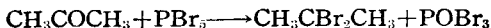
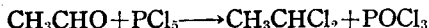


此の際 PCl_3 を用うる時は亜磷酸の代りにそのエステルを生ずる。



- (d) アルデヒド又はケトンに PCl_5 , PBr_5 を作用せしめる (二ハロ

ゲン置換体の製法である)。

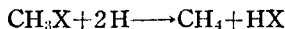


(2) 一般性質

(a) 物理的性質 低位のものは気体又は揮発性の液、快香を有し炭素数の増加に伴い、又ハロゲン原子数の増すに伴い、沸点も融点も高くなる。水より重く水に溶け難くアルコール、エーテルにとける。

(b) 化学的性質

i) 発生機の水素により炭化水素となる。

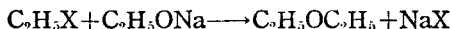


ii) ナトリウムと熱すると炭素数二倍の炭化水素となる。



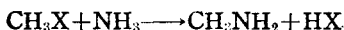
iii) 稀アルカリ水溶液又は湿つた酸化銀でアルコールとなる。

iv) ナトリウムアルコールと作用してエーテルを作る。

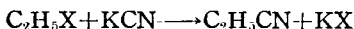


v) 亜硝酸銀と作用してニトロパラフィン、亜硝酸カリと作用して亜硝酸エステルを生ず。

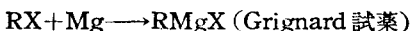
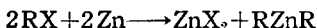
vi) アンモニアと作用して各種アミンを生ず。



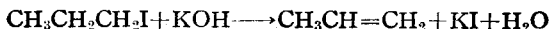
vii) シアンカリと熱すればニトリルを生ず。



viii) 亜鉛マグネシウム等と作用して金属アルキル化物を作る。



ix) 酒精アルカリで不飽和炭化水素となる。



x) ハロゲンアルキルの中、特にヨードメチルはメチル化剤として合成上極めて重要である。



例題 7 下に諸種のハロゲンアルキル並びにその製法を列記した。これ等の中、その物質の製法として最も正しいものは何か。

- (1) CHCl_3 日光直射の下鉄を触媒としてメタンに塩素を作用せしめて製す。
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ に HI を付加せしめて製す。
- (3) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ $n\text{-Butanol}$ に脱水剤の存在下 HBr を作用せしめて製す。
- (4) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ に五塩化磷を作用せしめて製する。

〔解説〕 (3) が正しい。

(1) は一般にパラフィン炭化水素にハロゲンを作用せしめる場合は RX , RX_2 , RX_3 , ……等の混合物となりこれを一ハロゲン化物或は二ハロゲン化物の段階でとめて純粋にとり出す事は不可能である (クロロホルムの製法については例題を参照せられたい)。

(2) は Markownikoff の法則に背反する。

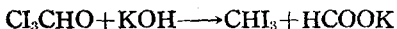
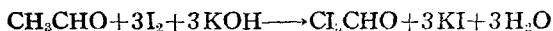
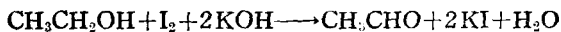
(4) はこの記述の如くすれば $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ が得られる筈である。

例題 8 次の各項の中最も正しきものはどれか。

- (1) 沃化エチルと沃化プロピルとをエーテル溶液中ナトリウムと作用せしめれば主産物としてペンタンを生ずる。
- (2) 沃化エチルに酒精カリを作用せしめればエチレンを生ず。
- (3) 亜硝酸銀とヨードプロピルを反応せしめれば亜硝酸プロピルエステルを生ず。
- (4) ヨードエチルはナトリウムアルコラートを作用せしめると全て還元せられエタンガスを発生する。

〔解説〕 (2) である。(1) においてはこの他にブタン、ヘキサンも生ずる事に注意せられたし。

て析出し、又少量でも其の臭に依つて知り得る。その反応機構はクロロフォルム生成と全く同一機構である。



之をヨードフォルム反応といひエチルアルコール、アセトンその他アセトアルデヒド、メチルケトン及び酸化によりアセトアルデヒド、メチルケトンを生ずる様なアルコール類はすべて此の反応を行うから構造推定上、重要な反応である。

練習問題12

ヨードメチルの製法中最も正しいものに○を付せ。

- (1) メタノールにヨードカリを加えて加圧下に 180—200° で反応させる。
- (2) メタノールに赤燐を加えこれにヨードを加え還流してつくる。
- (3) メタノールにヨードを加え還流下に苛性ソーダの20%溶液を滴下する。
- (4) アセチルヨードをホフマン分解してつくる。
- (5) フォルムアルデヒドにヨードカリを加えこれに濃塩酸を滴下する。

練習問題13

Allyl bromide より出発し次の諸物質を合成する法如何(反応式の左辺を示せ)。

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| (a) 4-Methylheptene-1) | (b) 1, 2, 3-Tribromopropane |
| (c) 1,2-Dibromopropane | (d) 2, 3-Dibromopropene-1 |

練習問題14

次の化合物中クロロフォルム製造の原料となるものに○を付せ。

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| (1) メタノール | (2) エタノール | (3) 醋酸エチル |
| (4) クロラール | (5) アセトン | |

練習問題15

次の場合各々何が生ずるか。

- (1) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHBr}$ に Br_2 を作用せしめる時。
- (2) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ に PBr_3 を作用せしめる時。
- (3) クロロフォルムをアニリン及び苛性カリ溶液と熱する時。
- (4) クロロフォルムをアルカリの存在で石炭酸と作用せしめる時。

練習問題16

次の物質中、ヨードフォルム反応を示すものはどれか指摘せよ。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
 (c) $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (d) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$
 (e) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (f) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
 (g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$ (h) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

第2章 練習問題解答

12. (2)

13. (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr} + \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

(b) $\text{Br}_2 + \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

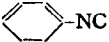
(c) $\text{HBr} + \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

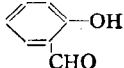
(d) $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Br}$ (b) + アルコール性 KOH

14. (2)(4)(5)

15. (1) $\text{CH}_3\text{CBr}_2(\text{CH}_3)\text{CHBr}_2$

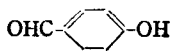
(2) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(3) 

(4) 

16. (b), (e), (g),

並びに少量の

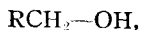


第3章 アルコール

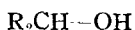
炭化水素の水素原子を水酸基を以て置換したものをアルコールといひ、その・OH基の数に応じて一価、二価乃至多価アルコールに區別する。誘導體としてはエーテル、エステル等があげられる。

第1節 一価アルコール ($C_nH_{2n+1}OH$)

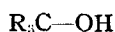
炭素鎖に -OH の結びつく位置により第一、第二、第三アルコールの別がある。



第一



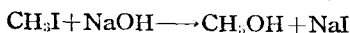
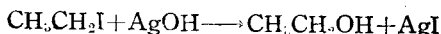
第二



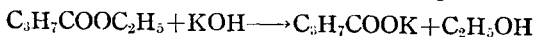
第三

(1) 一般製法

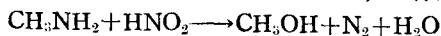
(a) ハロゲンアルキルに湿つた酸化銀 ($AgOH$) 或は稀アルカリ水溶液を作用させる。



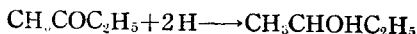
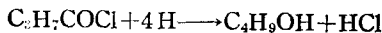
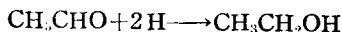
(b) エステルの加水分解により酸と共に生ずる。



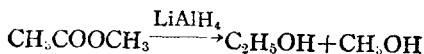
(c) 第一アミンに亜硝酸 (亜硝酸ソーダ+酸) を作用せしむ。



(d) アルデヒド、酸塩化物の還元により第一アルコール、ケトンの還元により第二アルコールが得られる。



又、近時賞用せられる様になつた $LiAlH_4$ を用いれば酸或はそのエステル等は一挙にアルコールにまで還元せられる。



(e) アルデヒド、ケトンに Grignard 試薬を作用せしめ、これを加水分解すれば対応するアルコールが得られる（有機金属化合物の項参照）。

(f) 以上は化学的製法であるがアルコール類の製法としては澱粉、糖等を原料とする醱酵法も極めて重要である。例えば蔗糖、澱粉の酒精醱酵によりエチルアルコールを得、澱粉のブタノール醱酵によりブタノールを得る。

(2) 一般性質

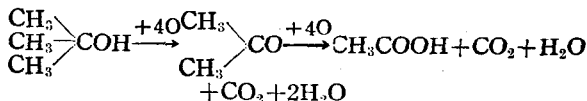
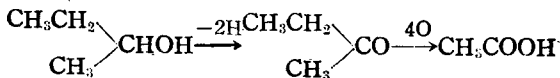
(a) 物理的性質 低位のものは無色揮発性の液、中位は油状の液、高位はパラフィン様の固体、低位及び中位の間は臭あり、味もあり水にとける。高位のものは無味無臭、水に不溶、比重はすべて水より軽い。尚第一、第二、第三アルコールの間では一般に第一>第二>第三の順に沸点が低くなる。

(b) 化学的性質

i) 低位のアルコールは多くの点で水と類似し、多くの塩と結晶アルコールとして分子化合物を作る。

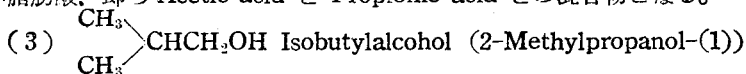


ii) 種々の酸化剤で酸化を行う場合、第一アルコールはアルデヒドとなり更に酸化されてカルボン酸となる。第二アルコールはケトンとなるが、更に強く酸化されると分解して炭素の少ないカルボン酸となる。第三アルコールは分解されて炭素の数の少ないケトンカルボン酸となる。

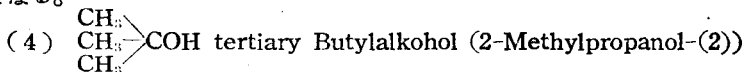


以上の反応はアルデヒド、ケトン、脂肪酸の重要な製法たるのみなら

化により Ethylmethylketone を生じ、更に酸化すれば更に炭素数の少
い脂肪酸、即ち Acetic acid と Propionic acid との混合物となる。



酸化により Isobutylaldehyd を生じ、更に酸化すれば Isobutyric acid
となる。



酸化に強く抵抗するが強いてこれを行えば炭素原子少数の脂肪酸やケト
ン等を生ずる。その分解過程は上述せり。

例題11 無水アルコールを作る方法として下記の中、正しいもの
に○を付せ。

- (イ) アルコールに消石灰を加え脱水する。
- (ロ) アルコールに無水硫酸銅を加え脱水する。
- (ハ) アルコールに無水磷酸を加え脱水する。
- (ニ) アルコールに生石灰を加え脱水する。
- (ホ) アルコールに脱水した塩化カルシウムを加えて脱水する。

〔解説〕 (ロ) (ニ) が正しい。消石灰は既に脱水力を有せず無水磷酸は
アルコール類に作用してオレフィンを生ずるし、一般に液体の乾燥には
用いられない。塩化カルシウムはアルコール類と付加化合物を作るから
厳禁である。

此の他、純アルコール中の痕跡の水を取除くためにはナトリウム或は
ナトリウムアマルガムがよく用いられるが、その溜液中にはナトリウム
或は水銀が混じて来ると報告されて居る。脱水剤を用いざる純アルコー
ルの製法としては Young 法がある。これによれば水、アルコール及びベ
ンゼンの混液を蒸溜すると先ず最初に三成分の一定比の混合物が約 65°
で溜出し、蒸溜フラスコ中に水分が全くなると次にベンゼン、アル
コールの一定比の混合物が約 68° で溜出してベンゼンが溜出し終ると温
度は急騰し、アルコールのみが 78° で溜出するというのである。

練習問題17

プロピレン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ からイソプロピルアルコールを得るには如何にすべきか反応式を以て示せ。

練習問題18

酒精と濃硫酸とを

- (a) 混じてひやしておく時。 (b) 酒精の方を少量にして熱する時。
(c) 酒精の方を過量にして熱する時。 (d) 重クローム酸カリと熱する時。
(e) 臭化カリウムと共に熱する時。 (f) 亜硝酸カリウムと共に熱する時。
(g) 氷醋酸と共に熱する時。 (h) アミルアルコールと共に熱する時。
- 何が出来るか名称及び構造式を以て答えよ。

練習問題19

C_4H_{10} なる炭化水素がある。これを接触還元すれば 2-Methylbutane を生じ、又これに HBr を作用せしめ付加化合物を AgOH と作用せしめるとアルコールを生ずる。此のアルコールを酸化すればケトンを生ずるといふ。もとの炭化水素の構造如何。

練習問題20

次の物質は工業的に如何にしてつくられるか極く簡単に記せ。

- (1) メタノール (2) エタノール (3) 醋酸 (4) 乳酸

練習問題21

次の諸物質中、フーゼル油の主成分たるものに○を付せ。

- (1) アセトン (2) グリセリン (3) イソプロピルアルコール
(4) 活性アミルアルコール (5) 酒精

第2節 エーテル及び無機酸エステル

エーテル

アルコールの水酸基の H をアルキル基にかえたものをエーテルという。同一のアルキル基を有するもの ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 型) を単一エーテル、異なるアルキル基を有するもの ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 型) を混合エーテルという。

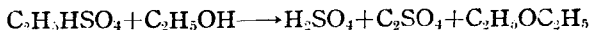
(1) 一般製法

- (a) ハロゲンアルキルと Na -アルコラートとを作用させる (Williamson の方法)。



- (b) アルコールに濃硫酸を加えて蒸溜する。此の時アルコールのみ

を補充すれば連続的にエーテルを溜出し得る。

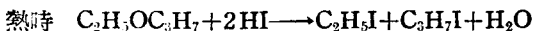


(2) 一般性質

(a) 物理性 CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ は気体、他は液体、しかし高位のものは固体となる。無色快香あり水より軽く水に不溶。

(b) 化学性 化学反応の鈍いのが特徴で例えば Na , 酸化剤, RMgX 等に対し不活性である。ただ次の反応は著明である。

i) 沃化水素と作用して次の如く分解される。

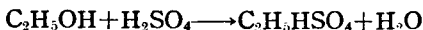


エステル

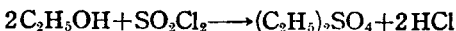
アルコールと酸とから H_2O 一分子を失つて生じたもの (或は酸の H 原子をアルキル基にて置換したものといてもよい) をエステルという。

(1) 一般製法

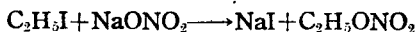
(a) アルコールと酸とを脱水剤の存在下直接に化合せしめる。



(b) アルコール (又はアルコラート) に酸の塩化物を作用せしむ。



(c) ハロゲンアルキルと酸の塩との複分解



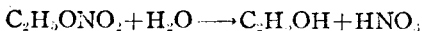
(2) 一般性質

(a) 物理性 酸性エステルは大抵無色無臭の液、水に可溶、熱に対し弱く分解しやすい。

中性エステルは概ね無色芳香の液、水に溶けがたく蒸留に際し分解のおそれなし。反応は中性、塩を作らない。

(b) 化学性

i) 水と熱すれば加水分解されて酸とアルコールとになる。アルカリ又は酸の存在で此の変化は一層円滑である。



例題12 エーテル (ジエチル) について記述した次の諸項中正しいものを指摘せよ。

- (1) 硫酸とエチルアルコールとの混合物を $140-150^{\circ}$ に加熱蒸溜し、此の際アルコールのみを滴下補充して行けばエーテルは連続的に溜出する。
- (2) エチルアルコール中へ $140-150^{\circ}$ で赤磷を触媒として HCl ガスを通じ、脱水すればエーテルを得る。
- (3) 無色快香ある液体で水には全く混じらない。
- (4) 化学反応の鈍いのが特徴であり、例えば沃化水素を作用せしめても全く反応しない。

〔解説〕 (1) が正しい。水には殆んどとけないが、しかしお互に若干は溶解し合う。

例題13 (a) 次の諸物質の構造式を示せ。

- 1) エチル硫酸(酸性エステル)
- 2) ジエチル硫酸
- 3) 亜硝酸エチル
- 4) ニトロエタン

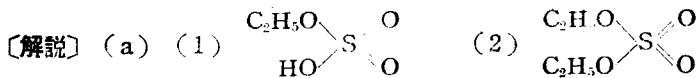
(b) 次の諸項目はエチル硫酸及びジエチル硫酸について記述したものである。該当する項に各々その名称を記せ。

- 1) スルフィルクロリッド (SO_2Cl_2) とアルコールとを作用せしめて製す。
- 2) 水に不溶芳香を有し蒸溜可能である。

(1)	
(2)	

(c) 次の諸項は亜硝酸エチル及びニトロエタンについて記述したものである。該当する項に各々名称を入れよ。

- 1) 稀アルカリと煮沸すればアルコールと亜硝酸アルカリ塩となる。
- 2) 発生機水素で還元すればアルコールとアンモニアになる。
- 3) 芳香ある液で水に僅かにとけ加水分解はうけない。

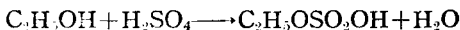


(b) (1) ジエチル硫酸 (2) ジエチル硫酸

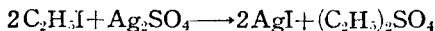
(c) (1) 亜硝酸エチル (2) 亜硝酸エチル

(3) ニトロエタン

硫酸エステル $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}$ はアルコールに硫酸を加え熱し、炭酸カルシウムを加え、過剰の硫酸を CaSO_4 として沈澱させ濾過して濾液中のカルシウム塩を計算量の硫酸で分解し製する。

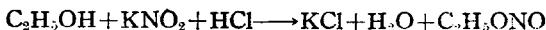


ジエチル硫酸 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ は一般生成法にしたがい (1) アルコールに発煙硫酸を作用せしめるか。(2) 硫酸銀と沃化メチルを作用せしめるか。(3) 塩化スルフィールとアルコールとを作用せしめて製する。

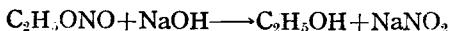


エチル化剤として合成に用いられるが猛毒である。

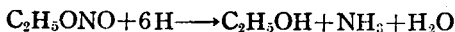
亜硝酸エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ はアルコールに亜硝酸を作用せしめて製する。



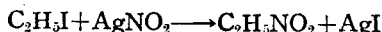
稀アルカリと煮沸すればアルコールと亜硝酸アルカリ塩となる。



発生機の水素で還元すればアルコールとアンモニアとなる。



ニトロエタン $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ は沃化アルキルを亜硝酸銀と熱する時、若干の亜硝酸エステルと共に生ずる。



芳香ある液で水に極めて僅かにとける。沸点は異性体である亜硝酸エチルより著しく高く、又加水分解をうけない点において相違する (本物

質はエステルではない点に注意!。

練習問題22

此処に同一の分子式を有する二物質がある。この中甲は78°Cで沸騰する液体、乙は-23°Cで液化する気体である。甲は過剰の金属ナトリウムと作用して水素ガスを発生し C_2H_5NaO なる物を生じ、五塩化磷と作用して HCl を発生し C_2H_5Cl なる物を生じ、沃化水素と熱する時は C_2H_4 を生ずる。

乙は金属ナトリウムとも作用せず、五塩化磷とも作用し難く沃化水素と熱する時 CH_3I なる化合物を生ずるのみ、甲乙各々の構造式を記せ。

練習問題23

(1) 硝酸エチルエステル (2) 亜硝酸エチルエステル、及び (3) ニトロメタンの各々を錫と塩酸とで還元する時の反応式を示せ。

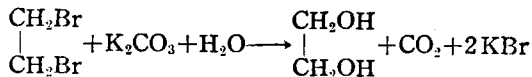
第3節 多価アルコール

(1) 二価アルコール

代表的化合物はエチレングリコール $\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ である。

(a) 一般製法

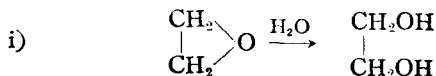
i) 炭化水素のハロゲン二置換体 (同一炭素に結合しないもの) を加水分解する。

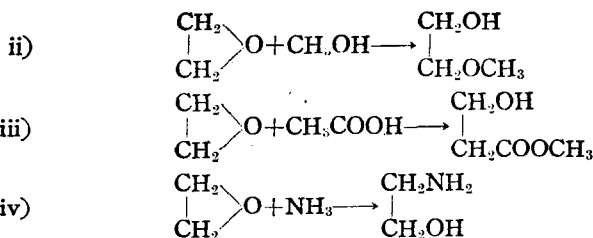


(b) 一般性質 主として粘性ある無色の液で稍甘味あり、水、酒精に易溶、エーテルに難溶、対応する一価アルコールに比し沸点は高い。

化学作用は一価アルコールに類し、その作用は二重に行われる。

(c) 二価アルコールの分子内エーテル $\begin{array}{c} R \\ | \\ O \\ | \\ R' \end{array}$ を酸化アルキレンと呼ばれる。その代表者に酸化エチレン (Ethylene oxide) がある。本品はエーテル様の香気ある液で水に溶ける。甚だ不安定である。その反応を次に式を以て簡単に示す。

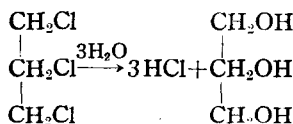




(2) 三価アルコール 最重要な代表者であるグリセリンにつきの一般事項は省略する。

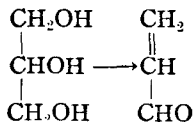
(a) 製 法

- i) 油脂の鹼化 油脂を鹼化すれば高位脂肪酸とグリセリンとを生ずる。脂肪酸の沈澱（苛性アルカリで鹼化する際は脂肪酸のアルカリ塩即ち石鹼）を濾別し、グリセリンを含む母液を減圧下蒸留して精製する。
- ii) 糖の溶液のグリセリン 醱酵による。
- iii) 1,2,3-三クロールプロパンをアルカリの存在下水と熱する。

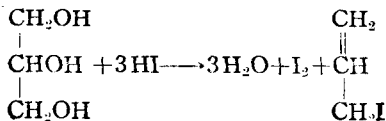


(b) 性 質 無色の甘く粘稠な液で吸湿性強く水、酒精とよく混じ、エーテルには不溶である。その化学反応は次の如し。

- i) 脱水剤 (KHSO_4 , P_2O_5) と熱するとアクロレインを得る。



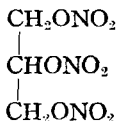
- ii) HI (或は I_2 と赤磷) によつて沃化アリルを生ずる。



iii) 酸化剤により種々の酸化産物をあたえる。

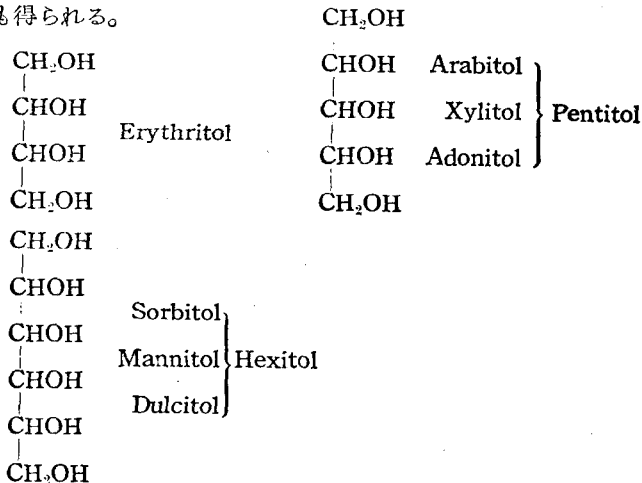
iv) 蔞酸と熱する時115°付近で蟻酸を生じ、200°付近でアリルアルコールを生ず。

v) 発煙硝酸と濃硫酸とを注意深く作用させるとニトログリセリンを生ずる。



本品は構造式の示す如くグリセリンの硝酸エステルであり爆発性を有する。硅藻土と混合したものはダイナマイトであり爆薬として用いられる。

(3) 四価アルコール、五価アルコール、六価アルコール 四価、五価、六価の直鎖多価アルコールは多くは植物界に産する。又糖類の還元によつても得られる。



(4) 油脂 油脂とは高位脂肪酸のグリセリンエステルの混合物であり、通常液状なるを油、固状なるを脂肪という。

(a) 物理性 純品なれば無色無味無臭で水にとけず酒精に難溶。その他の有機溶媒にはよくとけ水より軽い。

(b) 化学性

- i) 加水分解により高位脂肪酸の混合物とグリセリンとに分れる。
加水分解の方法としては (イ) 高压水蒸気と熱する。(ロ) 硫酸又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在下水と熱する。(ハ) NaOH 又は KOH の水溶液と熱する等がある。特に後者においては脂肪酸は Na 塩又は K 塩となる。之即ち石鹼である。
- ii) 不飽和性——油脂の硬化 不飽和酸にとむ油脂は Ni 等の触媒の存在下水素ガスと熱すれば水素が付加して飽和成分が多くなり、その結果として液状の油が固状となり品質もよくなる。この仕事を油脂の硬化という。
- iii) 乾性油、不乾性油 空気中に長くおく時は乾くが乾燥の難易により乾性油、不乾性油の別がある。乾性油をより乾きやすくするため Pb 、 Mn 等の酸化物と熱する。かくして得た油をボイル油という。

油脂については尙記述すべき事多きも植物化学の部門にゆずる事とする。

〔付〕 蠟 動植物界に産する硬い膏様の物質で高位のアルコールと高位の脂肪酸とのエステルである。グリセリンのエステルではない点で油脂とは判然と区別される。蜜蠟、鯨蠟等がその例である。木蠟は外觀的には類似して居るが、化学的にはパルミチン酸のグリセリンエステルを主成分とし脂肪に属するものである。

例題14 次の諸項中、正しいものはどれか。

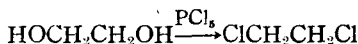
- (1) エチレングリコールは無色粘稠な液で甘味を有し、水に少しとけるが任意の割合には混合しない。
- (2) エチレングリコールは二塩化エチレンを炭酸カリの溶液と煮沸すれば得られる。
- (3) エチレングリコールに五塩化リン或は塩化水素を作用せしめる時、共に二塩化エチレンを生ず。
- (4) グリセリンは無色粘稠甘味を有する液体で水、酒精、エー

テルに易溶である。

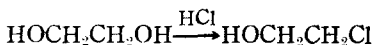
- (5) ニトログリセリンはグリセリンに濃硝酸を作用せしめ、その OH 基を NO₂ 基で置換したものである。

〔解説〕 (2) が正しい。

エチレングリコールに五塩化リンを作用せしむれば二塩化エチレンを生ずる。



しかし塩化水素では一つだけ置換してエチレンクロールヒドリンを生ずる。



例題15 石鹼についてのべた下の文中 欄を補足せよ。

油脂を苛性ソーダの水溶液と攪拌加熱すれば鹼化が起り、脂肪酸ナトリウムと 1 となる。此の溶液に食塩を加えると脂肪酸ナトリウムが析出する(この操作を 2 という)。之を分離し精製乾燥したものが石鹼である。尚用途により香料や色素を加え、又棒型で形を与える。 2 の操作の廃液からは 3 が得られる。

苛性ソーダを用いて製した石鹼は 4 又は 5 と云われ苛性カリを用いて製したものは通常グリセリンを含み軟く、 6 又は 7 と云われる。

- 〔解説〕 (1) グリセリン (2) 塩析 (3) グリセリン
(4) 曹達石鹼 (5) 硬石鹼 (6) カリ石鹼
(7) 軟石鹼

狭義の石鹼は高位脂肪酸のナトリウム及びカリウム塩であるが、広義では水に不溶なカルシウム或はマグネシウム等の金属塩をも石鹼という事がある。

練習問題24

次の物質の構造式を記し且水と自由に混合するものには○を付せ。

- (1) n-Amyl alcohol (2) Ethyleneglycol (3) Dioxane
(4) Pyridine (5) Carbon bisulphide

練習問題25

次の諸物質の加水分解に普通用いられる試薬は何か。又、その際生ずる主産物の名称を問う((1)(4)については一般名で可)。

- (1) 硬化油脂 (2) 澱粉 (3) クロロフォルム (4) 蠟

第3章練習問題解答



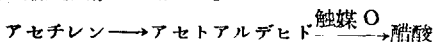
18. (a) 硫酸エチルエステル $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$
 (b) エケレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
 (c) エチルエーテル $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
 (d) アセトアルデヒド CH_3CHO (主として)
 (e) ブロームエチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
 (f) 亜硝酸エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$
 (g) 醋酸エチル $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 (h) エチルアミルエーテル $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$



20. メタノール、水性ガスを原料とし触媒の存在下次の反応式に従い、高温高压で CO と H_2 とを反応せしめて製す。 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

エタノール 殆んど糖蜜や澱粉の酒精発酵により製す。アセチレンよりアセトアルデヒドを製しその還元によつても製す。

(3) 酒精の醋酸発酵を応用する。

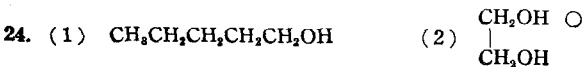
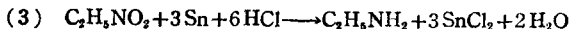
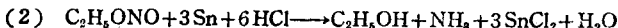
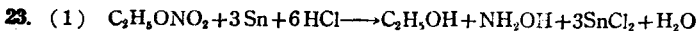


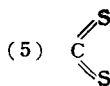
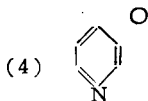
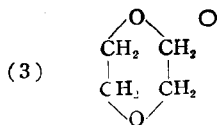
(4) 乳糖、麦芽糖に乳酸菌を作用せしめ乳酸発酵により製す。

21. (3)(4)

フーゼル油は単糖類の発酵の際、酒精、数%のグリセリン、若干の琥珀酸と共に得られる酒精より高位のアルコールの混合物をいう。

22. 甲は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙は CH_3OCH_3





25. (1) 苛性アルカリ
 (2) 稀硫酸
 (3) 苛性アルカリ
 (4) 苛性アルカリ

グリセリンと高級脂肪酸
 葡萄糖
 蟻酸
 高位アルコールと高位脂肪酸

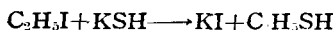
第4章 硫黄、窒素、燐、砒素、アンチモン のアルキル化合物

第1節 硫黄のアルキル化合物

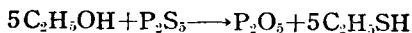
(1) チオアルコール(メルカプタン)RSH アルコールのO原子をS原子で置換したもの。

(a) 製法

i) ハロゲンアルキルかアルキル硫酸カリウムと水硫化カリウムとを蒸溜する。

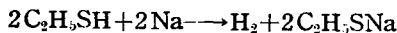


ii) アルコールを五硫化燐と熱す。

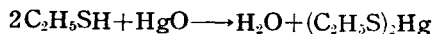


(b) 性質 メチルメルカプタンは無色の気体、他は無色の液体で一般に水に不溶で悪臭があり、よく燃える。

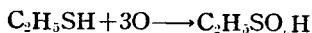
i) Na, K 等と作用し H_2 ガスを放ち金属化合物メルカプチドを生ず。



ii) 金属酸化物と作用してもメルカプチドを生ずる。



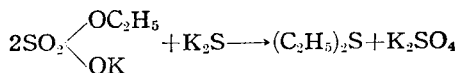
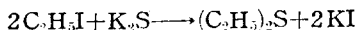
iii) 硝酸、過マンガン酸カリ等で酸化するとエチルスルホン酸を生ずる。



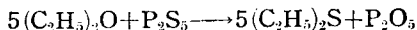
(2) チオエーテル(硫化アルキル) エーテルのO原子をS原子で置換したもの。

(a) 製法

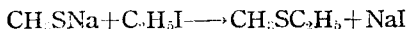
- i) ハロゲンアルキル又はアルキル硫酸カリに硫化カリウムを作用せしむ。



- ii) エーテルに五硫化磷を作用せしむ。

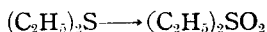


- iii) ナトリウムメルカプテッドにハロゲンアルキルを作用さす。



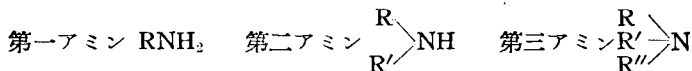
(b) 性質

無色中性の悪臭ある液体で水に難溶であり、よく燃える。酸化すればスルホンとなる。



第2節 アルキルアミン及びアルキルアンモニウム化合物

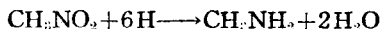
アムモニア NH_3 の H 原子をアルキル基で置換したものをアルキルアミンと総称し、置換される水素原子の数に従つて次の三者がある。



なお NH_4Cl , NH_4OH の如きアンモニウム化合物の H 4 原子を R 基で換えたものもあり、之を第四アンモニウム化合物という。

(1) 一般製法

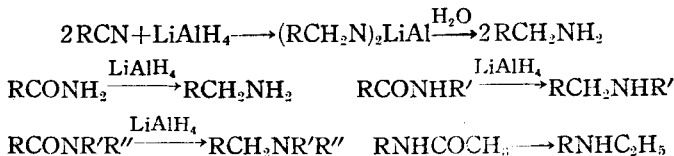
- (a) ニトロパラフィンの還元



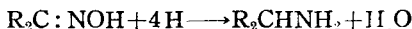
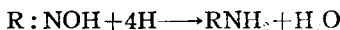
- (b) ハロゲンアルキルと NH_3 (濃水溶液又は酒精溶液) とを封管中で熱する。此の時第一、第二、第三の各アミンのハロゲン化水素酸塩と第四アンモニウム塩との混合物を生ずるから、反応終了後強アルカリを以て塩を分解し、水蒸気蒸溜すれば第一、第二、第三アミ

ンは蒸溜され、第四級アンモニウム塩のみ変化せずして残る。

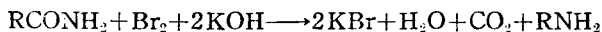
(c) ニトリル、アミド或はアチルアミンの LiAlH_4 による還元。



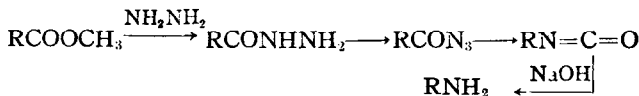
(d) アルデヒド或はケトンのオキシムのナトリウムとアルコール、或は稀醋酸中、ナトリウムアマルガムによる還元。



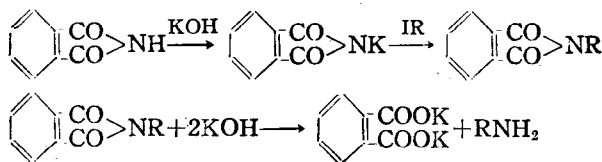
(e) 酸アミドに臭素とアルカリとを作用させる (Hofmann の反応)。



(f) Curtius の反応



(g) Gabriel の合成



(2) 一般性質

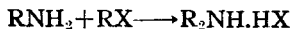
(a) 物理性

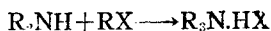
低位は気体 NH_3 、臭あり、中位は NH_3 、臭の揮発性液体、高位は固体、無臭難溶。

(b) 化学性

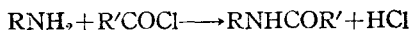
i) 塩基性 NH_3 より強く R を増すに従い益々強くなる傾がある。

ii) ハロゲンアルキルと化合しやすく次の如く反応する。



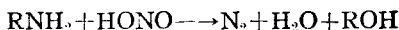


iii) 酸クロリッド、酸無水物と作用して酸アミドをあたえる。

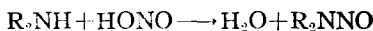


iv) 亜硝酸の作用

第一アミンは N_2 を放ちアルコールを生ず。

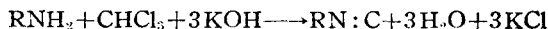


第二アミンはニトロソアミンを生ず。



第三アミンは亜硝酸と作用しない。

v) カルビルアミン反応 第一アミンに限りクロロフォルムとアルカリとの作用によりカルビルアミンを生ずる。

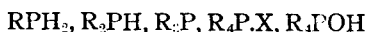


第四アンモニウム化合物 R_4NX

製法は上述の通り強熱すれば第三アミンと RX とにかえり、又酸化銀の湿つたものをあたえると分解されて遊離塩基を生ずる。

第3節 磷、砒素、アンチモン等の アルキル化合物

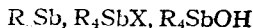
フォスフィン及びフォスフォニウム化合物



アルジン及びアルジニウム化合物



ステピン及びステボニウム化合物



砒素の二メチル化合物中にカコゲル化合物がある。この中、酸化カコゲル $(\text{CH}_3)_2\text{-As}>\text{O}$ は亜砒酸と醋酸ナトリウムとを熱する時生ずる物質である。

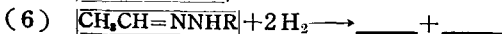
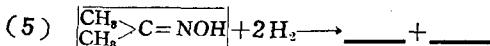
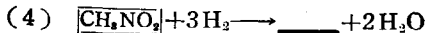
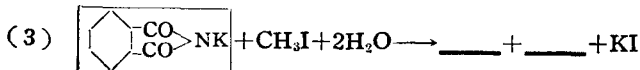
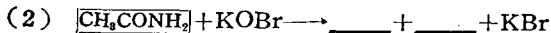
$As_2O_3 + 4CH_3COONa \longrightarrow 2CO_2 + 2Na_2CO_3 + (CH_3)_2AsOAs(CH_3)_2$
悪臭ある液体で有毒であり、亜砒酸及び醋酸の鑑識に用いられる。

例題16 次の諸物質に名称を付し、且それ等が如何なる化合物群に属するか記せ(例えばメチルアミン CH_3NH_2 は一級アミンであるという様に)。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ (b) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$
 (c) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (d) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 (e) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{HCl}$ (f) $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_4\text{NBr}$
 (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (h) $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ (i) $(\text{CH}_3)_3\text{CCONH}_2$

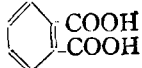
- 【解説】** (a) sec-Butylamine (一級アミン)
 (b) Diethylisopropylamine (三級アミン)
 (c) t-Amylamine (一級アミン)
 (d) Methylisobutylamine (二級アミン)
 (e) Methyl-di-n-propylamine (三級アミンの塩酸塩)
 (f) Tetra-isopropylammonium bromide
 (四級アンモニウム塩)
 (g) N-Nitrosoethyl-n-propylamine
 (二級アミンのニトロソ誘導体)
 (h) N-Ethylacetamid (二級アミド)
 (i) Trimethylacetamid (一級アミド)

例題17 次の諸式はアミンの製法として知られて居る反応の方程式を示したものである。□ で囲んだ物質の名称並びに _____ を施した部分に来るべき物質の構造式を書け。



〔解説〕 (1) イソシアン酸メチル, CH_3NH_2

(2) アセトアミド, $\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CO}_2$

(3) フタル酸イミドカリウム, CH_3NH_2 , 

(4) ニトロメタン, CH_3NH_2

(5) アセトンオキシム, $\text{CH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHNH}_2, \text{H}_2\text{O}$

(6) アセトアルデヒドアルキルヒドラゾン, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{RNH}_2$

例題18 第一、第二、第三アルキルアミンに

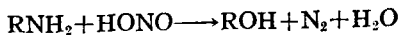
(1) 亜硝酸を作用せしめる時。

(2) 有機酸塩化物、酸無水物を作用せしめる時。

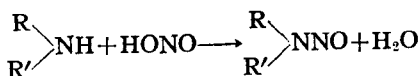
(3) クロロフォルムと酒精カリを加えて熱する時。

各々如何になるか。

〔解説〕 (1) 第一アミンは亜硝酸と熱すれば窒素を発生しアルコールを生ずる。



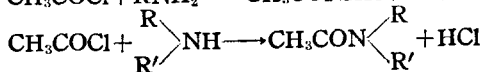
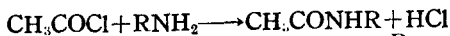
第二アミンは黄色の水に難溶なニトロサミンを生成する。



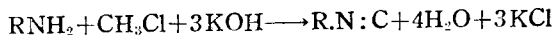
此処に生じたニトロサミンは強熱すれば第二アミンを再生する。

第三アミンは亜硝酸と塩を作るのみで作用しない。

(2) 第一、第二アミンは酸塩化物又は無水物と作用してアミドを生ずるが第三アミンは作用しない。醋酸クロリッドに例をとり反応式を下に示しておく。



(3) 第一アミンのみがカルビルアミン (イソニトリル) を生ずる。



(此の反応は CHCl_3 又は第一アミンの検出に用いられる前出

参照の事)

練習問題26

次の場合、如何なる反応が生ずるか式を以て示し且生ずる物質の名を記せ。

- (1) 亜硫酸と醋酸カリウムとを熱する時。
- (2) ブロムエチルと水硫化カリとを作用せしめる時。
- (3) ヨードエチルと硫化カリとを作用せしめる時。

練習問題27

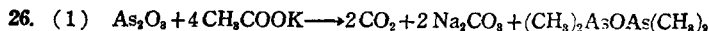
沃化アルキルをアンモニアの酒精溶液と共に封管に入れ熱し、反応生成物にアルカリを加えて蒸溜すれば溜出物には何々が出来、残留液には何が残るか。又この残留液中の物質を単離後これに湿つた酸化銀を作用せしめればどうなるであろうか。反応式を記して説明せよ。

練習問題28

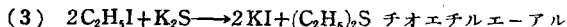
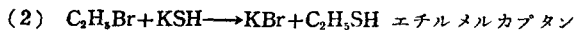
次の諸物質に各々亜硝酸を作用せしめれば如何になるか。

- (1) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ (2) CH_3CONH_2 (3) NH_2CONH_2 (4) $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$

第4章 練習問題解答



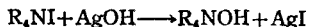
酸化カコデイル



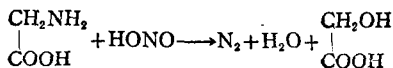
27. 第一、第二、第三アミンの HI 塩及び第四アンモニウム塩の混合物を生ずる。



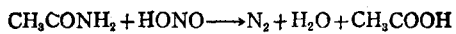
遊離の第一、第二、第三アミンは溜出し、第四アンモニウム塩のみ未変化のままのこる。このものは湿つた酸化銀により水酸化テトラアルキルアムモニウムとなる。



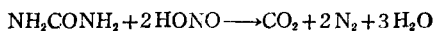
28. (1) グリコール酸を生ず。



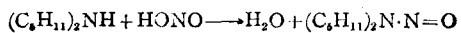
(2) 醋酸を生ず。



(3) 炭酸ガスを発生する。



(4) ディアミルニトロソアミンを生ず。



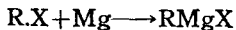
第5章 有機金属化合物

金属が直接炭素と結合して居る化合物で主として金属アルキル化合物をいう。その中、著名なものは亜鉛アルキルと Grignard 試薬である。最初先ず亜鉛アルキルが発見され、その反応が有機化合物合成に利用されたが空気にふれると直ちに火を放つから炭酸ガス気流中で反応を行わねばならぬという不便があつた。Grignard はハロゲン化アルキルマグネシウムを製し、之が空気中で発火せず取扱いが前者に比し簡単であり、且反応も Zn の場合と殆んど同様である事を発見して、以来亜鉛アルキルに代つてこれが用いられて居りグリニヤール試薬と呼ばれる。

(1) Grignard 試薬 (アルキルハロゲン化マグネシウム)

(a) 製法

エーテル溶液中金属 Mg とハロゲンアルキルとを作用せしめて製す。

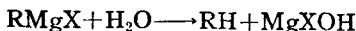


(b) 性質

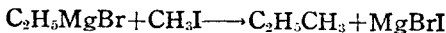
結晶として取出し得るが吸湿性強く普通溶液のまま反応に用いる。次の如き諸反応を行う。

1. 炭化水素の合成

i) 水と作用して

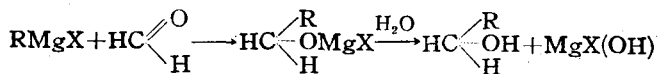


ii) ハロゲンアルキルと作用して

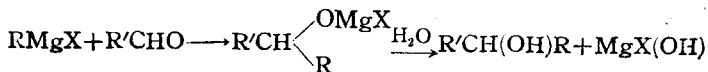


2. アルコールの合成

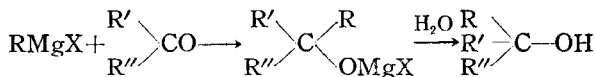
i) Formaldehyde よりは第一アルコール



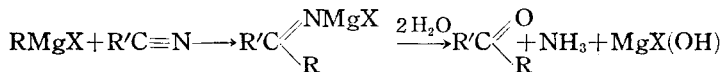
ii) 他のアルデヒドよりは第二アルコール



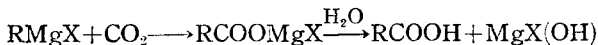
iii) ケトンよりは第三アルコール



3. ケトンの合成

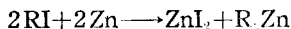


4. 酸の合成 (無水炭酸の作用により)

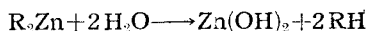


(2) 亜鉛アルキル R_2Zn

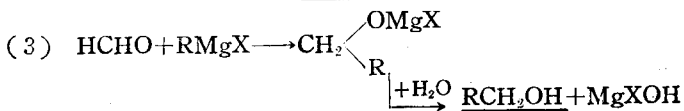
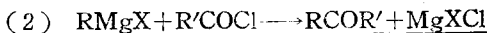
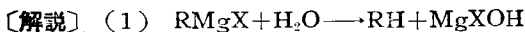
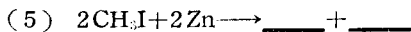
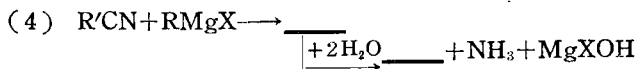
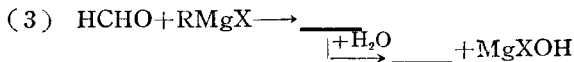
製法 沃化アルキルと亜鉛とを熱す。

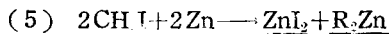
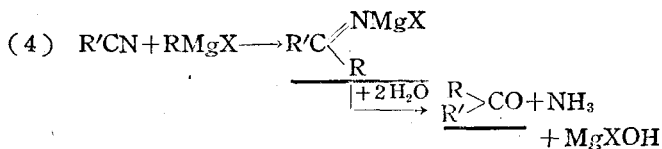


性質 無色の重い液、悪臭あり空中で酸化されやすく、又すこぶる反応性にとみ、水、アルデヒド、ケトンその他多くのものと作用する。

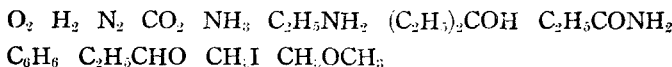


例題19 下記の ___ の部に適当な構造式を記入し反応式を完結せよ。

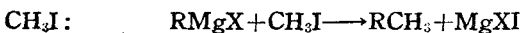
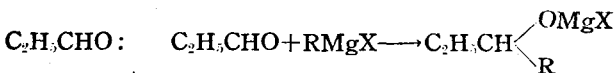
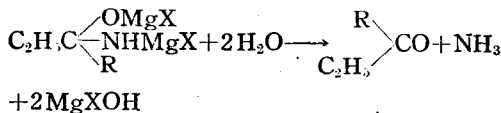
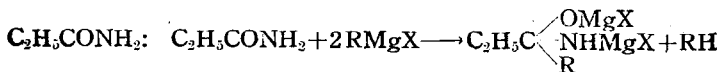
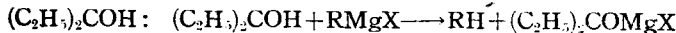
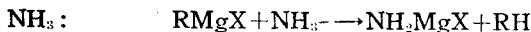
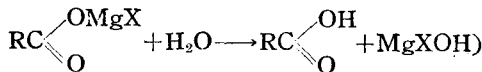
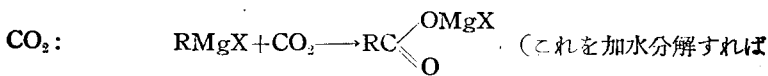
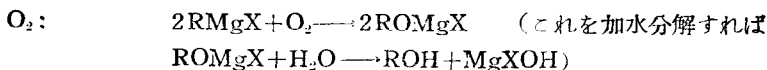




例題20 次の諸物質中 $RMgX$ (グリニヤール試薬) と反応を起すものを拾い、且その反応生産物の構造を示せ。



〔解説〕 反応するものにつきその反応式も示しておく。



練習問題29

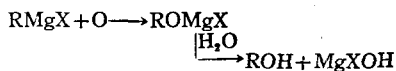
一般にグリニヤール反応において水の存在をさねねばならぬのは如何なる訳か、又グリニヤール反応を用いて第一級アルコールを生成し得るか。もし生成し得ればその際の反応式をも記せ。

第5章 練習問題解答

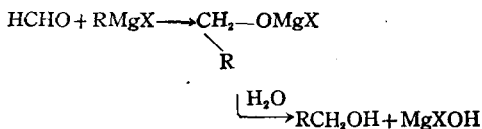
29. グリニヤール試薬は水と反応して炭化水素を生ずる。従つて、これを利用して炭化水素を得る目的以外には水の存在を厳にさける必要がある。

グリニヤール試薬により第一級アルコールを生成するには次の二の場合がある。

- i) 酸素を吸収せしめ加水分解する。



- ii) フォルムアルデヒドを作用せしめ加水分解する。



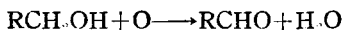
第6章 アルデヒド及びケトン

第1節 アルデヒド (RCHO)

カルボニル基 >CO が一箇のアルキル基及び H と結合した化合物である。第一アルコールの酸化に際し第一次の生成物である。

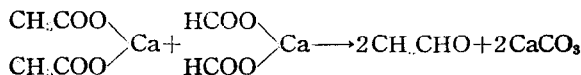
(1) 一般生成法

(a) 第一アルコールの酸化

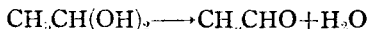
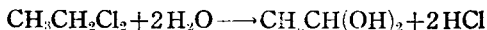


酸化剤としては普通クロム酸混液 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) が用いられる。

(b) 脂肪酸カルシウムと蟻酸カルシウムを乾溜する。



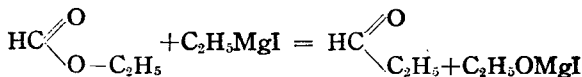
(c) RCHCl_2 型二塩化パラフィンの加水分解



(d) 酸塩化物の還元 (Rosenmund の還元) (H_2 , Pd-BaSO₄)



(e) Grignard 試薬を用いる方法



蟻酸エステル

(2) 一般性質

(a) 物理性 最低位の Formaldehyde のみ気体、それ以上は揮発性の液体、香を有し、水、酒精、エーテルに可溶、高位のものは水に溶けざる固体。

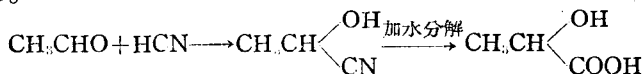
(b) 化学性 頗る反応性にとむ。以下に重要なものを列記する。

i) 還元性 一般に酸化されやすく酸となる。従つて他物質を還元し、例えば硝酸銀のアンモニア溶液と共に熱すれば銀鏡を生じ、又フェーリング溶液を還元して赤色の Cu_2O を沈澱する。

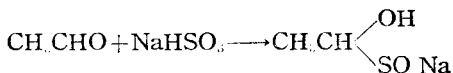
ii) 付加反応 $-\text{CH}=\text{O}$ の二重結合に基く。

(a) 水素を付加して第一アルコールとなる。

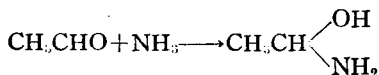
(b) HCN によりシアンヒドリンを生じ加水分解によりオキシ酸となる。



(c) NaHSO_3 の濃溶液を加うれば結晶性の加成分をつくる。

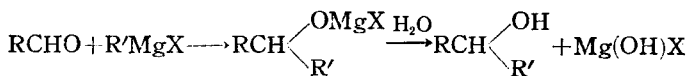


(d) エーテル溶液はアンモニアにより結晶性のアルデヒドアンモニアを生ずる。これは酸により再びアルデヒドとなる。

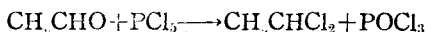


アルデヒドビスルフィット、アルデヒドアンモニアは酸又はアルカリの作用により容易に元の物質にかえる。

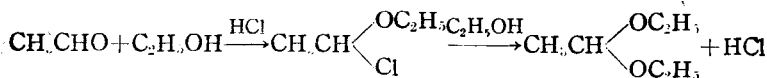
(e) グリニヤール試薬を付加せしめ水で分解すると第二アルコールを生ずる。



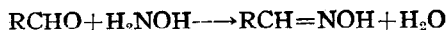
(3) 五塩化磷により RCHCl_2 を生ずる。



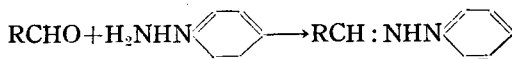
(4) アルコールとアルデヒドの混合物に塩化水素を作用させる時、アセタールを生ずる。



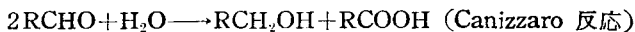
(5) (a) ヒドロキシルアミンによりオキシムを生ずる。



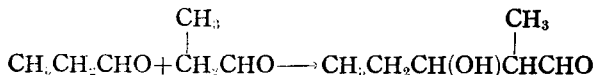
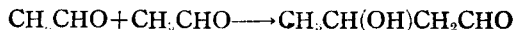
(b) フェニールヒドラジンによりフェニールヒドラゾンを生ずる。



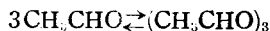
(6) アルデヒドの中フォルムアルデヒド、芳香族アルデヒドはアルカリの存在において Canizzaro 反応をなすがアセトアルデヒド以下の脂肪族アルデヒドはアルデヒド樹脂を生ずる。



(7) RCH_2CHO $\text{RR}'\text{CHCHO}$ なる構造 (即ちアルデヒド基と結合する炭素に少くも一個の水素原子が結合する) のアルデヒドは弱アルカリ、塩化亜鉛の存在で二分子結合して新化合物 β -オキシアルデヒド (アルドールと称す) を作る。



(8) 重合反応をよく行う (特に炭素数の少きものにおいて)。



(9) Fuchsin を亜硫酸で脱色した上にアルデヒドを加えると低温でも帯紫赤色となる。之を Schiff の反応という。

例題21 フォルムアルデヒド、アセトアルデヒドに就き下の諸反応を行つた場合、何が生ずるか欄内に記せ。

- (1) 過マンガン酸カリで酸化する時。
- (2) ナトリウムアマルガムと水とで還元する時。
- (3) 強アルカリを作用せしめる場合。
- (4) グリニャール試薬 (CH_3MgI) を作用せしめる時。
- (5) アンモニアを作用せしめる時。

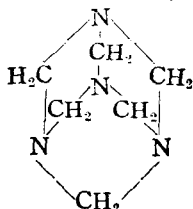
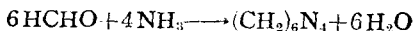
[解説]

	フォルムアルデヒド	アセトアルデヒド
(1)	HCOOH	CH ₃ COOH
(2)	CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ OH
(3)	HCOOH と CH ₂ OH	アルデヒド樹脂
(4)	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ >CHOH
(5)	Hexamethylenetetramine	Acetaldehydeammonia

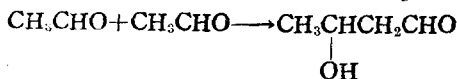
例題22 次の物質の構造式及び各々の製法をあげよ。

- (1) ヘキサメチレンテトラミン (2) アルドール
 (3) パラアルデヒド (4) アクロレイン
 (5) アセタール (6) スルフォナール

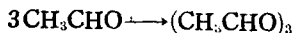
〔解説〕 (1) NH₃ を通じたフォルマリンを蒸発すれば得られる。



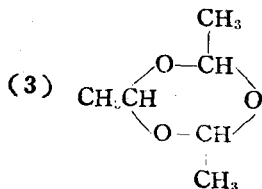
(2) $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ アセトアルデヒドに少量の苛性ソーダ稀塩酸、塩化亜鉛又は炭酸カリを加えて数日間放置すればアルドールを生ずる。



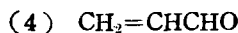
アルデヒドに一滴の濃硫酸を落すと熱を發しパラアルデヒドを生ずる。



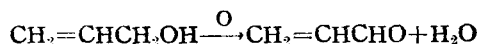
(パラアルデヒドはもはやアルデヒドの性質を示さず、又水に僅かしかとけない。稀



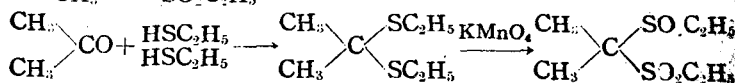
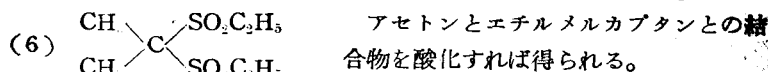
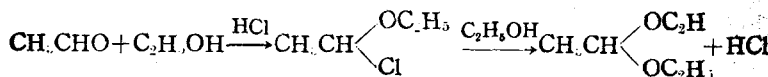
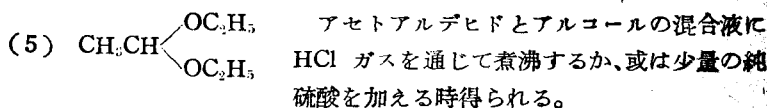
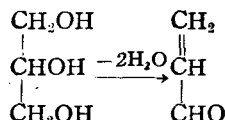
硫酸と共に蒸溜すれば再びアルデヒドを与える。



i) アリルアルコールを緩和に酸化する。

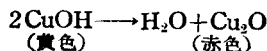
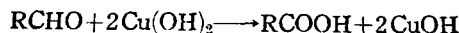


ii) グリセリンを脱水剤と熱する。

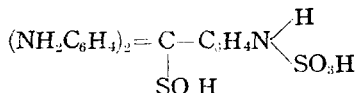


例題23 (1) Fehling 溶液、(2) Schiff's reagent とは何か説明せよ。

【解説】 (1) Fehling's solution とは硫酸銅水溶液にロッシェル塩(酒石酸カリソーダ)と苛性ソーダの水溶液を一定の割合に混じたものである。此の際生ずる $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は分子内錯塩として溶存し、これを還元性を有する物質と煮沸すると次の如く反応して赤色の Cu_2O を生ずるから糖の検出、定量その他、アルデヒド、ポリオキシフェノール類の検出に用いられる。



(2) Schiff's reagent フクシンの水溶液に亜硫酸ガスを通ずるか、又は重亜硫酸塩を加えると無色の液を得る。之を Schiff's reagent という。この際フクシンは次の如く変化したものと考えられるが、之にアルデヒドを加えるとフクシンを復生し紅色を呈する。従つてアルデヒド試薬として屢々用いられる。



例題24 クロラールに就き次の間に答えよ。

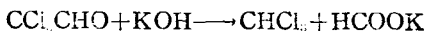
- (1) 構造式 (2) 製法
 (3) アルカリを作用せしめる時何を生ずるか。
 (4) 水を加えれば何を生ずるか。

〔解説〕 (1) CCl_3CHO

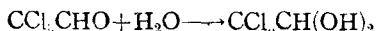
(2) 酒精又はアセトアルデヒドに塩素を作用せしめて製する。

(刺戟臭ある油状の液である)

(3) クロロフォルムを生ずる。



(4) 発熱し激しく化合し抱水クロラールとなる。



本品は水に可溶性の結晶体で、濃硫酸により再び水とクロラールに戻る。

練習問題30

次の文中 [] を補足せよ。

フォルムアルデヒドは [(1)] の蒸気を空中の酸素で白金、銅又は銀等を触媒として酸化し、或は [(2)] を乾溜すれば得られる。無色無刺戟臭の気体でその40%水溶液は [(3)] と称し殺菌に用いられる。還元されて [(4)] になり酸化されて蟻酸となる。又アルカリにより [(5)] 反応を行い [(6)] と [(7)] とを作る。アンモニアを作用せしめれば一般アルデヒドと異なり [(8)] を生ずる。之は [(9)] (局方名) の名の下に利尿剤として用いられる。水溶液を蒸発すれば重合して [(10)] を生成する。その他種々の重合体も知られて居る。例えばフェノールと縮合せしめて [(11)] とな

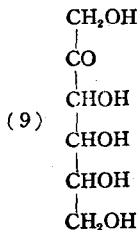
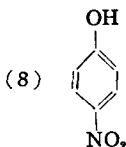
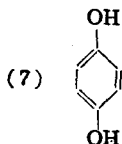
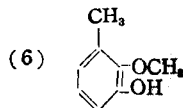
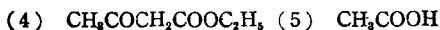
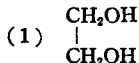
しその他、種々の物質との縮合体も工業的に製造されて居る。

練習問題31

アセトアルデヒドを硝酸銀のアンモニアアルカリ性溶液と共に温める時どうなるか。反応式を以て簡単に示せ。

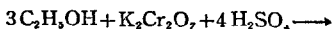
練習問題32

次の諸物質中フェーリング溶液を還元するものに○を付せ。



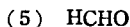
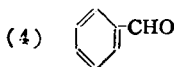
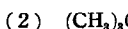
練習問題33

次の方程式を完結せよ。



練習問題34

Isobutyraldehyde に冷時稀苛性ソーダ溶液を作用せしむる時結果如何。又次の諸アルデヒド中アルドール縮合をせざるものを指摘せよ。

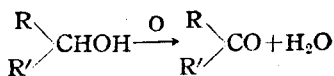


第2節 ケ ト ン (RCOR')

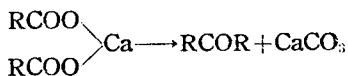
カルボニル基が二個のアルキル基と結合した化合物である。

(1) 一般生成法

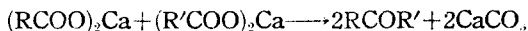
(a) 第二アルコールの酸化による。



(b) 脂肪酸カルシウム又はバリウム塩の乾溜。



二種の脂肪酸カルシウム又はバリウム塩を当量に混じ、乾溜すれば混合ケトン mixed ketone (COに結合する基が異なるケトン)を生ずる。



(c) β -ケトン酸のケトン分解 (アセト酢酸エチルの項参照)

(d) ニトリル、酸アミドにグリニヤール試薬を作用さす (グリニヤール試薬の項参照)。

(e) $\text{RCCl}_2\text{R}'$ 型二塩化パラフィンの加水分解



(2) 一般性質

(a) 物理性 低位のものは揮発性の液、香あり水、酒精、エーテルに可溶。高位のものは固体であり水に不溶である。

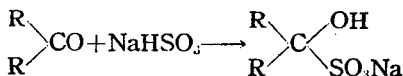
(b) 化学性 アルデヒドほどではないが反応性にとむ。

i) 酸化 酸化され難いがクロム酸混液や過マンガン酸カリで強いて酸化すれば分解を起しC原子少数の脂肪酸等を生ずる。

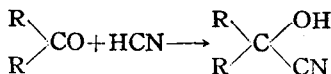
ii) 還元 還元されやすく種々の還元剤により第二アルコールに帰る。

iii) 付加反応

a. 酸性亜硫酸ソーダ

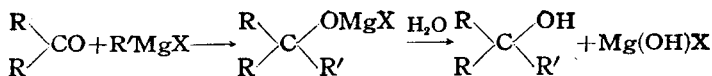


b. シアン化水素 シアンヒドリンを生ずる。



c. Grignard 試薬 付加物を水で分解すれば第三アルコールを生

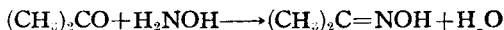
する。



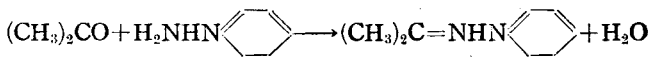
d. アンモニア アルデヒドの如き簡単な付加には止らない。

iv) $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=O \\ \diagup \end{array}$ の特有反応

a. ヒドロキシラミンと作用してケトキシムを生ず。



b. フェニルヒドラジンとフェニルヒドラゾンを作る。

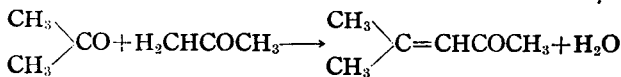


c. 五塩化磷により $\begin{array}{c} \diagdown \\ C=O \\ \diagup \end{array}$ の酸素は塩素2原子と置換する。

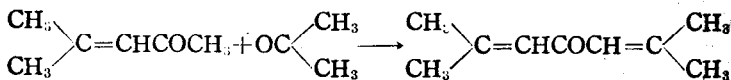
v) 重合は行わない。

vi) 縮合 行ふ。例えば下の例の如し。

アセトンに塩化水素を飽和する場合、反応は次の如く進行する。



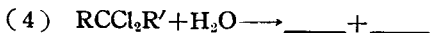
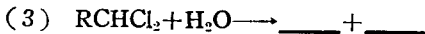
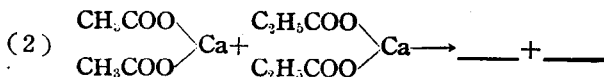
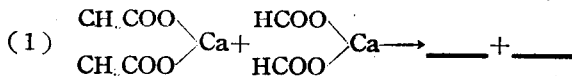
酸化メチル



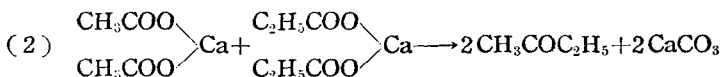
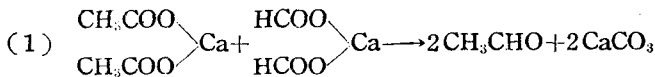
フオロン

vii) Schiff の試薬と反応しない。

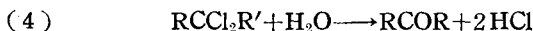
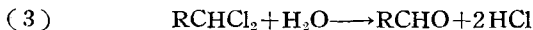
例題25 次の反応式を完結せよ。



【解説】 何れもアルデヒド及びケトン的一般生成法として重要な反応である。



(この式はエチルメチルケトンの生成する反応式を示して居るがアセトン、或はジエチルケトンの如き単一ケトンを得たい時は醋酸カルシウム或はプロピオン酸カルシウムのみを乾溜すればよい。)



例題26 ケトンの化学性をアルデヒドのそれと比較せよ。

【解説】 (1) 類似性

(a) 付加反応

i) 酸性亜硫酸ソーダにより Bisulfite を作る。

ii) HCN により Cyanohydrin を生ず。

iii) Grignard 試薬を付加し加水分解すれば第三アルコールを生ず (アルデヒドはフォルムアルデヒドを例外として第三アルコールを生ず)。

(b) 還元すれば対応する第二アルコールとなる (アルデヒドは第一アルコール)。

(c) Phenylhydrazine, hydroxylamine により各々 Phenylhydrazone 及び Oxime をつくる。

(d) PCl_5 により $\text{RCCl}_2\text{R}'$ を生ず (アルデヒドは RCHCl_2)。

(2) 相違性

(a) アルデヒドが容易に酸化される脂肪酸となり、従つて他物質を還元する性質あるに反し、ケトンは酸化に強く抵抗し、強いて酸化すればC数の少い脂肪酸に分解する。それ故、還元性弱く銀鏡反応、

- シッフ氏反応を呈せず、又フェーリング液を還元しない。
- (b) アルデヒドと異なりケトンには重合する性質を持たない。
- (c) アンモニアを作用せしめるとアルデヒドは一般にアルデヒドアンモニアの如き単純な付加体を生ずるが、ケトンは複雑な塩基を生ずる。
- (d) アルカリは一般にケトンには作用し難い（但し時としては縮合をなす事がある）のに反し、アルデヒドに対しては稀アルカリはアルドール縮合を促進し、強アルカリは樹脂を生ぜしめる（Formaldehyde は例外）。
- (e) アルデヒドはアルコールと化合してアセタールを作るが、ケトンはアルコールを直接作用せしめてもこれを作らない。

練習問題35

共に C_4H_8O なる組成を有する甲乙二物質がある。

- (1) 甲乙共にヒドロキシルアミンによりオキシムを作り、フェニールヒドラジンによりフェニールヒドラゾンを作る。
- (2) 甲をフクシン亜硫酸溶液に加えると藍色を呈し、又フェーリング液を還元するが乙は斯の如き反応を示さない。
- (3) 甲を還元すれば第一級アルコールを生ずるが、乙は第二級アルコールを生ずるといふ。甲乙には各如何なる構造が推定されるか。

練習問題36

アセトンと五塩化磷とは反応するに拘わらず塩化水素の発生を見ないのは何故か反応式を以て説明せよ。又その際の生成物の名称は何か。

練習問題37

メチルアルコール、アセトン、醋酸の混合物よりアセトンを分離する法如何。

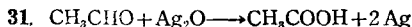
練習問題38

次の諸項の中、ケトンの一般生成法として正しいものに○を付け。

- (1) グリニヤール試薬とアルデヒドとを作用せしめ加水分解する。
- (2) 三級アルコールを緩和に酸化する。
- (3) グリニヤール試薬とニトリルとを作用せしめ反応物を加水分解する。
- (4) $(RCOO)_2Ca$ と蟻酸カルシウムとを乾溜する。
- (5) 第二アルコールを酸化する。
- (6) 脂肪酸クロリッドを発生機の水素で還元する。

第6章 練習問題解答

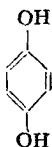
30. (1) メチルアルコール (2) 蟻酸カルシウム (3) フォルマリン
 (4) メチルアルコール (5) カニツッアロ (Canizzaro)
 (6) メチルアルコール (7) 蟻酸
 (8) ヘキサメチレンテトラミン (9) ヘキサミン
 (10) パラフォルムアルデヒド (11) ベークライト



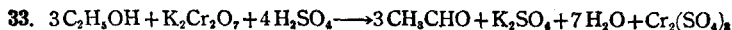
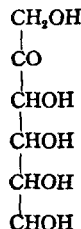
(硝酸銀にアンモニアを加えると Ag_2O を生じ、このものは多量のアンモニア中に錯塩となつて溶存するから、これにアセトアルデヒドが作用した時の反応式は上に示した通りであり、アセトアルデヒドは醋酸となり Ag_2O は還元されて銀を遊離する。)



(7)



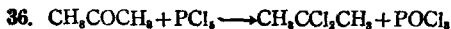
(9)



34. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ を生ずる。

(2) と (4)

35. 甲には $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{CHCHO}$ の二構造。乙には $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ が推定される。



ββ'-ジクロールプロパン

37. 沸点はメチルアルコール 64.5° 、アセトン 56.5° 、醋酸 118° であるから注意して分別蒸溜し、アセトン溜分を酸性亜硫酸ソーダとぶつてアセトンを Bisulfite とし沈殿せしめ、これを稀硫酸と共に蒸溜すればアセトンのみを分離出来る。

38. (3) (5) が正しい。

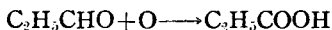
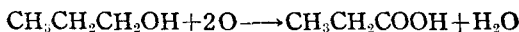
第7章 脂肪酸及びその誘導體

第1節 脂肪酸(飽和一塩基性カルボン酸)

醋酸の同族体でカルボキシル基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ を一個有する。その高位同族体がグリセリンエステルとして脂肪をなすから脂肪酸と称する。

(1) 一般生成法

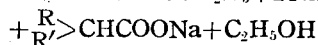
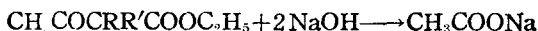
(a) 第一アルコール、アルデヒド等の酸化。



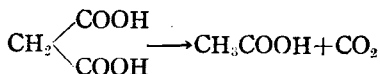
(b) ニトリルを酸又はアルカリの存在下水と熱し加水分解する。



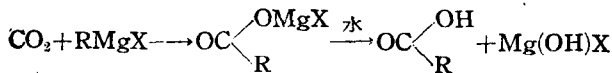
(c) β -ケトン酸の酸分解。



(d) 二個のカルボキシル基が同一炭素原子に結合せるジカルボン酸を熱す(マロン酸の例)。



(e) Grignard 試薬に無水炭酸を作用させ生成物を加水分解する。



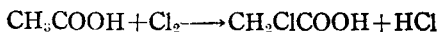
(f) 油脂を鹼化して作る。

(2) 一般性質

(a) 物理性 低位のものは無色の液、酸味、刺戟臭あり水にとけ水溶液は電流を導き酸性反応を示す。中位のもの油状不快臭の液、高位は無色無臭の軽い固体、水に不溶、アルコール、エーテル、アルカリ溶液には高低の別なくとける。

(b) 化学性

- i) 酸性を有し、塩基と働いて塩をつくる他誘導体としてエステル RCOOR' , 塩化物 RCOCl , 無水物 $(\text{RCO})_2\text{O}$, アミド RCONH_2 , ニトリル RCN 等がある。
- ii) 酸化されがたく、蟻酸を例外として酸化剤に対し頗る安定である。
- iii) 還元剤に対しても安定なるも LiAlH_4 により対応するアルコールとなる他、 HI によりて強く還元する時は Paraffin にまで還元される。
- iv) カルシウム塩を蟻酸カルシウムと乾溜すれば、アルデヒドを生ず。
- v) 脂肪酸のカルシウム塩を乾溜すればケトンを生ず。
- vi) 次の場合いずれもパラフィンを生ず。
 - a. 上記の如く HI と共に熱する時(赤燐あらば一層よし)。
 - b. Ni 末と共に熱する時。
 - c. Na 塩をソーダ石灰と熱する時。
 - d. アルカリ金属塩の濃水溶液を電解する時。
- vii) Cl や Br を作用せしめれば α の位置の水素と置換しハロゲン脂肪酸を生ず。



第2節 不飽和脂肪酸

グリセリンエステルとして各種の油脂の主成分となるものがある。

(1) 一般生成法

- (a) 不飽和第一アルコールやアルデヒドを緩和に酸化する。
- (b) 不飽和ニトリルの加水分解。
- (c) アルコール酸から脱水剤を以て(或は単に熱して)水を除く。
- (d) ハロゲン酸から酒精カリを以てハロゲン原子と H 原子とを除く。

(2) 一般性質 飽和脂肪酸の通性に加うるに不飽和性を有する。例

えは付加反応を行う他酸化すれば二重結合の所から両断され小カルボン酸を生ずる。

対応する飽和酸に比し概して融点は低く酸性は大きい。

例題27 一般式 RCOOH で表わされる C_1 より C_{10} までの正飽和脂肪酸の名(慣用名)を列記せよ。

〔解説〕	HCOOH	蟻酸 (Formic acid)
	CH_3COOH	醋酸 (Acetic acid)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	プロピオン酸 (Propionic acid)
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	酪酸 (Butyric acid)
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	吉草酸 (Valeric acid)
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	カプロン酸 (Caproic acid)
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	エナント酸 (Oenanthylic acid)
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	カプリル酸 (Caprylic acid)
	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$	ペラルゴン酸 (Peralgonic acid)
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	カプリン酸 (Capric acid)

例題28 次の記述中、正しいものはどれか。

- (1) 脂肪酸は動植物界に遊離の伏態、塩、エステル等として広く存する。特に高位一価アルコールと Ester 結合をなしたものが油脂である。
- (2) 脂肪酸は酸性を有し、たとえばこれにアンモニア溶液を加え放置すれば酸アミドを生ずる。
- (3) 飽和脂肪酸は蟻酸を初めとして、すべて酸化剤に対して頗る安定であるが不飽和脂肪酸は二重結合を有するため、酸化せられる時は二種、或は数種の小カルボン酸を生ずる。
- (4) 飽和脂肪酸は容易に還元される。例えばプロピオン酸は亜鉛と醋酸により還元すればプロピオンアルデヒドとなる。
- (5) 飽和脂肪酸に日光の照射の下でハロゲンを作用せしめるとハロゲン脂肪酸が得られる。

【解説】 (4) のみが正しい。

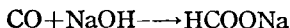
- (1) 高位一価アルコールの脂肪酸エステルは蠟である。
- (2) この場合酸アンモニウム塩を生ずる。

例題29 蠟酸についてのべた下の各項の中、誤れる項には×印を付し且これを訂正せよ。

- (1) 蠟酸は赤蠟の体内にあり、又いらくさにも含まれる。
- (2) メタノールの酸化に際し、又は蔞酸をグリセリンの存在において熱する時得られるが、工業的には CO_2 と苛性ソーダとを加圧下に熱して製する。
- (3) 無色芳香性の液体であり皮膚にふれると水腫を生ずる。水溶液は酸性が強い。
- (4) 熱すれば分解して CO_2 と H_2 とを生ずる。濃硫酸と熱すれば CO を発生する。
- (5) 他の同族列の脂肪酸と同様に極めて酸化され難く、従つて還元性を示さない。

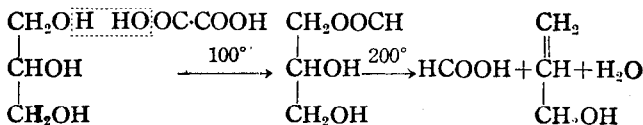
【解説】 (2) (3) (5) が誤りである。

(2) の工業的には「 CO_2 と苛性ソーダとを」は「 CO と苛性ソーダとを」に訂正すべし。此の反応は次の如くに行われる。

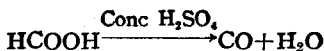


此処に生じた蠟酸ナトリウムを稀硫酸と共に蒸溜すれば蠟酸が溜出する。

又、蔞酸とグリセリンとを熱する場合、次の如く反応は進行し、やはり蠟酸を生ずる事も考えられる。



- (3) 「芳香性」を「強い刺戟性」と訂正せよ。
- (4) 反応式を示しておく。



(5) 「他の同族列の脂肪酸とは異なり還元性を有し、特にアルデヒド類の行うとき還元反応を行う」と訂正すべし。

練習問題39

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ なる組成を有する脂肪酸の構造式4を記し、且各々の名称を付せ。
(慣用名万国命名法共)

練習問題40

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$ なる脂肪酸を

- (1) Ca 塩として乾溜を行い生成物を徹底的に還元する時。
- (2) 銀塩としてこれにヨードメチルを作用せしめる時。
- (3) 五塩化磷と熱する時。
- (4) Na 塩として (3) において得た物質と作用せしめる時が生ずるか。反応式と共に示せ。

練習問題41

次の諸項の中、醋酸の製法として正しいものに○を付せ。又、あやまれるものについては理由をのべよ。

- (1) 糖の醋酸発酵により製造する。
- (2) アセチレンよりアセトアルデヒドを製し、これを触媒の存在下空気を以て酸化して製する。
- (3) 石炭タールの蒸溜に際して得られる。
- (4) アセト醋酸エステルを稀硫酸と共に温める。
- (5) ヨードメチルとシアンカリを多量のアルカリの存在下加熱して製する。

練習問題42

下の諸物質は各々何の酸酵の際に生ずるか。且それは何酸酵とよばれるか。

- | | | |
|--|--|--|
| (1) CH_3COOH | (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | (3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \end{array}$ |
| (4) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ | (5) CH_4 | |
| (6) $\begin{array}{c} \text{C}(\text{OH})\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ | (7) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | |

練習問題43

次の諸物質の構造式を記せ。

- (1) Crotonic acid (2) Chloral hydrate (3) Methyl-ethyl-ketone
 (4) Acrylic acid (5) Vinyl alcohol

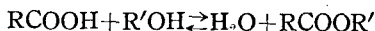
第3節 脂肪酸誘導體

炭酸基からの誘導體のみを記す。その類別は次の如し。

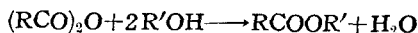
RCOO-Metall	金属塩	RCOOR'	エステル
RCOCl	塩化物	(RCO) ₂ O	無水物
RCONH ₂	アミド	RCN	ニトリル

(1) エステル

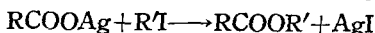
製法 (a) 酸とアルコールとを直接作用せしむ。此の反応は可逆的であるから硫酸、又は乾燥 HCl ガスを通じつつ熱して反応をすすめる。



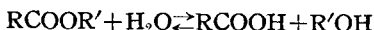
(b) アルコールに酸塩化物、又は無水酸を作用せしめる。



(c) ヨードアルキルと脂肪酸銀塩を作用せしむ。

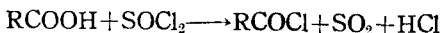
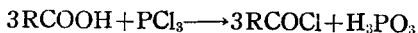


性質 主として無色の液、爽香あり、水に少しとける。水より軽い。高位のものは無臭の固体。水にとけない。

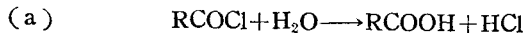


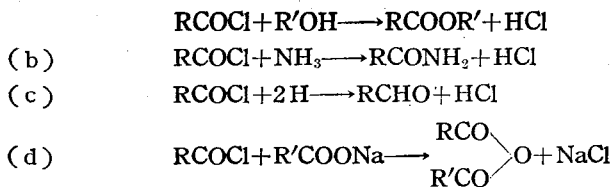
此の加水分解は酸、又はアルカリの存在において速かに行われる。一般にエステルの加水分解を鹼化という。なおニトリル、アミドの如きものの加水分解をも鹼化といつてよい。

(2) 酸クロリッド



性質 主として無色刺戟臭の液、水にとけがたく水より重い。

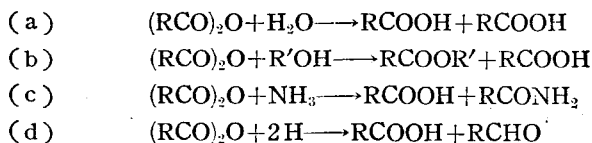




(3) 酸無水物



性質 主として無色刺戟臭の液、水に難溶中性、化学作用は塩化物に似て塩化物ほどはげしくない。

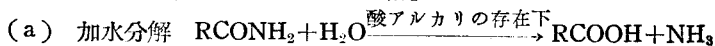


(4) RCONH_2

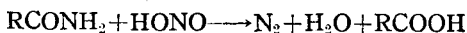


(b) RCOOR' , RCOCl , $(\text{RCO}_2)_2\text{O}$ 等に NH_3 を作用せしむ。

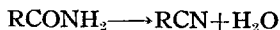
性質 固体、低位のものは水に可溶。



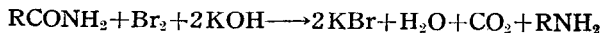
(b) 亜硝酸と作用しもとの酸を生ず。



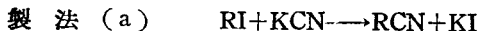
(c) 無水磷酸の脱水作用



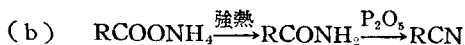
(d) ホフマン反応 (アミンの項参照)



(5) ニトリル



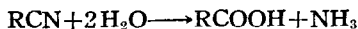
(此の際少量の RNC を副生する)



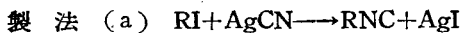
性質 無色の液又は固体、香あり水にとけぬ。



(b) 加水分解 酸又はアルカリと熱す。



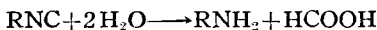
(6) イソニトリル(アルキルカルビルアミン) 酸の誘導體ではないが此処に付記しておく。



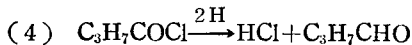
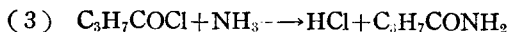
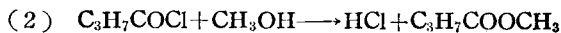
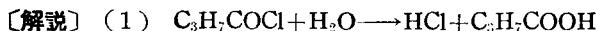
性質 無色悪臭ある液で、水にとけがたい。



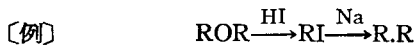
(b) 酸と熱すれば分解し第一アミンと蟻酸とを生ずる。



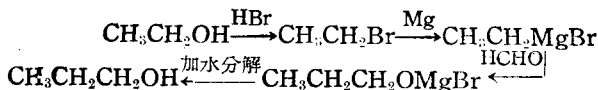
例題30 酪酸クロリッドに対する (1) 水 (2) メタノール
(3) アンモニア (4) ナトリウムアマルガム (5) 酪酸
ソーダの作用を反応式で示せ。

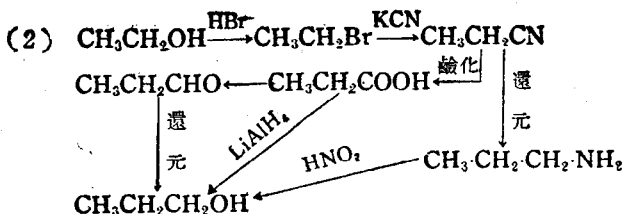


例題31 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ を $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ とす方法を考えよ
(各過程を例えば次の例に示すごとくにして簡単に示せ)。



【解説】

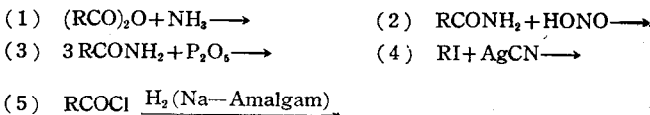




本題はニトリルに関連して本節にとりあげたが、各反応過程の詳細については当該事項で充分復習すること。

練習問題44

次の方程式を完結せよ。



練習問題45

RI 及び RCOONH₄ を原料として別々にニトリルをつくる方法を式を以て示せ。且ここに得たニトリルを還元する時、酸又はアルカリと熱する時間が生ずるか式を以て示せ。

練習問題46

下の諸物質の中 RCOOH を RCOCl に誘導する際、しばしば用いられるものに○をつけよ。 PCl₅ Cl₂ SOCl₂ HCl

練習問題47

アセトアルデヒドよりブタノールを製造する方法如何。その過程を簡単に示せ。

練習問題48

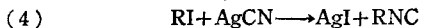
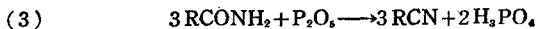
- (1) 酪酸よりプロピルアルコールを製するには如何にすべきか。
- (2) その逆は如何。過程を簡単に示せ。

練習問題49

プロピルアルコールをイソプロピルアルコールにするには如何にすればよいか。その過程を示せ。

第7章 練習問題解答

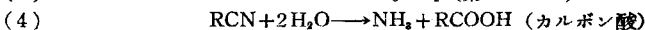
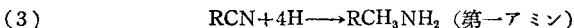
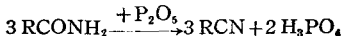




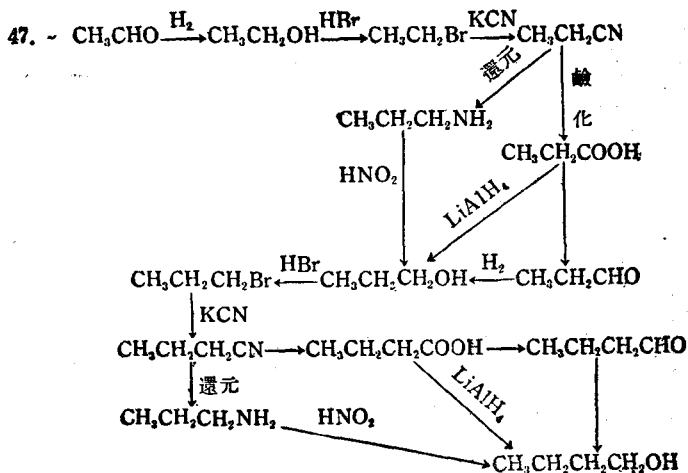
45. (1) RI より



(2) RCOONH_4 より

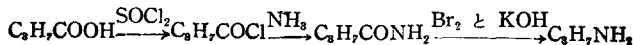


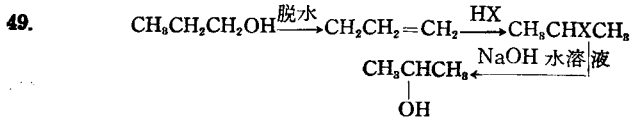
46.



例題40と全く同様の手法で此の合成は達成される。勿論グリニヤール試薬としてから HCHO を作用せしめる方法を用いてもよい。

48. (1) 下の諸段階を経て製造する。





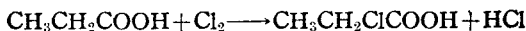
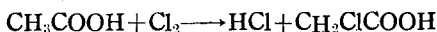
二重結合に HX が付加する時 Markownikoff の法則に従う事が利用されて居るのに注意せよ。

第 8 章 脂肪酸の置換及び酸化誘導體

第 1 節 ハロゲン脂肪酸

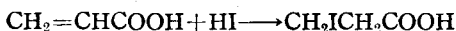
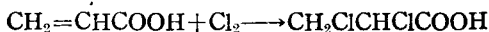
(1) 一般製法

(a) 脂肪酸にハロゲンを直接作用させる。



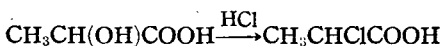
此等の反応は更に進行すれば CHCl_2COOH , CCl_3COOH , $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{COOH}$ 等を生ず。

(b) 不飽和脂肪酸にハロゲン又はハロゲン化水素を付加させる。

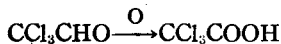


(此の際 Markownikoff の法則と逆の傾向が見られる。)

(c) オキシ酸にハロゲン化水素又はハロゲン化燐を作用させる。



(d) ハロゲンを有するアルコール又はアルデヒドを酸化する。

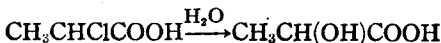


(2) 一般性質 多くは無色の固体、低位のものは水又は湯にとける。

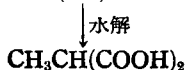
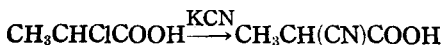
(a) 酸性 炭酸基を有する故に塩、塩化物、無水物、エステル、アミド等をつくる。酸性は対応する脂肪酸より強し。

(b) ハロゲンアルキルとしての反応を行う。

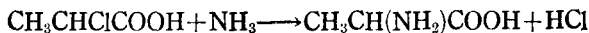
i) アルカリの存在下水と温める時。



ii) ニトリル酸を経て二カルボン酸を作る。

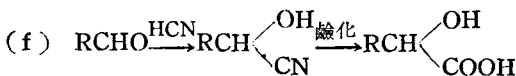
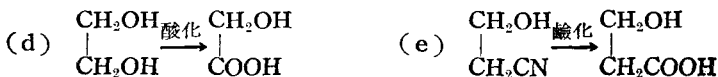
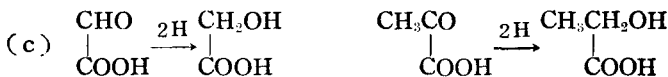
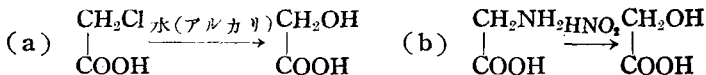


iii) アミノ酸を作る。



第2節 一塩基性オキシ酸

(1) 一般製法



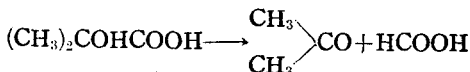
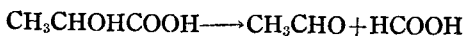
(2) 一般性質

多くは結晶性固体、水、酒精、エーテルにとける。

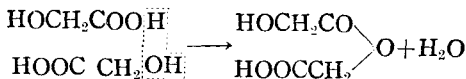
(a) アルコールとしてはエーテル、エステル等をつくり、酸化せられてアルデヒド酸、ケトン酸等を作る。

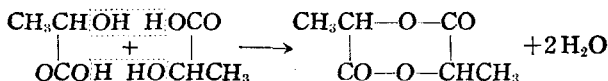
(b) カルボン酸としては塩、エステル、クロリッド、無水物、アミド等をつくる。酸性の強さは対応する只の脂肪酸以上である。

(c) α オキシ酸を稀塩酸、又は稀硫酸と熱するとカルボキシル基は蟻酸として分離する。

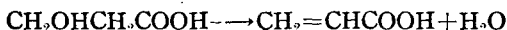


(d) α オキシ酸を 100° に熱するとエステル酸となり、更に強熱すると環状エステル(ラクチッド)を生ずる。

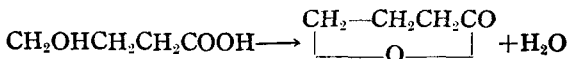




(e) β -オキシ酸は熱するか稀硫酸により不飽和酸となる。



(f) $\gamma\delta$ -オキシ酸は常温において溶液中でも水を失って分子内環状エステル 即ち $\gamma\delta$ -ラク톤を生ず。



第3節 一塩基性アミノ酸

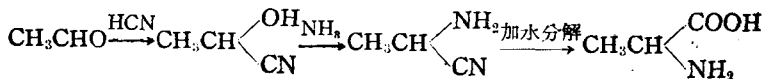
アミノ酸中 α -C 原子に $-\text{NH}_2$ 基を有するものは蛋白質の構成基本体として重要である。

(1) 一般製法

(a) 脂肪酸から



(b) シアンヒドリンから



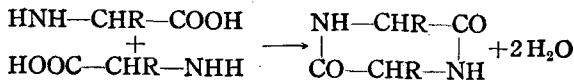
(c) 蛋白質の加水分解により種々のアミノ酸の混合物を得る。

(2) 一般性質 甘味ある結晶性物質で水にとけ、アルコール、エーテルに殆んど不溶。

(a) $-\text{NH}_2$ と $-\text{COOH}$ との両方の性質を有する。

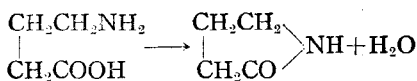
(b) 乾溜すればアミンとカルボン酸とに分解する。

(c) α アミノ酸を熱すれば Diketopiperazine を作る。



(d) β -アミノ酸を熱すれば NH_3 を失って不飽和脂肪酸を作る。

(e) $\gamma\delta$ -アミノ酸は分子内において水を失いラクタムを生ずる。



第4節 アルデヒド酸

代表物質としてグリオキザル酸 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ を挙げるに止めておく。

第5節 ケ ト ン 酸

CO基とCOOH基との相対的位置により $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ 等の区別がある。この中 $\alpha, \gamma, \delta, \dots$ 等は遊離状でも安定な液体であるが、 β -ケトン酸は分解しやすくエステルとしてのみ安定である。

(1) 焦性葡萄酸 $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$

製法 (a) 乳酸を酸化する。

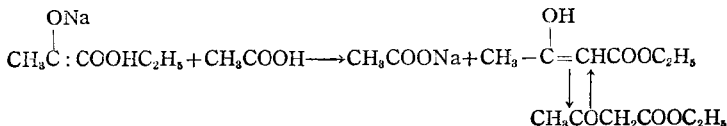
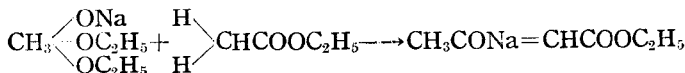
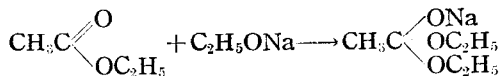
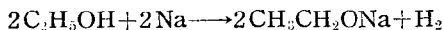
(b) 酒石酸を脱水剤 KHSO_4 と共に熱す。

性質 液体にして水、酒精、エーテルに可溶、カルボン酸の性質とケトンの性質とを有する。

(2) アセト醋酸エステル

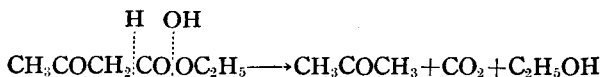
遊離酸は不安定なるもエステルは安定なり。

(a) 製法 少量の酒精の存在で醋酸エステルとNaとを作用させ生成するNa化合物を醋酸と共に蒸溜する。



(b) 性質 無色の芳香ある、水に殆んど不溶の液体。

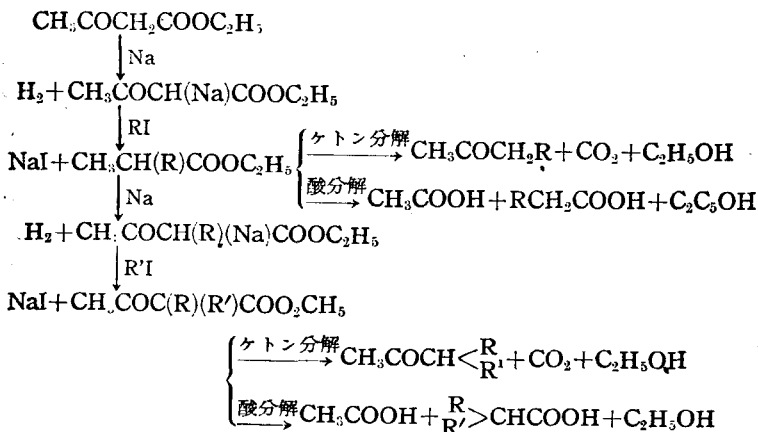
- i) 冷稀薄なアルカリの存在において注意深く加水分解を行えばアセト醋酸になる。
- ii) 稀薄な酸 (又は稀アルカリ) と共に温めると CO_2 を失つてケトンを生ずる (ケトン分解)。



- iii) 濃厚なアルカリと温める時は CO_2 を失うことなく 2 分子の醋酸を生ず (酸分解)。



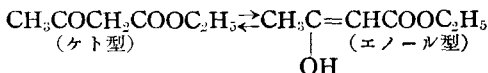
- iv) アセト醋酸エステルに Na を作用せしめる時、Na-アセト醋酸エステルが得られる。ハロゲン化アルキルその他種々のハロゲン化物をこれに作用せしめることにより Na の位置にアルキル等の基を導入し、これより下図に示すごとく種々の化合物を合成し得る。



[付] 互変異性 アセト醋酸エステルはフェニルヒドラジン、ヒドロキシルアミンと作用し、又シアン水素を付加する等ケトンの性質を持つ

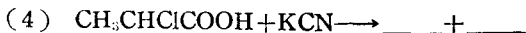
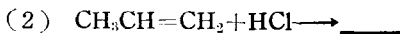
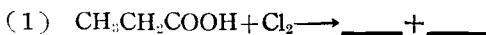
と共にナトリウム置換体を生じたり塩化第二鉄溶液により赤色を呈する等フェノールとしての性質をも示す。

かくの如く或化合物が互に変換する二種の異性体の何れか一方で反応する時の異性の現象を互変異性といい、其の異性体を互変異性体という。互変異性体の構造の相違は多く移動しやすい特殊の水素原子が其の結合の相手の原子を変え、又はそのために二重結合の位置が変わる事から起る。アセト酢酸エステルは常温で



なる平衡の状態にある混合物である。此の種のを一般にケトエノール互変異性という。

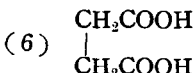
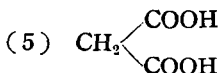
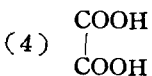
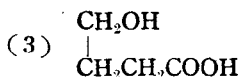
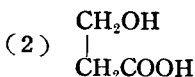
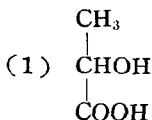
例題32 次の反応式を完結せよ。



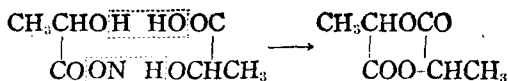
[解説] (1) $\text{CH}_3\text{CHClCOOH} + \text{HCl}$ (2) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$

(3) $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{COOH}$ (4) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{COOH} + \text{KCl}$

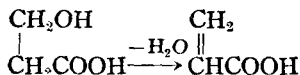
例題33 次の物質各々の名称並びにこれを熱した時の変化を問う。



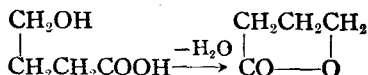
[解説] (1) 乳酸 (α -オキシプロピオン酸) 熱すればラクチドを作る。



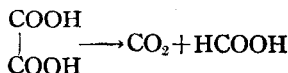
(2) ヒドロアクリル酸 (β-オキシプロピオン酸) 熱すれば水一分子を失いアクリル酸となる。



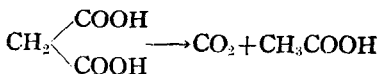
(3) γ-オキシ正酪酸 熱すればβチロラクトンを作る (常温においても後にラクトンになる)。



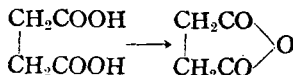
(4) 蔞酸 熱すれば分解して蟻酸を生ずる。



(5) マロン酸 熱すれば CO₂ を放つて醋酸を生ずる。



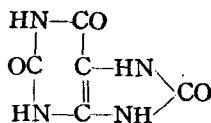
(6) 琥珀酸 無水琥珀酸を生ずる。



例題34 下の右の列の構造式の中、左の列の語と関係あるものをえらび、たとえば (Z) と (15) という様に下欄の適當の所に記載せよ。

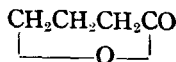
(a) ラクチッド

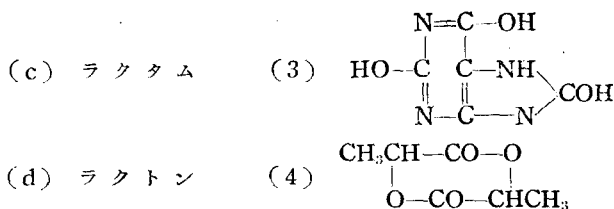
(1)



(b) ラクチム

(2)





(a)	と	
(b)	と	
(c)	と	
(d)	と	

〔解説〕 (a) と (4) (b) と (3) (c) と (1) (d) と (2)

ラクチッド α -オキシ酸2分子より水2分子を失つて生成した環式エステルを総称してラクチッドという。乳酸のラクチッドはその代表者である(狭義ではラクチッドとは乳酸ラクチッドをさす)。

(2) ラクトン 有機化合物の一分子内のカルボキシル基と水酸基とより水を脱離して生ずる環式の分子内エステルの総称。

(3) ラクタム $-\text{NHCO}-$ なる原子団を有する環式化合物をラクタム、或はラクタム型化合物という。環式アミド又はアミノ酸の分子内無水物の構造を有する。

(4) ラクチュム $-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$ なる原子団を有する化合物をラクチュム、又はラクチュム型化合物という。ラクチュムはラクタムと互変異性をなす。

例題35 次の諸項中、誤あれば正せ。

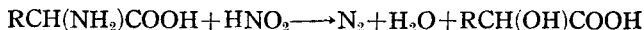
(1) アミノ酸は天然には蛋白質の成分として存在して居るがこれ等天然のアミノ酸は全て α -アミノ酸である。

(2) 蛋白質を分解すれば種々のアミノ酸の混合物が得られる。又脂肪酸のハロゲン置換体にアンモニアを作用せしめて

もアミノ酸は得られる。

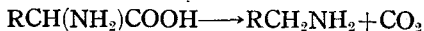
- (3) 酸としての性質とアミンとしての性質を有するが、亜硝酸は如何なるアミノ酸に対しても作用しない。
- (4) アミノ酸は熱せられると一般に CO_2 を失いアミンを生ずる。
- (5) 一のアミノ酸のカルボキシル基と他のアミノ酸のアミノ基とがアミド状に連結し、かくの如くして多数のアミノ酸分子が連結し得るが、かかる連結体をポリペプチッドという。

〔解説〕 (3) はあやまりである。「即ち酸としての性質とアミンとしての性質とを有する。亜硝酸はアミノ酸と作用しオキシ酸を生ずる」とすべし。この際の反応式は



であり、窒素ガスが放たれるからこの窒素ガスの体積をはかるとアミノ基が定量される (Van Slyke の定量法)。

アミノ酸が熱により脱カルボキシルされる反応は水酸化バリウムの存在で一層容易に行われ、同様の反応はアミノ酸が腐敗バクテリアの作用をうける時にも起り、しばしば中毒の原因となる。

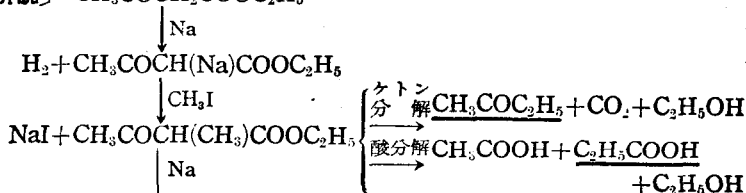


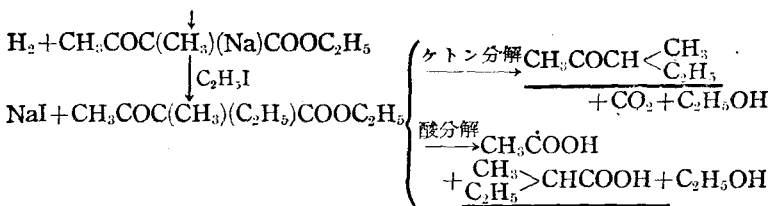
例題36 アセト醋酸エステル、ヨードメチル、ヨードエチルを利用して、



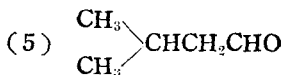
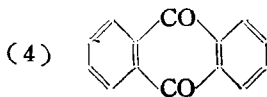
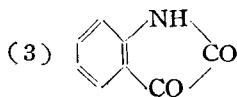
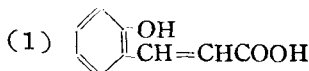
を製する方法を式を以て簡単に記せ。

〔解説〕 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

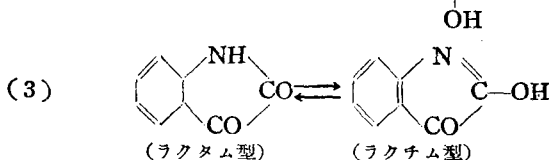




例題37 次の諸物質中、互変異性体の存在するものを指摘し、且その構造式を記せ。



〔解説〕 (2) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$



(此の物質はイサチンである。)

練習問題50

CH_2ClCOOH なる構造式を有する物質の (1) 化学名。(2) この物質と醋酸といずれが酸性強きや。(3) この物質を稀アルカリと共に温める時、何が生ずるか。(4) チオニルクロリッドを作用せしめれば何が生ずるか。又ここに生じたものに冷時アンモニアを作用せしむればどうなるか。

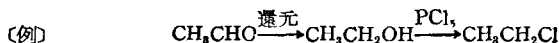
練習問題51

乳酸についてのべた次の諸項に誤あれば正せ。

- (1) 乳酸とはβ-オキシプロピオン酸の別名である。
- (2) 天然には牛乳中に存在する。
- (3) 酒精に乳酸菌をあたえると乳酸発酵を起し乳酸を生ずる。
- (4) 合成的にも製造出来るが、醗酵によつて得た酸も合成によつて得た酸も共にラセミ体である。
- (5) 緩かに酸化すれば焦性葡萄糖になり烈しく酸化すればCO₂を失つて醋酸になる。
- (6) 肉汁中には右旋乳酸がふくまれ、此のものを特に肉乳酸という。

練習問題52

プロピオン酸、プロピレングリコール、焦性葡萄糖、アセトアルデヒドから合成的に乳酸を製造するにはどうするか。下例の如く式を以て簡単に示せ。



練習問題53

次の諸物質の活性水素を○を以て囲め。

- (1) $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$
- (2) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
- (3) CH_2ClCOOH
- (4) $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{COOH}$

第8章 練習問題解答

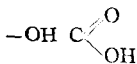
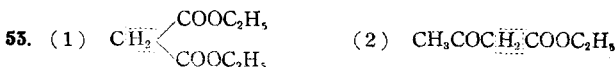
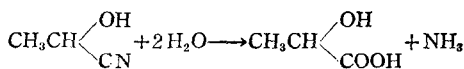
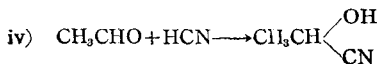
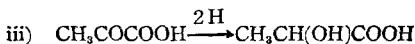
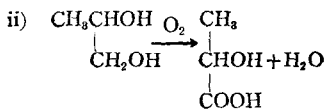
50. (1) モノクロール醋酸
 (2) 本物質の方が醋酸より酸性強し(一般に脂肪酸にハロゲンが導入されると酸性がます)。
 (3) グリコール酸 $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ を生ず。
 (4) モノクロール醋酸クロリッド ClCH_2COCl となり、更にアンモニアの作用によりモノクロール醋酸アミドとなる。



51. 次の如く訂正すべし。

- (1) 乳酸とは2-オキシプロピオン酸 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) の別名である。
- (2) 天然には酸收した乳汁中に存在する(これは乳糖が乳酸発酵を起す結果である)。

(3) 葡萄糖乳糖等の糖類に乳酸菌をあたえると乳酸発酵を起し乳酸を生ずる。



$-\text{NH}_2 = \text{NH}$ 等の H の他に本題(1), (2)に見る如く、陰性基に

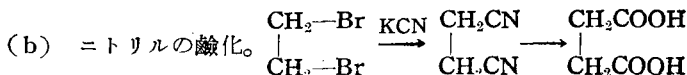
はさまれた炭素原子に付着する H が活性を有することに注意せよ。

第9章 二カルボン酸並びにその置換 及び酸化誘導体

第1節 二塩基性酸

(1) 一般製法

(a) 第一アルコール、アルデヒド等の酸化



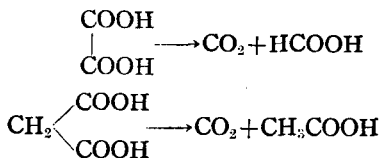
(c) β -ケトン酸の酸分解の応用。

(2) 一般性質 多くは水に可溶の結晶体である。

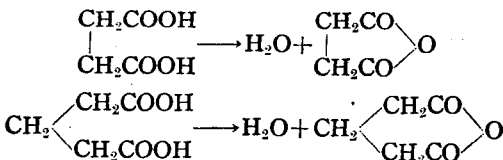
(a) 二塩基酸として塩、エステル、塩化物、アミド等をつくる。酸性は対応する脂肪酸よりも強い。

(b) 熱による変化。

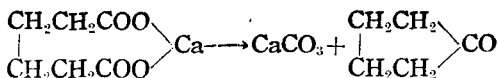
i) α 及び β カルボン酸は CO_2 を放つて一カルボン酸を生じ無水物を作り得ない。



ii) γ 及び δ -二カルボン酸は水を失い環状の分子内無水物をつくる。



iii) ϵ -二カルボン酸及びそれ以下のものは Ca 塩を乾溜する時、環状ケトンを作る。

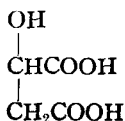


(3) 同族体 此の類に属するものでは蔘酸、マロン酸、琥珀酸が特に重要である。就中マロン酸は合成化学上極めて重要である。

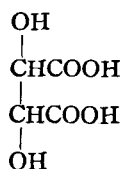
第2節 二塩基性オキシ酸

此の類の物質ではその光学活性の問題が重要であるが、すでに別項で取扱つたので省略し、唯、重要な次の二個の酸の構造式を記するに止める。

林檎酸 (Malic acid)

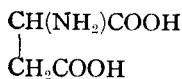


酒石酸 (Tartaric acid)

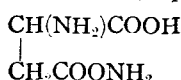


第3節 二塩基性アミノ酸

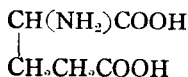
アスパラギン酸 (Aspartic acid)



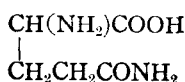
アスパラギン (Asparagine)



グルタミン酸 (Glutamic acid)



グルタミン (Glutamine)

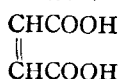


第4節 不飽和二塩基性酸

フマル酸 (Fumaric acid)



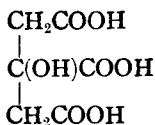
マレイン酸 (Maleic acid)



幾何学異性については別項を参照のこと。

第5節 三塩基性酸

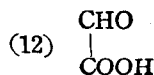
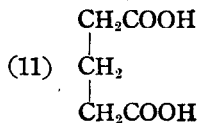
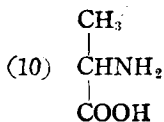
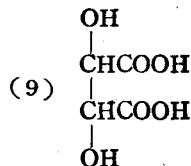
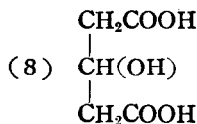
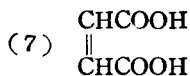
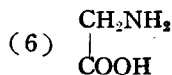
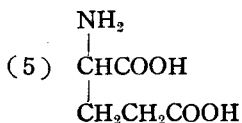
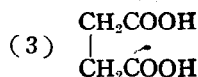
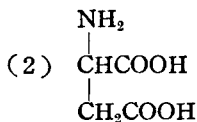
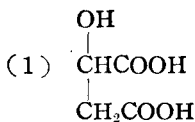
枸橼酸 (Citric acid)



例題33 次の物質の構造式を記せ。

- | | | |
|-----------|-------------|---------------|
| (1) 林檎酸 | (2) アスパラギン酸 | (3) 琥珀酸 |
| (4) 焦性葡萄糖 | (5) グルタミン酸 | (6) グリココール |
| (7) フマル酸 | (8) ケエン酸 | (9) 酒石酸 |
| (10) アラニン | (11) グルタル酸 | (12) グリオキサール酸 |

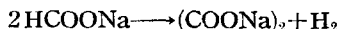
〔解説〕



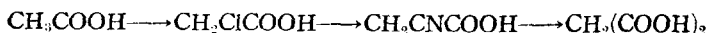
例題39 次の物質の工業的製法を問う。

- (1) 蓚酸 (2) マロン酸 (3) 酒石酸

〔解説〕 (1) 蓚酸 鋸屑に苛性アルカリを加えて熱し、蓚酸アルカリ塩を製し、之をカルシウム塩として沈澱せしめて集め、稀硫酸で分解し溶液を蒸発結晶させるか、又は苛性ソーダと一酸化炭素とより合成せられる蟻酸ソーダを熱して製する。



(2) マロン酸 モノクロール 醋酸にシアンカリを作用せしめシアン醋酸とし、これを鹼化して製する。

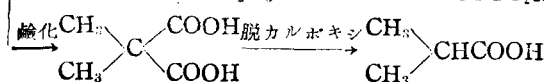
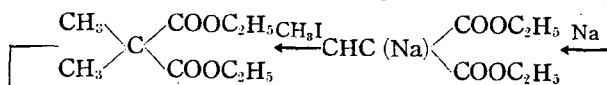
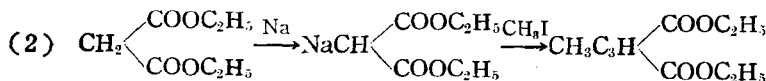
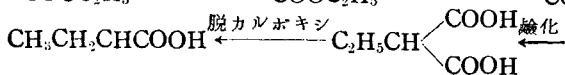
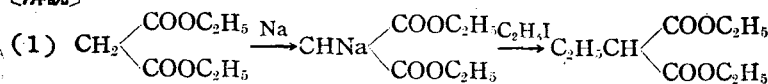


(3) 酒石酸 葡萄汁を醸酵させて葡萄酒を造る時、酒精の含量がますに従い酸性酒石酸カリウムの沈澱が出来る(酒石)。之をCa塩とし次に硫酸で遊離させCaSO₄を濾過した母液を蒸発して酒石酸を製造する。

例題40 マロン酸エチルエステルより次の諸物質を合成する方法を式を以て簡略に示せ。

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (2) $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCOOH}$

〔解説〕



マロン酸エステルもアセト酢酸エステルと同様に $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ 基を有し、此の CH_2 の H 原子が活性にとむ故、これを種々の基と変えることが出来る。しかしマロン酸エステルにあつてはケトン分解や酸分解は行われぬが、その代り熱によつて容易に CO_2 を放つので、これを利用すれば種々の物質の合成に応用し得る。従つて本品は合成化学上極めて重要な物質の一に数えられて居る。

練習問題54

次の化合物中一酸化炭素を原料として直接つくられるものに○をつけよ。

- (1) メタノール (2) ホスゲン (3) サリチル酸 (4) 尿素
(5) 蟻酸 (6) 蓚酸 (7) アセトン

練習問題55

左の物質名を右の該当する示性式と結び合わせよ。

ロッシェル塩 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}$ 吐酒石 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
酒石 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KSbO} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

練習問題56

- 蓚酸を (1) グリセリンと共に熱する時。
(2) 濃硫酸と共に熱する時各々何が生ずるか。
(3) 蓚酸を過マンガン酸カリの温溶液と共に熱すれば、これを脱色するといふ、この際の反応式を示せ。

練習問題57

ナトリウムマロン酸エステルにモノクロール酢酸エステルを作用せしめ、此処に生じたものを加水分解後加熱した所、融点 185° の白色結晶 (1) を得たという。此の結晶を熱すれば $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ なる組成の物質 (2) となり、これを水と熱すれば再びもとの白色結晶 (1) にかえり、アンモニアと熱すれば $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{N}$ なる組成の物質 (3) になるという。(1)(2)(3) は各々如何なる物質であるか。

練習問題58

マロン酸エチルが合成に汎用せられる理由につき正しいものに○を付せ。

- (1) マロン酸はジカルボン酸であるから核形成をし易い為核形成反応に用いられる。
(2) マロン酸は酸性が強いため反応が活潑である。
(3) マロン酸のメチレンが活性が強く、その水素が反応力にとむ。
(4) 一般にジカルボン酸は反応し易いがマロン酸が最安価である。

第9章 練習問題解答

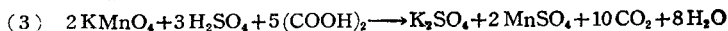
54. (1) (2) (5) (6)

55. ロッセル塩— $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$

吐酒石— $C_4H_4O_6KSbO \cdot \frac{1}{2}H_2O$

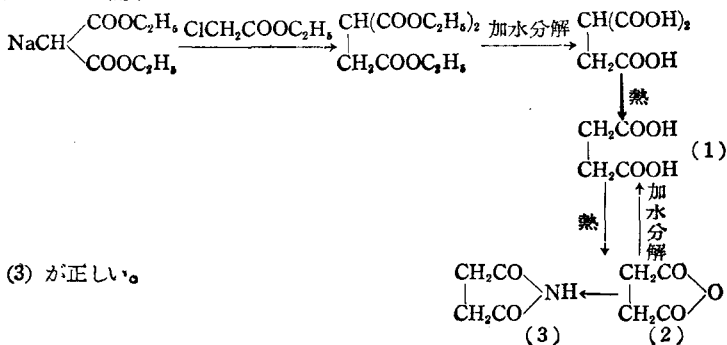
酒石— $C_4H_4O_6KH$

56. (1) 蟻酸 (2) CO_2 と CO



57. (1) 琥珀酸 (2) 無水琥珀酸 (3) 琥珀酸イミド

以上の経過を簡単に式を以て示せば下の如し。



58. (3) が正しい。

第10章 シアン化合物及び炭酸誘導體

第1節 シアン化合物

若干の重要な物質につき構造式と名称をあげるに止める。

シアン



シアン化水素



アセトニトリル



メチルカルビルアミン シアン酸



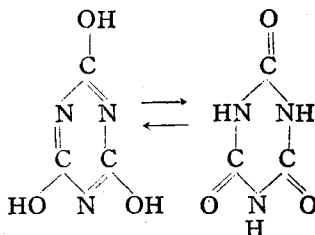
シアン酸メチルエステル



イソシアン酸メチルエステル



シアヌール酸



シアンアミド



カルシウムシアンアミド



チオシアン酸



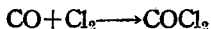
電酸



第2節 炭酸の誘導體

(1) フォスゲン COCl_2

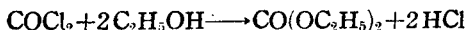
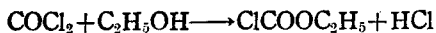
製法 塩素と CO とを活性炭を触媒として直接化合せしめて製する。



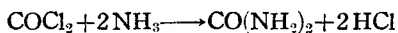
性質 無色有毒窒息性の気体 主な反応は

(a) 加水分解 $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$

(b) アルコールと作用してクロロ蟻酸及び炭酸のエステルを生ず。



(c) アンモニアと作用して尿素となる。



フォスゲンは合成上重要な物質であると共に、毒ガスとして用いられる。

(2) 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

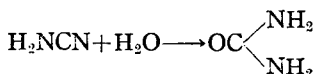
哺乳動物の尿中にあり動物体内における蛋白質消化の最終産物である

製法 (a) 尿を煮つめて濃硝酸を加えると硝酸塩を沈澱する。之を炭酸バリウムと熱すれば $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と共に尿素が遊離する。

(b) シアン酸アンモニウムを固体のまま、あるいは水溶液として熱する。



(c) カルシウムシアナミドを稀硫酸と熱す。

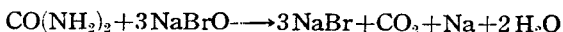


(d) フォスゲンにアンモニアを作用せしむ。

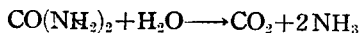
(e) 工業的には液体アンモニアに炭酸ガスを作用せしめ、カルベミン酸アンモニウムを製し、その脱水によつて製造する（或は炭酸ガスとアンモニアを加圧下強熱して製する）。

性質 無色の結晶で水、酒精にとけエーテルに殆んど不溶である。弱い一酸性塩基である。

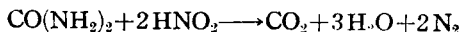
(a) 次亜臭素酸アルカリにより窒素と炭酸ガスとに分解する。



(b) 水と 100° 以上に熱するかアルカリ、又は酸と煮沸すれば加水分解する。

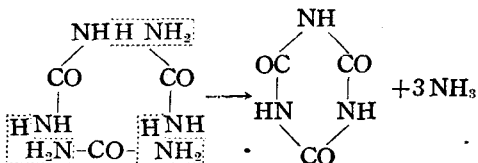
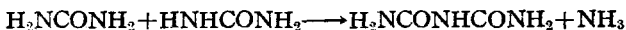


(c) 亜硝酸の作用により窒素と炭酸ガスを生ず。



(d) 塩基として強酸と塩を作る（一酸性塩基）。

(e) 熱するとビュレットを生じ、更に熱すればシアヌール酸となる。



(3) 尿素の諸誘導体

(a) ウレイン 尿素のアルキル誘導体の総称。メチル尿素はその一例である。



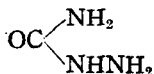
(b) ウレイド 尿素の水素をアシル基で置換した化合物



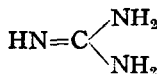
なる一般式を有す。Adalin (C_2H_5)₂CBrCONHCONH₂ はその一例なり。

(c) その他、次の如き化合物が著名である。

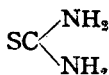
セミカルバチッド



グアニジン



チオ尿素

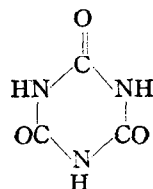
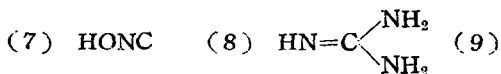


例題41 尿素についてのべた次の諸項中、正しいものを指摘せよ。

- (1) 尿素は $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ なる構造を有する物質である。
- (2) 尿素は哺乳動物の尿中に存在し、蛋白質が体内で分解して生ずる最終産物である。
- (3) 尿素は一酸化炭素とアンモニアガスとを加圧下強熱して製する。
- (4) 尿素は弱塩基性の物質で二分子の酸と結合して二酸性塩を生ずる。
- (5) 尿素を加水分解すれば CO_2 と NH_3 とを生ずる。

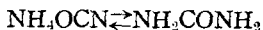
【解説】 (2) と (5) が正しい。

例題42 シアン化合物には尿素と近縁な物質が多い。下の諸種の化合物の名称を問う。且尿素と直接の関係あるものを指摘せよ。

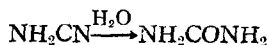


- 〔解説〕 (1) アセトニトリル (2) メチルカルビルアミン
 (3) シアン酸 (4) シアンアミド
 (5) カルシウム・シアンアミド (6) チオシアン酸
 (7) 雷 酸 (8) グアニデン
 (9) シアヌール酸 (10) アセチル尿素

シアン酸はそのアンモニウム塩を固体のまま、あるいは水溶液として熱すると尿素を生ずる。この変化は可逆的である。

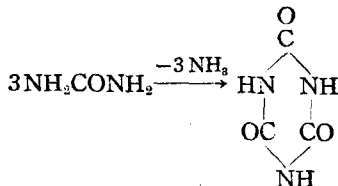


シアンアミドは加水分解により尿素を生ずる。

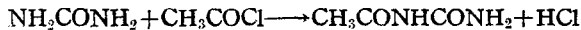


グアニデンは加水分解すればアンモニアと尿素とを生じ、更にすすんで NH_3 と CO_2 とに分解してう。

シアヌール酸は尿素を熱する時に生ずる。



アセチル尿素は尿素に醋酸クロリッドを作用せしめる時に生ずるウレイドである。



練習問題59

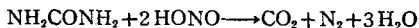
尿素は一般に工業的には CO_2 から製造されるが CO からもつくる事が出来る。この際の間媒体は著名な毒ガスである。この方法を考えよ。

練習問題60

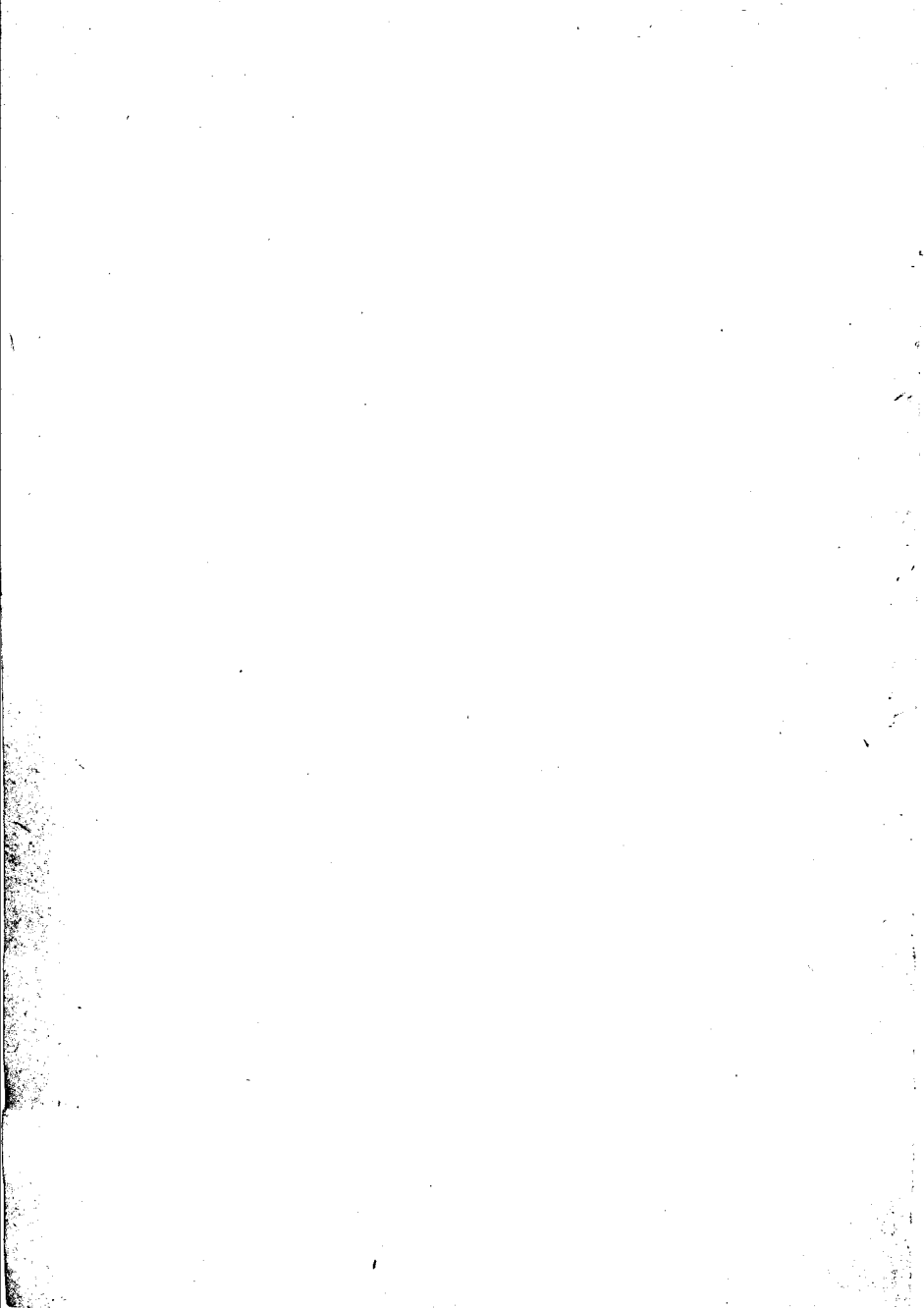
亜硝酸を含有する硝酸の精製に尿素を用いる理由を問う。

第10章 練習問題解答

59. 木炭を触媒とし日光照射の下 CO と Cl_2 とを作用せしめればフッスゲンを生ず。これにアンモニアを作用せしめれば尿素を生ず。
60. 尿素は亜硝酸に作用して次式に示すごとく硝酸の使用目的に無害なる CO_2 , N_2 及び H_2O に分解して了う。



又、過剰の尿素は硝酸塩となつて沈澱するから分離し得る。従つて硝酸中の亜硝酸除去に適當である。



第2編 環状化合物

第1章 単環状芳香族化合物

第1節 芳香族化合物の特性

芳香族化合物と脂肪族化合物との性質には次の様な相違がある。

- (1) 芳香族炭化水素はベンゼン (C_6H_6) ナフタリン ($C_{10}H_8$) 等の如く、脂肪族炭化水素に比べて分子中の炭素の含量が多い。
- (2) 芳香族炭化水素のアルキル側鎖はいかに長くとも過マンガン酸加里その他の酸化剤によつて酸化されベンゼン核のその位置でカルボキシル基となる。脂肪族炭化水素は酸化されないのが普通で、不飽和化合物はその不飽和結合の位置で酸化を受ける。
- (3) 芳香族炭化水素は濃硫酸、濃硝酸等に作用され易いが脂肪族炭化水素は作用され難い。

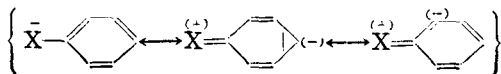


- (4) フェニル基はアルキル基に比して陰性が強いのでアルコールは中性であるが、フェノールは酸性である(後述)。
- (5) ベンゼン核に結合しているハロゲンがフェニル基と強く結合しているために、脂肪族炭化水素のハロゲン化合物の如く他の試薬で置換され難い。

芳香族化合物が脂肪族化合物と区別される固有の性質をもっているのはベンゼン核が特有の性質をもっているからである。この影響は置換基のベンゼン核に及ぼす影響とその逆の場合、即ちベンゼン核の置換基に及ぼす影響とに分けて考えることが出来る。

(1) 置換基の核に及ぼす影響

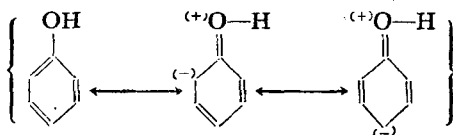
例えばフェノール、アニリンのように既存の置換基が遊離対 (lone pair) を有する原子、又は原子群である場合には次の共鳴が考えられ、



従つて硫酸や、硝酸の如き試薬により容易にその ortho 又は para の位置に於て Cationoid 置換が起る。又上記の式で見られる様に置換基は共鳴状態に於て置換基とベンゼン核との間に上記の式で共鳴に関与するから大なり小なり核と基との結合が強固になつてゐる。従つて芳香族炭化水素のハロゲン化合物が脂肪族のその様に容易に核とハロゲンの分裂を起さないということが理解出来る。

(2) ベンゼン核の置換基に及ぼす影響

(1) の影響を反対に考えた場合でフェノールが酸性であつたり、又アニリンが脂肪族アミンに比べてその塩基性の弱いことなどはこの影響のためである。例えばフェノールは次の様な共鳴状態が考えられる。



従つて(1)で述べた様にベンゼン核に於てはオルソ、パラ置換が行われ易くなると同時に、これ等の式に於て水酸基の酸素原子は Oxonium salt 様の酸素となるから、OH の H を脱プロトンし易い。換言すれば OH の H がイオン分裂しようとする新しい性質がフェノールに加えられる。従つてアルコールにない次の様な性質が生れてくる。

(a) アルカリ塩が安定で水溶液中で余り加水分解しない。

(b) チアゾメタンやチメチル硫酸はアルコールに作用しないがフェノールはこれ等の試薬と作用してアニソール ($C_6H_5-O-CH_3$) を生ずる (カルボン酸は作用してエステルを作る)。

(c) アルカリ水溶液と酸クロライドとからフェノールエステルを作る (Schotten-Baumann 法)。

又アニリンが脂肪族アミンより塩基性が弱く醋酸と作用して作る醋酸塩が不安定でアセトアニリドになるのも、このフェニル基のアミノ基に対する影響である。

例題 1 次の各項のうち正しいものに○印をつけよ。

(1) フェニル基はアルキル基に比べて陰性が強いのでアルコ

ールは中性であるが、フェノールは酸性である。

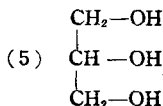
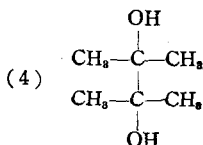
- (2) 脂肪族炭化水素が酸化されてカルボキシル基に容易になるのに比べて芳香族炭化水素の側鎖のアルキルは酸化され難い。
- (3) アニリンは脂肪族アミンに比べてその塩基性が強い。従つて脂肪酸と容易に塩を作り安定である。
- (4) 芳香族ハロゲン置換体のハロゲンは脂肪族ハロゲン化合物と同様に容易に他の試薬で置換されるので芳香族ハロゲン化合物はフェニル基を他に導入するのに屢々用いられる。
- (5) デアゾメタンやジメチル硫酸はアルコールに対してもフェノールに対しても作用し難い。

〔解説〕 (1) が正しいことは前述の如くである。

練習問題 1

次の化合物中濃硫酸（加熱時も含む）と反応しないものがあれば○印をつけよ。

- (1) C_2H_5OH (2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (3) C_6H_6 (Benzene)



練習問題 2

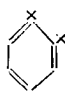
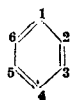
次の各項のうち正しい方に○印をつけよ。

- (1) $\left\{ \begin{array}{l} \text{a. 脂肪族アルデヒドはアルカリによる自身のアルドール縮合を起さない。} \\ \text{b. ベンズアルデヒドはアルカリによる自身のアルドール縮合を起さないで固有の Benzoin 縮合や Cannizzaro 反応を起す。} \end{array} \right.$
- (2) $\left\{ \begin{array}{l} \text{a. デアゾメタンは脂肪酸と反応しない。} \\ \text{b. デアゾメタンはフェノールと反応してアニソール (Anisol) を作る。} \end{array} \right.$
- (3) $\left\{ \begin{array}{l} \text{a. アニリンはエチルアミンより塩基性が弱いので醋酸との塩は不安定でアセトアニリドとなる。} \\ \text{b. アニリンはエチルアミンより塩基性が強いので醋酸と塩を作らないでアセトアニリドとなる。} \end{array} \right.$

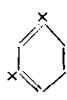
- (4) { a. ベンジルアルコールの水酸基は脂肪族アルコールのそのの様に塩酸や臭化水素酸と加熱してもハロゲンに置換されない。
 b. ベンジルアルコールの水酸基は脂肪族アルコールのそれと同様に塩酸や臭化水素酸と加熱すると置換される。
- (5) { a. 脂肪酸のカルシウム塩を乾溜するとケトンを生ずる。
 b. 安臭香酸のカルシウム塩は乾溜してもベンゾフェノン (Benzophenone) を生じない。

第2節 ベンゼンの構造

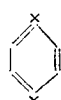
Kekulé (1865) はベンゼンが C_6H_6 なる分子式を有し、従つてその不飽和の度合はアセチレン (C_2H_2) に比するものであることを述べた。しかしベンゼンはアセチレンの様に又他の不飽和炭化水素の様に反応性に富まず、むしろ安定な化合物である。即ちアセチレン等は冷時で過マンガン酸加里で酸化され、又ブロムや硫酸と 0° に於てすら既に付加物を作る。これに反してベンゼンは過マンガン酸加里に対して沸騰時でさえ相当の抵抗を有し、又ブロム等では 0° では特別の触媒なしには作用しない。従つてベンゼンは他の不飽和化合物と全く違つた性質を有している。他方その置換体を考えるに、そのモノ置換体はプロパンに於ては2種類の化合物が得られているのにベンゼンではただ1種のみである。又2置換体ではプロパンでは4種類 (1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-) なるもベンゼンでは3種類 (ortho, meta, para)、又3置換体ではプロパンは5種類 (1,1,1-, 1,1,2-, 1,1,3-, 1,2,2-, 1,2,3) の誘導體が得られるに反してベンゼンは3種類 (vicinal (1, 2, 3), asymmetrical, (1, 2, 4), symmetrical (1, 3, 5) の3種類) のみしか得られない。その他種々の理由からベンゼン核の H は何れも同格であることが判り Kekulé の六角式が提出された。



ortho
1,2

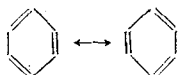


meta
1,3

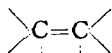


para
1,4

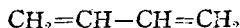
更に若し上の式の二重結合が固定しているものとすれば、その2置換体である1,2置換体と1,6置換体は等しくない筈であるが、実際は等しいのでその二重結合は次の2つの式の間を絶えず移動すると考えた。



しかしこれでもベンゼンの特性は説明出来ない。これを解決するために Thielé は partial valence の説をたてた。



Isolated double bond.



Conjugated system





そしてベンゼンに於ては閉鎖された共軛二重結合系で両端が存在しない。それ故全ての6個の partial valence は之の二重結合と関連して三つの不活性二重結合を形成し、殆んど同等の6個の不活性結合をなしていると説明した。

更にベンゼンの Hexaalkyl 置換体の結晶の X 線解析の結果は6個の炭素原子は同一平面にあることが判つた。更にベンゼン核を形成する ortho の炭素原子間の距離を測定すると、 1.40 \AA であることが判つた。これは飽和パラフィンの $\text{C}-\text{C}$ (1.54 \AA)、オレフィンの $\text{C}=\text{C}$ (1.34 \AA) $\text{C}(\text{aliphatic})-\text{C}(\text{aromatic})$ (1.50 \AA) (ベンゼンのアルキル置換体のアルキルの C と核の C の間の距離) に比べると丁度その中間の値を示している。そしてベンゼン核の6個の炭素間の距離は全て同じであることも判つた。このことからベンゼン核内では単結合、二重結合の区別のないこと及びその二重結合が決して固定していないことが判る。

その他種々の理由からベンゼン分子の正規状態はいずれの一つの構造によるも表現し得ず、ケクレの二つの互いに移動するという構造によつて初めて表現することが出来る。即ち二つの構造の間に共鳴しているという概念に到達した。そして分子は共鳴することによつて安定化し、共

鳴エネルギー（ベンゼンでは 39 Kcal/mole）だけ安定になる。ベンゼンが酸化等の反応に対する安定な性質や芳香族的特性を有するということはすべてこの共鳴現象に基くものである。

例題 2 オルソジブロモベンゼン (ortho-Dibromobenzene) に

於て  と  の間には次の様な関係にあるという。正しいものに○印をつけよ。

- (1) 互変異性体の関係にある。
- (2) 反応条件によつていずれかが出来る。
- (3) 共鳴状態にある。
- (4) 混合物で適当な方法によつて両者は分離出来る。
- (5) どちらか一方の式で示すもののみが実在し他のものはあり得ない。

〔解説〕 (3) が正しい。

第3節 置換の法則

ベンゼンの1置換体に第二の置換基を導入しようとするとき ortho, meta, para の何れがもつとも出来易いかは其の既存置換基の種類によつて支配される。実験的に次の二つに分類することが出来る。

(1) ハロゲン、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 等の既存基のある場合

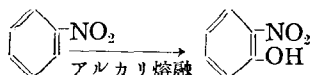
以上の様な既存置換基があるとき、これに更に $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基等を導入するときは主として ortho, para の位置に導入される。以上の他に $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ も亦 ortho, para, 配向性である。

(2) $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CN}$ の既存基のある場合

以上が既存するときは $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を導入すれば主として meta の位置に導入される。以上の他 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 等も meta 配向性である。

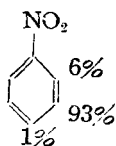
以上のことを換言すれば $\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$ が Catinoid 試薬 (酸とかチアゾニ

ウムイオンの如く反応に際して陽イオンの性質を示すもの)で置換を受ける場合、Rがハロゲン—OH、—NH₂等が既存すれば第二の置換はortho又は para に主として起る。又 R が—NO₂、—COOH、—SO₃H、—CN基等が既存すれば主として meta 位に置換が起る。そしてベンゼン核の水素が置換される場合は主として Cationoid 置換が起り、Anionoid 置換は或る条件がととのつた特殊な場合の他起り難い。

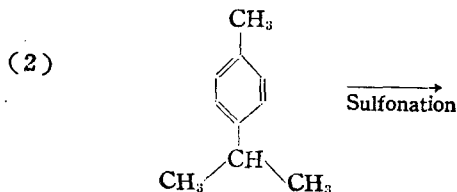
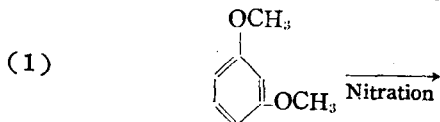


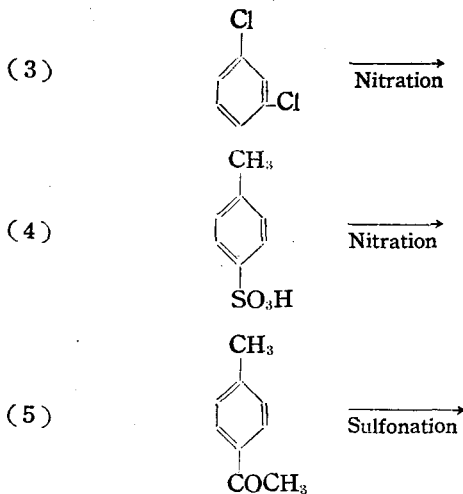
例えば上の場合でこのときは水素アニオンの脱離を必要とし、又水素アニオンの受体も用意され、且ベンゼン核内に顕著な不飽和殻を作る場合である。

従つて通常ベンゼン核の置換は Cationoid 置換たる Nitration, Sulfonation 等が行われる。更に注意すべきはさきに特に主としてことわつた如く、必ずしも1方向にのみ置換されるわけでない。例えば Nitrobenzene を Nitro 化した場合次の如き割合に、何れの位置に於ても置換は起り得る。

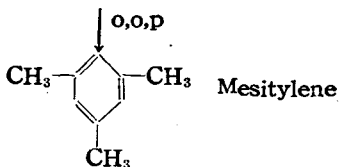


例題 3 次の反応に於ける主生成物を示せ。

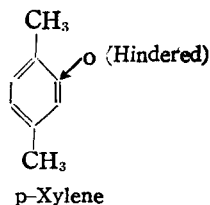
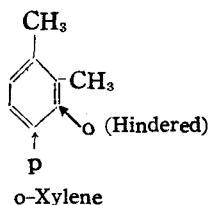
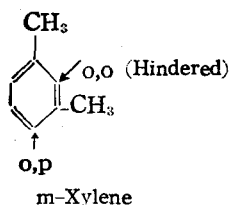




〔解説〕 この場合は既存置換基が1個以上の場合の置換反応で既存基の相対的の位置及び既存基の性質が拮抗的な影響を及ぼしたり、又は互いに強め合う影響を与えたりすることにより異なる。メシチレン (Mesitylene) に於ては置換可能の3個所の位置が同等である。即ち何れの $-\text{CH}_3$ 基に対してもそれは *para* 位にあり、同時に他の二つに対して *ortho* 位にあり置換され易い影響の下にある。そのため置換される唯一つの位置は2個の $-\text{CH}_3$ 基による立体障害をうけていても、この場合は容易に置換される。



Xylene の場合 *ortho*, *para*, *meta* によつて夫々基の影響が異なる。

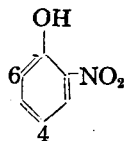
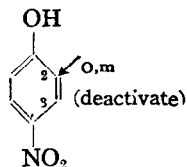


m-Xylene に於て4位では二つの $-\text{CH}_3$ 基に対して ortho, para の位置にあり、互いに強め合つた影響下にある。又2位に於ては ortho, ortho の影響を受けているが2位に於ては相当位置の妨害をうけているので例えば Sulfonation の場合 m-Xylene-4-Sulfonic acid が得られる。

又 o-Xylene に於ては4位は一つの $-\text{CH}_3$ 基の強力な para 置換の影響を受けて居り、3位は ortho 置換の影響を受けているが、この位置は多少妨害をうけているので、例えば Sulfonation の際には4位で置換が起る。

又 p-Xylene に於ては $-\text{CH}_3$ 基の ortho の位置が反応され易くはなつて居るが、前にいつた通り $-\text{CH}_3$ 基により立体妨害を受けている。従つてこの場合三つの異性体のうち、もつとも Sulfonation されにくい場合である。

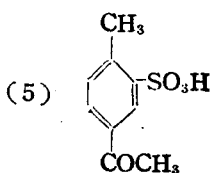
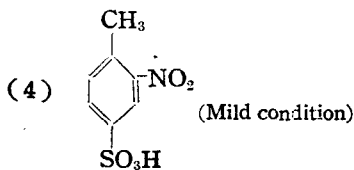
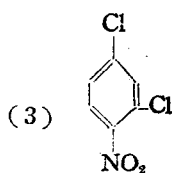
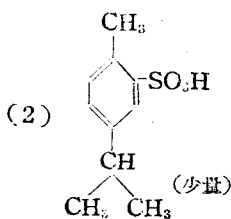
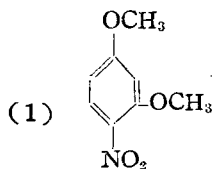
次に互いに異なつた Type の二つの基をもつた p-Nitrophenol についてみると $-\text{NO}_2$ 基は meta 配向性であり $-\text{OH}$ 基は ortho, para 配向性である。しかしこの場合両方の基の影響は拮抗的でない。 $-\text{NO}_2$ 基



に対して2位は非常に置換され易い影響下にある、又 $-\text{OH}$ 基によりその位置で更に置換され易い影響をうけている。しかるに3位は $-\text{NO}_2$ 基 OH 等の影響により置換され難い状態にある。したがつて Bromina-

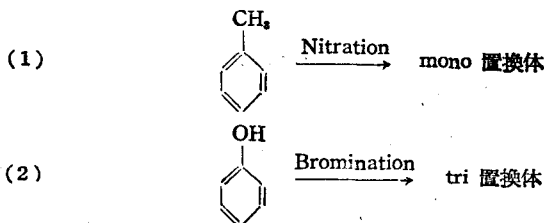
tion や Nitration に当つてはただ二つの位置に於ける 1 置換体が得られるのみである。

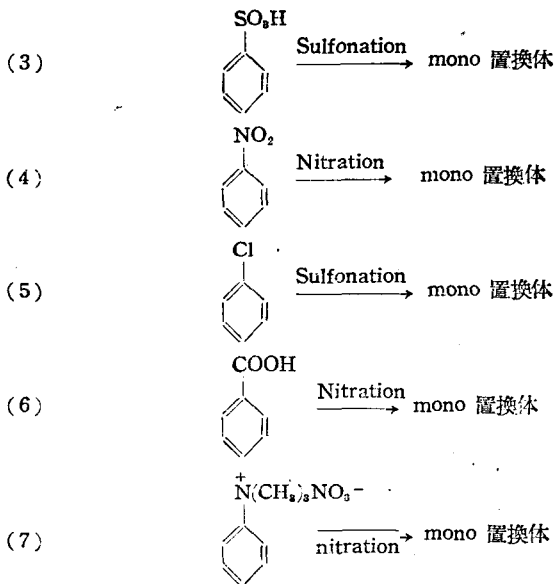
又 o-Nitrophenol の場合は置換されるべき位置として 4,6 が考えられる。一般に ortho, para 配向性に於て para 配向性が ortho 配向性より強力なことが普通である。従つて $-\text{NO}_2$ 基に対しては 4,6 位は共に meta 置換の影響下にあるが、4 位に於ては $-\text{OH}$ 基による para 置換の影響下にあるので 4 位の置換の優勢が予想される。実際 Sulfonation の場合 4-Sulfonic acid が出来、又 Bromination の場合には少量の 4,6-Dibromo 誘導体と共に 4-Bromo 置換体が得られる。又 Nitration に当つては主として 2,4-Dinitrophenol が出来、僅に 2,6-Dinitrophenol を伴う。



練習問題 3

次の反応に於ける主生成物を記せ。





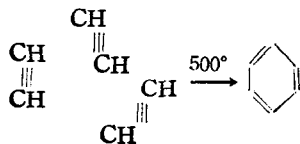
第4節 芳香族炭化水素

この系統のもの或ものは直接コールタールから得られているが、その多くはコールタールから得られる物質を原料物質として合成的に作られる。一般に無色の特臭ある液体で水より軽く水に溶け難い。著明な毒性があり殊にその蒸気を連続的に吸うことは危険である。脂肪その他を溶解するから溶媒として用いられる。

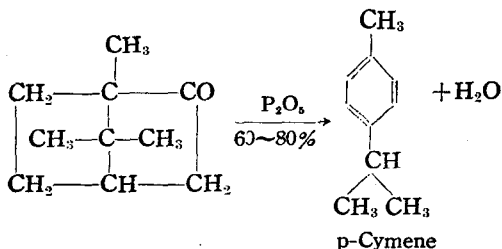
製法

(1) 脂肪族又は脂環状化合物から

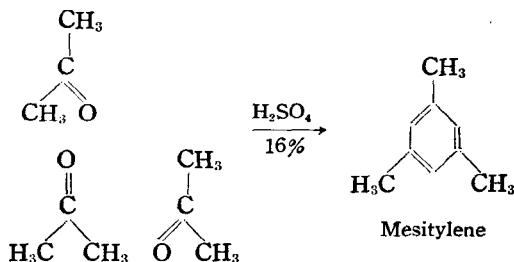
この様な例は比較的まれである。Acetylene は高温で Benzene になる。



Camphor は脱水試薬の作用で p-Cymene を容易に形成する。

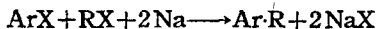


Acetone は濃硫酸の作用で Mesitylene になる。

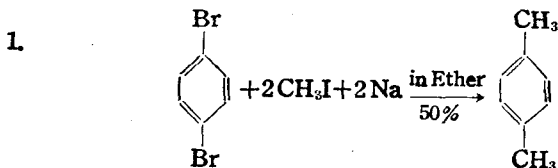


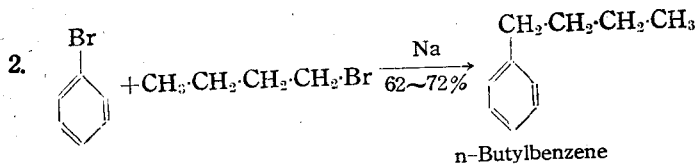
(2) Wurtz-Fittig の合成

Wurtz は二つの Alkyl halide より金属ナトリウムの作用で二つの Alkyl 基を結合させたが、Fittig は同様に一方に Alkyl 基、他方に Aryl 基をもつた芳香族炭化水素の合成を行つた。更に二つの Aryl 基の結合にもこの反応を用いた。一般に下の式で示される。



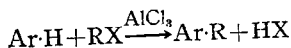
この反応に於て当然 Ar-Ar, R-R が副反応として生ずるが、これは沸点の差で容易に分けられる。ハロゲンアルキルには主にヨード及びブロームの化合物が用いられる。





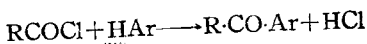
(3) Friedel-Crafts の炭化水素合成

この反応は (2) の Wurtz の反応の Na の代わりに Al を用いて行つたことから発展したもので、Al では反応はうまくゆかないで AlCl_3 を用うるとそれが触媒となつて活潑に反応が進行する。その後多くの研究者によつてその一般性が研究され、殆んど如何なる Alkyl chloride 又は bromide からも芳香族炭化水素と触媒的に脂肪族と芳香族の混合型の炭化水素が合成された。

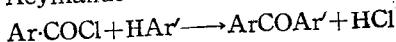


上でみられる様に一般に炭化水素の方に芳香族化合物、他方ハロゲン化合物としてアルキルハライドが用いられるのが普通である。

又ハロゲンアルキルの代りにアシルクロライドを用いると種々のケトンが合成される。

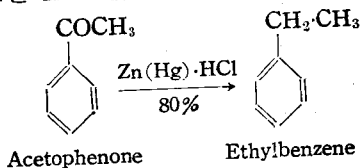


Acyhalide



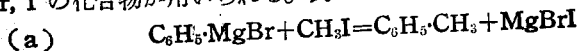
(4) ケトンの還元による方法 (Clemmensen の還元法)

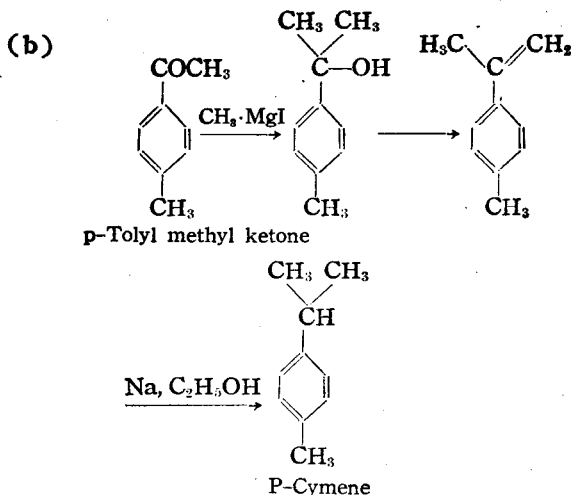
亜鉛アマルガムと HCl を加熱するとケトンは還元される。



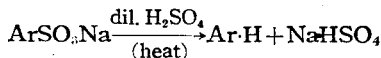
(5) Grignard 合成

アルコール、アルデヒド、ケトン酸の同法による製法を参照。通常 Br, I の化合物が用いられる。例

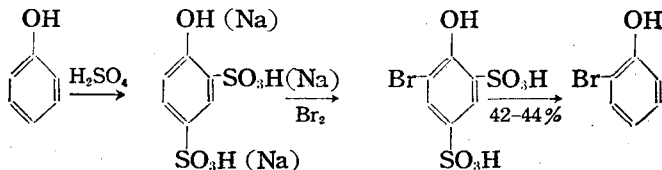




(6) スルホン酸誘導体の加水分解

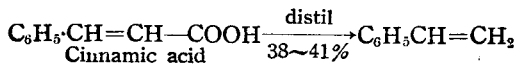


又この反応はスルホン基の reversible である性質を利用して次の様に特別の位置に或る基を導入して普通の反応では得られない化合物を得たい場合に利用される。例えば



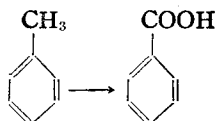
(7) カルボン酸の脱カルボキシル反応

カルボン酸のナトリウム塩と Soda lime を加熱することで効果的に得られる場合がある。初めて Thiophene-free のベンゼンをえたのはこの方法によつてである。そしてカルボキシル基の脱離は核置換のものより側鎖置換のものが行われ易い。



性 質

Alkylbenzene の酸化 側鎖のアルキルは容易に酸化される。例えば Toluene より安息香酸の例の如く。



又ベンゼン核に長い Alkyl 側鎖が結合されている場合、酸化を行うと如何に側鎖が長くともその結合位置でのカルボン酸となる。

例題 4 次の化合物の中 Coal tar の蒸溜から得られないものがあれば○印をつけよ。

- | | |
|------------------------|-----------------|
| (1) Pyridine | (2) Naphthalene |
| (3) Phenanthrene | (4) Toluene |
| (5) γ -Picoline | (6) Gallic acid |
| (7) m-Cresol. | |

〔解説〕 (6) は植物から得られる。

(1) Coal tar から得られる主なる炭化水素

Benzene, Toluene, Xylene mixture (o, m, p), Indene, Naphthalene, Diphenyl, Acenaphene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Pyrene, Chrysene 等。

(2) Coal tar から得られる主な含窒素化合物

Pyridine, α -Picoline, β -Picoline, γ -Picoline, Quinoline, Isoquinoline, Quinaldine, Indole, Acridine, Carbazole.

(3) Coal tar から得られる主な酸素含有化合物

Phenole, o-Cresol, m-Cresol, p-Cresol, Xylenols, Dimethylphenols, α 及び β -Naphthol, Diphenylene-oxide.

例題 5 次にあげる反応は夫々 Na, R-MgBr, AlCl₃, Zn(Hg), Cu₂Cl₂ (第一銅塩) によつて行われるものである。反応名の後の () 内に適当な化合物を記入せよ。

- | | | |
|-----------------------|---|---|
| (1) Friedel-Crafts 反応 | (|) |
| (2) Clemmensen の還元 | (|) |
| (3) Grignard 反応 | (|) |
| (4) Wurtz(Fittig) の反応 | (|) |
| (5) Sandmeyer の反応 | (|) |

- 〔解説〕 (1) AlCl_3 (2) Zn(Hg) (3) R-Mg-Br
 (4) Na (5) Cu_2Cl_2

(Sandmeyer 反応についてはジアゾ化合物の項を参照)

練習問題 4

ベンゼンは Coal tar から分溜して得るが、これには通常 Thiophene $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ が混在するので、これを除去する必要がある。このための次の方法のうち正しいものに○印をつけよ。

- (1) 分溜することによつて分ける。
- (2) ベンゼンの融点は 5.5° なので冷却してベンゼンを結晶せしめて分離する。
- (3) 濃硫酸とくり返してふると、チオフェンはズルフォン化されて硫酸中にとけるので分ける。
- (4) 濃硫酸とふると、ベンゼンもチオフェンも共にズルフォン化されるので精硫酸でふる。
- (5) 濃硝酸とくり返してふると、チオフェンのみはこれに溶解するので分離される。

練習問題 5

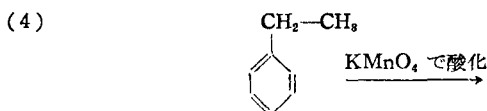
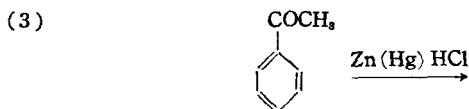
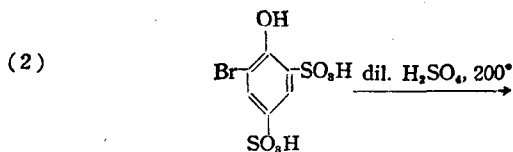
次の物質のうち主として工業的に Coar tar から分溜によつて直接得られるものについて○印をつけよ。

- (1) メタノール (Methanol)
- (2) トルエン (Toluene)
- (3) グリセリン (Glycerol)
- (4) ニトロベンゼン (Nitrobenzene)
- (5) アニリン (Aniline)

練習問題 6

次の反応にて得る主生成物を記せ。

- (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{COCl} + \text{AlCl}_3$ (1 equivalent) \rightarrow

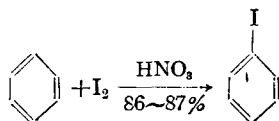


第5節 芳香族ハロゲン化合物

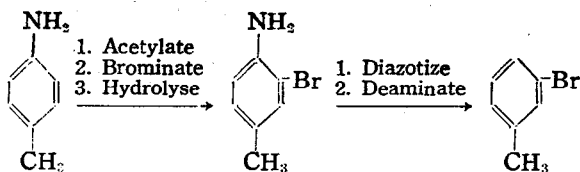
種々の合成原料或る場合には溶媒として用いられる。

(1) 核のハロゲン置換

ベンゼン核は Fe, AlCl₃ 等の触媒の下に容易にクロル化又はブロム化される。Iod 化合物のみはこの方法で置換されない。これは反応によって生成する HI が置換によって出来た Iod 化合物を還元するからで酸化剤の存在の下でこの反応を行うと目的物が得られる。

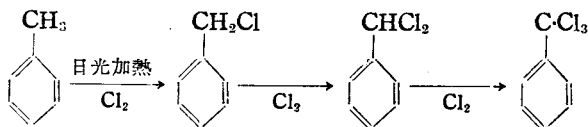


Iod benzene は通常 Sandmeyer 反応 (ジアゾ化合物の項参照) によって得られる。この方法はその他種々の置換基があるベンゼンをハロゲン化する場合によく利用される。例えば o-Bromochlorobenzene を作るためには、この反応を用いるのがもつともいい方法である。又この反応はベンゼン核に直結するアミノ基を除くことが出来るので、次の例のように p-Toluidine より m-Bromotoluene を作る場合にも利用される。



(2) 側鎖のハロゲン置換

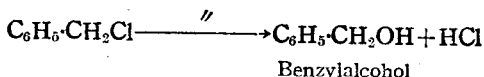
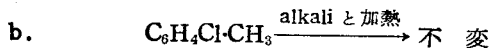
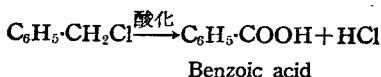
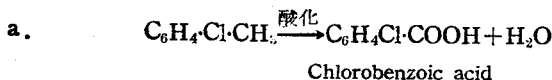
Tolueneは触媒の下でクロル化やブロム化を行うとベンゼンと同様に核の置換体を得るのであるが (ortho 又は para 位でハロゲン化される)、若し触媒を用いないで光の下で煮沸するとではクロル又はブロムで、その側鎖であるメチル基が置換される。



Benzyl chloride Benzal chloride Benzotrichloride

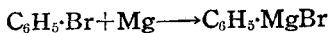
(3) 核置換体と側鎖置換体との性質の相違

核置換体のハロゲンは一般に安定で $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等で置きかえられない。これに反して側鎖置換体は脂肪族炭化水素のハロゲン置換体如く KOH 、 NH_3 、 KCN 等により容易にハロゲンは置換されて夫々 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ となる。両者とも Na-amalgam によつてはハロゲンは水素にかわる。両者の区別はこれ等の性質を利用して行われる。



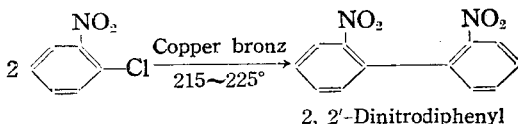
(4) 芳香族核ハロゲンが置換される場合

a. Grignard 試薬を作る場合



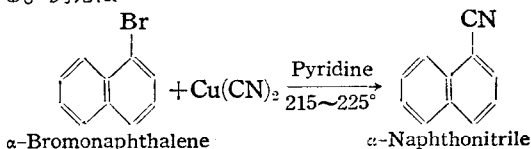
b. Wurtz-Fittig の反応 (第四節参照)

c. Ullmann 反応 銅粉と高温で加熱する際に Diphenyl 誘導体を得る。例えば



d. Nitrile への置換

さきに核ハロゲン は KCN で置換され難いことを述べたが、無水の $\text{Cu}(\text{CN})_2$ で Pyridine 溶液中で高温に加熱することによつて Nitrile に置換出来る。例えば



例題 6 次の記述のうち正しいものに○印をつけよ。

- (1) 芳香族の核に置換されたハロゲンは酸化によつて脱ハロゲンされる。
- (2) 芳香族炭化水素の側鎖に置換されたハロゲンは脂肪族ハロゲン置換体と同様に容易に脱ハロゲンされて他の基に置換される。
- (3) 芳香族炭化水素の側鎖に置換されたハロゲンは安定で容易に置換され難い。
- (4) 芳香族の核に置換されたハロゲンはアルカリによつて置換され易い。
- (5) 芳香族の核に置換されたハロゲンは KCN によつて -CN 基に置換され易い。

〔解説〕 (2) が正しい。

例題 7 o-Chlorotoluene の製法についての記述のうち正しいものに○印をつけよ。

- (1) Toluene を煮沸しながら直射光線の下にクロール瓦斯を通ずる。
- (2) o-Toluidine をジアゾ化してその塩にアルコールを加えて分解する。
- (3) o-Toluidine をジアゾ化して塩化第一銅を加えてその塩を分解する。
- (4) Toluene に 5 塩化磷を作用させる。
- (5) Toluene と Thionyl chloride を加熱する。

〔解説〕 (3) が正しい。

練習問題 7

芳香族ハロゲン置換体の性質についての記述のうち正しいものに○印をつけよ。

- (1) 核ハロゲン置換体のハロゲンは、安定で Na-amalgam によつても水素に置換することは出来ない。これに反して側鎖の置換体は容易に水素に置換出来る。
- (2) 芳香族のハロゲン置換体は核置換体も側鎖置換体も共に安定なので、両者を化学的に区別することは困難である。
- (3) 芳香族の核置換のハロゲンは安定なので Grignard 試薬を作らない。
- (4) Arylhalide は Alkyl halide と同様に重要なアルキル化剤である。
- (5) ベンゼン核の Cl, Br の置換は Fe 等の触媒で容易に行われるが Iod 置換体は触媒と酸化剤の存在がなければその置換体は得難い。

練習問題 8

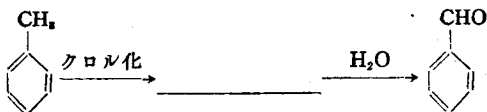
次の化合物の内 KCN (水溶液での加熱をも含む) と反応しないものに○印をつけ、且反応するものについては生成物の構造式を記せ。

- (a) CH_3CHO (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (c) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$
(d) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ (e) $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (f) $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$

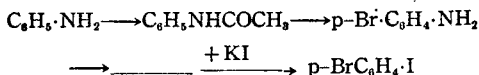
練習問題 9

次の製法行程のうち空欄の部に適当な物質を記入せよ。

- (1) Toluene より Benzaldehyde



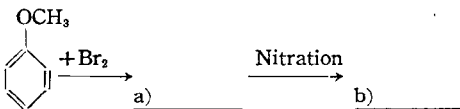
(2) Aniline より p-Bromoiodobenzene



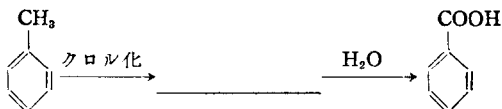
(3) Toluene から Benzyl alcohol



(4) Anisole から Nitro-bromo-anisole

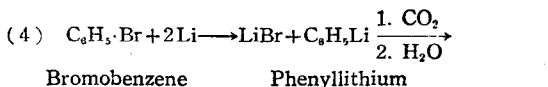
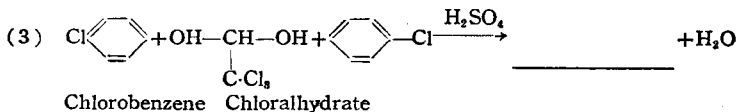
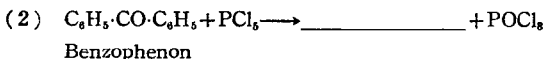
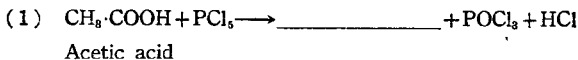


(5) Toluene をクロル化して Benzoic acid へ



練習問題10

次の製法行程のうち空欄の部に物質名及び構造式を記せ。

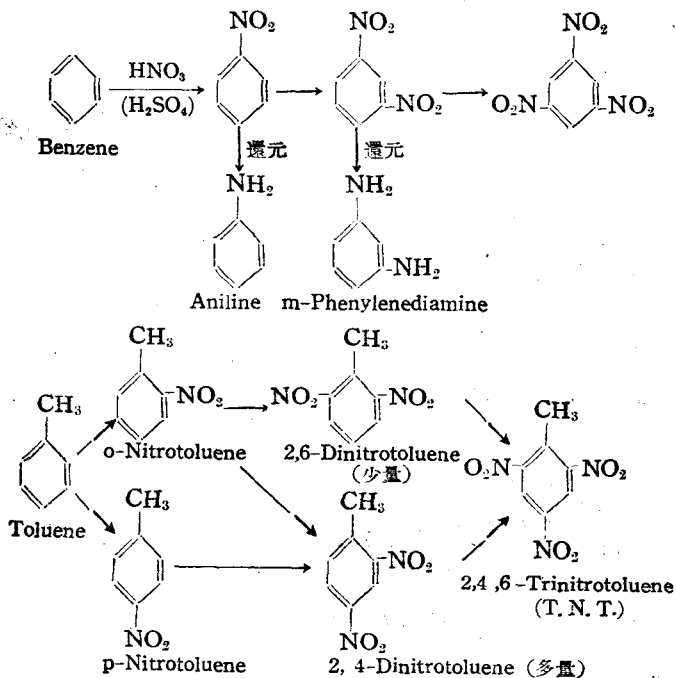


第6節 ニトロ置換体

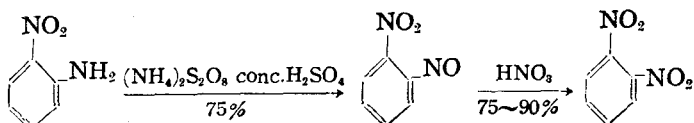
芳香族炭化水素のニトロ化は硝酸丈、或は硝酸と硫酸等によつて行われる。その際、反応条件によつて mono-, di-, tri-, 等の化合物が得られる。meta 位の Polynitro 化合物は直接ニトロ化で得られる (nitro 基は meta 配向性) が ortho 又は para-Dinitro 化合物は下にのべる様な間接の方法によつてのみえられる。

ニトロ化合物は、溶媒、爆薬、色素、分析試薬として重要であり、特に還元して第一級アミンを合成するための中間物として重要である。

脂肪族ニトロ化合物は、炭化水素のハロゲン化合物よりニトロ化して得るのが普通であるが ($C_2H_5I + AgNO_2 = AgI + C_2H_5NO_2$) 芳香族ニトロ化合物は直接ニトロ化出来ることが特徴である。



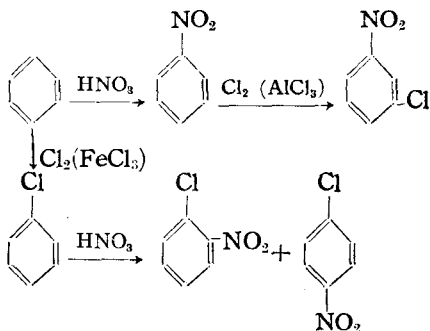
o-Dinitrobenzene は次の如くして作る。



o-Nitroaniline

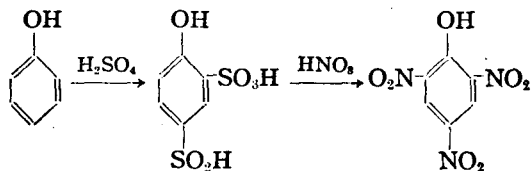
主要ニトロ誘導体

(1) Nitrochlorobenzene 誘導体

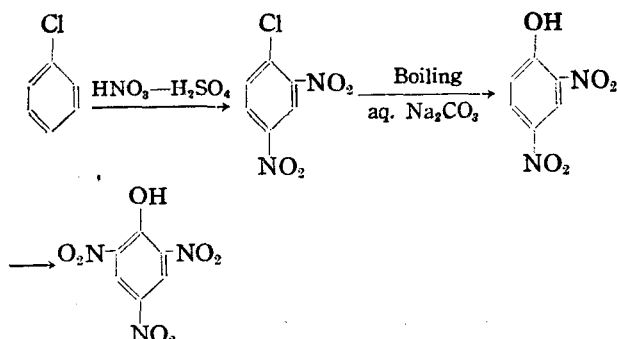


(2) 2, 4, 6-Trinitrotoluene (T. N. T.) 有力な爆発薬として使用される。製法上述。

(3) Picric acid フェノールを直接ニトロ化しても得られない。何故ならフェノールは酸化に対して鋭敏であるからで通常次の方法で得られる。

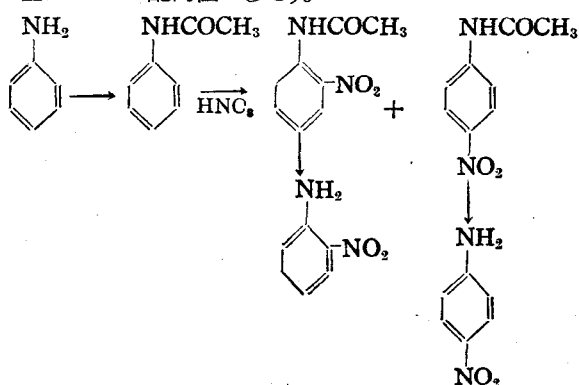


又は

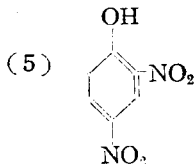
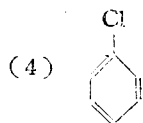
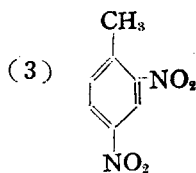
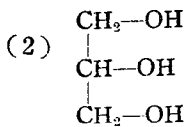
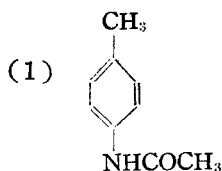


ピクリン酸は苦味あり強い酸性の物質である。爆薬に用いられ又有機アミン化合物と結晶性の塩を作るので、そのアミンの確認に利用される。又 Picric acid は多芳香核炭化水素の確認にも用いられる。

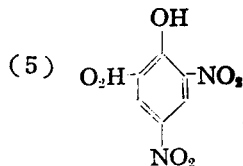
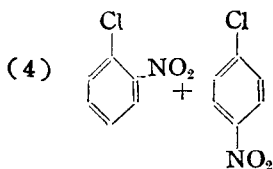
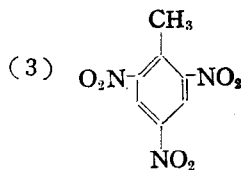
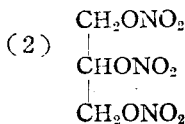
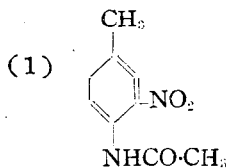
ニトロ化の場合、上記のフェノールの例の様に酸化を受け易い場合はその基を保護してニトロ化を行うことがある。例えばアニリンなどでは $-\text{NH}_2$ を $-\text{NHCOCH}_3$ としてニトロ化を行い、後加水分解してもとのアミンにかえす（保護剤の意味でなく配向性にも関係がある、何故なら $-\text{NH}_2$ の塩は meta 配向性である）。



例題 8 次の物質に濃硝酸と濃硫酸を作用させるときに得られる物質の構造式を記せ。

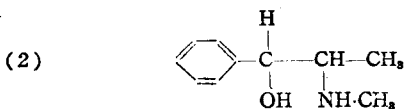
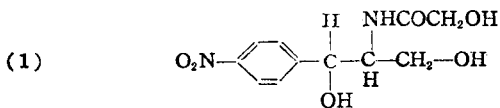


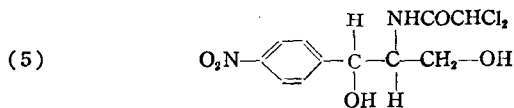
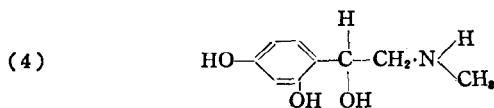
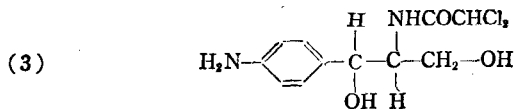
〔解説〕



練習問題11

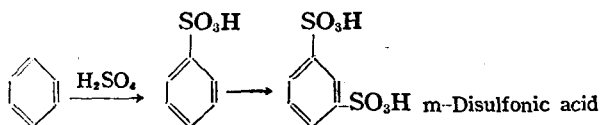
次にあげる構造式のうちクロラムフェニコール(クロロマイセチン)に相当するものに○印をつけよ。





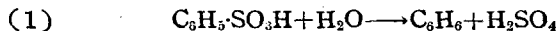
第7節 スルホン酸

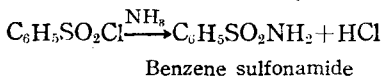
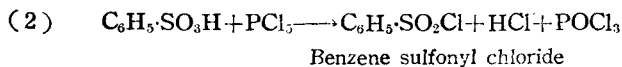
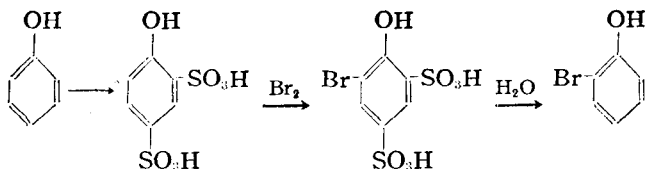
Arylsulfonic acid, ArSO_2OH は強い酸性を有し、潮解性であるので取扱いにくいので通常その金属塩が用いられる。スルホン酸はニトロ化合物と同様に直接濃硫酸で置換して得られる。例えば



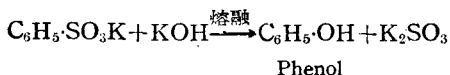
ナフタリンの場合には低温 (80°) で α -置換体が出来、高温では (160°) β -置換体が出る。

スルホン酸は次のような反応をするので、合成上よく用いられる。

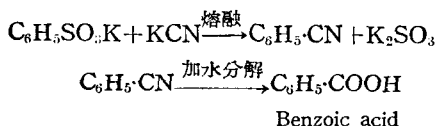




(3) アルカリ熔融

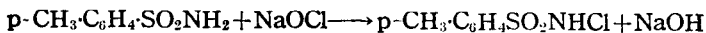


(4) ニトリルへの置換

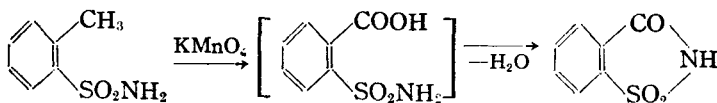


主な誘導体

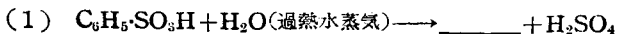
(1) Chloramine-T. スルホンアミドに NaOCl の作用で Amide の水素原子がハロゲンで置換されて出来る。p-Toluenesulfonamide の N-Monochloro 誘導体が Chloramine-T. である。傷の防腐剤として用いられる。

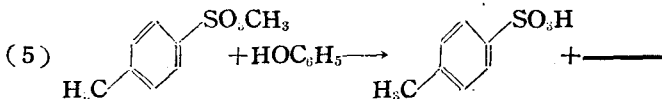
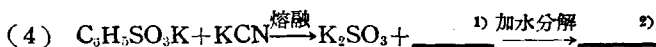
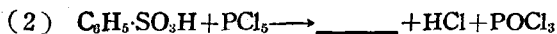


(2) Saccharin (o-Sulfobenzamide imide)



例題 9 次の反応式の _____ の部に適当な構造式を記入し、その名称を述べよ。





〔解説〕 何れも芳香族スルホン酸が合成上に利用されるための性質を示す反応式である。

(1) C_6H_6 (Benzene)

(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (Benzene sulfonyl chloride)

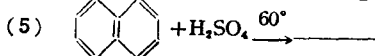
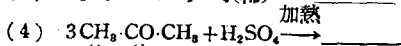
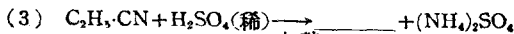
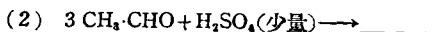
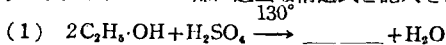
(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Phenol)

(4) ${}^1\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (Benzonitrile) ${}^2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (Benzoic acid)

(5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ (Anisol)

練習問題12

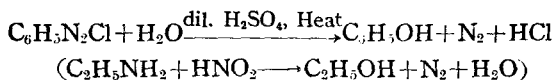
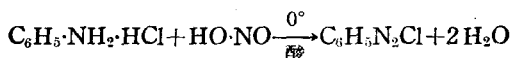
次の反応式の——の部に適当な構造式を記入せよ。



第8節 芳香族アミン

芳香族炭化水素の核の水素を $-\text{NH}_2$ (amino 基) で置換したもので脂肪族アミンと同様に第一、第二、第三アミン及びアムモニウム塩基がある。尚、側鎖のアルキルに $-\text{NH}_2$ が置換されたものは脂肪族アミンと製法性質が類似している。第一級アミノ誘導体は通常ニトロ化、還元の前で合成されることが多い。還元には多く鉄粉と水及び少量のHCl、醋酸を加える方法が用いられる。

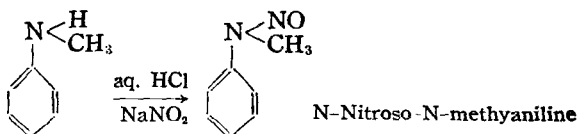
N_2 を生ずるのに反して、芳香族第一アミンでは或る条件（低温、酸の過剰）の下で Diazonium salt を作る。これを加熱加水分解すると直ちに分解されて脂肪族アミンの場合と同様に N_2Cl 基は OH となりフェノール類と N_2 を生ず。



註 Diazonium salt は第九節参照。

(b) 第二級アミン

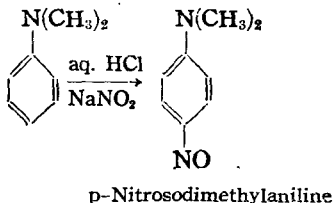
第二アミンは Dialkylamine と同様に HNO_2 で N-nitroso 誘導体、又は Nitrosoamine を作る。



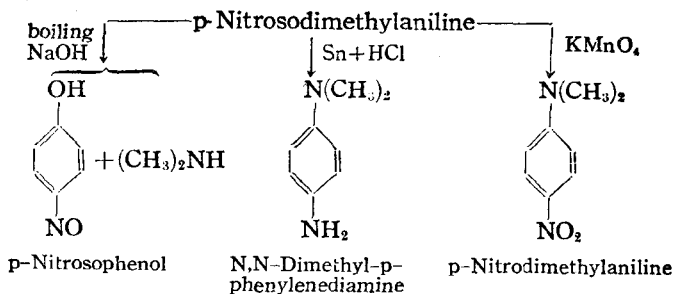
このものは塩酸の触媒作用の下に転位反応を起す。例えばこのもののアルコール溶液に $concHCl$ を加えて室温で放置すると p-Nitroso-N-methyl aniline (黄色の HCl 塩結晶として分離) がとれる。

(c) 第三級アミン

脂肪族第三アミンが作用しないのに反して、芳香族のものは核のニトロソ化が行われて C-nitroso 化合物が形成される。通常 para 位でニトロソ基が置換される。



このものは次の性質を有するので合成上用いられる。

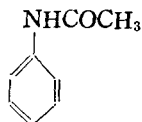


p-Nitrosodimethylaniline は色素の中間物として用いられる。

(3) 主なる誘導体

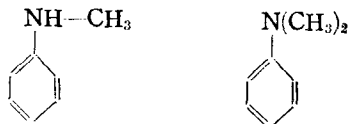
(a) Aniline C₆H₅-NH₂ 工業的にニトロベンゼンを鉄と塩酸とで還元して得られる。還元後ソーダで中和して水蒸気蒸溜して得られる。

(b) Acetanilide 脂肪族アミンの如くアニリンはアセチル化することによつてその塩基性を失つてアセトアニリドとなり容易にアセチル化される。



白色板状結晶で Antifebrin と称して以前は解熱剤として用いられた。その誘導体に Phenacetin CH₃CO₁NHC₆H₄OC₂H₅ (p-Ethoxyacetanilide) がある。

(c) Methyl-, Dimethylaniline

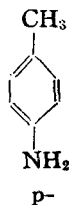
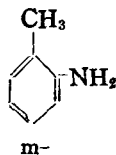
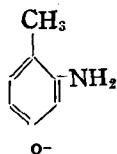


註 ベンゼン核に -CH₃ が置換されたものは Methylaniline でなく Toluidine である。

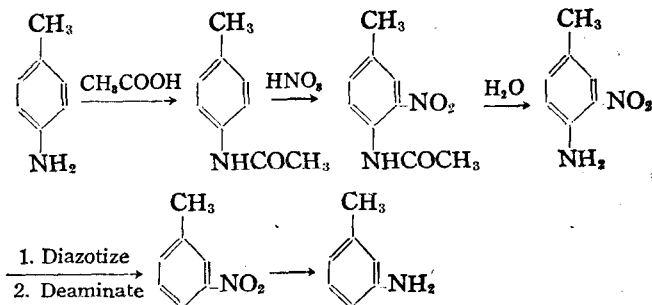
Aniline の通常メチル化を行うと mono と di の混合物が出来るの

で夫々の一定の反応条件下にメチル化を行う。色素製造に用いられる。

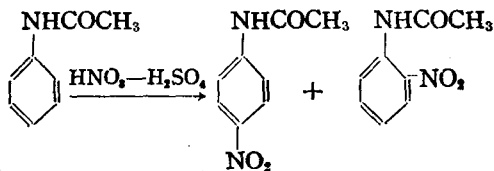
(d) Toluidine



夫々相当する Nitrotoluene を還元して得られる。meta は通常 para から次の如くして誘導する。



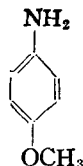
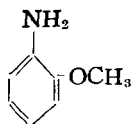
(e) Nitroaniline アニリンの直接硝酸によるニトロ化はアミンが酸化に対して鋭敏なので、通常アミノ基をアセチル化して後ニトロ化を行う。



註 アセチル化するのは NH₂ 基を保護すると同時に NH₂ ½ SO₄ (+ H / NH ½ SO₄) となり Ammonium ion は meta 配向性故それを防ぐ意味もある。

夫々を加水分解して Nitroaniline が得られる。

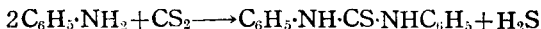
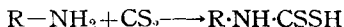
(f) Anisidine アニリンの o- 又は p-メトキシ誘導体



(4) 芳香族アミンと脂肪族アミンとの性質の相違

- (a) 脂肪族第一アミンに HNO_2 を作用させるとアルコールが得られたが、芳香族第一アミンではジアゾニウム塩が出来る。脂肪族でもジアゾニウム塩の出来る場合もあるが不安定である。
- (b) 脂肪族第一アミンに CS_2 を作用せしめると Dithiocarbamic acid が出来る。

芳香族第一アミンでは Diphenylthiourea が生成される。



例題10 次の化合物に HNO_2 を作用せしむる時に如何なる化合物が生成するか示性式を以つて示せ。

- | | |
|---|--|
| (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2\text{-HCl}$ | (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ |
| (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH(CH}_3\text{)}$ | (4) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-NH}$ |
| (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3\text{)}_3$ | (6) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ |

【解説】 本文参照。

例題11 m-Toluidine を合成する場合、下記の方法のうち最も適当なものに○印をつけよ。

- (1) Toluene をニトロ化してこれを還元する。
- (2) p-Toluidine をニトロ化し次いでジアゾ化し脱アミノし還元する。
- (3) p-Toluidine をアセチル化し次いでニトロ化し、加水分解してジアゾ化し、脱アミノして還元する。
- (4) Aniline を Methylchloride と Friedel-Crafts 反応を

行つて得る。

(5) Methylaniline を塩酸塩として加熱する。

〔解説〕 (3) がよい。

練習問題13 Benzene $\xrightarrow{\text{Nitro 化}}$ Nitrobenzene $\xrightarrow{\text{Reduction}}$ Aniline の例にならつ

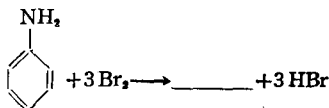
て左に記した物質を原料として、右に記した物質を合成する過程を記せ。

- (1) N-Methylaniline \longrightarrow 4-Amino-N-methylaniline
- (2) Aniline \longrightarrow p-Bromoaniline
- (3) Aniline \longrightarrow o-Nitroaniline
- (4) N-Dimethylaniline \longrightarrow p-Nitrosophenol
- (5) m-Dinitrobenzene \longrightarrow m-Nitroaniline

練習問題14

次の反応は Aniline の検出 (一般の第一級アミン) の検出に用いられる反応である。—の部に適当な色、又は物質を記入せよ。

- (1) 漂白粉溶液にアニリンを加えると—色を生じ暫くすると褪色する。
- (2) アニリンは Brom 水と作用して白色沈澱を生ず。



練習問題15

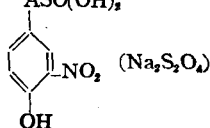
次の物質に亜硝酸を作用させるとき変化しないものがあれば○印をつけよ。

- (a) $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (c) $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$
(d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)$ (e) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (f) CH_3CONH_2

練習問題16

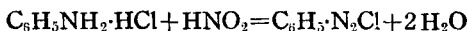
次の化合物を()内の還元剤を用いて還元した場合、如何なる物質が生成するか示性式又は構造式を以つて示せ。

- (1) CH_3COCH_3 (Ni, 210~220°) (2) $\text{CH}_3\text{—CN}$ (Na+C₂H₅·OH)
(3) $\text{CH}_2\text{—OH}$ (CHOH)₄·CHO (Na-amalgam)
(4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (Fe+HCl) (5) $\text{ASO}(\text{OH})_2$



第9節 デアゾ化合物

脂肪族アミンは HNO_2 の作用に依つて分解されてアルコールを生ずるが、芳香族第一アミンでは酸の過剰、低温の条件で $-\text{N}_2$ なる基を有するデアゾ化合物を生ずる。



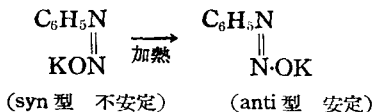
Benzenediazoniumchloride

酸は通常アミンに対して $2\frac{1}{2} \sim 3$ Mol 用いられる。これは酸が少ないときは



が出来るのでこれを防ぐためである。デアゾニウム塩は非常に不安定な化合物で加熱、打撃によつて分解する。従つて溶液から常法の如く蒸発して固体の塩は得難いから（取り出し得ることもあるが）多くは水溶液のまま直ちに他のものと作用させる。デアゾ化合物には $\text{ArN}=\text{N}-\text{X}$

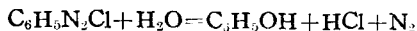
と $\begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$ なる式が考えられるが N の 1 個はアンモニウム塩の型であるとして後者の式を与えるのが通例であるが、ある反応では前者で示される式によつて進行すると考えるのが妥当な場合もあるので両者が互変異性の状態にあり、平衡を保つていと考へられている。又次のような幾何異性の関係が考へられる。



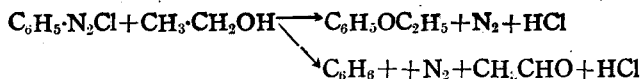
デアゾ化合物の反応は大別して N_2 を遊離する場合と、しない場合とに大別出来る。

(1) N_2 を遊離する反応

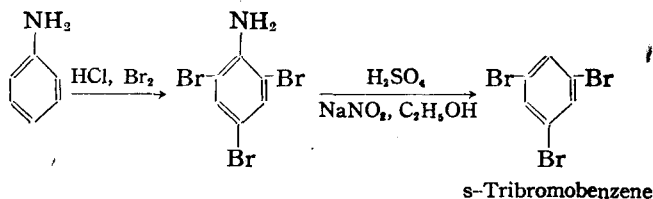
- (a) 水酸基への置換(フェノール) デアゾニウム塩の水溶液を加熱するときはフェノールを生ずる。



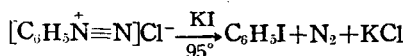
- (b) アルコキシル基及び水素原子への置換 (Deamination)



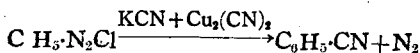
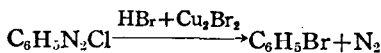
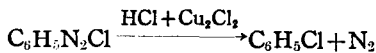
この Deamination は、合成上種々の場合に利用される。例えば Tri-bromobenzene は直接ブロム化では出来ないが、次のようにこの反応を利用して作られる。



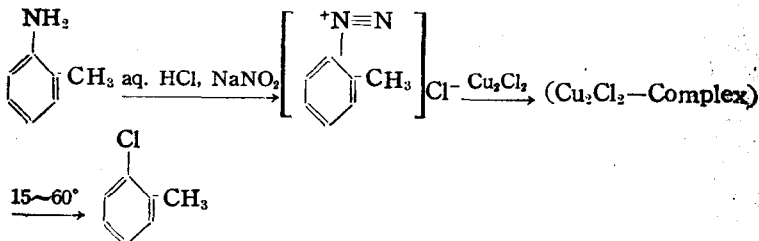
(c) ハロゲン又はシアンの置換 (Sandmeyer 反応) Benzene diazonium salt の水溶液を当量のヨードカリと加熱するといい収量で Iodo benzene が得られる。



又 KI の代わりに第一銅塩の存在で夫々次のような反応が進行する。

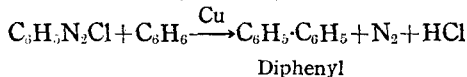


例えば o-Chlorotoluene は、いい収量で次の如くして得られる。



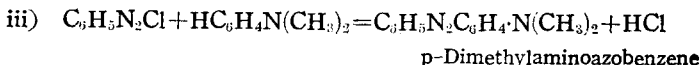
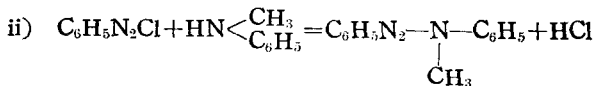
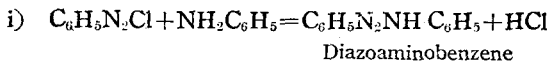
更に Gattermann は新たに沈澱させた銅によつて Sandmeyer 反応

と同様な化合物が得られることを知つたが、温度は Sandmeyer 法より低温を必要とする。Gattermann の反応はむしろ二つの芳香核を結合するためにはしばしば用いられる。例えば

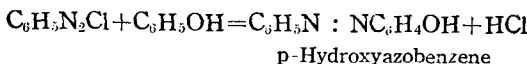


(2) N_2 を遊離しない反応

(a) アミンの作用

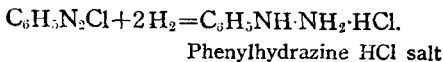


(b) フェノール類の作用

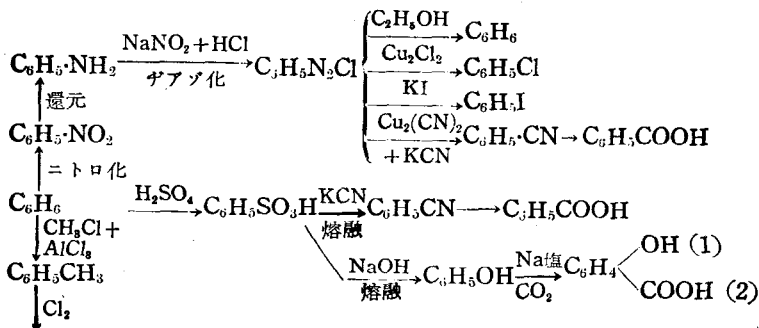


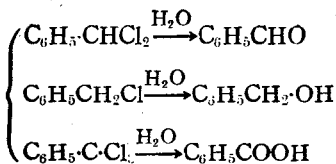
この反応をアゾ配結 (Azo-Coupling) といい色素合成に重要な反応である。

(c) 水素の作用



ベンゼンを中心とせる主なる誘導体表





例題12 ジアゾ化合物についての下の記述のうち正しいものに○印をつけよ。

- (1) ジアゾ化合物とは2個のベンゼン核の間に $-\text{N}_2-$ なる基を有する化合物である。
- (2) ジアゾ化合物は不安定で如何なる場合でも固体として取り出すことは出来ない。それ故、反応にはすべて水溶液のまま用いられる。
- (3) ジアゾ化合物は反応性にとみ、種々の合成に利用されるが何れの反応に於ても N_2 を遊離する。
- (4) ジアゾ化合物は不安定ではあるが固体として取り出される場合もあるが、通常その必要がないので水溶液のまま反応に用いられる。
- (5) ジアゾ化の反応条件として低温で行うこと、及び酸の量に注意すべきである。酸の量は通常アミンに対して1Mol 用いるのが適当である。

〔解説〕 (4) が正しい。

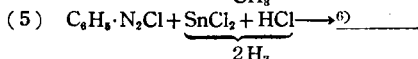
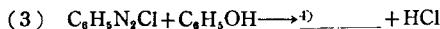
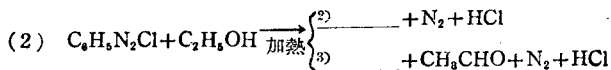
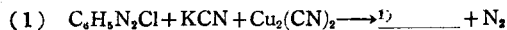
例題13 次の化合物を合成する過程に於て通常ジアゾニウム塩を経て作られるものに○印をつけよ。

- | | |
|---------------------|------------------|
| (1) ortho-Toluidine | (2) Acetophenone |
| (3) meta-Toluidine | (4) Ethylbromide |
| (5) Benzylalcohol | (6) Benzaldehyde |

〔解説〕 (3) である。

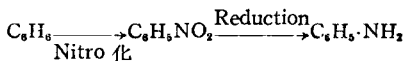
練習問題17

次の空欄に適切な化合物を記入せよ。



練習問題18

次の左にあげる物質から右にあげる物質を合成する経路を



にならつて簡単に記せ。

- (1) o-Toluidine \rightarrow ortho-Tolunitrile \rightarrow Phthalic acid
- (2) m-Nitroaniline \rightarrow m-Chloroaniline
- (3) m-Toluidine \rightarrow m-Cresol
- (4) m-Nitroaniline \rightarrow m-Bromochlorobenzene
- (5) m-Xylene \rightarrow 1, 3-Dimethyl-4-aminobenzene, \rightarrow 4-Chloro-benzene-1, 3-dicarboxylic acid

練習問題19

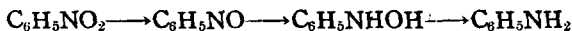
次の反応を簡単に示せ。例 A $\xrightarrow{\text{Nitration}}$ B, C $\xrightarrow{\text{Reduction}}$ D

- (1) Benzene \rightarrow Aniline; Aniline \rightarrow Benzene
- (2) Aniline \rightarrow Phenol
- (3) p-Toluidine \rightarrow p-Bromobenzoic acid
- (4) " \rightarrow p-Tolyhydrazine
- (5) " \rightarrow 3, 5-Dibromotoluene
- (6) " \rightarrow 4-methyl-2-Aminophenol

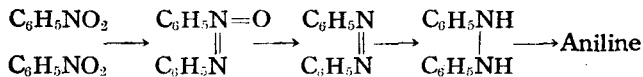
第10節 アゾ化合物

芳香族ニトロ化合物を還元すると種々な中間生成物を生ずる。例えば Nitrobenzene を酸性又は中性溶液で還元するときには次の如き中間物を

生じ最後にアニリンとなる。



これに反してアルカリ性で還元するときは、これ等の化合物が互いに作用して次のような中間体を作る。これ等の中間生成をアゾ化合物 (Azo compound) という。



Azoxybenzene Azobenzene Hydrazobenzene

アゾ化合物とジアゾ化合物 (ジアゾニウム塩) の相違

(1) 構造 アゾ化合物は2個のベンゼン核の中間にアゾ基 $-\text{N}_2-$ を有し、ジアゾ化合物はベンゼン核と酸基との間に $-\text{N}_2-$ を有する。両者とも $-\text{N}_2-$ を有するが、ジアゾニウム化合物では $-\text{N}_2-$ の一方にのみベンゼン核があり一方には酸基がある。これに反してアゾ化合物は $-\text{N}_2-$ の両側に2個のベンゼン核がある。それ故ベンゼン核から考えればNはアゾ化合物では1個、ジアゾニウム化合物 (ジアゾ化合物) では2個である。

(2) アゾ化合物は概して有色の結晶で染料として用いられ、相当安定な化合物であるが、ジアゾ化合物は不安定であり、固体としては分離し難く通常水溶液として取扱われる。

(3) アゾ化合物はニトロ化合物をアルカリ性で還元するか、或はジアゾ化合物に芳香族アミン又はフェノールを配結 (Coupling) せしめて作る。ジアゾ化合物は芳香族第一アミンの酸性溶液に HNO_2 を作用せしめて作る。

フェニルヒドラジン (Phenylhydrazine)

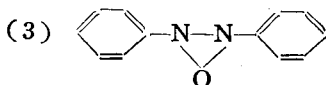
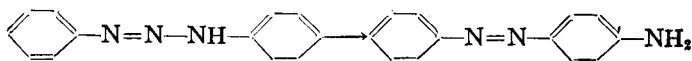
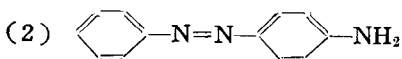
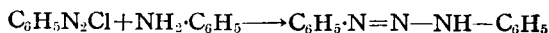
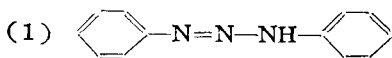
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ 無色の油状液体、還元性を有す。アルデヒド、ケトンと Hydrazone を生じ、糖類と Osazone をつくるからこれ等の検出、或は分別に利用される。又本物質は医薬工業品の原料となる。

例題14 次の物質の構造式 (Constitutional formula) を記せ。

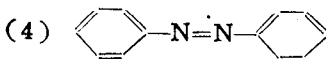
(1) **ジアゾアミノベンゼン (Diazoaminobenzene)**

- (2) p-アミノアゾベンゼン (p-Aminoazobenzene)
 (3) アゾキシベンゼン (Azoxybenzene)
 (4) アゾベンゼン (Azobenzene)
 (5) ヒドラゾベンゼン (Hydrazobenzene)
 (6) ベンゼンジアゾニウムクロライド
 (Benzene diazonium chloride)

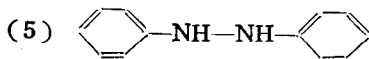
【解説】



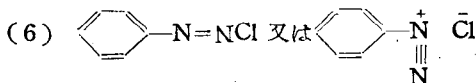
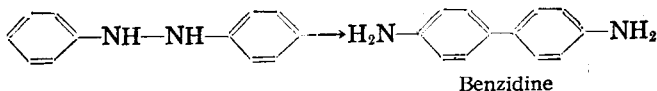
ニトロベンゼンを Na-methylate で還元。



ニトロベンゼンをアルカリ性で還元、アゾ染料の母体と考えられるが自体には染着性はない。



アゾベンゼンを更に還元して得られる。無色の化合物であるが酸化されやすく、空中に放置すると自動酸化されてアゾベンゼンが出来、橙色に変わってゆく。酸で処理するとベンチヂン転位 (Benzidine rearrangement) を起す。



練習問題20

次に記す色素のうち、その分子内にアゾ基 (—N=N—) を有するものに○印をつけよ。

- (1) 青 藍 (Indigo blue)
- (2) メチルオレンジ (Methylorange)
- (3) フェノールフタレイン (Phenolphthalein)
- (4) アリザリン (Alizarin)
- (5) オーラミン (Auramine)
- (6) マラカイトグリーン (Malachite green)

第11節 フェノール類 付 キノン類

アルコールに比べてフェノールの著明な性質は弱い酸性を有するということである。そして苛性ソーダ又は苛性加里と塩 (Phenolate) を形成する。しかしそれに相当する炭酸化合物では塩を形成しない。そしてこの性質でフェノール類はカルボン酸誘導体と区別される。しかし乍らフェノールの酸性は極めて弱く炭酸より弱いから Phenolate に CO_2 を通すればフェノールは遊離する。

フェノール類の水溶液は一般に FeCl_3 溶液で特有の呈色反応を示すが、para に置換基のあるフェノール類ではこの呈色反応を示さないのが普通である。フェノール自身は紫色に呈色する。フェノールは医薬品の合成原料であり、又 Bakelite はフェノールとホルマリンをアンモニアを触媒として加熱して作られる。

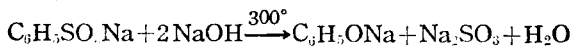
(1) 脂肪族アルコールとフェノールとの性質の相違

- (a) PCl_5 でアルコールは容易に水酸基がクロールに置換されるがフェノールの場合、相当置換が困難である。

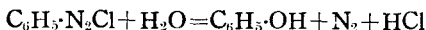
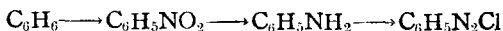
(b) 前記の如くフェノールは弱酸性を有するから苛性アルカリの溶液にとけて Phenolate をつくる。アルコールではこの様なことはない。

(2) 製法 もつとも普通行われるのは次の3種の方法である。

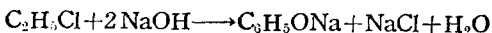
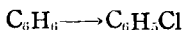
(a) ベンゼンをスルホン酸となし、そのアルカリ塩をアルカリと熔融する。



(b) 実験室的には Benzene diazonium chloride を水と加熱して得られる。



(c) 近年工業的には Chlorobenzene を NaOH と加圧下で 350~380° に加熱する方法が行われている。



この反応は Nucleophilic displacement (Anionoid 置換) で Aryl 基に $-\text{NO}_2$ 基が置換されているときはその Halogen の $-\text{OH}$ で置換はもつとゆるやかな反応条件でも進行するようになる (第三節置換の法則参照)。

(3) 主な誘導体

(a) 一価フェノール類

i) フェノール (Phenol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 無色針状結晶 m.p. 43°, 3% の溶液が消毒薬に用いられる。染料、爆発薬、医薬品の合成原料として重要である。

ii) アニゾール (Anisole) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$

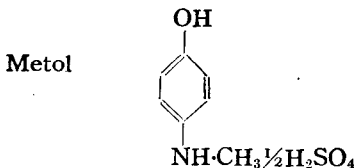
iii) フェネトール (Phenetole) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 共に液体で夫々フェノールのデメチル硫酸及びジエチル硫酸によるアルキル化で得られる。アニゾールはヨード水素酸と加熱すると脱アルキルされる。

Zeisel のメトキシル基の定量はここに生成された CH_3I を AgI

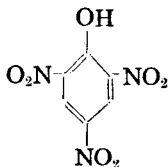
に代えて秤量する方法である。



- iv) ニトロフェノール (Nitrophenol) $C_6H_5(NO_2) \cdot OH$ フェノールを稀硝酸でニトロ化して得られる。ここに来るものは ortho と para の混合物で水蒸気蒸溜で分けられる。(ortho が留出) これ等を還元すれば対応する Aminophenol がえられる。para Aminophenol 及び其の他のアミノフェノール類は写真の現象薬として用いられる。



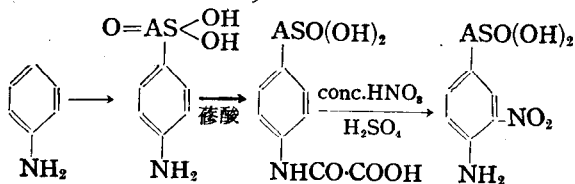
- v) ピクリン酸 (Picric acid)

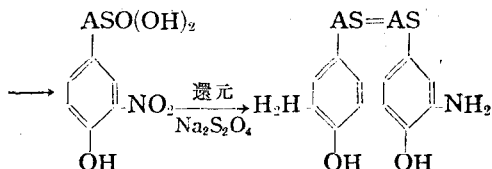


フェノールを濃硫酸にとかして濃硝酸を滴下すれば出来る。黄色結晶、フェノールではあるけれど強い酸性を有しアンモニアとも塩を作る。

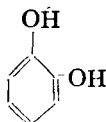
- vi) クレゾール (Cresol) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ortho, meta, para の三異性体がある。石炭タール中よりとるが純粋に分けることは困難なので消毒薬にはそのまま用いられている。クレゾールは消毒薬に用い、その石鹼溶液を Lysol という。

- vii) サルベルサン (Salvarsan)

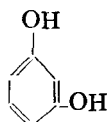




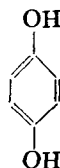
(b) 二価フェノール類 二価フェノールには次の3種の異性体がある。



ピロカテキン
(Pyrocatechin)

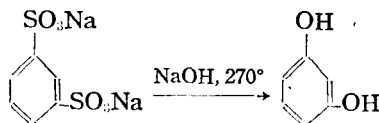


レゾルシン
(Resorcinol)

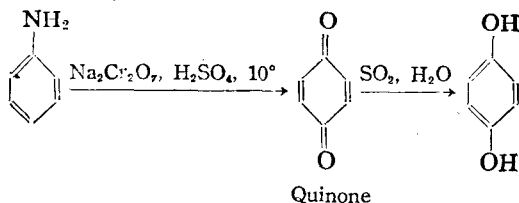


ヒドロキノン
(Hydroquinone)

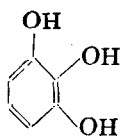
- i) ピロカテキン (Catechol ともいう) 水に不溶性の Pb 塩を作るから他の2異性体から分離される。
- ii) レゾルシン 工業的には m Benzene-disulfon 酸をアルカリ熔融してえられる。



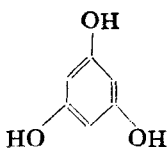
- iii) ヒドロキノン 還元性強く写真の現像薬に用いられる。植物界に配糖体となつて存在する。



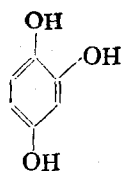
(c) 三価フェノール 3異性体あり何れも還元性を示す。



ピロガロール
(Pyrogallol)

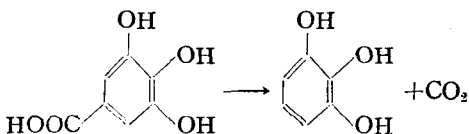


フロログルシン
(Phloroglucinol)

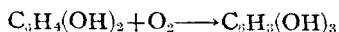


オキシヒドロキノン
(Hydroxyhydroquinone)

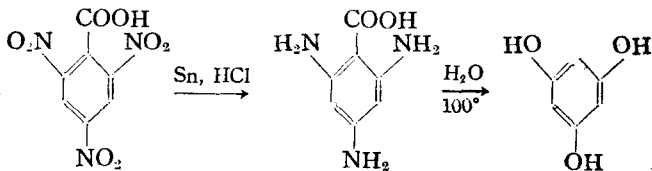
i) ピロガロール 没食子酸を熱するとき生ず。



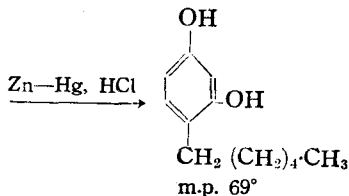
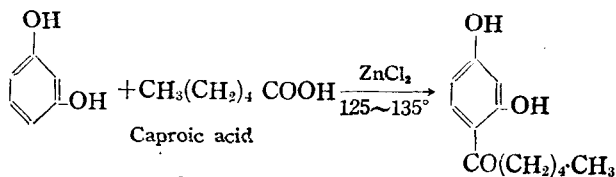
ii) フロログルシン 誘導体として植物界に広く存す。レゾルシンを空気の存在でアルカリ熔融する。



又は



iii) 4n-ヘキシルレゾルシン (4n-Hexylresorcinol)



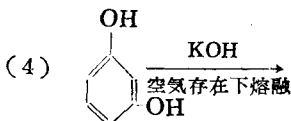
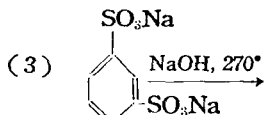
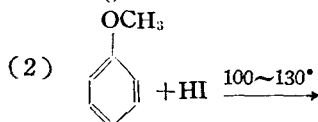
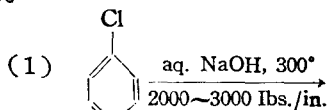
合成駆虫剤である。

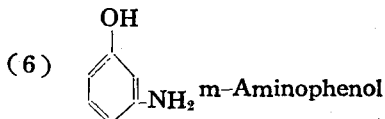
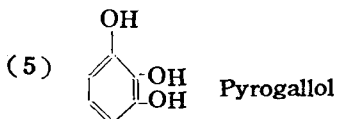
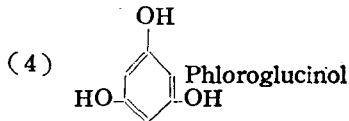
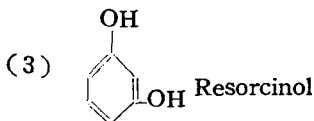
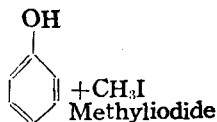
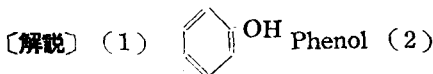
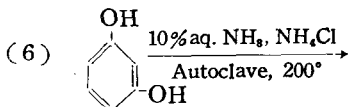
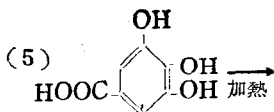
例題15 フェノールの性質についての次の記述のうち誤りのあるものに×印をつけよ。

- (1) フェノールが CH_3COCl (Acetylchloride) によつて $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_3$ (Acetyl phenol) の如きエステルを作ることは脂肪族アルコールに似た性質である。
- (2) フェノールに PCl_5 を作用させるとき、その水酸基はClに殆んど置換されないが、これに反してアルコールの場合は容易にClで置換される。
- (3) フェノールは酸性をもっている。従つて苛性アルカリでフェノラートを作るが、この塩は CO_2 を通じてもフェノールは遊離しない。それはフェノールの酸性が CO_2 の酸性より強いからである。

〔解説〕 (3) は誤りである。

例題16 次の反応によつて生成される物質の構造式及び名称を記せ。





o-Aminophenol は o-Nitrophenol を例えばアルカリ性で $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ などで還元して得る。m-異性体は染料中間体として用いられ、工業的には (6) の方法によつて作る。

練習問題21

次の物質の構造式を記せ。

(1) オルソクレゾール (o-Cresol)

(2) メトール (Metol)

(3) ヒドロキノン (Hydroquinone)

(4) グアヤコール (Guaiacol)

(5) ピクリン酸 (Picric acid)

練習問題22

次の物質の構造式を記せ。

(1) サルバルサン (Salvarsan)

(2) n-ヘキシルレゾルシノール (n-Hexylresorcinol)

(3) パラフェネチジン (p-Phenetidine)

(4) エピレナミン (Epirenamine)

(5) チモール (Thymol)

練習問題23

次の諸化合物を Benzene より合成する場合の概要を $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2$ の例にならつて記せ。

(1) Anisole (2) Catechol (3) o-Aminophenol

(4) p-Aminophenol (5) 4-n-Hexylresorcinol

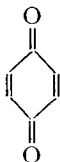
練習問題24

次の諸物質が混合している時、各々を如何にして分離するか記せ。

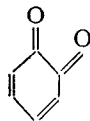
(1) C_6H_5COOH (2) p- $CH_3COC_6H_4OH$

(3) $C_6H_5COOCH_3$ (4) $C_6H_5COCH_2OH$

[付] キノン類 (Quinones) 二価のフェノールを酸化するとき、その水素原子2個を失つて一般にキノンと称する化合物を作る。ベンゾキノンはその代表的なものである。その一つの特徴は色であり para 化合物と ortho 化合物で色が異なる。

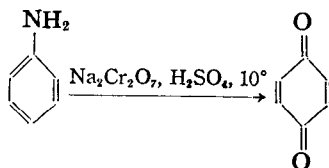


para-Benzoquinone (yellow)



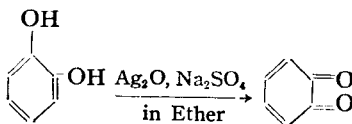
ortho-Benzoquinone (red)

p-ベンゾキノン



還元すればハイドロキノンになる。

o-ベンゾキノン



meta 化合物は存在しない。これはその構造から考えても存在し得ない。

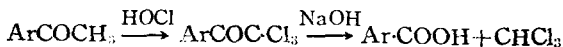
キンヒドロン (Quinhydrone) キノンのアルコール溶液 (黄色) にハイドロキノンのアルコール溶液 (無色) を加えると色は直ちに赤褐色に変化する。そして金属光沢ある深緑色の結晶が得られる。これがキンヒドロン (Quinhydrone) でキノンとハイドロキノンの等モルよりなる分子化合物の組成をもっている。

第12節 芳香族カルボン酸

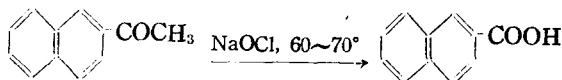
(1) 一般製法 カルボン酸を得る一つの方法は Alkyl 側鎖又はリングの酸化である。例えばトルエンは安息香酸となる。工業的にもつとも経済的な方法は Toluene を通常クロル化し、次に加水分解する方法である。



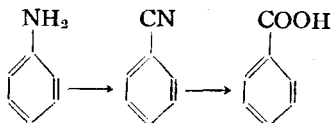
他の一つの方法はアセト化合物の次亜塩素酸による酸化である。



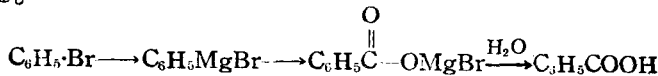
この Methylketone は Friedel-Crafts 反応で容易にえられる。この方法の長所は次の例の如く、ナフタリン核の Benzene 核がこわされないで側鎖に酸基を有する化合物がえられることである。

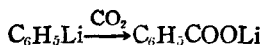


その他ニトリルの加水分解、即ち Sandmeyer 法で芳香族アミンをシアン基とし、次に加水分解する。例えば



又グリニヤール試薬又は Aryllithium 化合物のカルボキシル化が用いられる。

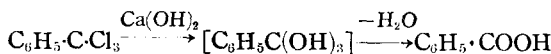




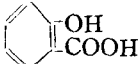
(2) 主なる誘導體

(a) 一塩基性酸

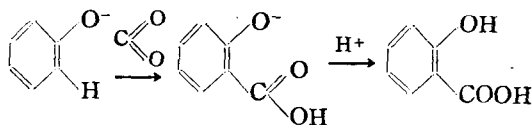
- i) 安息香酸 (Benzoic acid) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ 遊離又はエステルとして植物界特にベルサム、樹脂中に存在する。容易に昇華及び水蒸気蒸溜される。工業的には次のようにして作られる。



その酸クロライドは塩化ベンゾイル (Benzoylchloride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ で安息香酸に PCl_5 を作用させるとき生じ Benzoyl 基 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$ を他に導入するのに用いられる (例えば Schotten-Baumann 反応)。

- ii) サリチル酸 (Salicylic acid) 

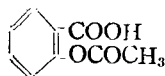
通常 Kolbe の反応で作られる。即ちフェノールのアルカリ水溶液を乾燥して粉末とし 4~7 atm. で CO_2 gas を通じ 125° に加熱して得る。



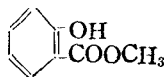
この反応は他のフェノール誘導體でも大抵いい収量で進行する。

サリチル酸の誘導體

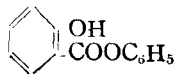
Aspirin (Acetylsalicylic acid)



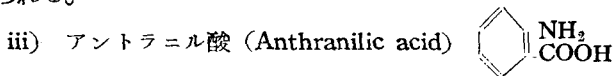
Methyl salicylate



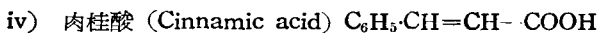
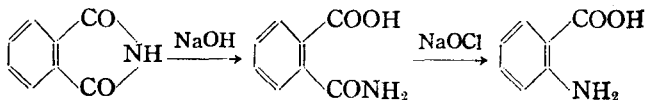
Salol (Salicylic acid phenylester)



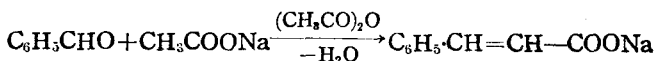
Aspirin はサリチル酸を無水酢酸（少量の硫酸）でアセチル化して得られ、ザロールはサリチル酸とフェノールを POCl_3 の下に縮合させて得られる。



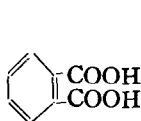
次のようにして作られる。



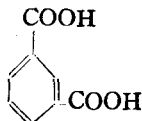
Perkin の反応



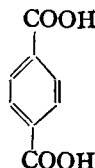
(b) 二塩基性酸 二塩基性酸には次の三つの異性体がある。



フタル酸

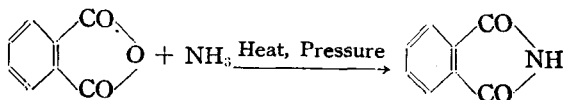


イソフタル酸



テレフタル酸

フタルイミド (Phthalimide) 工業的には熔融した無水フタル酸に乾燥 NH_3 を飽和し加圧下に $170\sim 240^\circ$ に加熱する。



Phthalimide

例題17 サリチル酸の製法のうち工業的に用いられる方法に○印をつけよ。

(1) 安息香酸よりオルソアミノ安息香酸を作り、これをチアゾ化して行う方法。

(2) フェノールより Reimer-Thiemann 法によりオルソオ

キシベンズアルデヒドを作り、これを Cannizzaro 反応で得る方法。

(3) オルソクロトルエンをアルカリ熔融して次に酸化して得る方法。

(4) トルエンからオルソトルエンスルホン酸カリウムを作りアルカリ熔融し次いで酸化して得る方法。

(5) フェノールを Sodium phenolate として CO_2 と共に加圧下に加熱して得る方法。

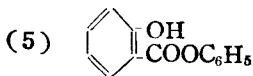
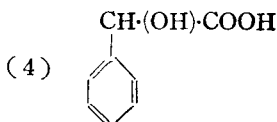
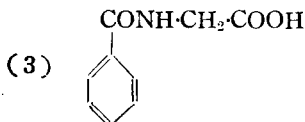
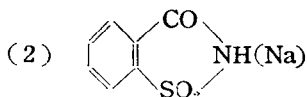
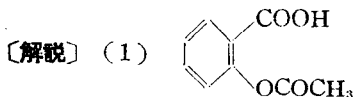
〔解説〕 Kolbe 法 (5) が用いられる。

例題18 次の物質の構造式を記せ。

(1) アスピリン (Aspirin) (2) サッカリン (Saccharin)

(3) 馬尿酸 (Hippuric acid) (4) マンデル酸 (Mandelic acid)

(5) ザロール (Salol)



練習問題25

安息香酸よりベンゾイルクロリドを製造する方法を述べ、これに次の反応を行つた時の変化を反応式で示せ。

(1) 水を加えて加熱するとき。 (2) 濃アンモニア水を加えたとき。

(3) メチルアルコールを加えたとき。 (4) アニリンを加えたとき。

(5) 安息香酸ナトリウムと共に加熱するとき。

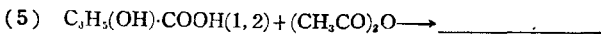
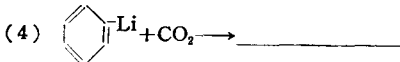
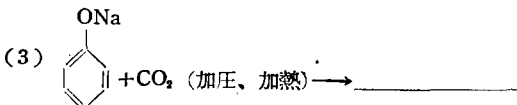
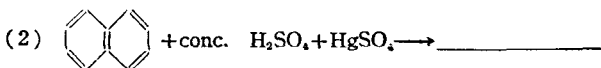
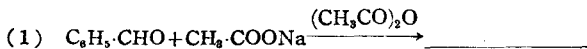
練習問題26

次の物質の構造式を記せ。

- (1) 肉桂酸 (2) フェニル醋酸 (3) P. A. S
 (4) フタル酸 (5) アンスラニル酸

練習問題27

次の反応式の——の部に適当な示性式を記入し、その名称を記せ。



練習問題28

次の物質を $C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3(H_2SO_4)}$ $C_6H_5 \cdot NO_2$ にならつて合成する経路を簡単に示せ。

- (1) ベンゼンより安息香酸
 (2) トルエンからメタニトロ安息香酸
 (3) ナフタリンからアンスラニル酸
 (4) メターキシレンから 2,4-ジメチル安息香酸
 (5) メタープロモトルエンからメタトルイック酸

第13節 芳香族アルデヒド及びケトン
 付 芳香族アルコール

芳香族アルデヒド及びケトン(カルボニル基がベンゼン核に直結せるもの)の性質等は脂肪族のそれ等と余り異なるところはない。もつとも興味ある点は、これ等の化合物が芳香族誘導体の合成に用いられる点である。

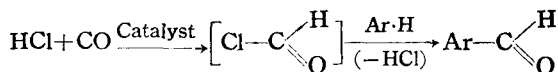
(A) 芳香族アルデヒド

(1) 製法

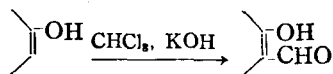
(a) Arylmethane から Aldehyde へ ($\text{Ar-CH}_3 \rightarrow \text{Ar-CHO}$) 例
えばベンズアルデヒドの工業的製法は側鎖を先ずクロール化し、
温蒸溜してベンザルクロライド (Benzalchloride) を加水分解し
て得る。



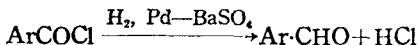
(b) 直接アルデヒド基を結合する方法 (Gattermann 反応) 気体
の CO と HCN (HCl) を AlCl_3 , Cu_2Cl_2 を触媒として Formyl
chloride を形成し (これは単離されてない) これと芳香族炭化水素
を結合させる。



(c) Reimer-Tiemann 反応 ($\text{Phenol} \rightarrow \text{Phenol-aldehyde}$) Phenol
類とクロロホルムと苛性加里との反応でアルデヒド基は水酸基のオ
ルト又はパラに導入される。

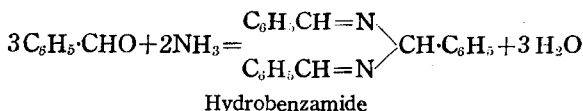


(d) 酸からアルデヒドの合成 (Rosenmund 反応) 酸を酸クロラ
イドとなし、これをパラジウムと硫酸バリウム存在の下に還元し
てアルデヒドとする。

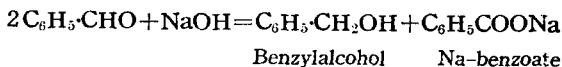


(2) 性質 酸化、還元 (フェーリング液を還元)、付加 (NaHSO_3
と付加物を作る)、縮合等脂肪族アルデヒドと同じ様な反応を行う。然
し乍ら Aryl 残基はアルデヒド基の反応性を多少低下させる。従つて脂
肪族アルデヒドと異なる反応がある。芳香族アルデヒドは

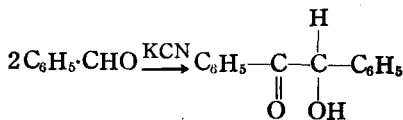
(a) アムモニアに対して脂肪族アルデヒドの如くアルデヒドアムモ
ニアを作らずして縮合体を生ず。



(b) アルカリと加熱するとき、樹脂化せずしてアルコールと酸に変わる (Cannizzaro 反応)。



(c) KCN と加熱すればベンゾイン縮合 (Benzoin condensation) をなす。脂肪族アルデヒドは付加物であるシアンヒドリン (Cyanhydrin) を生ずる。これは加水分解すれば炭素原子1個多い酸が出来る。ベンズアルデヒドはアルカリシアナイドの触媒影響下で二分子縮合をして α -ヒドロキシケトン即ち Benzoin を作る。

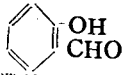


Benzoin (m. p. 134°)

尚、ベンズアルデヒドは空気中の酸素で容易に酸化されて、安息香酸に変化する。この反応は一度過酸化物になり次いで安息香酸になる。

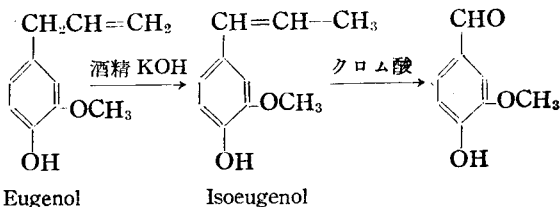
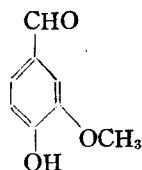
(3) 主なる誘導體

(a) ベンズアルデヒド (Benzaldehyde) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$ 苦扁桃中に Amygdalin なる配糖体となつて存在し同時に含まれる酵素 Emulsin 又は稀酸によつて加水分解を受けて生ずる。工業的にはベンザアルクロライドの加水分解で作られる。

(b) サリチルアルデヒド (Salicylaldehyde)  しもつけ草その他の植物の芳香油中に存在する。工業的には Reimer-Tiemann 反応で合成される。

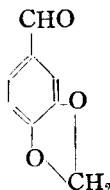
(c) ヴァニリン (Vanillin)

Vanilla 豆の莢の中に含まれる。通常 Eugenol より作られる。

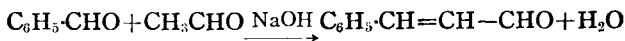


(d) ピペロナール (Piperonal)

ヘリオトロップ油に似た香があるからヘリオトロピンと称して香料に用いられる。



(e) 肉桂アルデヒド (Cinnamic aldehyde) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
肉桂油の主成分で黄色の油で香料に用いられる。Perkin の反応で合成される。

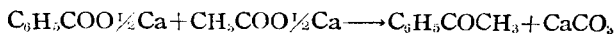
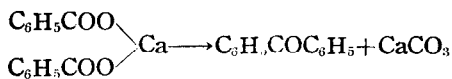


(B) 芳香族ケトン

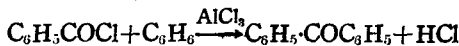
二種の Aryl 基よりなるものと Aryl 基と Alkyl 基とからなる二種類がある。例えば Benzophenone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, 及び Acetophenone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-CH}_3$ の如きである。

(1) 製法 脂肪族ケトンと同様の方法で得られる。

(a) 酸のカルシウム塩を乾溜する。

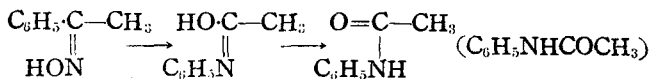


(b) Friedel-Crafts 反応



(2) 性質 脂肪族ケトンと同様な性質を示す。即ち Phenylhydrazine と化合して Hydrazone をつくり、又 Hydroxylamine と Oxime をつくる。しかしその付加物を作る傾向は脂肪族のケトンに比べていくらか少い。例えばアセトフェノンは NaHSO_3 と付加物を作らない。

Acetophenoxime は脂肪族の Ketoxime と同様 Beckmann 転位を行う。



(3) 主なる誘導体

(a) アセトフェノン (Acetophenone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$

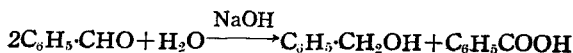
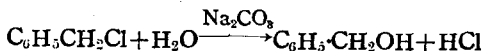
(b) プロピオフェノン (Propiophenone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$

(c) ベンゾフェノン (Benzophenone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$

[付] 芳香族アルコール ベンゼン核に水酸基の結合せるものはフェノールで側鎖のアルキルの水素を水酸基で置換したものがアルコールであつて、その性質、製法はいずれも脂肪族アルコールに似ている。

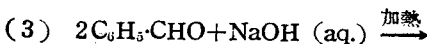
主なる誘導体

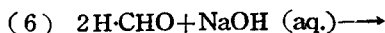
ベンジルアルコール (Benzyl alcohol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ エステルとなつて植物芳香油の中に含まれる。ベンジルクロライドを水又は Na_2CO_3 で加水分解するか Benzaldehyde をアルカリと処置して得る。



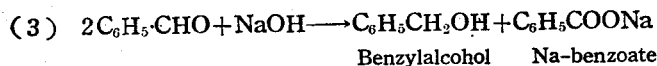
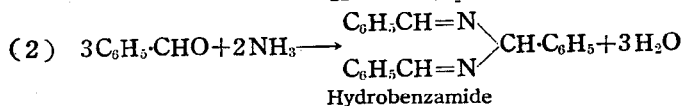
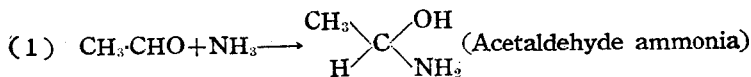
このもののエステルは香料工業に用いられる。

例題19 次の反応を完結し且生成物の名称を記せ。

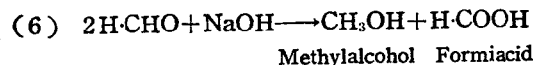
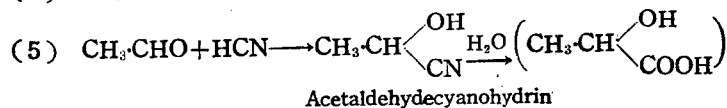
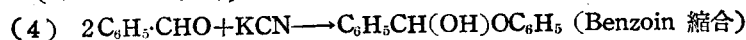




【解説】 上にあげた反応はすべて芳香族アルデヒドと脂肪アルデヒドとの異なる反応である。(6)の $\text{H}\cdot\text{CHO}$ は脂肪族アルデヒドでありながら Cannizzaro の反応を行う例外である。



(Cannizzaro 反応)



(Cannizzaro 反応)

例題20 次の物質の合成法について簡単に述べよ。

(1) p-Brombenzaldehyde

(2) 2, 4-Dimethoxybenzaldehyde

(3) 2, 3-Dimethylbenzaldehyde

(4) Terephthalaldehyde

(5) Benzophenone

〔解説〕

- (1) p-Toluidine から p-Bromotoluene としこれを $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ で酸化して得られる。
- (2) Resorcinol を Dimethylether とし次に $\text{HCl} + \text{Zn}(\text{CN})_2$ とエーテル溶液中で得られる (Gattermann-Adams 法)。
- (3) p-Xylene + CO , HCl , $\text{ZnCl}_2 - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ (Gattermann-Koch 法)
- (4) p-Xylene の側鎖をブロム化して $\text{p-Br}_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHBr}_2$ とし次に加水分解して得られる。
- (5) Benzoyl chloride と Benzene を Friedel-Crafts 反応で得られる。

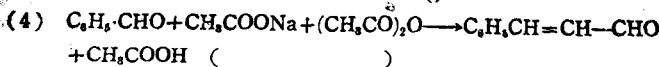
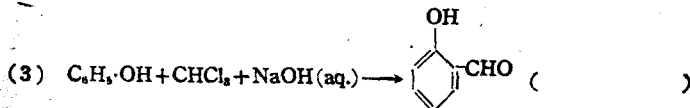
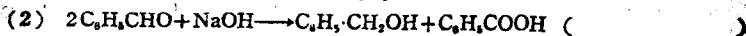
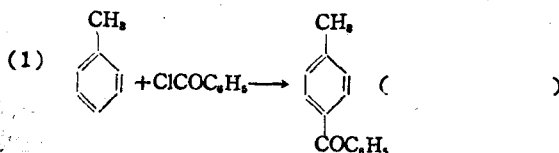
練習問題29

次の物質の構造式を記せ。

- (1) ベンズアルデヒド (Benzaldehyde)
- (2) 肉桂アルデヒド (Cinnamic aldehyde)
- (3) ビペロナル (Piperonal)
- (4) ヴァニリン (Vanillin)
- (5) サリチルアルデヒド (Salicylaldehyde)

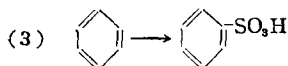
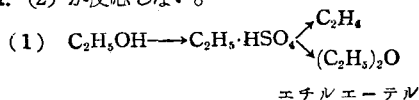
練習問題30

次の反応は所謂 Name reaction である。反応の後の () 内にその反応名を記せ。

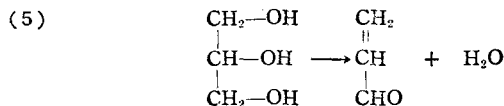
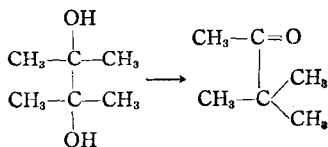


第1章 練習問題解答

1. (2) が反応しない。



(4) ピナコリン転位



アクロレイン

2. (1) b (2) b (3) a (4) b (5) a

3. (1) o-Nitrotoluene (2) 2, 4, 6-Tribromophenol

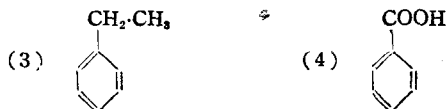
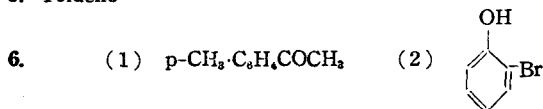
(3) m-Benzenedisulfonic acid (4) m-Dinitrobenzene

(5) p-Chlorobenzene sulfonic acid (6) m-Nitrobenzoic acid

(7) m-Nitrobenzene trimethylammonium nitrate

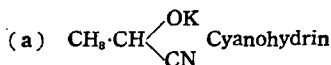
4. 冷却させてもベンゼンもチオフェンも結晶して混晶を作るので分離出来ない。
又沸点も似ているので分溜出来ない。(3)の方法による。

5. Toluene

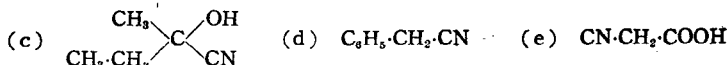


7. (5) が正しい。

8. (f) が反応しない。



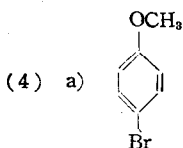
(b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(OH)COC}_6\text{H}_5$ Benzoin 縮合



9. (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-Cl}_2$ (Benzal chloride)

(2) $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{-Cl}^-$

(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-Cl}$ (Benzylchloride)

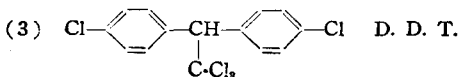


b) 2-Nitro-4-bromoanisole

(5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-Cl}_3$ (Benzotrichloride)

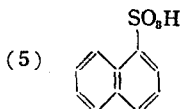
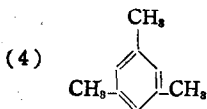
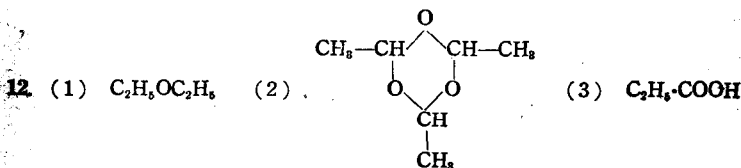
10. (1) $\text{CH}_3\text{-COCl}$ (Acetylchloride)

(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(Cl}_2\text{)-C}_6\text{H}_5$ (Benzophenone chloride)



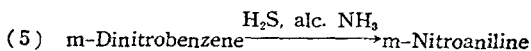
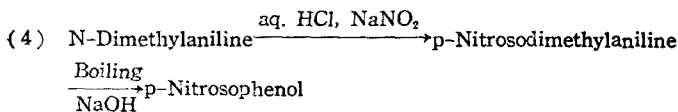
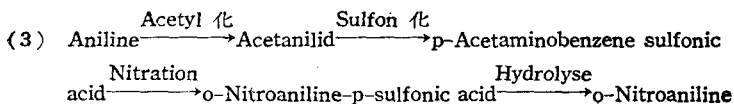
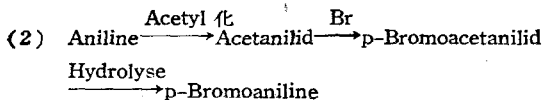
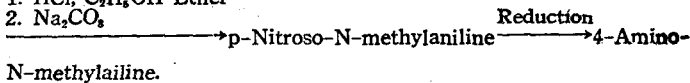
(4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ (Benzoic acid)

11. (5) がクロラムフェニコール

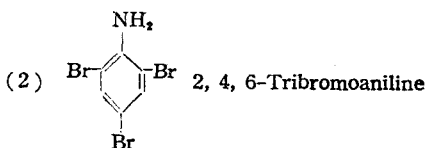


13. (1) $\text{N-Methylaniline} \xrightarrow{\text{HCl, NaNO}_2} \text{N-Nitroso-N-methylaniline}$

1. HCl, C₂H₅OH-Ether
 2. Na₂CO₃



14. (1) 紫色



15. (e) が反応しない。

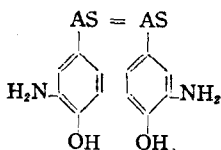
16. (1) CH₃-CH-OH-CH₃

(2) CH₃-CH₂-NH₂

(3) CH₂OH-(CHOH)₄-CH₂OH

(4) C₆H₅-NH₂

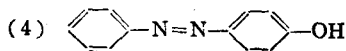
(5)



17. (1) C₆H₅CN

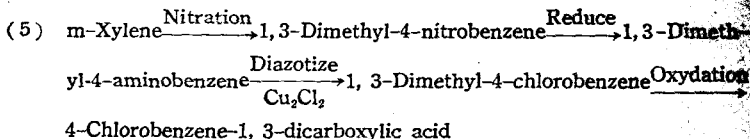
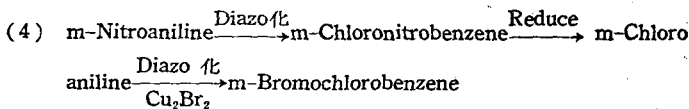
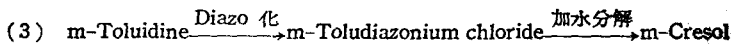
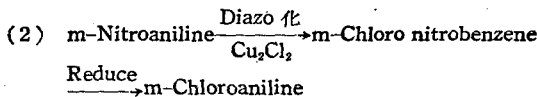
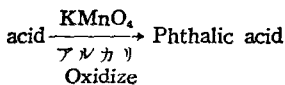
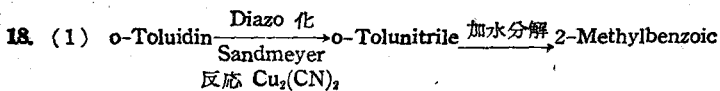
(2) C₆H₅OC₂H₅

(3) C₆H₆



(5) C₆H₅N₂-N $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$

(6) C₆H₅NH-NH₂·HCl



19. (1) Nitration, Reduce, Diazotize, Heat with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

(2) Diazotize, Heat with H_2O

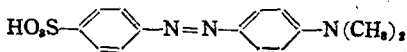
(3) Diazotize, Sandmeyer Reaction with $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, ここに得た p-Bromotoluene を酸化する。

(4) Diazotize. Reduce with Sodium sulphite

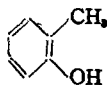
(5) Bromination (3, 5-Dibromo-4-amino toluene), Diazotize, Deamination,

(6) Acetylate, Nitrate, Deacetylate, Diazotize, Hydrolyze ($-\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow -\text{OH}$),
 Reduce ($-\text{NO}_2 \rightarrow -\text{NH}_2$) (Remove the benzene sulfonyl group)

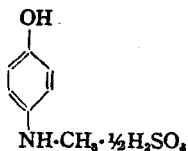
20. (2) Methylorange



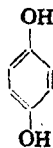
21. (1)

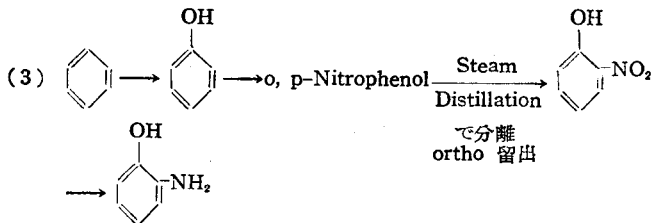
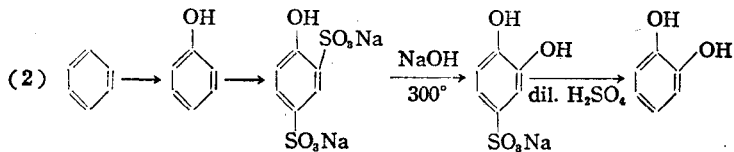
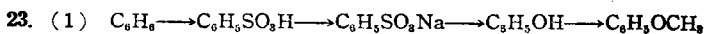
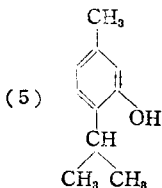
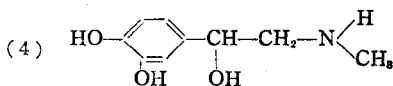
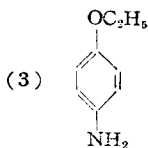
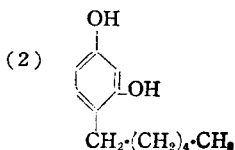
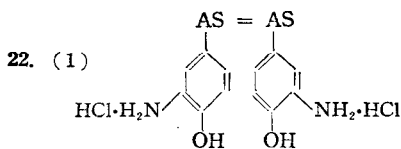
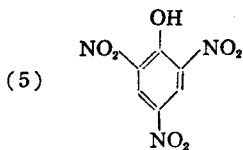
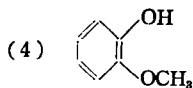


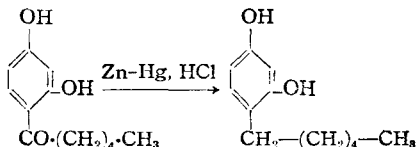
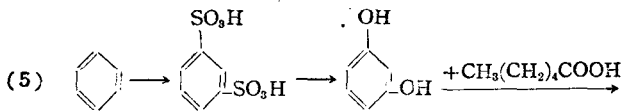
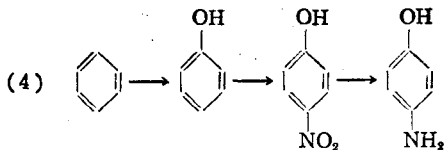
(2)



(3)





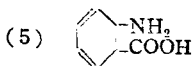
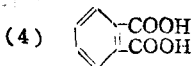
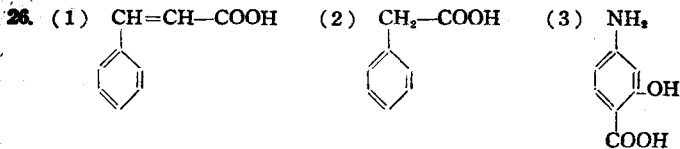
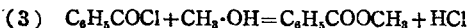
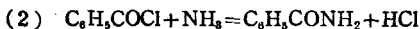


24. 先ず(1)の酸は重曹アルカリ性水溶液にとけるから他と分離される。次に(2)なるフェノールは重曹アルカリ性水溶液にはとけないが、苛性アルカリ水溶液にとけるから分離される。更に(3)のエステルは冷時に於てはアルカリ水溶液に溶解しないが温時アルカリ溶液で鹼化されてアルカリ水溶液に可溶となる。(4)なる ketol は中性であり加水分解されず Osazone の形成で確認される。

25. 製法



PCl_5 の代わりに $SOCl_2$ を用いてもよい。

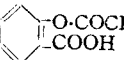



27. (1) $C_6H_5-CH=CH-COOH$ 肉桂酸


(2)  フタル酸




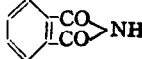
(3)  サリチル酸


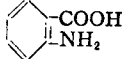
(4)  安息香酸リチウム


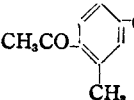
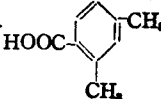
(5)  アスピリン

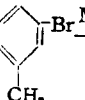
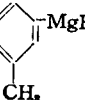
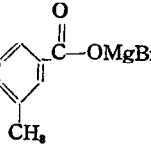
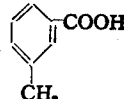
28. (1)  $\xrightarrow[AlCl_3]{+CH_3Cl}$ $C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{MnO_2}$ C_6H_5-COOH


(2) $C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{MnO_2} C_6H_5-COOH \xrightarrow{\text{ニトロ化}}$ 


(3)  $\xrightarrow{[O]}$  $\xrightarrow{\text{加熱}}$  $\xrightarrow[\text{加熱}]{+NH_3}$ 

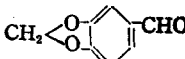
\xrightarrow{NaOH}  \xrightarrow{NaOCl} 

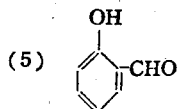
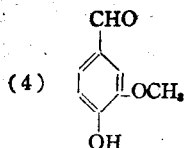
(4)  $\xrightarrow[AlCl_3]{+CH_3COCl}$  \xrightarrow{NaOCl} 

(5)  \xrightarrow{Mg}  $\xrightarrow{CO_2}$  $\xrightarrow{H_2O}$ 

29. (1) 

(2) 

(3) 



30. (1) Friedel-Crafts 反応

(2) Cannizzaro 反応

(3) Reimer-Tiemann 反応

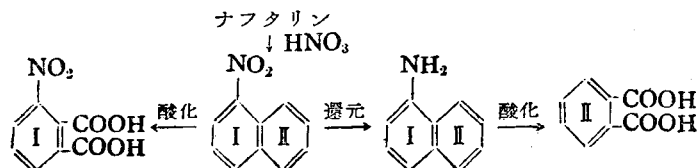
(4) Perkin 反応

(5) Benzoin 縮合

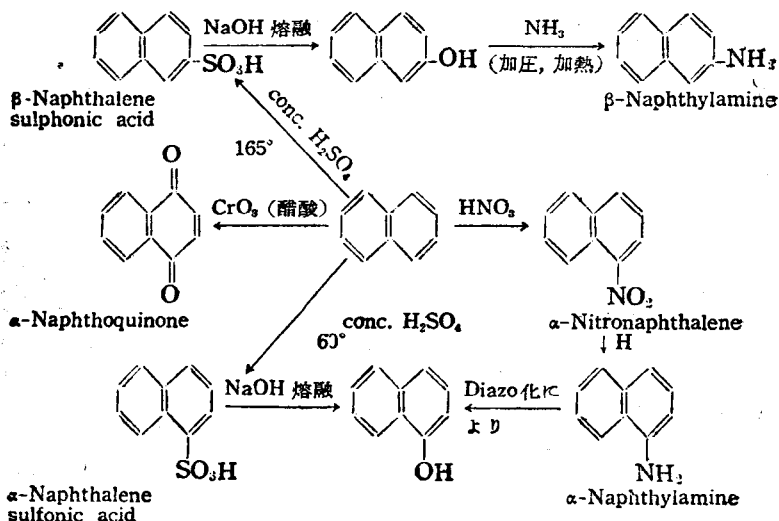
第2章 多芳香核化合物

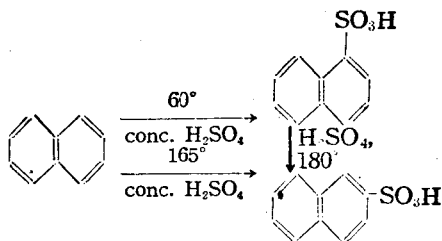
第1節 ナフタリン

ナフタリン (Naphthalene) はコールタール蒸溜の際、中油に含まれ工業的にはこの方法により大量にえられる。ナフタリンはインヂゴ、インダンスレン等の染料の中間体として必要なフタル酸やアンスラニール酸の原料として重要である。その構造が2個のベンゼン核よりなることは次の反応で知られる。



ナフタリンの置換反応

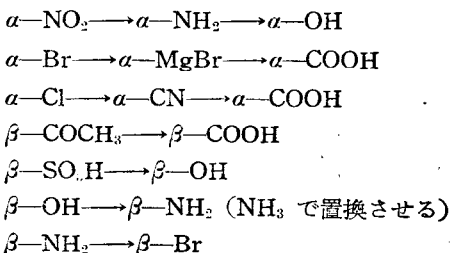




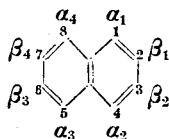
ナフタリンの置換に於ては Normal-type の置換（ニトロ化、ハロゲン化、酸化）では α -置換体が得られる。

Abnormal-type（スルホン化等）では高温では β に置換される。

置換基の転化は次の通りである。

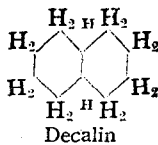
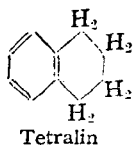


ナフタリン置換体の番号



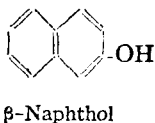
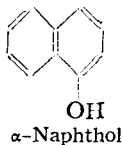
主なる誘導体

(1) ナフタリン (Naphthalene) $C_{10}H_8$ 無色板状結晶、アルコール溶液にピクリン酸を加えればピクラートとして沈澱しナフタリンの定量に用いられる。ハロゲンや水素の加成物を作ることはベンゼンより容易である。



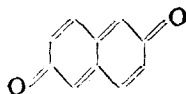
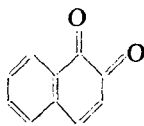
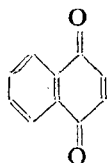
防虫、防臭、色素の製造に用いられる。

(2) ナフトール (Naphthol)



ナフタリンのスルホン酸をアルカリ熔融して得られる。

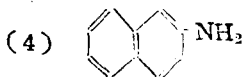
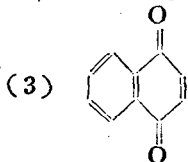
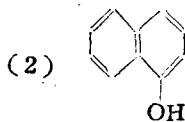
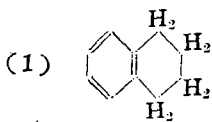
ナフトキノン (Naphthoquinone)

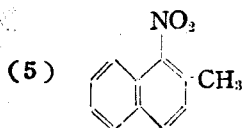


例題21 次の物質の構造式を記せ。

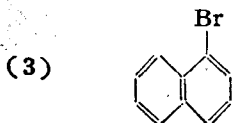
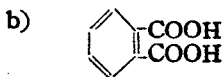
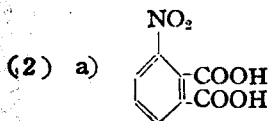
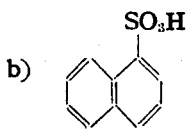
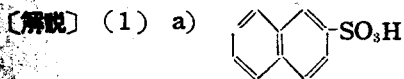
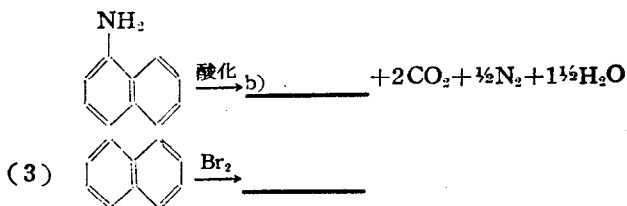
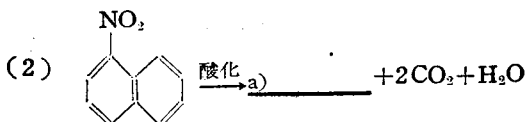
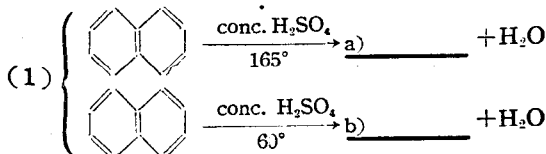
- (1) テトラリン (2) α -ナフトール
 (3) α -ナフトキノン (4) β -ナフチールアミン
 (5) 1-ニトロ-2-メチルナフタレン

【解説】





例題22 次の反応式の——部に適当な構造式を記入せよ。



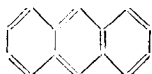
練習問題31

次の物質を合成する反応経路を簡単に記せ。

- (1) β -ナフタリンスルホン酸から β -ナフチルアミン
- (2) ナフタリンから α -ナフトキノ
- (3) α -ニトロナフタリンから α -ナフトール
- (4) ナフタリンから α -ナフトール
- (5) ナフタリンから α -ナフタリンカルボン酸

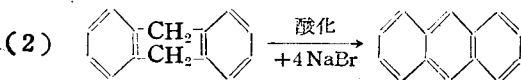
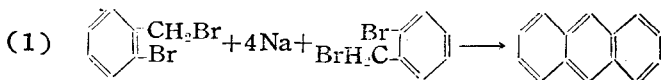
第2節 アントラセンその他

アントラセン (Anthracene) $C_{14}H_{10}$

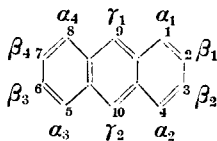


コールタールより得られるアントラセン油中に含まれる。青い蛍光を有する無色結晶。アントラセンよりアントラキノンを作り、これよりアリザリンなる色素を合成するのに多く用いられる。

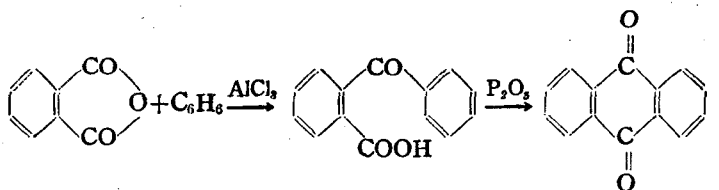
合成法



Dihydroanthracene



アントラキノ (Anthraquinone) $C_{14}O_2$ アントラキノンはアントラセンを $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ で酸化するとき出来る。又次の合成法によつてその構造を知る。

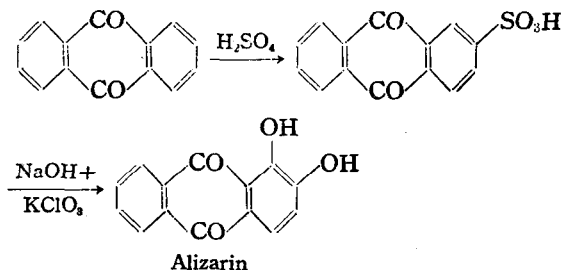


o-Benzoyl benzoic acid

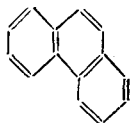
Anthraquinone

黄色針状結晶、酸化剤に対して安定である普通のキノンの性質を示さず、むしろ Diketone の性質を有し Hydroxylamine と Oxime をつくる。

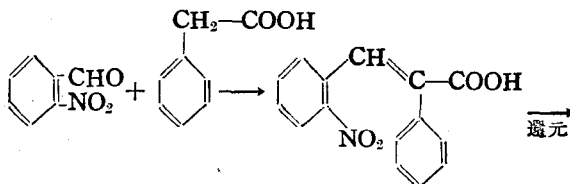
次のような反応を示す。

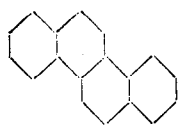
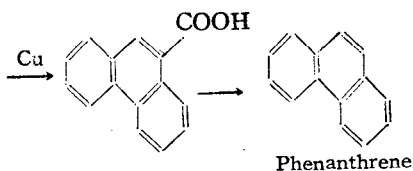
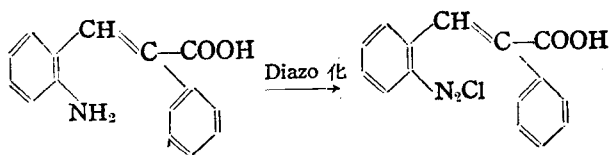


フェナントレン (Phenanthrene) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$

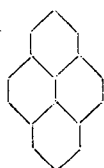


アントラセンの異性体でアントラセン油に含まれこれより得られる。Pschorr の合成法によつてその構造が明かにされた。

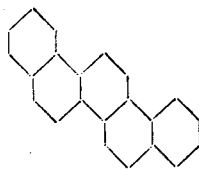




Chrysene



Phylene

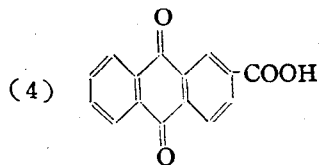
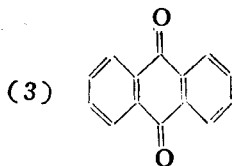
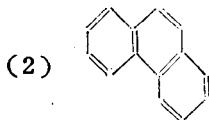
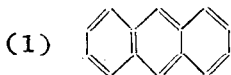


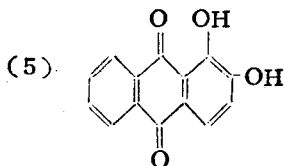
Picene

例題23 次の物質の構造式を記せ。

- (1) アントラセン (2) フェナントレン
 (3) アントラキノン (4) アントラキノン- β -カルボン酸
 (5) アリザリン

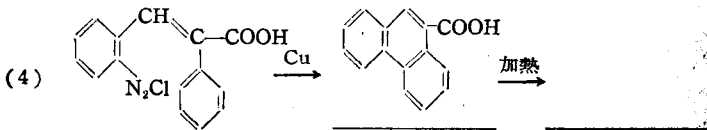
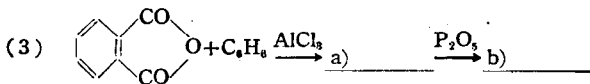
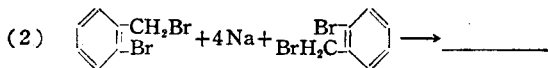
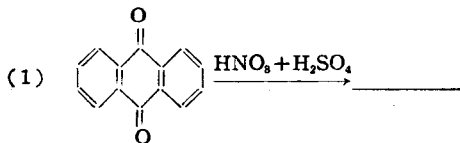
【解説】



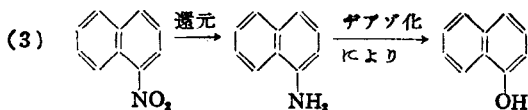
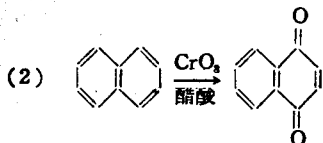
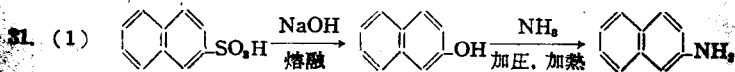


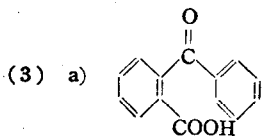
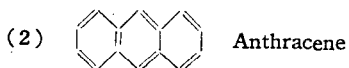
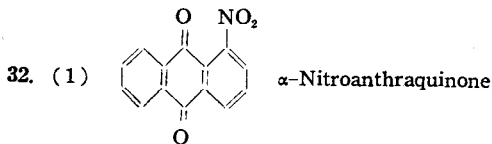
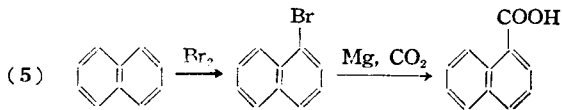
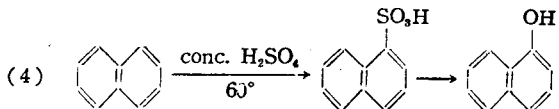
練習問題32

次の反応式の——の部に適当な構造式を記入し名称を記せ。

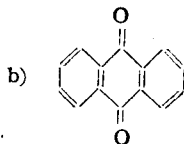


第2章 練習問題解答

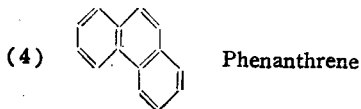




o-Benzoyl benzoic acid



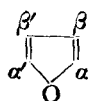
Anthraquinone



第3章 異項環状化合物

五員又は六員環の中に炭素以外の原子を1或いはそれ以上含んでいる不飽和環化合物が今まで数多く知られている。そしてこれ等の化合物は多かれ少かれベンゼン核に於て見られた様な特別な安定性と芳香族的性質を有している。即ち酸化に対する安定性、付加よりむしろ置換が行われる傾向等である。

芳香性の増加
→



Furan



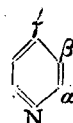
Pyrrole



Thiophene

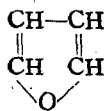


Benzene

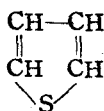


Pyridine

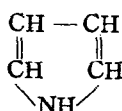
異項環状化合物の主なもの大別すると O, S, N 等の原子を含む5原子及び6原子からなる化合物及びこれ等とベンゼン核が縮合したものとなる。



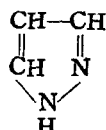
フラン



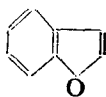
チオフェン



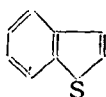
ピロール



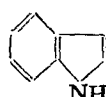
ピラゾール



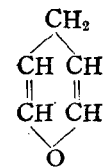
クマロン



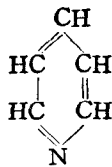
チオナフテン



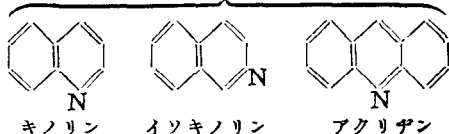
インドール



γ-ピラン



ピリジン



キノリン

イソキノリン

アクリジン

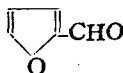
主なる誘導体

フラン (Furan) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$



その誘導体と共に松樹タール中に含まれるクロロホルムに似た香のある液体、その蒸気は塩酸でしめした松板を緑色に染める。

フルフルル又はフルフルル (Furfurol)



ペントースを塩酸と蒸溜するとき得られる。芳香を有する液体で Cannizzaro 反応を示す。アニリン塩酸塩によつて赤色を呈するから検出される。従つて又 Pentose の検出に利用される。

チオフェン (Thiophene) $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$



チオフェン及びその同族体はコールタール中に少量含有される。ベンゼン及びその同族体に沸点が似ているから蒸溜で分離し難い。ベンゼンとの分離は少量の濃硫酸を加えるとチオフェンが先にスルホン化されて $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ をつくつて硫酸にとけるからこれを分け、水と加熱すればチオフェンがえられる。Benzene 臭を有する液体でハロゲン、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等の誘導体を作ること Benzene と同様である。少量の H_2SO_4 とイサチンを加えれば Indophenine を生じ濃青色を呈するから

検出される (Indophenine 反応)。

ピロール (Pyrrole) C_4H_5N



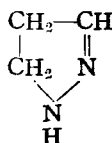
コールタール中に少量含まれる。又骨油中の一成分をなす。クロホルム臭ある無色の液体、放置すれば褐色となり第二アミンの型であるが、又弱酸の如き作用をして C_4H_4NK をつくる。

還元すれば水素4原子をとり二重結合を失つて Pyrrolidine となる。HCl でしめした松板で赤色を呈す (Pyrrole 反応)。この核はヘモグロビン及びクロロフィルと密接な関係がある。

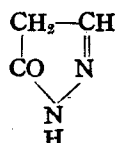
ピラゾール (Pyrazole) $C_3H_4N_2$



Pyrazole

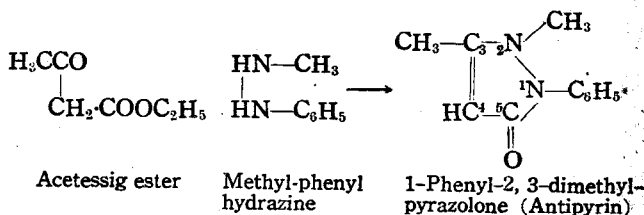


Pyrazolin



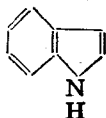
Pyrazolone

アンチピリン (Antipyrin) は Pyrazolone の誘導体で次の如く合成される。



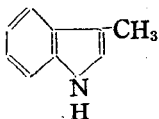
やや苦味ある無色結晶。解熱剤、4位のHの代わりに $-N(CH_3)_2$ の入つたものを Pyramidon と称し解熱剤に用いられる。

インドール (Indole) C_8H_7N



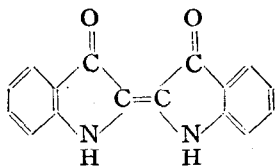
蛋白質の分解物中に含まれ又コールタール中に少量見られる。白色結晶、不快臭。

スカトール

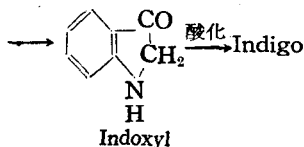
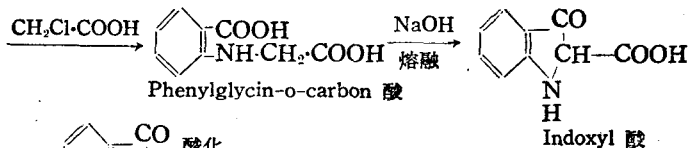
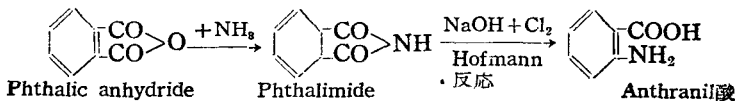


は人糞中に含まれ、又蛋白質が分解されるとき Indole と共に生ず、無色の結晶であり、悪臭がある。

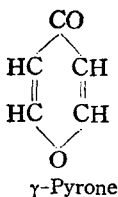
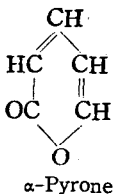
青 藍 (Indigo blue)



青色染料で古くは藍草中より得ていたが今は合成法により多量えている。その一例



ピロソ (Pyrone)



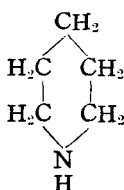
γ -Pyrone は複雑な植物色素を構成して天然に存在する。

ピリジン (Pyridine) C_5H_5N



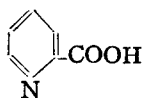
ピリジンはその同族体と共にコールタール及び骨油中に含まれる。コールタールの軽油を稀硫酸とふれば Pyridine 等は塩基性を有する故にこれにとける。これを石灰で遊離塩基として之を分溜して得られる。不快臭ある無色液体、水、アルコール、エーテルにとける。安定で HNO_3 、クロム酸などにも作用されない。 H_2SO_4 とは 300° に加熱すればスルホン酸を生ずる。ベンゼンに似た構造を有し又それに似た化学性を有する。

ピペリジン (Piperidine)

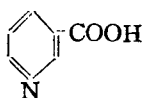


アルカロイド Piperin (胡椒中) の構成成分として含まれる。ピリジンを $Na+$ アルコールで還元するとき出来る。胡椒臭のある無色の液体。

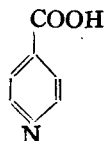
ピリジンカルボン酸 Pyridine 核に methyl 基のついた化合物を酸化するとき生ずる。石灰と熱すれば何れも CO_2 を失い Pyridine となる。



Picolin 酸

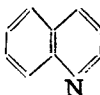


Nicotin 酸



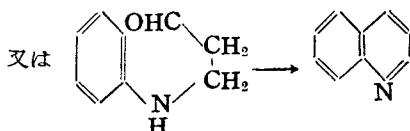
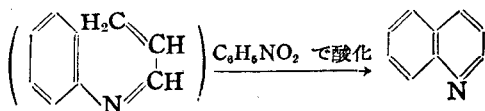
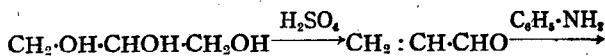
Isonicotin 酸

キノリン (Quinoline) C_9H_7N



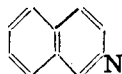
コールタール、骨油中に含まれる。キノリン及び同族体は次の方法で合成され、従つてその構造が知られる。

Skraup の合成法 Aniline, Glycerol, H_2SO_4 , Nitrobenzene を 140° 位に熱す。



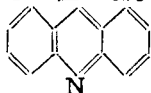
第三アミンの性質を有し酸と塩をつくる。無色特臭あり光を強く屈折する液体。

イソキノリン (Isoquinoline)



種々のアルカロイドと密接な関係があり種々な方法で合成される。

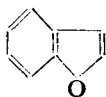
アクリジン (Acridine) $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$



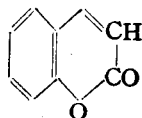
Pyridine 核を含み Anthracene に相当する化合物でコールタールから得た不純のアントラセン中に含まれる。無色針状結晶、色素合成に用いられる。

例題24 次の構造式で示す物質名を問う。

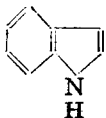
(1)



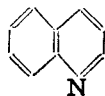
(2)



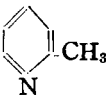
(3)



(4)



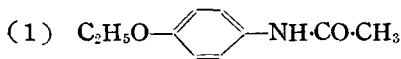
(5)



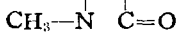
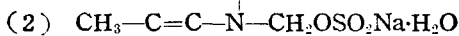
【解説】

- (1) クマロン (Coumarone) (2) クマリン (Coumarine)
 (3) インドール (Indole) (4) キノリン (Quinoline)
 (5) α -ピコリン (α -Picoline)

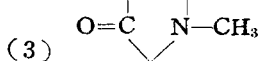
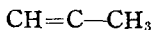
例題25 次の構造式のうちアンチピリンに相当する物質に○印をつけよ。



CH_3

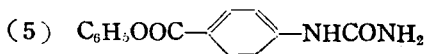
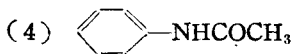


N







N

C_6H_5



【解説】 (3)

補説 異項環状化合物には Aromatic character をもつものと Allicyclic character をもつものがあり、又その中間の性質のものもある。芳香性を有するものに Furane 等があり、脂環性のものに Tetrahydrofurane 等があり中間のものに Tetrahydroquinoline がある。芳香族性とは酸化、還元に対する抵抗、フリーデル・クラフツ反応の進行、ジアゾ化反応等で $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ (Aniline) がジアゾ化出来ると同様に $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$

もジアゾ化出来、又  CHO (Benzaldehyde) と同様に  CHO もカンニツアロー反応を呈す。又  OH が酸性を示す様に  も酸性を示す。ピペリデンはむしろ脂肪族アミンの性質がある。



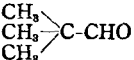
練習問題33

次の物質の構造式を記せ。

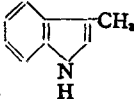
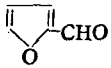
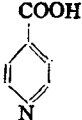
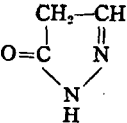
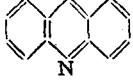
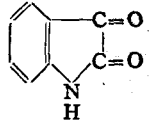
- (1) スカトール (Scatole) (2) フルフロール (Furfurol)
 (3) イソニコチン酸 (Isonicotin 酸) (4) ピラツォロン (Pyrazolon)
 (5) アクリジン (Acridine) (6) イサチン (Isatin)

練習問題34


次の物質の中 Cannizzaro の反応を示さないものがあれば○印をつけよ。

- (1)  CHO (2) H·CHO (3)  CHO
 (4) CH₃·CH₂·CHO (5) 

第3章 練習問題解答

23. (1)  (2)  (3) 
 (4)  (5)  (6) 

34. (4) が Cannizzaro 反応を示さない。

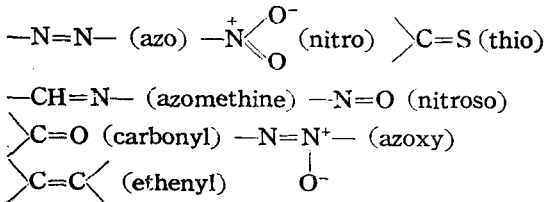
この反応は -CHO の α 位に水素原子をもたないアルデヒドに見られる反応で、主として芳香族アルデヒドに起るもので脂肪族アルデヒドでは H·CHO や  C-CHO の如き特別な場合にのみ起る。

第 4 章 染 料

光は種々の波長の線から構成されて居り、可視部は 4000~8000 Å (Å=1×10⁻⁸cm) である。そして或る定つた波長からなる光は色を感じしめる。例えば4000~4250Å では紫色である。

凡ての有機化合物は或る程度光を吸収するが多くは紫外部4000Å 以下を吸収するものが多いので無色のものが多い。

構造と色素の関係は Witt が述べた様に全ての染料は不飽和原子団が必要な条件で、この様な Group を発色団 (Chromophore) という。



Witt は更に或る原子団がそれ自身は色を与えないが発色団の作用を増大させることを認めこれ等を助色団 (Auxochrome) と名付けた。
—NR₂, —NHR, —NH₂, —OH, —OCH₃, 又ハロゲン I, Br, Cl はこの作用がある。又染料を染色操作からは次の様に分けられる。

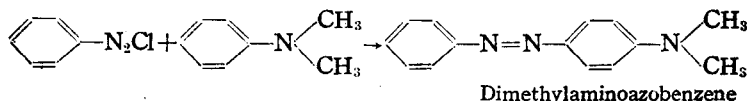
- (1) 直接染料：動物繊維又は木綿を直接染めるもので Benzidine 染料、コンゴレッド等。
- (2) 媒染染料：媒染剤 (Mordant) を用いて染色するもので Alizarin 染料等。
- (3) 酸性染料：—NO₂, —SO₃H, —COOH 等の Na 塩を含み、弱酸性溶液で絹、毛など染めるもので azo 染料等。
- (4) 塩基性染料：普通 HCl 塩として用いられ Rosaniline などこれに属し、木綿などでは Tannin などの媒染剤を用う。
- (5) 建築染料 (Vat dye) Indigo の様に不溶性のものを還元して可溶性のものに変えて繊維にひたし後酸化して色を現わすもの。

(6) 硫化染料: Na_2S , Na_2S_x 等の溶液に於て木綿を染める。含硫黄染料である。

染料を化学構造から分類すれば次の様になる。

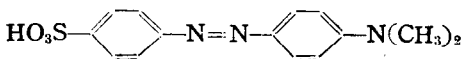
[I] アゾ色素

一般製法: アミノ化合物をジアゾ化して、これに他のアミン又はフェノール類の Na 塩を作用させ所謂アゾ配結 (Azo coupling) をなし、後 NaCl を加えて塩析して色素を得る。例えば

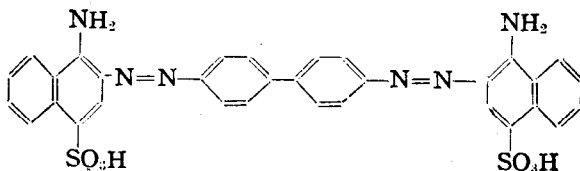


置換は para の位置で行われるのが普通である。

メチルオレンジ (Methylorange)



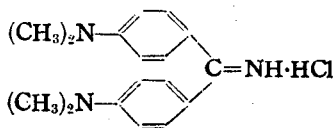
コンゴレッド (Congo red)



[II] デフェニルメタン及びトリフェニルメタン色素

(A) デフェニルメタン (Diphenylmethane) 色素

オーラミン (Auramine)

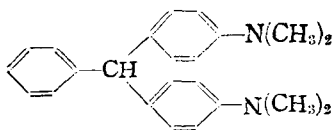


Auramine

(B) トリフェニルメタン (Triphenylmethane) 色素

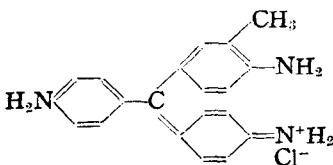
(1) ロザニリン (Rosaniline) 系色素

マラカイトグリーン (Malachite green)



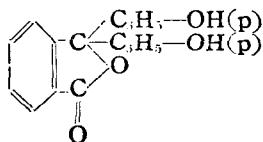
Malachite green (Leucobase)

ロザニリン (Rosaniline) or フクシン (Fuchsine)

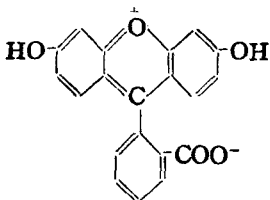


(2) フタレイン系 フェノールフタレインの如く無水フタル酸とフェノールを結合せるもの。

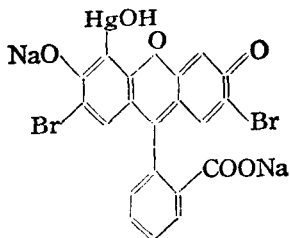
フェノールフタレイン (Phenolphthalein)



フルオレッセイン (Fluorescein)

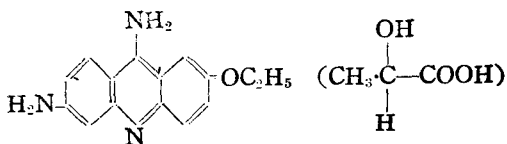


マーキュロクロム (Mercurochrome)

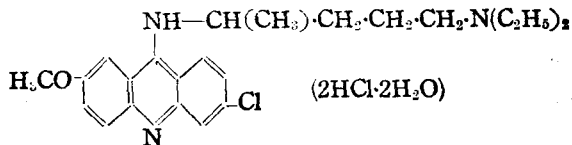


【Ⅲ】 アクリチン系 (Acridine)

アクリノール (Acrinol)

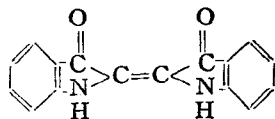


アクリナミン (Acrinamine)

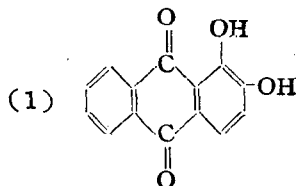


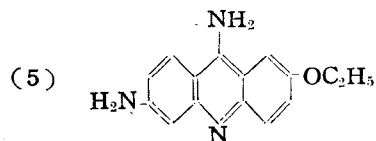
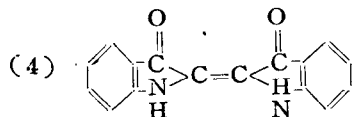
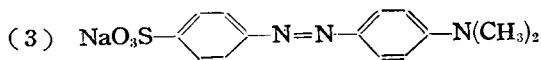
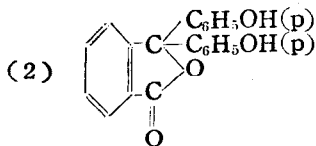
【Ⅳ】 インドール系

インヂコ (Indigo)



例題26 次にあげる物質の名称を問う。



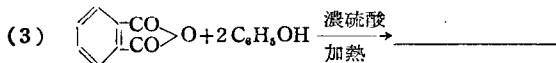
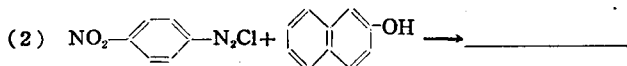
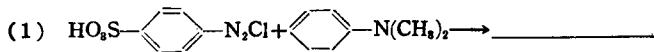


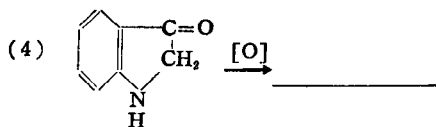
【解説】

- (1) アリザリン (Alizarin)
 (2) フェノールフタレイン (Phenolphthalein)
 (3) メチルオレンジ (Methylorange)
 (4) インヂコ (Indigo)
 (5) アクリノール (Acrinol)

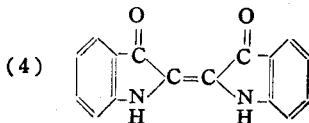
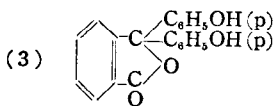
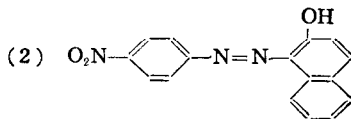
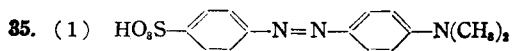
練習問題35

次の反応式を完結せよ。





第4章 練習問題解答

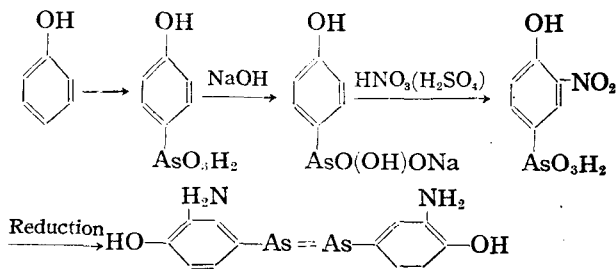


第3編 化学療法剤

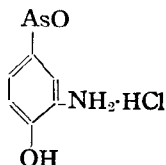
化学療法剤とは化学的性質の明かな物質で病原体を選択的に撲滅し、且毒性の少ないものである。従つて消毒剤や生体内の諸器管に生理学的に効果をもつ多くの薬品は含まれていない。古くから数多くの天然物が伝染性疾患に用いられたが、化学療法剤の発達は今世紀に入つてから進歩し、20世紀の始めでは微毒に対する水銀、マラリヤに対するキナ皮、赤痢に対する吐根位のものであつた。大別して次の四項に分けられる。但し抗生物質は省略する。

(1) 有機砒素剤

Salvarsan (Arsenobenzol)

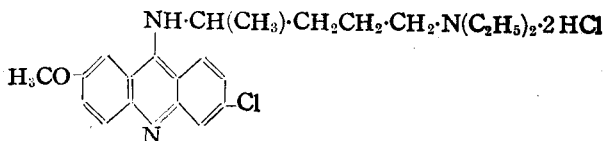


塩酸オキシフェナルシン (Mapharsoi)

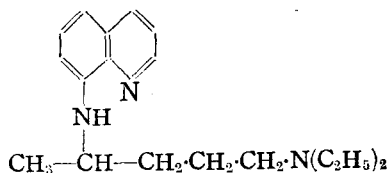


(2) 抗マラリア剤

アクリナミン (アテブリン)

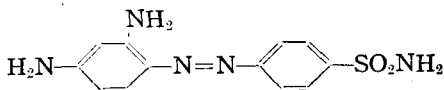


プラスモキン

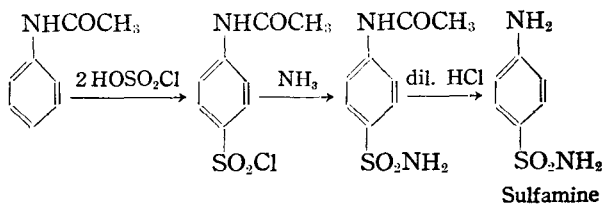


(3) スルファ剤

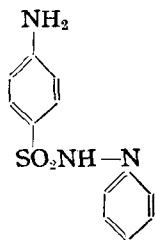
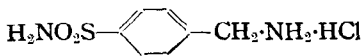
プロントジル (Prontosil)



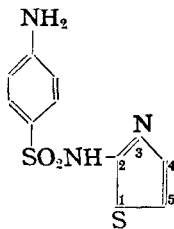
スルファミン



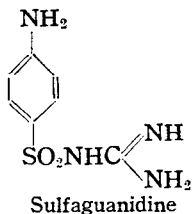
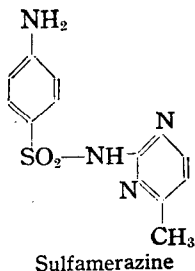
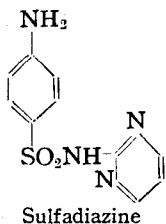
ホモスルファミン (マルファニル)



Sulfapyridine



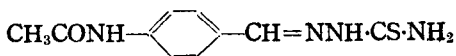
Sulfathiazole



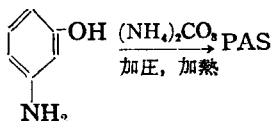
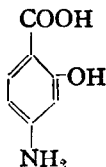
上記の様な異項環状スルファ剤は治療範囲が広く、すべてこの系統のものは $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}=\text{N}-$ なる基を分子内に有している。

(4) 結核化学療法剤 (抗生物質を除く)

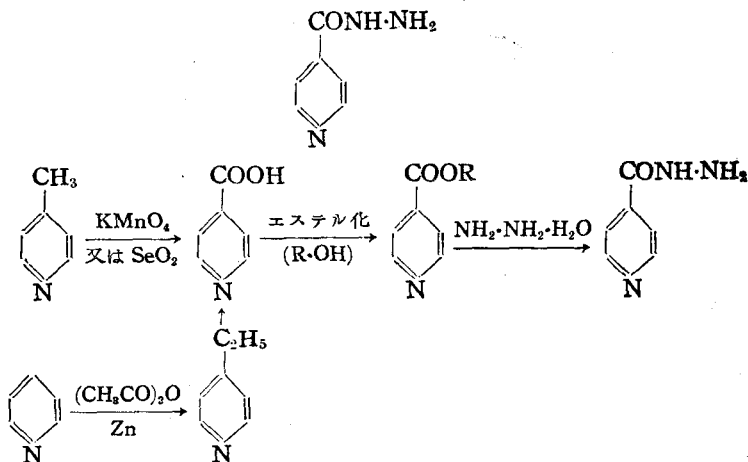
チピオン (Tibione) Domagk により発見されたもので **Conteben** と称された (p-Formylacetanilid の Thiosemi carbazone)。



パラアミノサリチル酸 (PAS)



イソニコチン酸ヒドラジッド



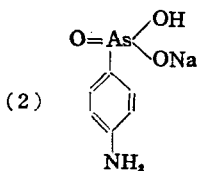
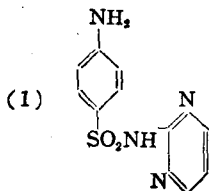
例題 1 次の物質の構造式を記せ。

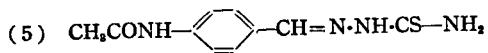
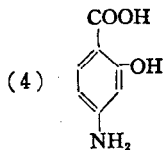
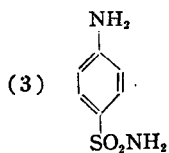
- (1) マファルゾール (Mapharsol)
(塩酸オキソフェナルシン)
- (2) スルファミン (Sulfamine)
- (3) スルファチアゾール (Sulfathiazole)
- (4) スルファグアニジン (Sulfaguanidine)
- (5) イソニコチン酸ヒドラジッド
(Isonicotinic acid hydrazide)

〔解説〕 本文参照。

練習問題 1

次の物質の名称を記せ。





第3編 練習問題解答

- I. (1) Sulfadiazine (2) Atoxyl (3) Sulfamine
 (4) p-Aminosalicylic acid (PAS) (5) Tibione (Contebene)