有機合成化學協會誌

第 9 卷 第 7 號

有機合成と電子論*

Organic Synthesis and Electronic Theory

永井芳男**

Yoshio Nagai

有機電子論は世界有機化學界の大立物 Sir Robert Robinson によつて創始されたと云われるが、古來卓抜な有機化學者が鋭い直觀の持ち主であつた如く R. Robinson もまたその典型的な例であり、手近かな例ではエメチンの構造に對する優れた洞察力でもよくこれを知ることが出来る。その後、電子論は C. K. Ingold により發展され、時代と共に共感を呼んだけれども結局は有機化學者の直觀的、哲學的思惟の結果產れたものに過ぎず、物理學者乃至物理化學者の眼には極めて素朴且不完全な體系に映つたことも止むを得ない。この様な雰囲気の下では有機合成化學者中にもある人はこれに對し極めて冷淡であり、ある人は極めて魅力大きく感じたものも無理はない。然し、1931 年 L. E. Sutton に始まる物理化學者の有機電子論への異常な關心は有機化學者の直觀的思惟の學說を漸次理論的且基礎的なものへと押し進めたものであつた。試みに名も挙げて見れば L. Pauling, G. W. Wheland, C. N. Hinshelwood, H. Eyring, M. J. S. Dewar 等と何れも吾々の耳に親しい物理化學界の大物であり、我國に於ても、東健一、小泉正夫、村上増雄、島村修の諸博士等物理化學界の一流人並斯界のベテランがこの方面に眼を向けられるに及んで、我國に於ても有機電子論は既に有機合成化學者にとり忽せに出來ないものとなりつつある。既に村上増雄博士は「元來電子説は單なる説明に利用される假説ではなく、物理學から信じられた事實の上に立つて居るのであるから、電子説的反應機構もまた確實な事實でなければならぬ……」と云われて居るし、後藤格次博士は「電子論は……まことに暗夜の燈とも申すべきか、吾等心中長年の疑問の大

部分は一掃された感があり、翫つて青天白日を仰ぐ快すら感じるのである……」と云われ、東健一博士は「電子説の取扱う對象は有機化合物の複雑な反應全般にわたるので、その整序統一は一朝一夕になし得るものではないが、今日に於て、われわれは電子説の將來をのぞみ、一つの不動の光明を見出すごとく感ずるのである。」と云われて居る。

元來、有機化學なり、有機合成化學なりに於ては有機であるが故にその原子、分子の離合聚散はまことに目まぐるしく、嚴正な數學的取扱は望む可くもないため、凡ては勢い直觀に頼ることとなり、何等の指導原理もなかつたのである。シノメニンの化學に於て大きな業績を示された後藤格次博士の如き著名な有機化學者でさえ、如何に問題の解決に暗中摸索されたかは想像に難くなく、又、指導原理を求められたかは前述の言葉の裡にうかがうことが出来る。有機合成反應を混沌より合理的體系へ——これが電子論の有つ絶大の魅力ではあるまいか、既に落合英二博士の N-オキシドによるピリヂン核の化學は有名であり小田良平博士の Active component-Passive component の思想は今後種々なる新反應の誕生を期待し得るだろう。

有機合成化學者にとつては、第一に、反應する可能性の有無が問題であり、次には反應をどの程度するかが重要であり、第三には機作が明かとなれば極めて幸と云うことであろう。電子説の根底に横わる物理的乃至物理化學的取扱は有機合成化學者にとつては必ずしも必要ではなく、物理化學者によつて證明されたことを寶刀として、自由に自己の分野に應用すればよいのである。電子論の完成は物理化學的理論の裏付けにあると、既に上述の諸大家が云われて居るが、更に Beispiel を出来る丈多く得ることが必要であり、そして Beispiel を提供するこ

*現在の段階では一つの説であつて理論ではないが、將來の期待も加味して電子論とする。

**東京大學生産技術研究所

とこそ將に吾々の役目ではあるまいか。

然し、ここに一つ考えるべきことがある。電子論が未だ完璧のものでない以上、吾々の遭遇する反應を電子論的に考察する場合、大體、次の三つの場合があることを留意したい。即ち、

1. 電子論により説明し得るもの。
2. 電子論により説明し難いもの。
3. 電子論により、どうとも考えられる中間的のもの。

この中、1は問題とならないが 2と3は反應データの不足と電子論の未完成より來て居るものであろう。従つて、これ等は多彩の實驗をすることにより滿され、又更に定量的な考察が是非必要となつて來る。東健一博士は早くもこの方面に幾多の貴重な研究⁹⁾と著作¹⁰⁾をされたのであつて、我國電子論界も漸くその行く可き途を着實に進みつゝあると云えよう。然し現在の吾々にとつてはデータの蓄積によつて得られた電子論の説明のみが信用あるものである故に、各人の最も専門的な事柄に對しては、その人の説く電子論の説明が最も權威あるものと思わざるを得ない。收率や副反應も詳かでない反應に對しては假令一應の説明はなし得ても自信を持つことは出来ないだろう。吾々が Beispiel を出来る丈多く作るに當つては如上の様な制限のあることも銘記しなければならない。従つて現在、反應を見るのと凡てを電子説で片付けようとする傾向は大變あぶない。勿論、その勉學の初期に於ては一應練習の意味で廣汎な反應の種類に組ついて自分の解決能力を鍛練した方がよいであらう。斯る意味に於ては村上増雄教授の反應有機化學の勞作は最もよいテキストとなる。然し、自己の研究遂行のための電子論的展開には深い反應の掘り下げが不可欠であることは云うを俟たないであらう。

今、次に四つの Case、即ち、反應の豫見、撰擇、機作の再検討並に機作の提唱につき順次簡単な説明をして見よう。

i) 反應の豫見： 有機合成の企畫上眞先に當面するもので前にも述べた如く、反應の可能性を求むる場合である。この好例としては小田・中野兩氏によるデアゾニウム鹽(Ⅰ)とグリニャール試薬(Ⅱ)との新反應であつて私はこれを Oda 反應と呼ぶに當かでない。今、R

をフェニル基とし、R'をエチル基、Xをハロゲンとす

るとエチル・ベンゾール(Ⅲ)が生成する。周知の如くⅠもⅡも極めて不安定な化合物であり、加熱により分解する際、Ⅰに於てはNがC—N結合の電子を携えて窒素ガスとして放出されるためN—C炭素は陽性となり、且、窒素原子は陰イオンとして放たれる。この陽性炭素にエチル基を近接せしめんとするなら、そのエチル基は必然的に陰性でなければならず、ここにⅡの如きグリニャール試薬が撰ばれた所以があると考えられる。逆に若しⅠとⅡを混合するならばⅢなるエチルベンゾールを生成することが古典有機化學に於けるよりも遙に大きい確信を以て豫見し得るのである。

ii) 反應の撰擇： 合成方針を定める際に大變役立つものであつて、例えば或人がサッカリン環化を行わんとする場合、幸にⅣ、Ⅴ、Ⅵの物質を製つたとした場合、

何れがよく環化を完うするかと云えばⅣやⅥの陽性原子同志の結合生成よりもⅤの如き $\text{C}^+ \leftarrow \text{N}^-$ の方が容易であり、私共はⅤの途を撰ぶ可きことを知るのである。電子論を用いない場合に於ては、色々の例證を蒐集して後、その Analogy を求めてⅣ、Ⅵの困難なことを推測する手數に比べれば毫に簡單且有效な手段と云わねばならない。

iii) 機作の再検討： この例としては Beckmann 轉位に於ける Wallach の見解について述べて見よう。Wallach の機作は式に示す如くであるが、この式を Mon-

tague が p, p'-ジクロル・ベンゾフェノン・オキシム(Ⅶ)に於て反證し、Wallach 流に轉位するとすれば當然 p-

クロル安息香酸の m-クロルアニリド (Ⅴ) を生ずる可きであるのに事實は p-クロルアニリドが生成して居ると云うのである。然し電子論的に解釋すれば N は OH を失つた後は陽性 (Ⅶ') であり、一方、クロルフェニル

基にあつてはクロル基の p-位炭素が陰性である故、轉位型式は當然に Ⅶ' であつて Ⅶ ではない。Beckmann 轉位のこの種の解釋は又

についても村上博士の記載がある¹⁴⁾。Montague の反證は崩れることとなるし、又 Ⅶ の如く四員環を假定したことも不審である。

iv) 機作の提唱：困難な機作は電子論的に解明される場合が多い。私の研究のことを引用して恐縮であるが、ここに Bz-1, Bz-1',- 硫化デベンズアンスロニル (Ⅺ)

がアルカリ熔融で S-原子を失つて好収率にイソヴィオランスロン (Ⅾ) になる機作を考えて見よう。ベンズアンスロン分子に於ける 2-位の炭素が陽性であることは確かである故、その Peri-位の Bz-1-位の炭素原子も陽性の筈であり、アルカリの影響をうけてスルホン (Ⅾ) になつた場合 O^+-S^+ 結合は不安定となる。スルホン基はアルカリの作用によつて殻擴大を示し、OH-陰イオンを添加して後分解し脱スルホンするのである。この際、S原子は $\oplus$ として離れるため Bz-1-位の炭素には明

かに電子が残ると考えられるのであつて、この機作も結局は Ⅶ' に見る如きベンズアンスロン・イオンが2分子縮合する順序となる。著者が嘗て提唱したベンズアンスロンの兩成分が連結した後 S-原子が離脱すると云う苦心慘澹たる機構ではないと思われる。この例は機構の提唱と同時に古典的解釋を出なかつた機構の再検討でもあつたわけである。そして、この機作についてはどんな質問にも應え得る丈のデータを持つて居なければならないのである。古典有機化學を以つてしては説明に困難な操作も電子論を用いると圓滑に説明し得ると云う一つの好例であらう。

以上4種の例を述べたが、有機合成化學者にとつては種々な利便がある。しかし、電子論は現在如上の如き状態であるため、勉強には中々にとつつき難く、且勞多いものである。概して、電子論の應用に於ては、自ら propose するには非常な困難を要することは前にも述べた通りであつて、共鳴との関連もよく検討しなければならず大變な勞苦を要するのに較べて人の propose した電子論の展開は極めて理解し易いこと、恰も代數の因數分解に似た感じがする。このことが、電子論をして、やさしい様な

難しい様な、ぬえの理論の如き感を懷かせた最大の原因の様に思われる。現在あるテキストの本の中で一色孝博士¹⁷⁾の化學の領域に載せられた勞作、村上増雄教授¹⁸⁾の反應有機化學(朝倉書店)、更に東健一教授¹⁹⁾の有機化學の電子説、後藤格次博士²⁰⁾の電子論的取扱ひ、小方芳郎博士²¹⁾の著書等があるが、尙、何れも未だ初歩の人々には解り難いところがある。然も染料、醫藥、香料、農藥の合成は電子論的對象として特に好適のものであれば、有機合成に携わる人々が凡て心よ

り理解し得られる様な平易にして且懇切な著作こそ望ましいと考えるし、それが廻り廻つて有機合成化學工業に果す役割も極めて大きいものと思う。人々がよく自らを üben して電子論に親しむならば測り知れない勞力の節約が得られて新しい有機合成の世界を續々と拓くことが出来ると思う。(昭和26年4月12日受理)

文 献

- 1) 菅澤重彦：エメチンの構造決定，化學の領域，5，4 (昭 26)

- 2) Proc. Roy. Soc. London, A, **133**, 668 (1931)
- 3) 守谷一郎: 最近の有機電子説, 化學と工業, **3**, 270 (昭 25)
- 4) 電子説の發展と現在, 化學の領域, **5**, 6 (昭 26)
- 5) 化學の領域, **4**, 2 (昭 25)
- 6) 電子説と物理化學, 科學, **20**, 348 (昭 25)
- 7) 化學の研究(朝倉書店)第2集, 有機化學編; 本協會, 第2回講習會, 昭 26. 4. 4.
- 8) 化學の領域, **3**, 33 (昭 24); 最近の化學とその應用(日化近支・近化工共編)第2集, 有機合成化學の進歩; 新有機合成化學
- 9) 電子説の定量化について……藥學研究, **21**, 143, 212 (昭 24); **22**, 41, 125, 230 (昭 25); 半定量的電子説について……應用電氣研究所彙報(北大), **2**, 115 (昭 25); 科學, **20**, 348 (昭 25); 化學の領域, **5**, 5 月號, 6 月號 (昭 25)
- 10) 理論有機化學(朝倉書店近刊)第1編, 電子説の基礎理論……Ingold の電子説, Eyring の理論, Hinshelwood の理論, Remick の半定量的電子説, Wheland の電子説, 共鳴理論, 電子説についての反省(昭 25)
- 11) 化學の領域, **4**, 204 (昭 24)
- 12) 後藤格次: 化學の領域, **4**, 2 (昭 25)
- 13) 野津龍三郎: 最近の化學とその應用(日化近支・近化工共編)第2集, 有機合成化學の進歩, 65 (昭 25)
- 14) 化學の領域, **5**, 10 (昭 26)
- 15) 永井芳男: 本誌, 報 31 (昭 19)
- 16) Wheland 著, 永井・山崎・後藤・永田譯, 共鳴理論とその有機化學への應用(技報堂)(昭 25)
- 17) 有機化學の電子理論……化學の領域, **1**, 16, 55, 98 (昭 22); **2**, 14, 63, 112 (昭 23); 最近の電子理論から……化學の領域, 臨時増刊, **5**, 1~35 (昭 25)
- 18) 農學(朝倉書店), 305 (昭 25)
- 19) 縮合反應概説……化學の領域, 臨時増刊, 4 (昭 25)
- 20) 有機反應論(國民科學社)(昭 25)

カールフィッシャー試薬による水分の測定

Determination of Water with Karl Fischer Reagents

青木貞巳*・室井 要*

Sadami Aoki

Kaname Muroi

I 序 説

水分ほど地球上に多量に各種の化合物と混在して居るものではなく, 又化學反應上重要な役割を務めるものはない。しかし其の存在を定量的に確認する分析法は, 1) 乾燥法(真空乾燥法), 2) 共沸點蒸溜法, 3) 水分吸着法等が使用されて居るが, いずれも時間がかかる點と微量の水分が定量出来ない點が缺點である。又粘い物質(半固体), 熱で分解又は變化し易い物質中の水分や物質中に包含されて居る水分は殆ど測定不能である。

然し容量法で中和滴定分析の様に手軽に行い, 短時間に, 試料を加熱することなく, 水分測定を行うのがカールフィッシャー試薬に依る水分測定の特長である。

1853 年 Bunsen はヨウ素, 亜硫酸ガス, 水が相互に作用することを實驗して居り, 1858 年 Reich もこの反

應を利用してキルン瓦斯中の水分の分析を行つて居る。

所が此の反應は生成硫酸濃度が 0.05% 以上になると,

の反應が起るので定量的な分析は失敗した。Raschig は鉛室硫酸製造工程中の亜硫酸ガスの濃度をヨウ素, 水を用いて測定を試みたが, 鉛室中の亜硝酸に妨害されて満足な結果は得られなかつた。1935 年 Edeleanu Gesellschaft の研究所で Karl Fischer はヨウ素, ビリジ⁷⁾ン, 亜硫酸ガス, メタノールの混合液を使用して液體亜硫酸ガス中の水分の檢定を初めて行い, 更に有機物, 無機物中の水分檢定を行い廣い應用範圍のあることを發見した。そこで此の試薬を同氏の名を冠し “Karl Fischer Reagent” と稱する様になった。(以下 KF 試薬と略す)

II 分 析 法

*日本化成工業株式会社