

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (1)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

有機化合物の極性に関する一般的考察(其二)

志方 益三	庄司謙次郎
館 勇	佐藤金次郎
木田 裕次	渡邊 護
河内山一郎	本多 眞一

第二部 第四章 極性と還元壓

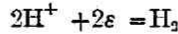
(1) 水素原子酸素原子の極性

一個の原子が安定なる Octet に取まかれて居るか或は安定な Octet になるが爲に電子を引きつけんとする傾向あるものを陰性の極性の原子と稱し不安定な Octet に取りまかれた原子は陽性の原子と稱する。而してかゝる陽性原子の Octet は更に破壊せんとする傾向を有す。

水素原子は一般に Positive polar (正極性) である。化合物中の水素原子が水素イオンに解離する機構を極性より考ふるに化學結合に於て水素原子が Lapworth の所謂 "Key-atom" として作用する場合で水素原子は其同伴者から部分的解離をなし遂に其同伴者に與へた電子の一個を遊離す、即ち H^+ が形成せられる。水素は正極性の水素原子の他に負極性 (Negative polar) の水素原子の存在すべき事は既に古くより述べられた。則ち NaH , LiH 等が解離に依つては H^- が生すべきである。 H^- は電解の場合には陰極に於て生ず。此點に關しては Prof. Heyrovský 及び其門下生 Herasymenko の研究あり。此等の研究は陰極に於ける水素析出を H^- の存在を肯定する事に依りて其機構を考察

(2) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木村裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

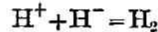
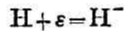
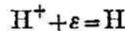
した。 H^+ が陰極に於て還元せられ H_2 を生ずる場合一般に考へらるる如く。



の反應に依るとせば水素イオン濃度を異にする二液の還元壓 π_1, π_2 との間には Nernst の式に依り次の關係がある。

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}$$

即ち $18^\circ C$ に於ては $\pi_1 - \pi_2 = 0.058 \log \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}$ 。今 $[H^+]_1 : [H^+]_2 = 10 : 1$ ならば其還元壓の差は理論上 $0.058V$ なる可きである。然るに滴下水銀極に於てに $0.116V$ にて 2 倍に相當する。之恰も $\pi_1 - \pi_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2}$ に理論上よく一致す。依つて此等は電解に依る分子水素形成は次の如き機構に依るものとせり。



則ち水素の陰イオンの存在を肯定する事に依り始めて説明し得べしと爲した。

次に酸素の極性に就て考ふるに酸素は炭素化合物中に於て屢々 “Latent valency” を以て結合し所謂極性を示す事多し。一般に酸素が分子中に存在すれば電子を保持する力を増し全體の電氣的陰性を高め Lapworth に従へば二價の酸素は最も強力な Negative key-atom として働き其強さは N, C, 等に優る。

被還元性物質中には Ketone, Aldehyde 等酸素化合物多く従つて其電解還元壓と酸素との極性の間には密接な關係ある可きである。

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (3)
 (木田幸次・渡邊謙・河内山一郎・本多直一)

(2) 極性と還元壓

被還元性化合物は CO, CHO, NO₂ 或は不飽和の炭素結合 C=C, C≡C 等の極性基を含む故其極性と還元壓との間に何等かの関係ある可きを期するは當然である。然乍ら此の兩者の関係を論じたる文献は遂に見出し得ず。

依つて余等の研究室に於て滴水水銀極並に Polarograph を用ひて多數の被還元性化合物に就て電解還元壓を測定した結果に就いて論じて見たい。

有機化合物の電解還元壓は水素イオンの放電に伴ふ現象と見て差支ない。依つて



故に嘗て編者の一人が京大農學部紀要第四號の緒論に於て論じた如く

$$\pi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{H}}}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

で示さる。P_H は單水素原子の其電位に相當する分壓即ち還元力である。故に



の如き還元壓に於て其平衡状態に於ては

$$K = \frac{P_{\text{H}} \cdot [\text{R}]}{[\text{RH}_2]} \quad (4)$$

なる關係より

$$\pi = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K[\text{RH}_2]}{[\text{H}]^2[\text{R}]} \quad (5)$$

なる關係式を得らる。

故に [RH₂]=1, [H⁺]=1, [R]=1 の場合は

(4) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多貞一

$$\pi_0 = -\frac{RT}{2F} \ln K \quad (6)$$

かゝる条件の還元壓を以て有機化合物の被還元性を表はし得るもので(4)式の平衡恒数が直ちに關與するものである。又かゝる条件でなくとも第一の化合物、第二の化合物に就て $[H^+]_I = [H^+]_{II}$, $[RH_2]_I = [RH_2]_{II}$, $[R]_I = [R]_{II}$ なる条件の許にそれぞれの還元壓を比較すれば

$$\pi_I - \pi_{II} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K_I}{K_{II}} \quad (7)$$

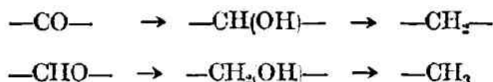
の關係より兩者の還元壓は直ちに兩化合物の被還元性の差換言すれば單水素原子に對する親和力の差を示すものである。之は解離恒數に關する Ostwald の與へた自由エネルギーと解離恒數 (Ostwald の親和恒數) との關係式と類型のものであることを想起する。

$$A = RT \ln K$$

今 Derick は此式の變形した $-\frac{1000}{\log K}$ を以て電離の場合の極性の尺度とした。

かく比較對照すると極性と還元壓との間に何等かの定量的に密接な關係が存在する事を感じる事が出来る。

更に酸素含有基の還元を考へると



の如き順序で先づ酸素の Polarity が減少して行くのでありそれに従つて被還元性が低下する。此事は第二部第一章で Williams の與えた Moment は芳香族化合物に於ては

CHO	-2.8
OII	-1.7

—(紹介)—

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (5)
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一)

COOH	-0.9
CH ₃	+0.4

であつた。COOH が小である事は理解し難いが先づ還元に依り陰なる極性が漸次減少して陽に傾くと見る事が出来る。

先づ極性と還元壓と何等かの關係あることを示す爲に C_nH_{2n+1} なる飽和脂肪族置換基とベンゼン核の Aldehyde 又は Ketone に對する關係を同一條件に於て同型化合物に就て比較すれば Acetone と Acetophenone は (0.01*n* HCl+0.1*n* KCl) に各々 $10^{-4}m$ 溶存する場合其還元壓は 25°C に於て夫 -1.278V; -1.116V にして其の差は 0.162V であり、又 Acetone と Benzophenone は其の還元壓は夫々 -1.278V; -1.013V にして其差は 0.265V で CH₃ が C₆H₅ に置換された場合還元壓が陽となる。而して一個の CH₃ を C₆H₅ に置換したる場合と二個の CH₃ を二個の C₆H₅ に置換したる場合とは後者は前者の約二倍の効果を與へる。此等の關係は他に Acetophenone と Benzophenone; Acetylacetone と Benzylacetone、或は Dibenzoylmethane との關係等多數ありて余等の研究結果を綜合すれば一個の CH₃ を C₆H₅ にて置換したる場合は 0.103 乃至 0.264V 陽となる。即ち還元され易くなる。又同時に二個の CH₃ を置換すれば 0.186 乃至 0.385V 陽となる。即ち一個の置換の場合の約二倍の効果を與へて居る。

多くの極性を扱つた報文に於て殊に芳香族の置換位置に就ての比較は多く注目されて居るが脂肪族基と芳香族基を常に比較し其の極性を論じた例が少い爲に明かに二者の極性又は Moment を與へた例を見ない。然し Williams に依ると CH₃ の Moment は陽でありベンゼン核は陰である事は有機化學で論ぜられる通りである。而して此の還元壓の差が定性的關係以上に規則的の差を示して居る事は兩者の

(6) (志方益三・庄司謙次郎・前勇・佐藤余次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
木田裕次・渡邊滋・河内山一郎・本多眞一

極性の差を示すもので無からうか。

余等が今日まで得た実験の結果を総合すると次の様な共通性を認め得らる。

(A) 含有酸素基の被還元性は之と結合する他の Polar group の Negativity と共に増大し之に反する場合は被還元性を減す

(B) 同一分子内の二個の含有酸素基の相互関係は兩基の陰性大なる程被還元性を増大し其位置の関係は接近する程著しい影響を與へる。

例へば Diacetyl と Acetoin とは其還元壓は夫々 $-0.402V$; $-1.193V$ にして前者は $0.737V$ 陽であり、又 Benzil と Benzoin とは其還元壓は夫々 $-0.203V$; $-0.953V$ にして Benzil は $0.750V$ 陽である。而して其の化學構造の関係は $-CO-CO-$ と $-CO-CHOH-$ にして極性の異なる程被還元性の増大するを見る。又位置の関係について見るに α -Diketone と β -Diketone 或は α -, β -, γ -ケトン酸に於て見らるる如く含有酸素基の接近する程被還元性が大である。即ち Diketone に於て α -Diketone の Diacetyl は前述の如く其還元壓は $-0.402V$ にして β -Diketone の Acetylacetone は $-1.204V$ にして前者は $0.802V$ 陽である。又同様な関係が Benzil と Dibenzoylmethane との間にも存し其還元壓は前者は $-0.203V$ 後者は $-0.819V$ にして Benzil は $0.616V$ 陽である。又ケトン酸に就て見るに α -ケトン酸の焦性葡萄糖の還元壓は $-0.734V$, β -ケトンのアセト酢酸は $-1.740V$, γ -ケトン酸のレゾリン酸は $-2.0V$ 以下では不明である。即ち含有酸素基の接近する程還元され易きを見る。而して三のケトン酸の陰性の順序は $\alpha > \beta > \gamma$ である事とよく一致す。

(C) 有機化合物が溶液中にて解離する場合は其分子形とイオン形とは還元壓を異にしイオンが陽イオンなる時は其還元壓は分子形よ

(志方益三・庄司謙次郎・館男・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (7)
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

りも陽であり、陰イオンの場合は分子形の還元壓より陰である。例へばピリヂンの還元の場合鹽酸溶液に於てはピリヂンは陽イオンとなり還元壓はピリヂン $1.251 \cdot 10^{-1} m$ が $(0.01n \text{ HCl} + 0.1n \text{ KCl})$ 溶液に存する場合はイオン形 $-1.432V$, 分子形 $-1.590V$ である。又ニトロフェノールはアルカリ溶液に於ては陰イオンに解離しイオン形は分子形よりも其還元壓は陰である。即ち *o*-Nitrophenol $10^{-3} m$ が $(10^{-4}n \text{ NaOH} + 0.1n \text{ KCl})$ に溶存する場合分子形の還元壓は $-0.402V$, イオン形の還元壓は $-0.704V$ である。 *m*-, *p*-Nitrophenol いずれも同様の事實を認む。

次に β -Diketone には Enol 及 Keto の兩形ありて其還元壓を異にす。 $0.1n \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液に於て Acetylacetone の Enol 形の還元壓は $-1.324V$, Keto 形の還元壓は $-1.620V$ であり、 Benzoylacetone は Enol 形の還元壓 $-1.186V$ Keto 形の還元壓 $-1.385V$ である。即ち Methylene 基の H の動きに依つて Negativity を増加する爲に Enol 形の還元壓は Keto 形の還元壓に比して陽となるのである。

以上述べた様に有機化合物の極性と其還元壓との間には比較的規則正しい關係の存在するを認むることを得。

Polarity と還元壓に關する参考文献

- 1) Berger, G.: Electron displacement versus alternate polarity in aliphatic compounds. Nature 118 (1926) 737
- 2) Berger, G.: Electron displacement and alternating polarity. Their quantitative relation in aromatic compounds. Rec. Trav. chim. P.B. 46 (1927) 541
- 3) Bohr, N: Structure of the atom. Phil. Mag. 30 (1905) 394
- 4) Bray, W. C. and Banch, G: Valence and tautomerism. J. Amer. Chem.

(8) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多貞一)

Soc. 35 (1913) 1440

- 5) Burkhardt, G. N. and Lapworth, A.: The theories of polar and non-polar free affinities. Reply to some recent criticism and comparison. J. Chem. Soc. 127 (1925) 1742
- 6) Burkhardt, G. N., Lapworth, and Walkden, J.: Polarity theories and four-membered ring. J. Chem. Soc. 127 (1925) 2458
- 7) Duin, C. F.: The principle of induced alternating polarity in organic compound and the general and o-effect of substituents I, II, III and IV. Rec. Trav. Chim. P.-B. 46 (1927) 256
- 8) Durand et Naves: Les éthers hypochloreux et le problème de la polarité de la valence. Bull. Soc. Chim. 37 (1925) 1147
- 9) Errera, J.: La polarisation d'un milieu et sa structure molecule moments électriques des dérivés dihalogènes du benzène. C. r. 182 (1926) 1623
- 10) Falk, G.: The electron conception of valence II. The organic acid. J. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 1140
- 11) Fry: The electronic conception of valence and the constitution of benzene.
- 12) Hantzsch, A. and Carlsohn: Die Halogenide der IV gruppe als homöopolare Atomverbindungen auf Grund einer additiven Schmelzpunktsbeziehung. Ber. 58 (1925) 1741
- 13) Hixon, R. M. and Johns, I. B.: The electron-sharing ability of organic compounds. J. Amer. Chem. Soc. 49 (1927) 1786
- 14) Henstock, H.: Nuclear tubes of force and bonds of variable polarity in an atom. Trans. Faraday Soc. 19 (1923) 508
- 15) Herasymenko: Researches with the dropping mercury cathode IV. Change in overvoltage with the concentration of hydron. Rec. Trav. Chim.

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (9)

P. B. 46 (1925) 499

- 16) Herasymenko: Wasserstoff Überspannung und Reduktion von Oxal-äure an Quecksilberkathoden. Z. Elektrochem. 34 (1928) 129
- 17) Heyrovský, J.: Researches with the dropping mercury cathode III. The theory of overpotential. Rec. Trav. Chim. P.B. 46 (1925) 499
- 18) Ingold, E. H.: Correlation of additive reaction with tautomeric change V. The effect of polar conditions on reversibility. J. Chem. Soc. 127 (1925) 469
- 19) Kermack and Robison: An explanation of property of induced polarity of atoms and an interpretation of the theory of partial valencies on an electric basis. J. Chem. Soc. 121 (1922) 427
- 20) Langmuir, I.: Arrangement of electrons in atoms and molecules. J. Amer. Chem. Soc. 41 (1919) 868
- 21) Lapworth, A.: Theoretical derivation of the principle of induced alternate polarity. J. Chem. Soc. 121 (1922) 416
- 22) Lewis, G. N.: Valence and tautomerism. J. Amer. Chem. Soc. 35 (1913) 1448
- 23) Lewis, G. N.: The atom and the molecule. Ibid. 38 (1916) 762
- 24) Lowry, T. M.: Studies of electrovalency I. The polarity of double bonds. J. Chem. Soc. 123 (1923) 822
- 25) Lowry, T. M.: Preuves experimentales de l'existence des doubles semi-polarites. Bull. Soc. Chim. 39 (1926) 203
- 26) Lucas, H. J. and Jameson, A. Y.: Electron displacement in carbon compound I. J. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 2475
- 27) Lucas, H. J. and Moyse: Electron displacement in carbon compound II, III. Ibid 47 (1925) 1459, 1462

(10) (志方益三・庄司謙次郎・筒勇・佐藤金次郎)
 木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一) 有機化合物の極性に關する一般 考察

- 28) Lux, H.: Die Arten der chemischen Bindung. Z. physik. Chem. 121 (1926) 456
- 29) Noyes, W. A.: Formation of polar compound by photo-chemical reaction. Trans. Faraday Soc. 21 (1926) 569
- 30) Page, L.: Note on electron theory of the hall effect. Phys. rev. 24 (1924) 283
- 31) Quastel, J. H.: Dehydrogenations produced by resting bacteria. IV. A theory of the mechanism of oxidations and reductions in vivo. Bioch. J. 20 (1926) 166
- 32) Rule, H. G.: Optical activity and polarity theory. Chem. and Indust. 43 (1924) 917
- 33) Rule, and Smith, J.: Optical activity and the polarity of substituent groups II. J. Chem. Soc. (1925) 2188
- 34) Rideal, E. K.: Chemical combination and activation. Trans. Faraday Soc. 19 (1923) 514
- 35) Rutherford, E.: Nuclear constitution of atoms. Proc. Roy. Soc. (A) 97 (1920) 374
- 36) Scharasch, M. S.: Polar and non-polar valencies as applied to organic chemistry. J. Chem. education 2 (1925) 652
- 37) Sugden, S., Reed, J. B. and Wilkins, H.: Polar and non-polar valencies in unsaturated compounds. J. Chem. Soc. 127 (1925) 1520
- 38) Verkade, P. E.: Heat of combination of position-isomeric benzene derivatives and the theory of induced alternate polarity. Verlag. Akad. Wetenschappen Amsterdam. 35 (1926) 49

(志方益三・庄司謙次郎・館男・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (11)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

有機化合物電解還元壓に關する文献

- 1) 志方 : 有機化合物電解還元壓研究(第一報)
 緒論 ポーラログラフ研究法に就て
 京大農學部紀要(第四號)
- 2) 志方及び館: " 第二報 イソバレルアルテヒドの還元壓
 同上及農化 2(1926) 610
- 3) " " : " 第三報 ピリヂンの還元壓 同上及農化 3(1927) 746
- 3) " " : " 第四報 ニコチン酸の還元壓
 同上及農化 3(1927) 1173
- 4) " " : (農化第四報) ケトン基の還元壓並に原子團の
 影響に就て 農化 4(1928) 91
- 5) " " : (農化第五報) 第四報の續報 農化 4(1928) 771
- 6) " 及渡邊: (農化第六報) ニトロフェノールの還元壓に就て
 農化 4(1928) 924
- 7) 志方及庄司: ポーラログラフに依る醗酵生成物の研究(第二報)
 農化 4(1928) 415

第二部 第五章 有機化合物の極性

(1) 單素環狀化合物の極性

第四章迄の説明に依り略極性と他の物理化学的性質との關係が明かになつた。次は單素環狀化合物の極性に就て考察したい。單素環狀化合物の特性は其交番極性である。脂肪族化合物に於ても交番極性は同様に認めらるるものであるが芳香族に於ては比較的強く現はれる爲今日まで最も好く研究されたのは芳香族である。故に芳香族

(12) (志方益三・庄司謙次郎・前勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
(木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多貞一)

に就て行はれた結果を紹介する。脂肪族に於ては略之に準ずると見る事が出来やう。

芳香族化合物の極性に就ての根本感念は Flürscheim に依つて稱へられた交番作用 (alternating effect) の假説である。則ち

“或る化合物に置換體を導入すれば分子の全鎖を通じて alternating effect を生ず。”

と云ふ假説である。此假説は今日何人も疑はない程普遍性を有するものである。

其假説の發達に就ては、二個の形式に分つ事が出来る。其一は“交番作用は化學親和力の力である”と云ふ交番親和説 (alternating affinity) と

“交番作用は原子の有する荷電である”と云ふ

交番極性説 (alternating polarity) とである。 (Fry, Lapworth; Robinson 等)。

此兩説は第一部で示した様に兩立し得る説であり、又 Fry の様な單純なる電子説は有機化學に於て部分的補正を加へずに成立し難いものである事も説明した。電子の極性と同時に配置を考へる事が必要である。Ingold は、1925 年以來本年迄に廿九回に及んで此交番作用に關した實驗を行つた。今其實験結果を摘記する。

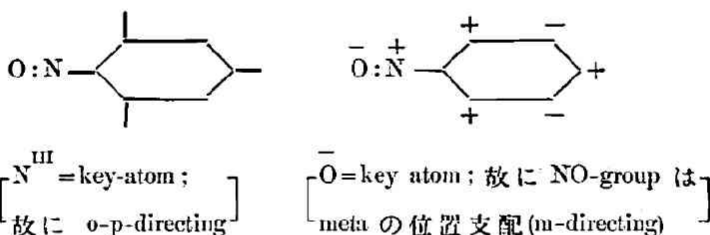
Flürscheim の假説に依れば交番作用を起す置換原子即ち Key-atom はそれ自身の有する Disposable affinity の爲に作用を爲し得るものである。例へば三價の窒素及び二價の酸素は共に水素よりも多くの unbound affinity (未契親和力) を有する故此等が benzene 核に導入せられた場合に ortho 及び para の位置に free affinity (遊離親和力) が誘導せられる。其作用はより多價な原子價に達せんとする傾向に關するものである。此點から云へば三價の窒素はより大なる影響を及ぼす可

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (13)
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

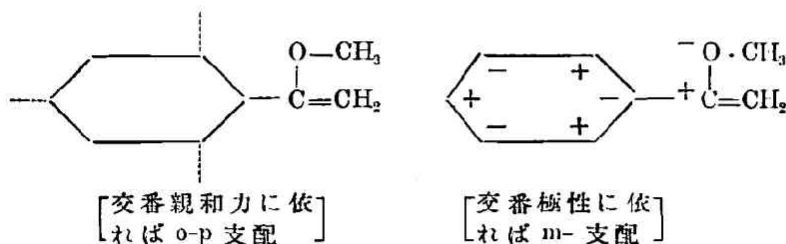
きである。極性より論ずれば窒素又は酸素が o-p-directive (o-p 支配) になるのは彼等の陰性に依るものなる故其位置に直接入る原子團は陽性であらねばならぬ。そして酸素の方が窒素より陰性が大である故支配力も大きく現はる可きである。

Ingold は不飽和な三價の窒素と、電氣的陰性である酸素と何れが優れた影響を有するか試験をした。

實驗に用ひたのは Nitroso 化合物であつて Nitrosobenzene を用ひた。二假説を圖示すれば



Nitrosobenzene は容易に chlorination, bromination 及び nitration が起り何れも para の位置に入る。故に交番親和説に依つて期待される方が正しい。然し、此場合は key-atom の撰擇に就て異議が生じ得る。故に一個の key atom を有した化合物で交番作用を起し得る場合に就て實驗した。則ち α -methoxyvinyl group を用ひた。



Nitration に際し α -methoxyvinyl group の影響は主として o- 及び p-置

(14) (志方益三・庄司謙次郎・前勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多良一

換を起すものなる故交番親和力に依る期待に一致す。

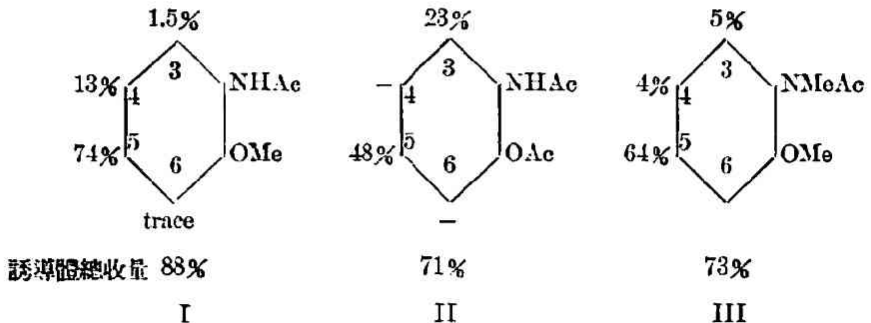
更に兩説を比較する爲 benzylalcohol, benzylamine の硝化を行つた。親和力説から云へば benzylamine は benzylalcohol よりも m-置換の傾向が大なる可きであり極性説から云へば benzylamine は benzylalcohol よりも o-p-置換が起る傾向が大なる可きである。

benzylalcohol の誘導體を硝化した實例に依れば置換は主として p-position に起り m-置換の例は認め得なかつた。

benzylamine は -10°C で硝化すれば主として m-nitrobenzylamine (80%) を生ず、外に少量の p-nitrobenzylamine と痕跡の o-化合物を得た。則ち親和力説に依り期待される事に一致する。

次に Ingold は N, O, F, の交番効果の大小を實驗的に定めた。交番極性説から云へば electronegative である N, O, F, の効果は $F > O > N$ の順序である可きであり。交番親和力説から云へば $N > O > F$ の順序である可きである。

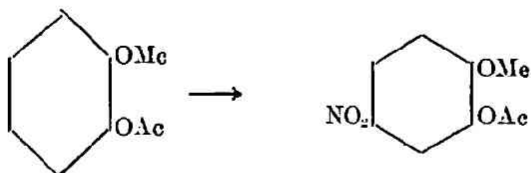
前の例では、N の方が O より大なる影響を與へた事を知つた。次に此關係を確證する爲に下に示す様な三個の化合物に就て硝化を行つた。%は誘導體の收量を示す。



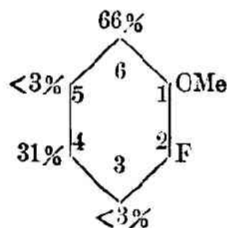
—(紹介)—

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般論考察 (15)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)



則ち NH_2 と OH の H を置換した場合にも σ -誘導體が何れも 50% 以上得られて居る故 N の方が強力である事は結論し得らる。上記の實驗は Alkyl 基及び Acyl 基の異なる影響を示し興味深い。此事は Acetyl-guaiacol の 4-nitration に依つても證明出来る。



上記の實驗は單純な交番極性説の不穩當な事を示して居るが Fluirschein の交番作用説及び Robinson の Conjugate System に於ける electronic displacement の理論とはよく一致する。次に F の影響を知る爲 o -fluoranisole を硝化した。



之に依れば酸素原子の方が弗素よりも強力である。かくして次の順序を確定する事が出来た。 $\text{N} > \text{O} > \text{F}$ 。

次に S -methylthioguaiacol  を前の場合と同一條件で硝化し  を 80% 得た點より o - p 支配力は明かに $\text{S} > \text{O}$ であるとした。此事は第四屬元素に於て、 $\text{Te} > \text{Se} > \text{S} > \text{O}$ の順序となる可しと云ふ Ingold の説に一致するものである。

イオン鹽類及び鹽基が支配力に如何なる態度を示すかに就て benzy-

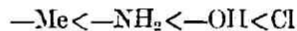
(16) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
(木田裕次 渡邊護 河内山一郎・本多眞一)

amine の誘導體を硝化した。そして第四アミンはイオンの形に於て *m*- の位置に多く置換が起り非解離の鹽類も亦 *m*- の位置に置換起り第二第三の amine のみが主として *o*-*p* 生成物を生ずる事を確めた。

次に Ingold は $-\text{CRR}'\text{NO}_2$ 型の化合物に就て硝化を行ひ $\text{Pl.C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ の如き化合物に於ては *m*-硝化體を多く生成するを知り、又 $\text{R}=\text{Ph}$ とし、 R' を Br, H, Me 等にて置換した場合には $\text{Br} > \text{H} > \text{Me}$ の順序にて *m*-硝化體を減じ *p*-硝化物を増加する事を知つた。

Benzylamine, β -phenylethylamine, γ -phenylpropylamine の硝化に就て見るに、amine の支配力は、benzylamine の場合最も強く *m*-硝化體を多く生じ、 β -, γ - の順で *m*-硝化體を減じ *o*-, *p* 硝化體を多く生ずる則ち側鎖中の N 原子の影響が減退して行く。

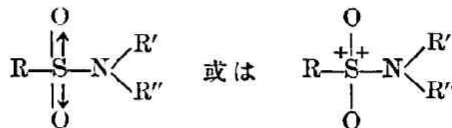
次に $-\text{COR}$ 原子團の支配関係を見るに、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COR}'$ の場合の R の *m*-支配力の順序は、



則ち acetophenone, benzamide, benzoic acid 及び benzoylchloride を硝化すると *m*-置換體の収量は、55, 69, 82, 及び 90% であつた。

Ingold が極性の決定に用ひた他の方法は Hydrolytic reaction である。有機化合物が加水分解した時水素と結合する基はより陰性である。此事は極性の比較に便利な方法である。Ingold は更に此事を利用して、實驗の條條を變へる事により分裂の方向を變じ得る事、従つて極性は與へる條件に依り變じ得る事を實証した。

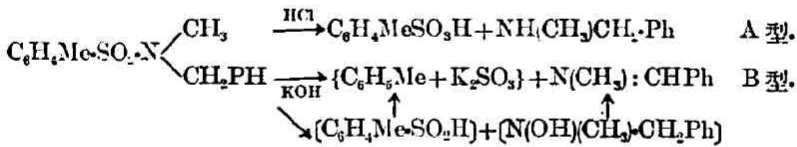
Sulphonamide は次の如く窒素は中性である様にあらはされて居る。



(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一的一般考察 (17)
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一)

即ち硫黄原子は窒素原子に比すると必然的に positive である故加水分解生成物は, Sulphonic acid と amine ($R\cdot SO_2-OH$ と $H-NR'R'$) とであると豫期せられる。

p-Toluene sulphonbenzyl methyl amine は無機酸で處理すると上記の如き態度を示すが濃アルカリ溶液で處理すると Sulphinic acid と hydroxylamine (RSO_2-H と $HO-NR'R'$) とを得。



p-Toluene sulphobenzylamide の場合も同様である。

此B型の變化は注意す可き反應でアルカリに依る分解は必然的に陰性の OH イオンに依り作用されるものである。そして此點は一面 benzyl hydrogen atom の incipient ionization を示す一證となり又 hydrogen-tautomerism の問題を提供するものと云ふことが出来る。

かく Ingold の實驗は芳香族炭素の極性に關し有力なる知見を與へ、單純な極性説の不備を指摘した。然し G. N. Lewis の如き配偶電子説の破綻を意味するものでない事は銘記す可き事である。

芳香族の置換に關する極性に就ては Richard Kuhn 及び Albert Wassermann (1928) は Flürscheim (1909) の與へた General polarity を前提の如くに解離恒數で表示する式に従つて芳香族誘導體の極性を計算した。(前掲)

$$P = \frac{K_m + K_p}{2K_u}$$

其結果を示せば第一表の如きものである。

(18) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

第 一 表

	-log k	t		-log k	t
o-Nitrobenzoesäure	2.17	25°	o-Nitrophenol	7.17	25°
m- " "	3.45	"	m- " "	8.28	"
p- " "	3.39	"	p- " "	7.15	"
o-Chlor-benzoesäure	2.87	"	Aniline	4.51	"
m- " "	3.80	"	o-Phenylendiamin	4.47	20°
p- " "	—	—	m- " "	4.88	"
Phenol	10.14	15°	p- " "	6.08	"
o-Amino-phenol	9.71	22°	o-Amino-phenol	4.72	21°
m- " "	9.87	"	m- " "	4.17	"
p- " "	10.30	"	p- " "	5.50	"
Brenzcatechin	9.85	20°	o-Amino-benzoesäure	2.05	25°
Re-orcin	9.81	"	m- " "	2.98	"
Hydrochinon	10.35	"	p- " "	2.26	"
o-Kresol	10.20	25°	o-Nitro-Anilin	-0.30	"
m- " "	10.01	"	m- " "	2.50	"
p- " "	10.17	"	p- " "	1.00	"
o-Oxy-benzoesäure II Stufe	13.00	"			
m- " " "	9.93	19°			
p- " " "	9.32	"			

其結果 Benzene 核に對する置換基の極性を次の如くに與へた。

第 二 表

置 換 基	$\frac{K_m + K_p}{2K_u}$	$\frac{K_m + K_p}{2K_u}$	$\frac{K_m + K_p}{2K_u}$
	benzoic acid	phenol	aniline
NH ₂	0.2	1.3	0.2
CH ₃	0.8	1.1	0.4
OH	0.9	1.4	1.2

—(紹介)—

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤余次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (19)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

置 換 基	$\frac{K_m+K_p}{2K_u}$	$\frac{K_m+K_p}{2K_u}$	$\frac{K_m+K_p}{2K_u}$
	benzoic acid	phenol	aniline
COOH	4.6	4.0	110.
NO ₂	5.5	520	約2000.
Cl (水溶液)	1.9		
Cl (50%CH ₃ OH)	2.3	10	6.

則ち陰極性の順序は、NO₂, COOH, Cl, OH, CH₃, NH₂ である。

(2) 異素環式化合物の極性 (Heterocyclic)

Heterocyclic 化合物に就ては組織立つた研究が行はれて居らない。然し試みに其解離恒数より其極性を計算すれば第三表の如し。

第三表 解離恒数より計算せる極性

母 體	Naphthaline	Quinoline	Benzene	Pyridine	Pyrrol	Pyrazol	Thiazol
母 體	—	111.2	—	81.3	—	56.4	54.8
COOH	α- 19.3 β- 240.3	α- 185.5	108.8	α- 350 β- 1390 γ- 4834	124.9	—	—
2COOH	—	2,3- 525	m- 537 p- 340 o- 219	2,3- 700 2,4- 428 2,5- 527 3,4- 1035 3,5- 1089	—	—	—
OH	—	—	88.7	—	—	—	—
NH ₂	α- 54.7 β- 45.7	α- 91.3 β- 331.5	60.2	—	—	—	—
母體燃燒熱	1231.2	—	783.4	680.27	589.57	—	—

—(紹介)—

(20) (志方益三・庄司謙次郎・筒勇・佐藤金次郎)
木田裕次・渡邊義・河内山一郎・本多眞一) 有機化合物の極性に関する一般的考察

上表に示す様に少數の例に依つても、含窒素環状化合物に於ては置換基の極性が Homocyclic 化合物の場合よりも、一層著明に現れる事が明かである。此場合の電氣的性質を研究する事は極めて興味深い事柄である。

(3) 脂肪族化合物の極性

前述の如く脂肪族化合物の極性も環状化合物に於ける様には研究せられて居らぬ。然し置換基の交番効果は著しく無い乍らも表はれるものである。そして之が生體酸化例へば脂肪の β -Oxidation の場合等には極めて重要な事であらうと思はれる。

又炭水化物の研究に於ても極性の立脚地から見れば、H. Ohle 及び Ladislaus Vorgha (B. 61, 1203 (1928)) の Glucose に對する p-Toluolsulphochloride の作用などは糖類酸素の極性を反影するものでは無からうかと思ふ。又脂肪酸の炭素の偶數と奇數がそれぞれ相對立して性質を異にする事も何等か極性と關係ある事と思ふ。

(化學研究所 志方研究室)

(1928, 11, 10. 國家大典の日 協同勞作を終る)

(1929, 2, 11. 紀元節の日 數個所の追記を終る)

文 献

- 1) L. Bruner: Chemische Dynamik der Bromsubstitution. Zeit. Physikal. Chem. 41 (1902) 513.
- 2) A. C. Brown and J. Gibson: A rule for determining whether a given benzene mono-derivative shall give a meta-di-derivative or a mixture of ortho-and meta-di-derivatives. Trans. Chem. Soc. 61 (1892) 367.
- 3) G. Berger and S. C. J. Olivier: Hydrolysis of substituted benzyl chlorides

—(紹介)—

(志方益三・庄司謙次郎 館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (21)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

- and the theory of alternate induced polarity. *Rec. Trav. Chim.* 45 (1926) 452.
- 4) G. Berger and S. C. J. Olivier: Does the alternate effect produced by a substituent present in the benzene nucleus extend through the carbon chain according to the theory of alternate induced polarity? *Rec. Trav. Chim.* 45 (1926) 710.
 - 5) G. Berger and S. C. J. Olivier: The hydrolysis of aromatic acid chlorides and the theory of induced alternating polarity. *ibid.* 46 (1927) 516.
 - 6) G. Berger: Electron displacement and alternating polarity; their quantitative relation in aromatic compounds. *ibid.* 46 (1927) 541.
 - 7) J. B. Conant and W. R. Kirner: Relation between the structure of organic halides and the speed of their reaction with inorganic iodides. I. The problem of alternating polarity in chain compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 46 (1924) 232.
 - 8) C. F. van Duin: Problem of alternating in chain compounds. *ibid.* 47 (1925) 585.
 - 9) C. F. van Duin: The principle of induced alternating polarity in organic compounds and the general and o-effect of substituents. *Rec. Trav. Chim.* 46 (1927) 256.
 - 10) J. Errea: The polarization of medium and its molecular structure, Electrical moments of halogen derivatives of benzene. *Compt. rend.* 182 (1926) 1623
 - 11) R. Fraser and J. E. Humphries: The Octet theory of induced alternate polarities; the domains occupied by octet-stable and octet-unstable centres. *Phil. Mag.* 46 (1923) 331.

(22) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎・木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一) 有機化合物の極性に関する一般的考察

- 12) H. S. Fry: Die Konstitution des Benzols vom Standpunkte des korpuskular-atomistischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit. Zeit. Physikal. Chem. 76 (1911) 385.
- 13) H. S. Fry: Einige Anbendung des Elektronen-begriffs der positiven und negativen Wertigkeit. *ibid.* 76 (1911) 591.
- 14) M. Gomberg: The existence of free radicals. J. Am. Chem. Soc. 22 (1914) 1144.
- 15) K. Hjendahl: Induced alternate polarities in a carbon chain on the basis of Bohr's theory. J. Chem. Soc. 126 (1924) 1381.
- 16) C. K. Ingold: The nature of the alternating effect in carbon chain.
- Part I. The directive influence of the nitroso-group in aromatic substitution. *ibid.* 127 (1925) 513.
- Part II. The directive influence of the α -methoxyvinyl group in aromatic substitution. *ibid.* 127 (1925) 870.
- Part III. Directive efficiencies of oxygen and nitrogen atoms in aromatic substitution. 127 (1925) 1800.
- Part IV. Some abnormal reactions as evidence of the incipient ionization of certain atoms in hydrocarbon radicals. *ibid.* 128 (1926) 1305.
- Part V. A discussion of aromatic substitution with special reference to the respective rôles of polar and non-polar dissociation; and a further study of the relative directive efficiencies of oxygen and nitrogen. *ibid.* 128 (1926) 1310.
- Part VI. A study of the relative directive efficiencies of oxygen and fluorine in aromatic substitution. *ibid.* 128 (1926) 2328.
- Part VIII. The nitration of some benzylamine derivatives with special

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎)有機化合物の極性に関する一般的考察(23)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

- reference to the respective rôles of ions, salts and bases. *ibid.* 128 (1926) 2440.
- Part X. The nitration of some derivatives of β -phenylethylamine. *ibid.* 129 (1927) 250.
- Part XII. Nitration of some derivatives of methyl benzylaminofornate. *ibid.* 129 (1927) 567.
- Part XIII. The nitration of some γ -phenylamine derivatives. *ibid.* 128 (1927) 810.
- Part XIV. *ibid.* 128 (1927) 813.
- Part XVIII. Mechanism of exhaustive methylation and its relation to anomalous hydrolysis. *ibid.* 128 (1927) 997.
- Part XIX. Mechanism of certain aromatic migrations. *ibid.* 128 (1927) 1245.
- Part XX. The conditions underlying vicinal substitution in *o*-substituted benzenes containing *op*-orienting groups. *ibid.* 128 (1927) 1690.
- Part XXII. The attempt further to define the probable mechanism of orientation in aromatic substitution. *ibid.* 128 (1927) 2918.
- Part XXV. The mechanism of aromatic side-chain substitution. *ibid.* 129 (1928) 1217.
- Part XXVI. Nitration of ω -chloro- and ω -bromo- *p*-xylene. *ibid.* 1278.
- Part XXVII. Nitration of aromatic phosphonium, arsonium, and stibonium salts. *ibid.* 1280.
- Part XXVIII. Preparation and properties of benzylfluoride *ibid.* 2249.
- Part XXIX. Further experiments bearing on the problem of the ortho-para ratio in aromatic substitution. *ibid.* 2262.

(21) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

- 17) C. K. Ingold and C. C. N. Vass: Influence of poles and polar linkings on the course pursued by elimination reactions.
 Part II. Mechanism of exhaustive methylation. *ibid.* 3125.
 (Part I. は The nature of the alternating effect in carbon chains. Part XVIII なり).
 Part III. A decomposition of dialkylsulphone. *ibid.* 3127.
- 18) G. M. Kraay: The action of sodium methoxide on some derivatives of *o*-dichlorobenzene. *Diss. Amsterdam.* 1926 p. 68.
- 19) A. Lapworth: The form of change in organic compounds, and the function of the α -meta-orienting groups. *Trans. Chem. Soc.* 79 (1901) 1265.
- 20) A. Lapworth: Induction of alternate polarities, especially in relation to the extent and intensity of transmission. *Chem. and Ind.* 44 (1925) 397.
- 21) A. Lapworth, G. N. Burkhardt and I. Walkden: Polarity theories and four-membered ring. The non-existence of 2, 3, 3'-triphenylene-1, 2-oxamine. *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 2458.
- 22) T. M. Lowry: Polarity and activation. *Chem. and Ind.* 44 (1925) 970.
- 23) Obermiller: Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Barth, Leipzig 1909.
- 24) J. B. Shoosmith, A. C. Hetherington and R. H. Slaton: Polarity effects in aromatic halogen compounds. *J. Chem. Soc.* 125 (1924) 1312.
- 25) J. B. Shoosmith and R. H. Slaton: Polarity effects in the isomeric α -bromoxylene and isomeric iodotoluens. *ibid.* 125 (1924) 2278.
- 26) P. E. Verkade: Heat of combustion of position-isomeric benzene derivatives and the theory of induced alternate polarity. *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* 35 (1926) 492.