

## 炭素結鎖分裂生成機構の知見

野津 龍三郎

炭素結鎖（分子内の炭素原子相互間の結合を模型化した云ひ表し方である）は有機化合物分子構造の主體で、有機化合物を高溫に熱するか強く酸化するかの如き激しい化學處理をなすにあらざれば分裂しない強靱なもので、普通の反應條件では、此の結鎖だけは、所謂 skeleton として不變に留る程のものである。従つて此の結鎖に關與する力には、電解性物質の分子内結合に適用された Berzelius の electric dualistic theory は當て嵌らない。故に此を萬有引力的なものだとす Dumas の unitary theory で説明さるゝに到つた（1834 年頃）。そして炭素原子は四個の鉤を備へて居て、二つの原子間に此の鉤で引掛け合ひが起る時に、結鎖が生成するものだと云ふ様な、至つて素朴な喩で之を説明して居た。1874 年に有名な Van't Hoff の正四面體の假説が出現して以來、かゝる結鎖は空間的に一定の方向を有し、此の方向を強いて歪げんと欲せば、反撥力が起るものだとさへ考へらるるに到つた。十九世紀後半の有機構造化學發祥の燦然たる歴史も、今日のホルモン、ビタミン等々の花々しき研究結果も實に此の思想を根本原理、指導精神とした御蔭である。即ちかゝる思想はよく眞實を云ひ當てて居つてよいのである。

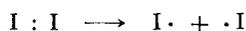
従つて今日では、原子間の結合を容易に電離する所謂 electrovalency（電氣的原子價）と、炭素結合の様に電離しないと考へられて居る covalency（相跨原子價）との二つに大別して考へるに到つて居る。而して約二十年前から擡頭した electronic theory では、此の兩種結鎖は共にエレクトロン（電子）の關與する所ではあるが、其の結合力の發生機構に於て、全々異つたものであるとなし、之を次圖の様に區別して居る。



即ち electrovalency の方は A, B 兩原子から一個宛のエレクトロンを提供し合つて出来る對エレクトロンが、何れか一方例へば B 原子の方へ移行 (transfer) することにより成立し、co-valency の方は、此の對エレクトロンを兩原子が等分に共有する事により起るものとするのである。かゝる機構により結合力の起る所以を物理的に説明する事は、前者に於ては、いと易い事であるが、後者の場合には波動力學の助を借りなければならぬ。そして之によると、此の力は古典物理學では知られなかつた一定方向にのみ働くもので、有機構造化學教義の要求通りだと云ふ事さ

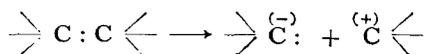
へ理論付け得ると云ふのである。

扱て炭素結鎖が典型的な非イオンのなる co-valency に支配されて居ると云ふ事は、若し此の結鎖に分裂が起るとすれば  $\rightarrow C:C \leftarrow \rightarrow \rightarrow C \cdot + \cdot C \leftarrow$  の如く電氣的に中性な radicals (根) が出来ると考へるのが適切なる事を示して居る。古來かゝる radecals を元素原子と同性質のものとして、反應の中間に生成する事が假定されたのは屢々なるも、何分不安定にて之を捕捉する事が出来なかつた爲、斯かる radicals が果して電氣的中性であるのか判然としなかつたのである。此の事が確實になつたのは、實は有名な Gomborg (1900年) の遊離根 triphenylmethyl の研究以後であつて、しかも hexaphenyl ethane が電氣的中性なる triphenyl methyl に分裂すると云ふ事が判然と認めらるゝに到つたのは極く近頃の事である。其の後に Paneth や Rice 等の遊離根に関する研究も有つて、今日では炭素結鎖の分裂は少くとも熱或は光の作用では、丁度ヨード分子が同じ作用で原子へ分裂



するのに比すべきものであり、遊離根の舉動は又丁度原子状ヨードと類似であると云ふ事が認めらるゝに到つて居る。従つて遊離根を通して起る炭素結鎖の生成も、原子状ヨードの舉動から考へれば、或る程度の理解が獲らるゝものである。かゝる次第であるから、新舊多くの有機化學書に、有機化學反應と無機化學反應との差異は前者が非イオンので後者がイオンのである事に存すると書いてある事は一應尤であるのである。が然し、それは眞實の全體では無い。

從來炭素結鎖でも或る特殊な分子構造が附帶して居る時には、高温や高エネルギーの光線又は特別に強烈な試薬を用ひなくとも、分裂を受ける場合が屢々認められて居る、特に酵素の作用の場合の如くに。果して之等の分裂も皆非イオンのであらうか？ 翻つて炭素結鎖の分裂を何等先入觀念なく單に模型的に考へて見ると、前述の遊離根式の外にイオンの分裂：



も可能である。此の考へ方は炭素結鎖を co-valent だとした事と一見矛盾した様に見えるが、必しも左様でない。

例へば炭素結鎖と同じく co-valency が支配して居ると考へられて居るヨード分子も熱や光でこそ、 $I:I \rightarrow I \cdot + \cdot I$  の如く電氣的中性の原子に分裂するが、之を水中に投ずれば少くとも一部分は、 $I:I + H:OH \rightarrow I:\overset{(-)}{C} + H\overset{(+)}{C} + H:OI$  の如く沃化水素と次亜沃素酸となる。そして此の際ヨード分子はイオンのに分裂したものと一般に考へられて居る。然し其の證據の適確なものは無い様であるが、非常に容易に遊離根に分裂すると云ふ hexaphenyl ethane ですら、水中では至つて安定だと云ふのだから、ヨード分子の水中分裂は原子的でなく、イオンのだと

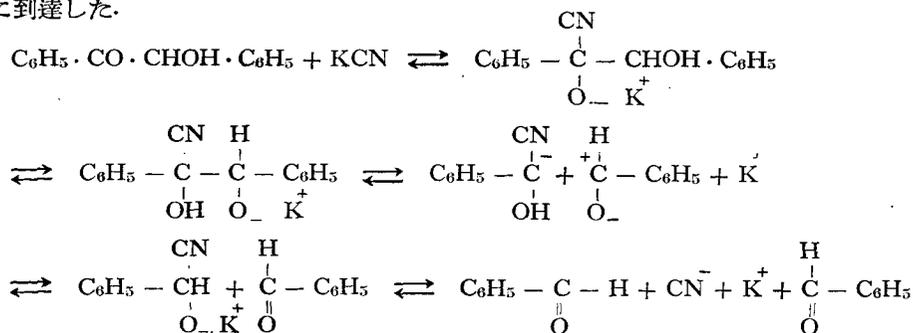
考へるのが穩當である。今日炭素結鎖を支配する co-valency もヨード結鎖のそれも實質的には同一だと考へられるから、條件如何によりては炭素結鎖も亦イオンの分裂する事があつても異とするに足りないのである。即ち co-valent の結鎖も狀況により electrovalent に移行なし得ると云ふ事である。

已に今から三十八年程も前に Euler は有機酸のエステルの加水分解は、其の炭素原子と酸素原子との間の結鎖のイオンの分裂によると唱へ、又 Lapworth は有機分子の炭素結鎖の分裂、生成も亦イオンの分裂であり得ると主張して居る。處が有機化學反應機構論では中間體として實體を捕へるか、或は其の反影たるべき性質を如實に表示する事が必須とされて居る。今イオンの存在を主張せんとせば、例へば電氣傳導度の實驗誤差範圍以上の値を提供する必要がある。然し有機化學反應の多くの場合にかゝる歴然たる實證が與へ難いものであるから、有機反應は一般に非イオンのものであり、Lapworth の説の如きは一つの力弱き假定に過ぎないと考へられて居た様である。然るに假に今、酸類につき考へて見ても、酸類には強弱各種實在する以上、その解離度が測定の誤差範圍内に落つるが如き、非常な弱酸の存在を認めるに今日誰か躊躇するだらうか。しかも弱酸なる事は、電離平衡に在るイオンの濃度の低い事であり、其のイオンは不安定で、エネルギーを澤山所有して居る事である。かゝるイオンこそ、大仕事をやるものである。然し何分濃度が小さいから、其のイオンの舉動が外面に派手に顯はれない。却つて實驗的にその實在が容易に確め得らるるが如きイオンは案外役立つて居ない場合があるであらう。

扱て benzoin は水性アルコール溶液内で極微量の青化加里の作用を受けて容易に benzaldehyde に分解するものである。

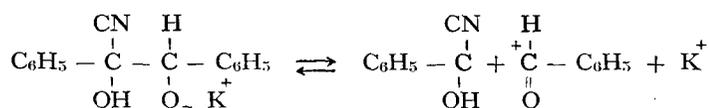


此の反應は可逆であつて、炭素結鎖の分裂、生成機構の研究には非常に都合のよい一例である。演者等は數年前から、此の benzoin の分解反應機構につき研究したが、結局次の式が示す様な結論に到達した。

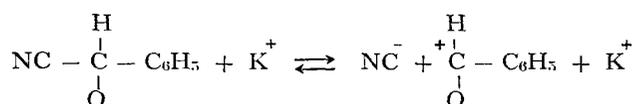


そして各段階に対する主張の詳細は、已に日本化学會誌上で報文として發表したから、茲では省略するが、要は benzoin 分子に青化加里が二元的に添加して問題の炭素結鎖を偏極せしめ、之が弱電解質を支配する結鎖の如くイオンの分裂するとなしたのである。此の分裂機構を逆に辿れば、benzaldehyde の青化加里による benzoin 縮合に対する一つの反應機構が得らるる筈であるが、それは丁度此の縮合反應に對して今日迄に提唱された澤山の機構說の中 Lapworth のそれに一致し、ただそれより幾分詳細に涉つて居るに過ぎないことに成つたのである。

茲で benzoin 分解並びに縮合反應機構中で炭素結鎖の分裂、生成の起る要點につき聊か管見を述べて見たい、其の要點と云ふのは次式で示さるる部分である。



此の部分を理解するには、benzaldehyde と青酸から mandelonitrile が出来る反應と比較するとよい。此の反應も可逆であつて、Lapworth がイオンのだと主張したものである。即ち benzaldehyde の青酸水溶液に一滴のアルカリを添加すると mandelonitrile の生成は著しく促進せられ、逆に mandelonitrile の水性溶液にアルカリを入れれば、容易に benzaldehyde と青化加里に分解するのであり、次式が眞實らしく思はれるのである。



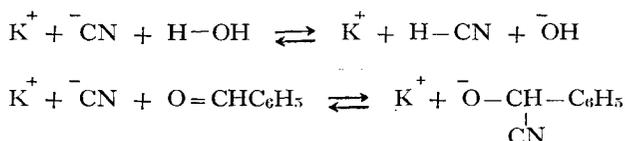
しかも此の生成、分解の機構が次の如く相當有理に説明出来るのである。上式左邊の mandelonitrile-イオンに在る陰極は一般に至つて電子排斥作用の強いもので、反之 CN 團は電子牽引作用の強いもので、自身陰イオンとして、水中に實在可能のものであるから、兩々相俟つて茲に炭素結鎖のイオンの分裂が起るものと理解出来る。

所が茲に生ぜる  $\text{CN}^-$  は弱酸青化水素の陰イオンだから不安定であり、co-valent 結鎖に入らんとする傾向が大なるものである。此の傾向が實は  $\text{CN}^-$  を benzaldehyde の  $\text{C}=\text{O}$  基に結合せしむる。即ち炭素結鎖生成の原動力をなすものと考へられるのである。そして多くのカルボニル化合物と比較的安定なる加成分を作ると知られて居る酸は何れも皆弱酸<sup>2)</sup>である事實は確

〔註 1〕 日本化学會誌 58, 313, (昭 12)

〔註 2〕 亜硫酸曹達加成分の構造は  $\text{>C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \text{ONa} \end{cases}$  であり、 $-\text{SO}_3\text{H}$  なる弱酸イオンの誘導體と考へらる。然し弱酸であつても、その加成分必ずしも安定でない。例へば多くの水化物  $\text{>C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$  に見る如く、即ち安定度を決する因子は他にも尙存するものである。

に此の考を支持するものである。而して此の炭素結鎖生成の機構は青酸鹽の加水分解と全く類似だと考へるのである。



之等兩反應が起るのは、 $\text{CN}^-$  イオンが不安定であると同時に水分子では之を支配して居る co-valent 結鎖が偏極され易い爲であり、又、benzaldehyde では  $\text{C}=\text{O}$  基の二重結合の一本が矢張り偏極され易い物であるからだと考へられる。

扱て本論に立ち返つて、 $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CN}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$  なるイオンが  $\text{CN}^-$  イオンの如く實在が認められたら、問題の炭素結鎖の分裂、生成が mandelonitrile の場合と同様イオンのであると云ひ得るのである。然し此の實在を端的に實證する事は困難に見える。理窟を云つて承認を求めるには多言を要するが要は  $\text{HCH}(\text{CN})_2$  でも  $\text{HCH}(\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_5)$  でも弱いながらも共に酸だと云ふ事が實驗的に承認出来るから  $\text{HC}(\text{CN})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$  も弱酸で水中では極微量でも  $\text{C}(\text{CN})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$  なるイオンを出さねばならんと主張出来ると思ふのである。

かゝる次第だから、有機原子團でその内の或る炭素原子に陰極を持つ 所謂 carbonanions の何れもが一種の carbonanion  $\text{CN}^-$  と同様に舉動なし得べきものと考へて、更めて有機化學書を繙けば興味深き澤山の事實に遭遇するものである。

次に炭素結鎖の典型的分裂（特殊なる構造が附帶した爲め）の一例たるアセト醋酸の分解機構につき聊か考察を加へて見ようと思ふ。アセト醋酸或は他の  $\beta$ -ケトン酸は自然に



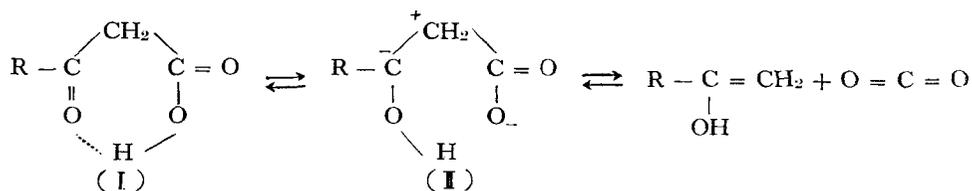
の如く分解する。然し其エスエルはかゝる分解を受けないから、此の分解は遊離酸特有の舉動であり、又此の酸の鹽は遊離酸に比して安定である事が知られて居るから、本分解がイオン型で起るものでないと考へられる。所がかゝる酸には次圖の如き所謂 hydrogen bond を持つた

[註 3] 此の加水分解に際して果して如何なる機構に従つて  $\text{CN}^-$  イオンが co-valent 結鎖を作るのか？ 普通微量ながら已存する  $\text{H}^+$  イオンと化合するものと考へられて居る様であるが、 $\text{K}^+$ 、 $\text{CN}^-$  の兩イオンが未解離の水分子に二元的に作用して  $\text{H-OH}$  の co-valent 結鎖をイオンの分裂なし、不安定なる  $\text{CN}^-$  イオン自らが co-valent 結鎖を作ると云ふ機構もあるのだらうと考へる。

[註 4] carbonyl (カルボニル) 化合物の極性化合物に対する化學舉動や双極能率の如き物理性質の考察結果から、今日では  $\text{>C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{>C}^+\text{O}^-$  (Semipolar form) が認められ、波動力學の理論からも説明出来るに到つて居る。

[註 5] Pedersen (J. Physic. Chem., 38 (1934) 559) はイオン型で起るとなして居る。

chelate structure (I) が全く可能であり、之が或る状況で (II) の型に移行するだらう、そして茲で矢張りイオンの炭素結鎖の分裂が起り、



ケトンのエノール型と  $\text{CO}_2$  が生成すると説明なし得ると考へる。

$\beta$ -ケトン酸の分解を斯く簡単なイオンの機構に従ふものとすれば、ケトンと  $\text{CO}_2$  から  $\beta$ -ケトン酸が合成さるべき様に考へられるが、事實も其の通りであり、アセトンと  $\text{CO}_2$  からアセト醋酸の合成された事實は知らないが、アセトフェノンの金属曹達化合物に  $\text{CO}_2$  を作用せしめるベンゾイル醋酸の合成は、已に古く行はれた事である。