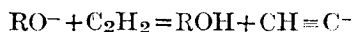


考察 アセチレンとアルコールイオンとの反応と考えると速度は $(C_2H_2)(RO^-) = (C_2H_2)(Na^+)$ に比例するはずであり、アルコールとアセチレンアニオンとの反応であるとする、速度は $(ROH)(CH \equiv C^-) = (ROH)(Na^+)$ に比例する事になる。しかるに速度は (Na^+) に比例するが他の成分には $(ROH)^{1.4} (C_2H_2)^{1.5}$ に比例して実際とは合はない。そこでアルコールイオンとアセチレンイオンの間に平衡を考えると、



$$K = \frac{(ROH)(CH \equiv C^-)}{(RO^-)(C_2H_2)}$$

$$\text{又} \quad (RO^-) + (CH \equiv C^-) = (Na^+)$$

この2つの式より

$$(CH \equiv C^-) = \frac{K(C_2H_2)(Na^+)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

$$(RO^-) = \frac{(Na^+)(ROH)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

そこでアセチレンイオンとアルコールとの反応ならば速度 v_1 は

$$v_1 = \frac{k_1 K (Na^+) (C_2H_2) (ROH)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

しかしアセチレンとアルコールイオンの反応としても同一形式の式となる。

$$v_2 = \frac{k_2 (Na^+) (C_2H_2) (ROH)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

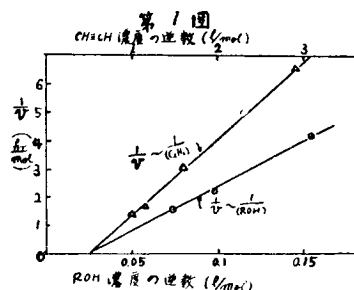
これらの式は夫々次の2式となり

$$\frac{1}{v_1} = \frac{1}{k_1 K (Na^+)} \left\{ \frac{K}{(ROH)} + \frac{1}{(C_2H_2)} \right\}$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{1}{k_2 (Na^+)} \left\{ \frac{K}{ROH} + \frac{1}{(C_2H_2)} \right\}$$

実際 $1/v$ と $1/(ROH)$ とが直線をなし、又 $1/v$ と $1/(C_2H_2)$ ともよく直線となる(第1圖)。これらの傾斜より $k_1=1.02$, $k_2=1.15$, $K=1.13$ となる。この様にアセチレンイオンとアルコールイオンの間に平衡を考えると実験結果とよくあう。しかしこの中どちらが反応成分であるかは以上の実験では未だ不明である。

(昭和24年7月9日受理)



43. 有機化学反応の一つのまとめ方

小 田 良 平

電子論的に有機化学反応を分類すると、(1) 原子間の反応(フリー・ラジカル間の反応)、(2) カチオノイド置換、(3) アニオノイド置換の3種になるが、合成化学的に見ると(2)、(4)が非常に重要である。そして有機化学反応全般についての知識経験の乏しい者が、電子説を學ぶこ

とは非常に困難であるが、有機化学反応全般を總括的に會得する一つの術として著者は先づ、アゾ染料製造工程から始めることがよいと考える。アゾ染料は一般に芳香族第一級アミンを亜硝酸でジアゾ化して得られるチアゾニウム鹽をフェノール、ナフトール、アエリン、ナフチルアミン並にこれ等の色々の誘導體にカップリングさせて得られるものであり、前者を活性成分(active component)、後者を受動成分(passive component)と稱するのである。活性成分であるチアゾニウム鹽は正の電荷を持つ窒素を有し、これが受動成分の負の電荷を有する炭素、乃至は非共有電子對を有する窒素又は酸素に反應するものである。カチオノイド置換、アニオノイド置換反應はすべて感應効果、或は電子異性効果によつて現われる正の電荷を有する炭素(Carbocation)又は窒素等が負の電荷を有する炭素(Carboanion)又は酸素、窒素原子に反應するものであつて、カチオノイド置換並にアニオノイド置換は反應の表裏を表現するにすぎない。正の電荷を有する反應體を電子論的にはカチオノイド反應體、親電子的(又は求電子的)反應體又はアクセプターと呼び、これが反應を受ける方の成分をアニオノイド反應體、求核的

General Survey of Organic Reactions																								
Weak active components													Strong active components											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		
活一	フ	ア	ベ	エ	亜	チ	ニ	ニ	ニ	ア	カ		正	ク	ケ	ケ	イ	ハ	ハ	硫	硝	デ	硫	
性	般	セ	ン	チ		ア	酸	酸	硫	ロ	キ	ル	エ	無	炭	ロ	ア	焦	ソ			メ	フ	
	性	ル	タ	ザ	レ	ゾ	酸	酸	硫	ロ	キ	ル	ス	ハ	炭	ロ	セ	性	シ	ロ	ゲ	チ	ン	
	酸	アル	ル	ン	硝	ニ	化	化	化	ソ	ル	ボ	水	ラ	エ	エ	ア	テ	ア			ル	エ	
	酸	アル	デ	デ	オ	ウ	炭	炭	炭	化	ハ	ン	イ	ス	ホ	ン	ト	ウ	ナ	ゲ		ス	テ	
	化	デ	ヒ	ヒ	シ	ム	炭	炭	炭	合	ハ	ン	ル	物	ド	テ	ン	酸	化		硫			
素	剤	ド	ド	ド	酸	鹽	素	素	素	物	ド	酸	ル	ル	類	ン	ト	ン	燐	酸	酸	酸	黄	
1→A, B, C.....R 有名なる反應													9→E コルベ・シユミツト反應											
2→A, B, C.....R 2→C 尿素樹脂													15→E ライマー・チーマン反應											
3→A, B, C.....R 2→D アニリン樹脂																								
2→E ベークライト													7→J											
22→A, B, C.....R 7→D, E アゾ染料													2, 3, 4, 5, 7, 12, 13, 16→K パーキン反應, アルドール反應, Claisen 反應											
23→A, B, C.....R 2, 4, 3, 5, 9, 13, 14, 16, 17																								
Weak A.C. Strong A.C. グリニヤー反應													2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 16→L 活性メチレン化合物への縮合反應											
Strong P.C. Weak P.C. 5, 8, 9, 12, 13, 15, 17																								
AlCl ₃ F, O, P													2, 8→G レツベ反應											
フリーデル・クラフツ反應																								
Strong passive components													Weak passive components											
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	
活一	ア	ヒ	フ	セ	ル	ア	メ	脂	フ	チ	エ	オ	ア	メ	グ	活	ア	ア	醋	ニ	活	ア	マ	モ
性	セ	ル	カ	ニ	チ	ル	セ	ル	カ	ル	リ	性	セ	セ	ト	性	セ	ロ	メ	ト	ン	ナ	ハ	ベ
	還	モ	ラ	ヒ	ル	ア	ミ	ノ	フ	チ	コ	リ	カ	ヤ	ル	デ	エ	メ	レ	酸	エ	ウ	ゾ	オ
	水	元	ニ	チ	ラ	リ	ア	ニ	化	イ	レ	コ	ラ	イ	化	ヒ	ノ	タ	合	テ	テ	合	テ	合
素	剤	ヤ	ン	ド	素	ン	ン	物	ル	ル	ン	ン	類	ン	藥	物	ド	ン	ル	ン	ル	物	ル	ル
														P Q R S T U V W X Y Z etc										

反應體又はドナーと稱しているが、著者は前述の活性反應體、受動反應體と言う名稱の方が遙に理解し易いと信ずる。そして、單にアゾ染料生成反應に止らずすべての有機化學反應に於て、活性成分と受動性成分に分類して整理して見ると前表の通りになる。勿論この表以外にもつと澤山の成分が考えられると思ふが、重要な一般的のものは大體揃えたつもりである。

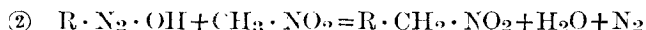
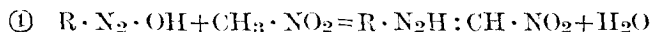
表の上段 1, 2, 3, ……22, 23, と並べたものは活性成分であり、下段 A, B, C, ……Q, R. と並べたものは受動成分である。そして有機化學反應は一般に活性成分と受動成分との間に起るものであるから、表の中段に示した様に、23×17種類の全反應について先づ調査して見ると、有名な化學反應がすべてこの中に包含されてよく理解出来る。又活性成分の活性度、受動成分の受動性は勿論千差萬別であつて、相對的に活性度の強い成分は受動性の弱い成分にもよく反應するが、活性度の弱い成分は受動性の強い成分にのみよく反應することがわかる。その他の反應について詳細に説明する餘白が無いが、染料合成反應、合成樹脂合成反應又は複雑な異節環狀化合物の生成反應もすべてよくこの範圍に入る。更に α - β -不飽和カルボニル化合物は電子異性によつて表中段の右に示した様に α の炭素は Carbanion となり、活性成分がよくこの炭素と反應するし、 β の炭素は Carbocation となり、この炭素と色々の受動成分とがよく反應する。就中有名なのはミハエル縮合反應である。著者はこの種の反應の一つとしてフルフラールとジアゾニウム鹽との新反應を見出し、これについては明石氏の報告が次にある。又すべての反應について文献を調査すると過去の研究の不完全のもの、又は全然誰も着手していない反應があることに氣づいた。その中の一つとして鶴田氏研究のジアゾニウム鹽とニトロメタンとの反應があり、特に次に中野氏の報告するジアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應は全く新規な反應で、この様に整理することによつて開拓し得た大きな收穫である。尙種々の反應について鋭意研究中である。尙上記の表に於て活性成分としてのアセタルデヒド、アセトン等はそのカルボニルの炭素が Carbocation となるものであり、受動成分としてのアセタルデヒド、アセトン等はそのメチル基の炭素が Carboanion となるものであり、又受動成分中のベンゾール誘導體はそのベンゾール核の反應を受ける炭素を意味するものでありニトロベンゾール等のニトロ基に着目して考える時は活成成分の (I) に入れるべきであり、又 H_2O やアルコール等は兩性と考えるべき成分でもあるが詳細は省略する。

(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)

44. デアゾニウム鹽とニトロメタンとの反應

小田 良平, 鶴田 禎二

芳香族デアゾ化合物とニトロメタンとの反應には次の 2 つの様式がある。



但し反應はこのように簡單ではなく、 $\textcircled{1}$ と $\textcircled{2}$ の反應が 1 つのニトロメタン分子に起つたり、 $\textcircled{2}$ の反應生成物が酸化をうけ易いために、實際の反應生成物の種類は實に多様であつて、現在