

【 59 】

氏名	西 山 隆 三 にし やま りゆう ぞう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 227 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニル酢酸に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 大杉治郎 教授 加治有恒

論 文 内 容 の 要 旨

主論文第1部においては、2, 3, 5, 6-テトラクロルベンゼンジアゾニウム塩を酢酸-希硫酸混液中で熱分解すると、期待されるフェノール類が全く得られず、その高温分解 (150~160°C) では融点 213°C の結晶が得られ、低温分解 (70~80°C) では窒素の発生を伴わずに融点 118°C (分解) の結晶が得られることを見出した。そして、これらの赤外線吸収スペクトルを解析して、前者は2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニル酢酸 (I) であり、後者は3, 4, 6-トリクロルベンゼン-2-ジアゾ-1-オキシド (II) であろうと推定した。

ジアゾニウム基を水酸基で置換する反応は、今日までに数多く報告されているが、ジアゾ化の際に溶媒として使用した酢酸が、触媒もなしに上記のような形で反応に関与することは、いまだ報告を見ないのである。

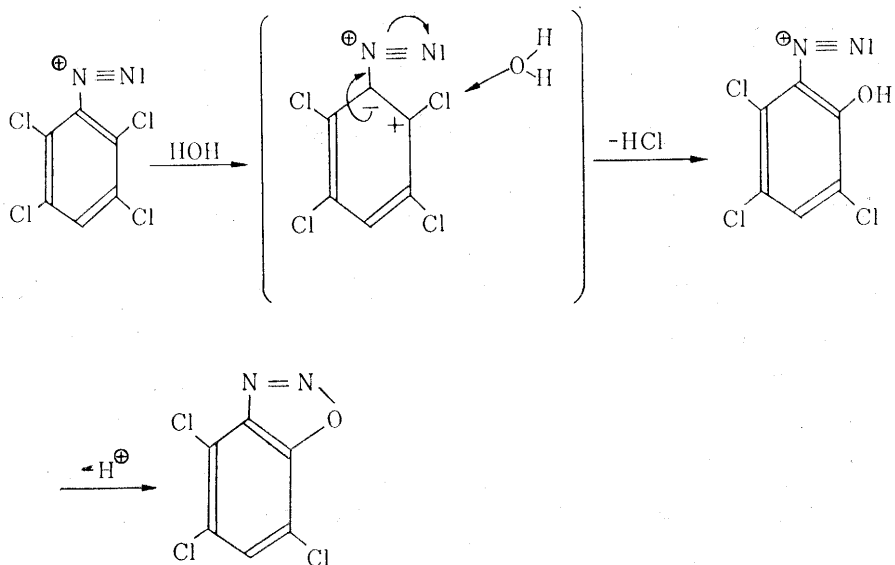
主論文第2部においては、第1部における2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニル酢酸の生成をさらに詳細に追究し、その構造決定とその生成過程におけるジアゾニウム塩の分解反応の検討とを行なった。

2, 3, 5, 6-テトラクロルアニリンの酢酸溶液をニトロシル硫酸でジアゾ化し、これを150~160°Cの70%硫酸中に滴下分解させ、水蒸気蒸留を行なったところ、留出物中には予期していたフェノール類は得られず、無色無臭の板状結晶 (分子式  $C_6H_3Cl_4O_2$ , 分子量 274, 融点 212~213°C) が少量と、水蒸気蒸留残分として多量の樹脂状物質が得られた。この結晶について赤外線吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルとをとり、その吸収帯とケミカルシフトとから、これを2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニル酢酸と判定し、さらにP-トルエンスルホニルクロリドから別途の方法によって各中間体を単離しながら、2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニル酢酸を合成し、これが前記ジアゾニウム塩の分解生成物と同一物質であることを確認した。

主論文第3部においては、第1部における3, 4, 6-トリクロルベンゼン-2-ジアゾ-1-オキシドの合成をさらに詳細に追究し、上記のジアゾニウム塩が高温分解によってフェニル酢酸を、低温分解によ

ってジアゾオキシドをそれぞれあたえ、いずれの場合にも、フェノール類を生成しない原因が何処にあるかを検索し、これをジアゾニウム塩のベンゼン核上に集積する塩素原子の電子吸引効果によるものであることを明らかにした。さらにフェニル酢酸とジアゾオキシドの生成機構を検討するとともに、樹脂の生成にも考察を加えた。

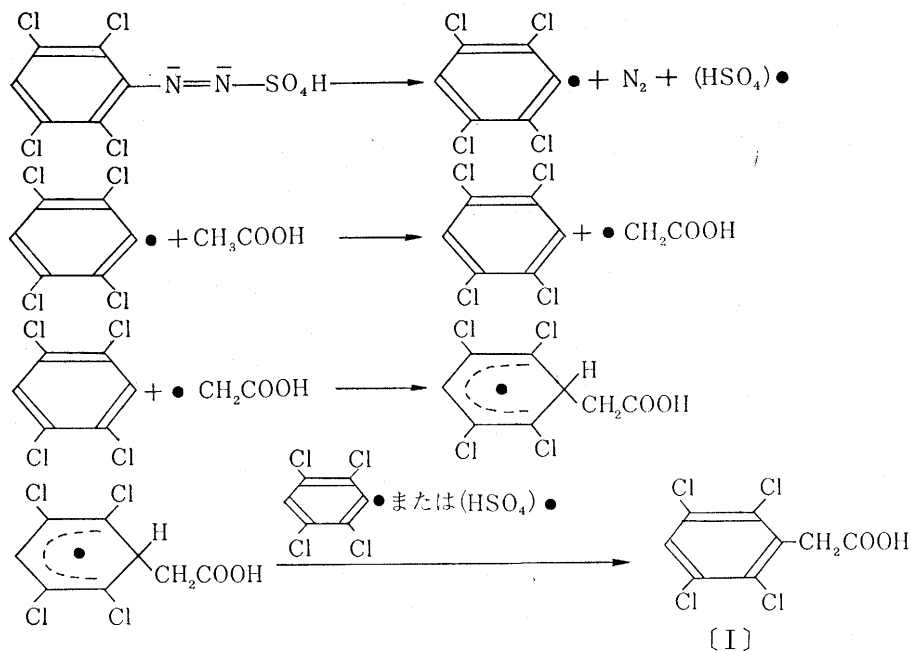
上記のジアゾニウム塩を酢酸一硫酸の希薄水溶液中で低温分解すると、2, 3, 5, 6-テトラクロルフェノールも2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニル酢酸も得られず、予期に反して橙黄色針状結晶（分子式  $C_6HCl_3N_2O$ 、分子量223、融点117~118°C）が好収率で得られた。分析の結果、この結晶が3, 4, 6-トリクロルベンゼン-2-ジアゾ-1-オキシドであることを確認した。しかし、2, 3, 5-トリクロルアニリンや2, 5-ジクロルアニリンからのジアゾニウム塩の分解では、このようなジアゾオキシドの生成はみられず、通常のようにフェノール類が得られた。ジアゾニウム塩からフェノール類が生成するのは、窒素の脱離によるフェニルカチオンの生成が律速段階であるが、塩素原子がベンゼン核上に集積するこのジアゾニウム塩では、4個の塩素原子による電子吸引効果の増大によって、分子状の窒素としてジアゾニウム基が放出されるための電子の捕獲を妨害する傾向がある。したがって、2, 3, 5, 6-テトラクロルフェニルカチオンの生成が困難になる。他方ジアゾニウム基の強力な電子吸引効果のために、アルカリ性でなくても、本研究のような酸性条件下において水の分子が求核試薬としてオルト位の塩素原子を置換する。この置換反応は C-N 結合の開裂よりも優先しておこるため、フェノール類の生成が認められない。そしてその生成機構を次のように考えた。



〔II〕

高温分解におけるフェニル酢酸の生成は、種々の理論的考察からイオン反応によるとは考え難いので、ジアゾニウム塩の分解の際にラジカル捕捉剤としての塩化第二鉄を添加したところ、フェニル酢酸は生成せず、代わりに2, 3, 5, 6-テトラクロルフェノールが得られた。したがって、ラジカル開裂による特有の挙動が考えられ、さらに Hodgson のジアゾニウム塩の電気伝導度の研究を考慮に入れると、高温分解

においては、イオン開裂とラジカル開裂とが同時におこり、一方(イオン開裂)はジアゾオキンドを通過して多量の樹脂状物質を生成し、他方(ラジカル開裂)は次式によってフェニル酢酸を生成するものと考えた。



参考論文その1およびその2は、2,3,5,6-テトラクロロトルエンの合成に関するもので主論文の前駆をなすものであり、その3は、数種の有機水銀化合物の光による分解性を検討したものである。

### 論文審査の結果の要旨

申請者は、主論文第1部、第2部および第3部を通じて2,3,5,6-テトラクロロフェニル酢酸の合成とその生成機構について論じている。

そして2,3,5,6-テトラクロロベンゼンジアゾニウム塩の高温分解(150~160°C)と低温分解(70~80°C)とによって生成物に相違のあることに重点を置き、化学的方法は勿論物理的方法をたくみに駆使して、両者の分解機構に差のあることを究めている。すなわち、ジアゾニウム塩の高温分解によって2,3,5,6-テトラクロロフェニル酢酸を、低温分解によって3,4,6-トリクロロベンゼン-2-ジアゾ-1-オキンドを、それぞれ生成する機構がジアゾニウム塩のベンゼン核上に集積する塩素原子の電子吸引効果によるものであることを明確にし、種々の実験的ならびに理論的考察から高温分解においては、イオン開裂とラジカル開裂とが同時におこりラジカル開裂がフェニル酢酸の生成を、また低温分解においては、イオン開裂だけがおこりこれがジアゾオキンドの生成を、それぞれ誘起するものであることを新しく提唱している。参考論文も主として主論文の前駆をなすものを取り扱った興味のある成果である。

以上のように、申請者は有機化学の合成および反応機構の両面、特にジアゾニウム塩の分解機構に新しい知見と進歩とを与えたのであって、有機化学の分野に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。