

氏名	森川正信 もり　　かわ　まさ　のぶ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第210号
学位授与の日付	昭和43年5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	炭素・炭素および炭素・窒素不飽和結合に対する一酸化炭素 および1, 4-ダイポールの付加反応の研究

論文調査委員 (主査) 教授 小田良平 教授 古川淳二 教授 吉田善一

論文内容の要旨

本論文は三編よりなっている。第一編はオキシ反応の研究であって、その第一章は α, ω 非共役ジェンのオキシ反応によるジアルデヒドの合成についての研究である。 α, ω -非共役ジオレフィンとして1, 4-ペンタジェンおよび1, 5-ヘキサジェンを選び、酸化ロジウム系触媒を用いるオキシ反応を試みている。

1, 4-ペンタジェンについての反応生成物はこれを水素添加後 C_6 -モノアルデヒド、シクロヘキサンカルボアルデヒドおよび C_7 -ジアルデヒドがほぼ10:7:12の比率で生成することを認め、 C_7 -ジアルデヒドは直鎖のピメリンジアルデヒドであることを認めている。またシクロヘキサンカルボアルデヒドはピメリンジアルデヒドから二次的に生成するものであることも確めている。従来酸化ロジウム触媒を用いてモノオレフィンについてオキシ反応を行なった結果は分枝アルデヒドが多く生成する結果が得られているが本研究の結果は従来の結果とは異なる特異的な新事実である。1, 5-ヘキサジェンについての反応生成物は C_7 -モノアルデヒドと C_6 -ジアルデヒドがほぼ5:8の比率に生成していること、かつ C_6 -ジアルデヒドは α -メチルピメリンジアルデヒドが主であり、少量のスベリンジアルデヒドが副生成していることを確めている。1, 4-ペンタジェンからはピメリンジアルデヒド、1, 5-ヘキサジェンからは α -メチルピメリンジアルデヒドがそれぞれ主生成物である事実から著者は酸化ロジウムを用いるオキシ反応の中間体とみなされるロジウムカルボニル・オレフィン錯体の構造を想定している。第1編第2章はイオウ化合物によるオキシ反応の活性化に関する研究であって、オレフィンにコバルト系触媒を用いてこれに一酸化炭素と水素を反応させるオキシ反応の系中にチオフェノールまたはメルカプタン類を添加すると反応の誘導期が短縮され、反応速度が増大すると言う新事実を見出している。従来120~180°C, 100~200Kg/cm²の圧力が必要であったこの反応を本研究によって100°C以下, 100Kg/cm²以下でも可能ならしめることができ、この結果反応生成物の選択性も向上し、例えばプロピレンから正ブチルアルデヒドが80%の高収率で得られると言う良結果を得ている。メルカプタン, チオフェノールの類はコバルトに対し弱く配

位し反応が円滑に進む中間錯体を形成するものと考えられるが詳しい本質については不明である。

第2編は貴金属触媒を用いるカルボニル化反応の研究であって、3章からなっている。その第1章はオレフィンから飽和カルボン酸の合成に関する研究であってパラジウムまたはロジウム系触媒を用いアルコール中でオレフィンにハロゲン化水素酸の存在下に一酸化炭素を50~100°C, 50~100気圧の比較的緩和な条件下で反応させることによって飽和カルボン酸エステルが良い収率で得られると言う新事実を見出し、その反応機構について正しい解釈を加えている。この手段でエチレンからプロピオン酸エステルが、プロピレンからはイソ酪酸エステルと酪酸エステルがほぼ2:1の比で得られることを認めている。その他数種のオレフィンについて同様な結果を得ている。

第2章はアセチレンからムコン酸の合成に関する研究であってアセチリンに塩化パラジウムを触媒用い、ベンゼン中で一酸化炭素を50~100°C, 50Kg/cm²条件下に反応させることによってアセチレンの二量化を伴ってムコン酸クロリドが最高24%までの収率で得られること、その他にフマル酸が副生することも認め、この新しい研究結果に対して反応機構を考察している。

第3章は塩化レニウムを用いるフリーデル・クラフツ反応に関する研究であってエチレン、プロピレンによるベンゼンのアルキル化、カルボン酸クロリドによるベンゼンのアシル化反応などが塩化レニウムを触媒に用いることによって円滑に起ることを確めている。

第3編は1, 4-ダイポール付加反応に関する研究であって4章からなっている。その第1章はイソキノリンとアセチレンジカルボン酸エステルおよびフェニルイソシアナートまたはメソキサル酸エステルの反応についての研究であってイソキノリンにアセチレンジカルボン酸エステルが付加反応する中間体が1, 4-ダイポールであることにかんがみ、第三成分として1, 4-ダイポールフィルを共存させると三者が1:1:1の比に付加反応すると期待し、1, 4-ダイポールフィルとしてフェニルイソシアナートおよびメソキサル酸エステルを選び反応生成物の構造を適確に決定してそれぞれ予期の通り反応が起ることを確めている。

第2章はフェニルイソシアナートとイソキノリン、アゾメチンの反応に関する研究であって、イソキノリンとフェニルイソシアナートの1:1付加物が前章同様1, 4-ダイポールであると考え、1, 4-ダイポールフィルとしてアセチレンジカルボン酸エステル、およびジフェニルケテンを選び、この三者の間の加熱反応を試み、まず、イソキノリンに付加しているフェニルイソシアナートが可逆的にはずれ、その代りにアセチレンジカルボン酸エステルまたはジフェニルケテンが付加した1, 4-ダイポールができ、これにフェニルイソシアナートが1, 4-ダイポールフィルとして付加した構造の生成物を確認し三者が1:1:1の比に環化付加する事実、ならびに関連するその他の新反応も認めている。

第3章はイソチオシアナートとアゾメチンの反応に関する研究であって、ジツフ塩基にチオイソシアナートが付加して生成する1, 4-ダイポールにさらにジツフ塩基が1, 4-ダイポールフィルとして環化付加を起す新事実などを見出している。

第4章は3, 4-ジヒドロイソキノリンと若干のC・C多重結合化合物との反応に関する研究であって、3, 4-ジヒドロイソキノリン-N-フェニルマレイミドとの間に1, 4-ダイポール中間体を經由する2:1環化付加生成物、3, 4-ジヒドロイソキノリン-プロピオール酸、ならびに3, 4-ジヒドロイソキノ

ノリンヘキサフルロー2ーブチンとの間にもそれぞれ 1, 4-ダイポール中間体を経由する 2:1 環化付加生成物ないし 1:2-環化付加生成物が得られると言う新しい事実を見出している。

論文審査の結果の要旨

不飽和結合に対する化学反応は古くから有機合成化学の一つの大きな対象になっていて、現在においても尽きるところなく、いろいろと新しい事実が研究され開発されており、有機工業化学の分野に大きい寄与をしている。本研究は不飽和結合に対しての若干の化学反応を研究し、新しい分野を開拓したものであり、その内容はオキシ反応を主とするカルボニル化反応と 1, 4-ダイポールの環化付加反応の二つの分野の研究からなっている。

まずカルボニル化反応では 1, 4-ペンタジェンおよび 1, 5-ヘキサジェンで代表される非共役ジェンをオキシ反応の相手に選び、酸化ロジウムを触媒に使用するオキシ反応の生成物を検討し、前者においては両末端にアルデヒド基が二ヶ導入されたピメリンアルデヒドが主反応生成物であること、後者においては α -メチルピメリンアルデヒドが主反応生成物であることを確かめ、これらの結果が従来モノオレフィン、共役ジオレフィンについてのオキシ反応において認められていた分枝アルデヒドが主であるとの結果とは異なる特異的な事実であるが、本研究の反応の中間錯体の構造を考えると矛盾なく理論的にも解釈できることを示している。さらにオキシ反応において、反応系中に少量のチオフェノールまたはメルカプタンを添加することによって反応の誘導期が短縮され反応速度も大となり、従来の条件よりも低温、低圧でオキシ反応がよく起る新事実を認めている。この結果はオキシ反応を工業的に実施するにさいして大きい意味を有するものである。

さらに、オレフィンにパラジウム、ロジウムを触媒に用い一酸化炭素をハロゲン化水素酸の存在下に反応させることによって飽和カルボン酸が収率よく得られること、アセチレンに塩化パラジウムを触媒に用いて一酸化炭素を反応させるとアセチレンの二量化とカルボニル化反応が同時に起って、ムコン酸クロリドがフマル酸クロリドと共に生成する事実、また、塩化レニウム触媒を用いてオレフィンによるベンゼンのアルキル化反応がよく起る事実などの新分野を開拓している。

次に 1, 4-ダイポールの不飽和化合物に対する付加反応に関する研究であるが、近年 1, 3-ダイポール化合物の付加反応はかなり研究されてきているが、1, 4-ダイポールについてはまだあまり研究されていない状態である。本研究において、イソキノリンにアセチレンジカルボン酸エステルが付加する中間状態の化合物が 1, 4-ダイポール構造を有していることにかんがみ、この反応条件下に 1, 4-ダイポールの共存在を共存させると三者の間に 1:1:1 の環化付加化合物が生成する新事実を見出している。1, 4-ダイポールの共存在としてはフェニルイソシアナート、メソキサリル酸エステルを選びその反応生成物は複雑な構造であるが、NMR などの解析によってその構造を確かめ反応経路を解明している。その他イソキノリン、フェニルイソシアナート、アゾメチンの三者の環化付加反応、3, 4-ジヒドロイソキノリンとアセチレンジカルボン酸エステルとフェニルイソシアナートの三者の環化付加反応などの中間に 1, 4-ダイポールを経由する環化付加反応の起ることなど多くの新しい例を見出している。

以上、これを要するに本論文は炭素・炭素間の不飽和結合および炭素・窒素間の不飽和結合に対する一

酸化炭素によるカルボニル化反応ならびに 1, 4-ダイポールの環化付加反応について新しい多くの反応例を見出し, 反応の助触媒についても実際上有用なるものを見出し, 同時に反応の経路についても反応生成物の正確なる分離確認と理論的考察とを加えて, その機構を明らかにしたものであって, 本論文の内容は学術上ならびに実際上貢献するところが少ない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。