

氏名	山下正和 やま した まさ かず
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第 503 号
学位授与の日付	昭和 52 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科石油化学専攻
学位論文題目	ORGANIC SYNTHETIC REACTIONS USING CARBONYLFERRATES (カルボニル鉄酸塩を用いる有機合成反応に関する二、三の研究)

論文調査委員 (主査) 教授 武上善信 教授 市川克彦 教授 岡本邦男

論文内容の要旨

この論文はカルボニル鉄酸塩の有機化合物との反応性を調べ、カルボニル鉄酸塩を試薬とする各種の有機合成反応を幅広く検討しているものであって、緒論、3編10章及び結論からなっている。

緒論は有機合成化学における金属錯体の重要性を述べ、金属カルボニルを用いる合成反応を概説し、本研究の目的を明らかにしている。

第1編はカルボニル鉄酸ジナトリウムを用いる有機反応について述べたものである。

第1章では $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ がカルボン酸無水物のカルボニル炭素のうち的一方を求核攻撃し、攻撃側においてアシルカルボニル鉄錯体が生成し、これの酢酸処理によって相当するアルデヒドが良好な収率で生成することを認め、無水フタル酸のような二塩基酸の無水物ではアルデヒド酸が生成することを示し、さらに、中間に生成したアシルカルボニル鉄錯体にヨウ化アルキルを反応させるとケトン(ジカルボン酸無水物の場合はケト酸)が良好な収率で生成することを明らかにしている。

第2章では $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ がカルボン酸とモノアルキル炭酸との無水物と反応して第1章の場合と同様にアシルカルボニル鉄錯体を生成することを示し、カルボン酸はクロル炭酸エチルを用いて容易にこの無水物に変換されうるので、結局は本反応によりカルボン酸からのアシルカルボニル鉄錯体を經由する新しいアルデヒド合成法を見出しているものである。

第3章では $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ とカルボン酸エステルまたはチオエステルとの反応の可能性を調べている。フェニルエステルおよびチオエステルは反応してアシルカルボニル鉄錯体を生じるが、アルキルエステルは反応しないことを認め、フェニルエステルではフェノキシ基の影響でカルボニル炭素上の電子密度が低くなり鉄酸塩の求核攻撃を受け易くなっていると考えられることを明らかにしている。さらに、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ は環状エステルであるフタリドと反応して二氯化物、3-ベンジリデンフタリドと反応して異性化物を与えることを示している。

第4章は芳香族アルデヒドと触媒量の $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ とから容易に Tishchenko 型の反応によって良好

な収率でエステルが得られることを明らかにしている。ベンズアルデヒドと $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ との反応物にヨウ化メチルを反応させると安息香酸ベンジルに伴って酢酸ベンジルが生成することを認め、この結果よりアルデヒドと $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ とから生じる反応中間錯体の構造を推論している。

第5章では $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ と 1,3-ジブロムプロパンとをトリフェニルホスフィンの存在下で反応させると 2-フェラシクロペンタノン錯体が生成することを示し、1,4-ジブロムブタン、1,5-ジブロムペンタン、1,6-ジブロムヘキサンの場合にはカルボニルの挿入によって環状ケトンが生成すること、さきのフェラシクロペンタノン錯体型の間接体を経て環状ケトンが生成すると考えられることなどを明らかにしている。

第2編はニトロ化合物の還元について研究したところを述べたものである。

第1章はヒドリドテトラカルボニル鉄酸塩 ($\text{HFe}(\text{CO})_4^-$) がニトロおよびニトロソ化合物を室温で極めて容易に還元して良好な収率で相当するアミンを生成することを明らかにしている。また *o*-ニトロシナムアルデヒドの場合にはキノリンが生成することを示している。

第2章ではアシルカルボニル鉄錯体が芳香族ニトロ化合物と温和な条件下で速かに反応してニトロ基の還元アシル化がおり、好収率でカルボン酸アミドが生成することを明らかにし、二酸化炭素の副生が認められるところから反応中間体について推論している。

第3章は強塩基である金属アミドと鉄ペンタカルボニルとの反応で得られると考えられるカルバモイルカルボニル鉄錯体も第2章の場合同様にニトロ化合物を速かに還元して *N,N'*-ジ置換尿素を好収率で生成することを明らかにしているものである。このニトロ基の還元カルバモイル化は非対称なジ置換尿素誘導体を得るために有効な方法である。

第3編は鉄ペンタカルボニルと水酸イオンの反応で得られるヒドリドテトラカルボニル鉄酸塩 ($\text{HFe}(\text{CO})_4^-$) を用いて幾つかの新しい反応を試みた結果について述べたものである。

第1章は $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ がシッフ塩基の還元にも有効であることを示し、この反応をさらに発展させて第一アミンのアルデヒドによる選択的還元 *N*-アルキル化 (第二アミンの生成) ならびに第一アミンの還元ジアルキル化が極めて容易に進むことを多くの事例について明らかにしている。

第2章は β -ジケトンとアルデヒドとの Knoevenagel 縮合物と $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ との反応において還元的脱アシル化が起って二つのアシル基のうち的一方が脱離すると共に α, β 不飽和部が水素添加されてモノケトンが得られることを認め、ケトン合成の一つの方法を示している。

論文審査の結果の要旨

この論文は有機金属錯体の関係した有機反応の分野において、鉄カルボニルから得られるカルボニル鉄酸塩と各種の有機化合物との反応を検討し、この試薬を用いての幾つかの新しい有機合成反応を見出しているものであって、その成果をまとめると次のようである。

(1) テトラカルボニル鉄酸ジナトリウムはカルボン酸無水物を温和な条件下で容易に還元してアルデヒド (ジカルボン酸無水物からはアルデヒド酸) を生成することを見出し、さらに、この反応がカルボン酸とモノアルキル炭酸の無水物にも適用できることを認め、カルボン酸からのアルデヒド合成法を進展させている。また、フェニルエステル、チオエステルもこの試薬によって還元されてアルデヒドを生じること

を明らかにしている。

(2) テトラカルボニル鉄酸ジナトリウムは芳香族アルデヒドからのエステル生成を促進すること、 α , ω -ジブロムアルカンとの反応で環状ケトンを生成することなどを示している。

(3) ニトロ化合物はヒドリドテトラカルボニル鉄酸塩 ($\text{HFe}(\text{CO})_4^-$) によって容易に還元されてアミンを生じること、アシルテトラカルボニル鉄酸塩 ($\text{RCOFe}(\text{CO})_4^-$) によって還元とアシル化を受けてアミドを生じること、金属アミドと鉄ペンタカルボニルの反応によって N, N' -ジ置換尿素を生じること、この最後の反応の場合にはカルバモイルテトラカルボニル鉄酸塩が反応種となっていると考えられることなどを明らかにしている。

(4) $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ を還元剤に用いて第一アミンのアルデヒドによる還元 N -アルキル化及び N, N' -ジアアルキル化が容易に行なわれうことを示し、さらに β -ジケトンとアルデヒドとからの Knoevenagel 縮合物については還元的脱アシル化が起ってモノケトンが生成する反応を見出している。

これを要するに本論文は種々のカルボニル鉄酸塩を試薬とする各種の有機反応を幅広く検討し、主として還元反応について幾つかの新しい反応を見出し、アルデヒド、ケトン、アミン、カルボン酸アミドなどの合成に多くの知見を加えているものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

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。