

氏 名	沈 相 詰 シム サン チユル
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1284 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 3 月 24 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	N-ALKYLATION AND N-HETEROCYCLIZATION USING TRANSITION METAL COMPLEXES (遷移金属錯体を用いるN-アルキル化反応ならびにN-複素環化反 応に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 武上善信 教授 岡本邦男 教授 市川克彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はヒドリドテトラカルボニル鉄酸塩 ($\text{KHFe}(\text{CO})_4$) を還元剤に用いてのアミンとアルデヒドからのN-アルキル化合物ならびにN-複素環化合物の生成反応について研究し、あわせてロジウム錯体存在下での水性ガス移動反応による生成水素を還元剤とする同種の反応についても研究しているものであって、緒論および7章からなっている。

緒論では本研究の目的と結果の要約とを述べている。

第1章では $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ を用いてのアニリンのホルムアルデヒドによるN-メチル化の反応条件を詳しく検討し、反応温度60℃ではモノおよびジメチル化が逐次反応的に進行していること、アニリン過剰ではN-メチルアニリン、ホルムアルデヒド対アニリンモル比2以上ではN, N-ジメチルアニリンが主生成物であること、吸収された一酸化炭素はカルボニル化反応に消費されることはなく還元剤として作用するものであること、反応はシッフ塩基を中間体として進行していると推定されることなどを示し、70℃では一酸化炭素の吸収はほとんどなくなり、ジメチル化が進みにくくなること、アルゴン雰囲気下ではモノメチル化物が生成し易いこと、水を加えると一酸化炭素吸収は減少するがジメチル化物の収率は良くなることなどを明らかにし、一酸化炭素雰囲気下、適量の水の存在で $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ 1モルは5.6個のHに相当する還元能を持つものであることを述べ、アニリン以外に幾つかの芳香族、脂肪族ならびに脂環族アミンについて温和な条件下でN-メチル化が良い収率で行なわれうることを示している。

第2章では $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ の存在下でグルタルアルデヒドに脂肪族ならびに芳香族アミンを反応させてN-アルキルならびにN-アシルピペリジンが収率良く合成できることを示している。またフェニレンジアミン・鉄酸塩・グルタルアルデヒド系の反応ではモル比 1:1:1 および 1:2:1 でそれぞれN-アミノフェニルピペリジンおよびジピペリジノベンゼンが選択的に生成することを明らかにしている。

第3章は $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ の存在下でグリオキシル酸と各種脂肪族ならびに芳香族アミンとを反応させ、N-アルキルならびにN-アシルグリニンが良好な収率で得られることを示したものである。

第4章ではフタルアルデヒドとアミンとの反応について検討し、エチル、ベンジル、フルフリルアミンなどはN-置換イソインドリンを選択的に生成するが、アニリン、トルイジン、アニシジン、クロルアニリンなどの芳香族アミンではN-アリルイソインドリンとN-アリルイソインドールとが生成し、場合によってはこれら両者のいずれかが主生成物となるなどの事実を示し、反応が必ずしも単純でないことを述べている。

第5章はo-ニトロシナムアルデヒドの $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ 存在下での反応を検討したものであって、ニトロ基の還元によるアミンの生成とこれに引き続くアミノ基とアルデヒド基の還元的N-アルキル化—分子内環化が温和な反応条件下で容易に進行して良好な収率でキノリンが生成することを認め、さらにo-ニトロベンズアルデヒドとカルボニル化合物の反応生成物、あるいはo-ニトロアニリンとカルボニル化合物の反応生成物を $\text{KHFe}(\text{CO})_4$ と反応させると前者からは2-置換キノリン、後者からはニトロ基の還元生成物またはベンツイミダゾール誘導体が生成することを明らかにしている。

第6章、第7章はロジウム錯体存在下における水性ガス移動反応を含む還元反応を経由するアミンとアルデヒドまたはケトンとの反応について研究したものである。

第6章では一酸化炭素加圧下、少量の水の存在でロジウム錯体を触媒に用いて各種の第1アミンおよび第2アミンのN-アルキル化について検討しており、ホルムアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドからはN-アルキル化物あるいはN-フェニル化物が得られるが、プロピオンアルデヒドの場合にはそのアルドール縮合物がアミンと反応して生じるN-(2-メチルペンチル)アミンが主生成物となること、またアニリンとアセトアルデヒドとの反応ではタール状物質の生成が多いこと、アニリンのN-イソブチル化、N-ベンジル化は容易であるがN-n-ブチル化に際してはブチルアルデヒド2分子が反応して生じる2-プロピル-3-エチルキノリンが主生成物となること、アミノピリジンのアミノ基は容易にN-アルキル化されることなどを明らかにし、触媒として RhCl_3 、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ などが好い結果を与え、反応温度としては 180°C が適当であることを示している。

第7章では前章のキノリン生成反応についてさらに詳しく検討している。著者は μ 、 μ -ジクロロルビス(ノルボルナジエン)ジロジウムも有効な触媒であることを見出し、さらに酸化剤としてニトロベンゼンを添加することが収率向上に有効であることを示し、アニリン、トルイジン、アニシジン、クロルアニリンなどを炭素数2ないし5の脂肪族アルデヒドと反応させて、アセトアルデヒドの場合は2-メチルキノリン類、その他のアルデヒドの場合には2,3-ジアルキルキノリン類が生成すること、アセトアルデヒドの場合以外は概して好収率であること、反応はアルドール縮合物とアニリン類との環化縮合と考えられることなどを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

アミンとアルデヒドがヒドリドカルボニル鉄酸塩の還元作用の下で反応してN-アルキルまたはN-アリル化合物を生成することが知られているが、本論文はこの還元的N-アルキル化反応を各種のアミンならびにアルデヒドについて巾広く検討してその有用性を明らかにするとともに、N-複素環化合物を生成する場合についても詳しく検討し、さらにロジウム錯体が比較的低温度で水性ガス移動反応の良好な触媒で

あることに着目して上記N-アルキル化ならびにN-複素環化を触媒的に行なうことを試み、幾つかの新しい反応を見出しているものであって、主な成果を要約すると次のようである。

(1) アニリンとホルムアルデヒドをヒドリドテトラカルボニル鉄酸塩の存在下で反応させたときの反応諸条件の影響を明らかにして、モノメチル化ならびにジメチル化のための最適条件を示し、N-メチル化はモノメチル化、ジメチル化と逐次的に進行していること、一酸化炭素雰囲気下では一酸化炭素の吸収があり、この吸収一酸化炭素が還元作用に関与するものであること、水も反応に関係していることなどを明らかにし、反応過程について考察している。

(2) ヒドリドテトラカルボニル鉄酸塩の存在下グルタルアルデヒドとアミンの反応では環化によるピペリジン誘導体の生成が選択的に進むこと、グリオキシル酸とアミンの反応ではグリシン誘導体が生成し、o-フタルアルデヒドとアミンの反応ではN-置換イソインドリンまたはイソインドールが生成することなどを明らかにしている。またo-ニトロシナムアルデヒドのニトロ基の還元を経由するキノリンの生成、o-ニトロアニリンとアルデヒドの反応によるベンツイミダゾール誘導体の生成などについても良い結果を得ている。

(3) 水性ガス移動反応の触媒として知られているロジウム錯体の存在下、一酸化炭素と水の反応で発生する水素を還元に用いて(1)に示したN-アルキル化が接触的に容易にかつ好収率で進むことを見出している。

(4) (3)に示した反応を脂肪族アルデヒドと芳香族アミンとを用いて行なわせると、アルデヒドのアルドール縮合物を経由する反応によってキノリン誘導体が良好な収率で生成することを認めている。

これを要するに本論文はカルボニル鉄酸塩を還元剤に用いてのアミンとアルデヒドの反応についてアミンの還元的N-アルキル化の実例を著るしく拡張し、さらにその範囲を含窒素複素環化合物の生成にまで拡大し、次にロジウム錯体を触媒に用いての接触的N-アルキル化が容易に進むことを見出し、芳香族アミンと脂肪族アルデヒドの組合せではキノリン誘導体が収率良く生成することを明らかにしているものであって、これらの成果は学術上はもとより実際上にも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。