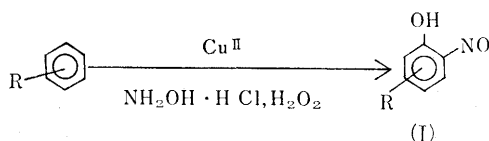


氏 名	谷 本 岩 夫
	たに もと いわ お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 306 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on the Baudisch Reaction (バウディッシュ反応に関する研究)

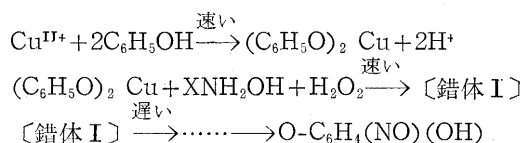
論文調査委員 (主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 大 杉 治 郎 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

Baudisch 反応とは1939年O. Baudisch によって発見されたベンゼンまたはベンゼン置換体に銅 (II) イオンの存在下で、ヒドロキシルアミン塩酸塩 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ と過酸化水素の水溶液とを作用させて、O-ニトロソフェノール類(I)を生成するものである。



主論文第一部においては、芳香環のヒドロキシル化ののちに引きつづいて起こる反応過程を明らかにするために、フェノール類を出発物質とし反応中間体と推定される銅錯体について分光学的および速度論的立場から詳細な検討を加えるとともに反応中に副生するカテコールについてもその生成機構の考察を行っている。各種フェノール類、すなわち、フェノール、o-, m-, およびp-クレゾール、o-, m- およびp-クロルフェノール、2,5-および3,5-キシレノールについてそれぞれ反応速度の測定を行ない、その結果いずれもフェノール類について1次反応であり、系内に他の反応試薬が過剰に存在していないことを考慮に入れると、次の反応機構が成立するものであることを提唱している。

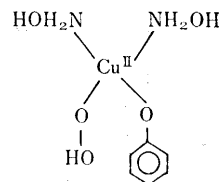


しかも上記反応について活性化エネルギーおよび活性化エントロピーを求めているが、その結果、常温付近では反応速度は活性化エネルギーの大小でなく、活性化エントロピーの大小によって支配される所謂エントロピー支配の反応であることを明らかにしている。

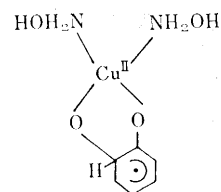
さらに、この反応において *o*-ニトロソフェノール類(I)の収率は pH2.5 付近が最も高く pH5.5 付近では全く生成せず、その代りにカテコール類が生成することを見出している。そしてその生成機構は〔錯体Ⅱ〕の中間生成によってカテコールの生成が促進されるものと考えている。

主論文第2部においては、本反応をナフトール類に適用した場合の結果およびフェノール類を出発物質としたときの生成物の再検討を行ない、さらにカテコール類に本反応を適用した場合の反応生成物および反応速度の研究を行ない、それらの結果および主論文第1部において得られた結果を総括して Baudisch 反応の機構に及んでいる。また、ヒドロキシルアミン塩酸塩の代りにセミカルバチド塩酸塩 $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2 \cdot \text{HCl}$ を用いて反応を行ない、2-オキシフェニルアゾホルムアミド

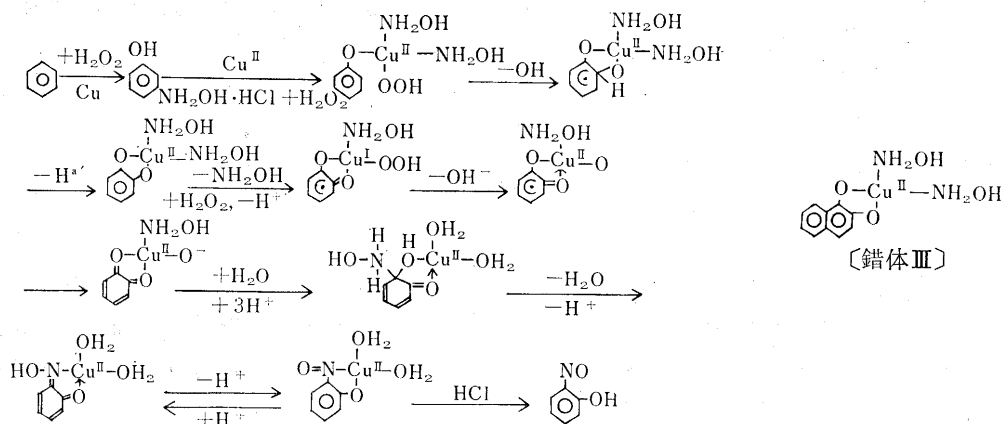
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})\text{NCONH}_2$ を新しく単離している。ナフトール類においては〔錯体Ⅲ〕を反応中間体と考えるのが合理的であることを指摘し、生成物として2-ニトロソ-1-ナフトール $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$ を確認している。Baudisch 反応の機構として次のような銅錯体を中心とする新しい形式を確立している。すなわち、(ベンゼンを例として)



〔錯体Ⅰ〕



〔錯体Ⅱ〕



〔錯体Ⅲ〕

参考論文のその1、その2においてはベンゼン置換体についての Baudisch 反応を試み、i) フェノール類の反応速度が一般に大きいこと、ii) フェノール類のエーテルは反応速度が小さいこと、iii) ヒドロキシル化は単純な銅(Ⅱ)イオンと過酸化水素とによるものではないこと、iv) フェノール類の水酸基の *m*-位にあるメチル基がニトロ基に対して立体障害を及ぼすこと、V) 本反応がニトロソカチオンによって進むものではないこと、Vi) 本反応においては錯イオンの寄与が必須であること、などを明らかにしている。その3においては、キサント同族体のモノマー-メタルケチルの電子分布についてESRを用いて検討している。

論文審査の結果の要旨

ベンゼンまたはベンゼン置換体に銅(II)イオンの存在下でヒドロキシルアミン塩酸塩と過酸化水素の水溶液とを作用させると、*o*-ニトロソフェノール類を生成する、われわれはこれを Baudisch 反応と呼んでいる。この反応については、今日までに i) NOHラジカルによるニトロ化とこれに続く *O*-ヒドロキシル化, ii) ヒドロキシル化とこれに続く亜硝酸による *o*-ニトロ化, という二つの機構が提案されているのであるが、申請者はこれらの機構がいずれも実験事実を満足に説明できないことを明らかにしたのち、さらに進んで新しい反応機構を提唱するに至った。すなわち、この反応ではベンゼン環のヒドロキシル化によって生じたフェノールが銅(II)イオンおよびヒドロキシルアミンとかさ高い錯体を生成し、その錯体の関与のもとに過酸化水素によってカテコール銅錯体ができ、ついでカテコールの酸化によって生じた *o*-キノン銅錯体がオキシム化をうけて *o*-ニトロソフェノール銅塩を最終的に生成することを明確にした。

主論文第1部、第2部を通じて数多くの反応生成物の確認と反応速度論的な考察とを行ない、次に示すような重要な興味ある結果を得た。すなわち、

i) ベンゼンまたはベンゼン置換体だけに限られていた本反応を、メタノールを溶媒とすることによって、ナフトール類にも適用することに成功した。

ii) フェノール類に本反応を適用した場合の律速段階を明らかにし、常温付近で本反応を実施した場合、反応速度は活性化エネルギーの大小でなく、活性化エントロピーの大小によって支配される所謂エントロピー支配の反応であることを明らかにした。

iii) 本反応の応用としてセミカルバチド塩酸塩をヒドロキシルアミン塩酸塩の代りに用い、反応生成物として *o*-オキシフェニールアゾホルムアミドを与えたが、この物質は *o*-ベンゾキノンのセミカルバゾンであり、はじめて単離されたものである。

iv) Baudisch 反応の新しい反応機構を確立した。

参考論文のその1、その2はいずれも主論文の先駆をなすもので興味があり、その3はキサント同族体のモノマーメタルケチルの電子分布について ESR を用いて検討した価値のあるものである。

以上主論文を通じて Baudisch 反応について数々の価値高い知見を提供し、また参考論文においても興味のある成果を得ている。

要するに、申請者は基礎的な研究において新しい反応機構を解明し、貴重な成果をこの分野に加え、有機化学領域の発展に寄与するところが少なくない。また、主論文、参考論文を通じて申請者が有機化合物の反応、合成および構造に関して豊富な知識と優れた研究能力とをを持っていることを認めることができる。

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。