

氏 名	年 光 昭 夫 とし みつ あき お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 600 号
学位授与の日付	昭 和 54 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	Preparation of Some Organo-Thallium and -Selenium Compounds and Their Utilization in Organic Synthesis (二、三の有機タリウム，セレン化合物の合成とそれらの 有機合成への応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 野 正 弥 教 授 市 川 克 彦 教 授 武 上 善 信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、二、三の有機タリウムおよび有機セレン化合物の合成法とこれらの化合物の合成反応への利用について研究した結果をまとめたもので、序論、2編9章の本論からなっている。

序論では本研究の目的と得られた結果の要約が述べられている。第1篇は有機タリウム(Ⅲ)化合物の合成とその反応に関するものである。まず第1、3章において、スチレン類のオキシタリウム化と生成有機タリウム(Ⅲ)化合物のタリウムの位置でのイプソ置換について述べている。すなわち、アルコール中スチレン類と酢酸タリウム(Ⅲ)の反応により末端炭素にタリウム、隣接炭素にアルコキシ基をもつ数種の有機タリウム(Ⅲ)化合物を新たに合成し、つぎにこれらを(擬)ハロゲン化カリウム単独、またはこれとその銅(Ⅰ)塩との混合物と処理することにより、タリウムが(擬)ハロゲン(ヨウ素、臭素、塩素、シアン、チオシアン、セレンシアン)におきかわったβ-アルコキシフェネチル(擬)ハライド類が高収率で得られることを見出している。さらに場合によりオキシタリウム化とイプソ置換を同一反応容器内で行うことを認めている。第2章では、スチレンのアルコキシタリウム化物と臭化銅(Ⅰ)との反応のESRの観測結果とラジカル捕捉剤共存下の実験結果を基に、上記イプソ置換が少く共この場合β-アルコキシフェネチルラジカル経由で進行すると結論している。つぎに第3、4章では、芳香族炭化水素の核タリウム化で得られる芳香族タリウム(Ⅲ)化合物に対して、ジオキサン中セレンシアン酸銅(Ⅱ)を作用させるとイプソ置換でタリウムの位置にセレンシアナト基が導入され、またトリフルオロ酢酸中亜硝酸ナトリウムを作用させるとタリウムの位置にニトロ基が導入され、いずれの反応も好収率であると述べている。なお後者のニトロ化がニトロソ基によるイプソ置換のあとタリウム(Ⅲ)による酸化によるものであることを実験的に確めている。さらに第5章では、トリフルオロ酢酸・亜硝酸ナトリウム系が他の有機金属(水銀(Ⅱ)、ケイ素、スズ(Ⅳ)、鉛(Ⅳ)、ビスマス(Ⅲ))化合物に対しても有効でニトロソ化合物を与えるが、あとの酸化がタリウム(Ⅲ)の場合程進行しないことを認めている。さらにこの系が芳香族炭化水素のニトロ化剤としても有効で芳香族ニトロ化合物が高収率で得られるという特異な結果を得ており、この際の反応活性種は三酸

化二窒素の分解による二酸化窒素に由来するニトロニウムイオンであろうとしている。なお第6章において、 β -アルコキシアルキルタリウム(Ⅲ)ジアセテートから不安定と思われる対応するジクロリドの合成と単離に成功、このものの反応性がジアセテートのそれに比べ予想外に劣ることを述べている。

第2篇は有機セレン(Ⅱ)化合物の合成とその反応に関するものである。まず第1章においては、各種オレフィンとセレンシアン酸カリウムの反応をハロゲン化銅(Ⅱ)共存下で行うと、銅(Ⅱ)塩による酸化でセレンシアン陽イオンが生成し、アセトニル中ではオレフィンのハロゲノセレンシアナト化物が、またアルコール中ではアルコキシセレンシアナト化物が、それぞれ好収率で得られることを見出している。後者の生成物は前者の加水分解により得られこの際立体配置が保持されることから、この変換はエビセニウムイオン経由であるとしている。つぎに第2章では、1,5-シクロオクタジェン、1,5-ヘキサジェン、ジアリルエーテルに前記アルコキシセレンシアナト化反応を試み、前者からは橋にセレンをもつビスクロ [3.3.1] ノナン誘導体が、後二者からは環にセレンを含む5~7員環化合物の混合物が、いずれも良い収率で得られることを認めている。これらは、一方の二重結合に対しオキシセレンシアナト化が起ったのち、このセレンシアナト基から銅(Ⅱ)塩の作用でシアン化物イオンの脱離を伴いながらセレンが分子内の他の二重結合を攻撃して生じたものであることを実験的に証明している。さらに第3章では、アルコール中種々のオレフィンを銅(Ⅰ)、銅(Ⅱ)、またはニッケル(Ⅱ)のハロゲン化物共存下フェニル(またはアルキル)セレン(Ⅱ)シアナートと反応させると、アルコキシ基とフェニル(またはアルキル)セレン基が隣りあった位置に付加した化合物が収率良く高い位置選択性で得られることを見出している。またこの反応を1,5-シクロオクタジェンに適用し、橋に酸素をもつビスクロ [3.3.1] ノナン誘導体とその [4.2.1] 異性体を収率良く得ており、アルコール中では前者が、含水溶媒中では後者が優勢に生成することを認めている。なおこれらの生成がモノオキシセレン化物経由であることを実験的に確めている。

論文審査の結果の要旨

有機金属の関与する反応ではその金属の特性が反応に反映され、ある場合これが高い反応性あるいは高い選択性の形であらわれ、反応の合成的有用性を高めていることがしばしば見られる。著者は比較的知見の乏しい有機タリウム、セレン化合物に注目し、オレフィンや芳香族から得られる幾つかのこれら金属化合物の合成法とそれらの有機合成反応への利用について研究を行い、種々の新知見を得ている。そのおもなものをつぎに示す。

(1) スチレン類のオキシタリウム化でタリウムが末端炭素に結合した付加物が選択的にしかも収率良く合成でき、さらにこの付加物が(擬)ハロゲン化カリウム単独、あるいはこれとこれの銅(Ⅰ)塩の混合物と容易に反応し、タリウムのイプソ置換による β -アルコキシフェネチル(擬)ハライド類(ヨージド、プロミド、クロリド、シアニド、チオシアナート、セレンシアナート)を高収率で与えることを見出している。この方法により種々のオレフィンにアルコキシ基と(擬)ハロゲンを高い位置選択性で付加的に導入することができ、合成的に有用な知見といえる。なお上記イプソ置換で銅(Ⅰ)塩併用の場合 ESR などの実験結果に基づきラジカル機構の可能性が大であることを指摘している。

(2) 芳香族の核タリウム化が高い位置選択性で進むことは既知であるが、生成タリウム(Ⅲ)化合物のイ

プソ置換について反応型が異なる二つの例を新しく見出している。すなわち、ジオキサン中セレノシアン酸銅(Ⅱ)との反応により芳香族セレノシアナートを、またトリフルオロ酢酸中亜硝酸ナトリウムとの反応により芳香族ニトロ化合物を、いずれも収率良く得ている。さらに後者の反応がニトロソ化合物経由であることを実験的に立証している。

(3) トリフルオロ酢酸・亜硝酸ナトリウム系が芳香族炭化水素に対してはニトロ化剤として働くことを見出し、この場合ニトロソ化合物を経由することなく直接ニトロ化合物が高収率で生成することを認めており、これは特異な結果として注目に値する。

(4) 種々のオレフィンにセレノシアン酸カリウムをハロゲン化銅(Ⅱ)(酸化剤)共存下反応させると、アセトニトリル中ではセレノシアナト基とハロゲン原子が、アルコール中ではセレノシアナト基とアルコキシ基が、いずれも高い位置選択性で付加し、収率良く対応する有機セレン(Ⅱ)化合物を与えることを認めている。

(5) オレフィン類にフェニル(またはアルキル)セレン(Ⅱ)シアナートを銅(Ⅰ)、銅(Ⅱ)、またはニッケル(Ⅱ)のハロゲン化合物共存下アルコール中で反応させると、シアン化物イオンが脱離し、オレフィンへフェニル(またはアルキル)セレン基とアルコキシ基の付加が高い位置選択性でしかも収率良く起ることを見出している。とくにフェニルセレン基をもつ付加物からはアリルエーテルなどへの変換が期待でき、本付加反応の有用性は大きい。

(6) 線状および環状の1,5-ジエンに前述(4)のアルコキシセレノシアナト化反応または(5)のアルコキシフェニルセレン化反応を適用し、環にセレンまたは酸素原子を含む5,6員環シクロアルカン類およびビシクロノナン類([3.3.1]と[4.2.1]骨格のもの)をそれぞれ好収率で得ており、これらは含ヘテロ環状化合物の合成という点で興味ぶかい知見といえる。

以上を要するに、本論文は有機タリウム(Ⅲ)、セレン(Ⅱ)化合物を経由する幾つかの新しい合成反応を見出し、またその一部に対し反応機構上重要な知見を併せ得ており、学術上、實際上寄与するところが少くない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。