

氏 名	田 中 作 彌
	た なか さく や
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1078 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 53 年 7 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	Studies on Oxidative Reactions of Isocyanides and Alkylbenzenes by Metal Salts (金属塩によるイソシアニドならびにアルキルベンゼンの 酸化反応に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 野 正 弥 教 授 熊 田 誠 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は液相での高原子価金属塩によるイソシアニドおよびアルキルベンゼンの酸化型反応に関し合成的および反応論的見地からの新知見をまとめたもので、2部全8章よりなっている。

第1部では、金属塩によるイソシアニドへのO, S原子導入の酸化型反応と二、三の関連反応について記している。まず第1章では、酢酸をふくむベンゼン中イソシアニドと二電子酸化剤である水銀(Ⅱ), タリウム(Ⅲ), 鉛(Ⅳ)の酢酸塩との反応において、 α -位オキシメタル化物経由で生成したと思われるイソシアナートが好収率で得られることを見出している。つぎに第2, 第3章では、クロロホルム中イソシアニドと上記金属のチオカルボン酸塩との反応において、タリウム(Ⅲ)塩ではイソチオシアナートが収率よく生成するのに対し、水銀(Ⅱ)塩では不反応であることを認め、さらにこの反応が内容的にはチオカルボン酸タリウム(Ⅲ)の分解で生じたシアシルジスルフィドとイソシアニドとの反応であって、分解時に副生したタリウム(Ⅰ)塩が触媒として働いていることを明らかにしている。またこのイソシアニドとジスルフィド間の反応について詳細な検討を行い、ラジカル捕捉剤による影響がないこと、置換基効果からイソシアニドがジスルフィドの一方のSを求核的に攻撃する反応と考えられること、さらにタリウム(Ⅰ)塩のほか、鉛(Ⅱ), 銀(Ⅰ), カドミウム(Ⅱ)塩などいわゆる軟らかい酸に属する金属塩がいずれも触媒として有効であることなどの実験結果を基に、この反応の機構を提案している。第4章では、関連反応として、イソシアニドからイソシアニドジクロリドをイソシアナート, イソチオシアナート, イソセレンシアナートへの変換をとりあげ、酢酸カリウムによるジクロリドのClのO置換は二次的な反応のため合成的でないが、チオ酢酸カリウム, チオシアン酸カリウム, あるいはセレンシアニド酸カリウムによるSまたはSe置換は容易で合成法の一つになりうると述べている。また第5章では、イソシアニドジハライドとGrignard試薬の反応を試み、ハロゲンの置換よりも脱離が優先して起こり還元生成物であるイソシアニドがかなりの収率で得られることを見出している。この際Grignard試薬は脱Mgを起こしハロゲン化アルキルまたはアリールを与える点も特長的としている。

第2部では、金属塩によるアルキルベンゼンおよびチオールの脱水素酸化について述べている。まず第1, 2章では、酢酸中一電子酸化剤である種々の金属塩によるアルキルベンゼンの酸化の特長をしらべ、酸素気流中、過塩素酸と酢酸鉄(Ⅲ)による酸化、あるいは窒素気流中、過塩素酸、硫酸、またはトリフルオロメタンスルホン酸と酢酸マンガン(Ⅲ)による酸化が、ジアリールメタンの選択的生成に有効であることを見出している。また鉄(Ⅲ)塩酸化とマンガン(Ⅲ)塩酸化の著しい差異として、p-メトキシトルエンの酸化において、前者ではジアリールメタンが、後者ではビアリールが選択的に得られることを見出し、この選択性の差が生ずる原因についても考察を加えている。つぎに第3章では、各種チオールの酢酸タリウム(Ⅲ)による酸化で相当するジスルフィドが高収率で得られ、この際原チオールにヒドロキシ基、アミノ基など酸化に弱い基があっても本酸化ではこれらは侵をれないことを認めている。

論文審査の結果の要旨

酸化は有機合成上欠くことのできない重要な過程の一つであるが、その内高原子価金属塩を用いる酸化は、反応の多様性も加わり、とくに未知、未解決の点が多い。著者は従来ほとんど未知のイソシアニドに対する金属塩による液相での酸化型反応、および液相強酸存在下金属塩によるアルキルベンゼンの選択的酸化を中心に研究を行い、種々の新知見を得ている。その成果を要約するとつぎの通りである。

1. イソシアニドは、水銀(Ⅱ)、タリウム(Ⅲ)、あるいは鉛(Ⅳ)の酢酸塩によって容易に酸化されイソシアナートを与えるが、他方これらの金属のチオカルボン酸塩との反応では、タリウム(Ⅲ)塩のみがイソチオシアナートを収率良く与えることを見出している。さらにイソシアナート生成が、イソシアニドへの α -付加によるオキシメタル化物経由と考えられるのに対し、類似のイソチオシアナート生成は、全く別の経路、すなわち、チオカルボン酸タリウム(Ⅲ)の分解で生じたジアシルジスルフィドとイソシアニドとの反応にタリウム(Ⅰ)塩が接触的に働いたためであることを明らかにしている。

2. 前述のイソシアニドとジアシルジスルフィド間の新反応について、この反応が機構的にはジスルフィドの一方のSへのイソシアニドの求核攻撃をふくむ反応であること、無触媒では二次的な反応のためイソチオシアナートを少量しか与えないが、タリウム(Ⅰ)、鉛(Ⅱ)、銀(Ⅰ)、あるいはカドミウム(Ⅱ)塩存在下ではこれらが前記Sの隣りのSに配位する結果、イソシアニドの求核攻撃が促進されイソチオシアナートを高収率で与えることを明らかにしている。

3. イソシアニドジクロリドと Grignard 試薬の反応が、類似塩化物の場合と異り、異常生成物、すなわち、脱塩素還元物であるイソシアニド、Grignard 試薬から Mg がはずれたハロゲン化アルキルまたはアリールとを与えることを見出している。

4. 酢酸中アルキルベンゼンの酸化において、酸化力が低いとされている鉄(Ⅲ)塩が過塩素酸存在下では強い酸化力を示すことを新たに見出し、適当な条件下、酸素気流中、過塩素酸-酢酸鉄(Ⅲ)(当量以下で可)系、または窒素気流中、過塩素酸(または硫酸)-酢酸マンガン(Ⅲ)系を用いジアリールメタンを高い選択性で収率良く得ることに成功している。さらに求核性にとむ p-メトキシトルエンが、同様の条件下、鉄(Ⅲ)塩酸化ではジアリールメタンを、マンガン(Ⅲ)塩酸化ではビアリールを、いずれも高い選択性で与えることを認め、この差異に対し使用金属塩の酸に対する安定性から一つの合理的な解釈を与えてい

る。なお本知見は、従来困難とされていたこの種の酸化で酸化生成物の一つを選択性良く得ることを可能にした点で意義が大きい。

5. チオールジスルフィドへの酸化に酢酸タリウム(Ⅲ)が有効で、この際原化合物にヒドロキシ、アミノなど易酸化性の基が共存してもメルカプト基のみが選択的に酸化されることを見出している。

以上要するに、本論文はイソシアニドの酸化型変換、およびアルキルベンゼンの選択的酸化に液相で高原子価金属塩を用いる方法を新たに見出し、これらおよび二、三の関連反応について合成的および反応論的に有用な新知見を数多く提供したものであって、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。