

氏 名	大 串 恒 夫
	おお ぐし つね お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 367 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 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	有機ホウ素化合物の反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 吉田 善一 教授 岡野 正弥 教授 熊田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機ホウ素化合物と各種の試薬との反応に関する研究を纏めたもので、緒論、本論（4編8章）および総括よりなっている。

緒論は有機ホウ素化合物の歴史、意義ならびに本研究の概要について述べたものである。

第1編（2章）は濃硫酸中におけるトリシクロヘキシルホウ素と塩化ニトロシル、ニトロシル硫酸との反応に関するものである。塩化ニトロシルを80°Cでトリシクロヘキシルホウ素に作用させるとε-カプロラクタムが生成するが、本反応を30°Cで行なうと、N-ニトロソジシクロヘキシルアミンが主生成物として生ずることを見出し、その反応経路についても研究している。また、塩化ニトロシルの代わりに、ニトロシル硫酸を80°Cで反応させ、ε-カプロラクタムを28%の収率で得ている。ところが、この場合反応を50°Cで行なうと、ε-カプロラクタムのほかに、ジシクロヘキシルアミン、およびシクロヘキシルヒドロキシルアミンが生成することを見出し、この両者は反応の中間に生ずるニトロソシクロヘキサンとトリシクロヘキシルホウ素との反応により生ずるものと推定している。

第2編（2章）は（1）トリシクロヘキシルホウ素と有機ニトロソ化合物（RNO）との反応ならびに（2）トリシクロヘキシルホウ素とイソニトリルとの反応について研究したものである。

（1）でRNOのRがシクロヘキシル基（脂肪族基）の場合にはトリシクロヘキシルホウ素からニトロソ化合物へのシクロヘキシルアニオンの転位によるジシクロヘキシルアミンの生成と、ヒドライドシフトによるシクロヘキシルヒドロキシルアミン生成の両反応が起るが、前者が起り易いこと、とくに溶媒の極性の大きな場合にその傾向が強いことを見出している。他方、RNOのRが置換フェニル基（芳香族基）の場合には置換基の電子的性質如何にかかわらず、極性溶媒中でも常にヒドライドシフトが起るが、置換基の電子吸引性が大なるほど本反応が起り易くなることを見出している。そして、Rが芳香族基の場合、シクロヘキシルアニオン転位が起らないのは反応の中間に生ずるニトロソ化合物—トリシクロヘキシルホウ素錯体の窒素原子上の陽電荷が共役により芳香環上に非局化することにより減少するためと推定している。

(2)についてはトリシクロヘキシルホウ素とシクロヘキシルイソニトリルとの反応をテトラヒドロフラン中で行ない、生成物を空気酸化することにより酸アミド($C_6H_{11}CONHC_6H_{11}$)が生成することを見出し、その生成機構について論じている。

第3編(2章)はトリアルキルホウ素と芳香族アルデヒドとの反応に関するものである。まず、芳香族アルデヒドとして、ベンズアルデヒドを選び、これにトリシクロヘキシルホウ素、トリ-n-ヘキシルホウ素ならびにトリ-n-オクチルホウ素を反応させ、生成物の加水分解を行なった結果、何れの場合にもベンジルアルコールが得られることを見出し、このことから、本反応はカルバニオン転位型ではなく、オレフィンの脱離を伴う、ハイドライドシフト型反応であることを確めている。また、各種の置換基をもつ置換ベンズアルデヒドとトリアルキルホウ素の反応を詳細に研究し、置換ベンジルアルコールの生成と置換基の σ +の間にほぼ傾斜正の直線関係が成立することを認め、ハイドライドシフトの機構について考察している。

第4編(2章)はトリアルキルならびにトリアリールホウ素とイオウとの反応について研究したものである。トリアルキルホウ素またはトリアリールホウ素にイオウを加え、加熱反応後、生成物のチオエステルをアルカリ加水分解することによりジアルキルジスルフィドまたはジアリールジスルフィドが得られることを見出している。

総括は以上の4編8章の結果を纏めたものである。

論文審査の結果の要旨

H. C. Brownによるハイドロボレーションの発見により、オレフィン類とジボランからトリアルキルホウ素の合成が容易となったが、有機ホウ素化合物の反応については未開の分野が多かった。著者はこの点に注目し、有機ホウ素化合物と各種の試薬との反応を有機合成化学の立場から研究し、次のような興味ある成果を得ている。

(1)有機ホウ素化合物は他の有機金属化合物と相異し、水に対し安定であり、かつ鉍酸中でも容易に分解しない特徴がある。著者はこの特徴を利用し、濃硫酸中でトリシクロヘキシルホウ素に塩化ニトロシルまたはニトロシル硫酸を80°Cで反応させることにより ϵ -カプロラクタムが生成することを発見している。この場合、塩化ニトロシルとの反応を30°Cで行なうとN-ニトロソジシクロヘキシルアミンが主生成物として生じ、また、ニトロシル硫酸との反応を50°Cで行なうと ϵ -カプロラクタムのほかに、ジシクロヘキシルアミンおよびシクロヘキシルヒドロキシルアミンが生ずることを見出し、これらの反応の機構について考察を行なっている。

(2)有機溶媒中でトリシクロヘキシルホウ素とニトロソ化合物(RNO)との反応を行なうと、Rがシクロヘキシル基(脂肪族基)の場合にはトリシクロヘキシルホウ素からニトロソ化合物へのシクロヘキシルアニオン転位に基づくジシクロヘキシルアミンの生成と、ハイドライドシフトに基づくシクロヘキシルヒドロキシルアミン生成の両反応が起るが、前者の反応が起り易く、かつ溶媒の極性の大きなほどこの傾向が強いことを見出している。これに反し、RNOのRが置換フェニル基(芳香族基)の場合には置換基の電子的性質に左右されず、極性溶媒中でも常にハイドライドシフトが起ること、その傾向は置換基の電子吸

引性が大きなほど大となることを見出し、Rが脂肪族であるか芳香族であるかにより、このような相異の起る理由について考察している。

(3)トリシクロヘキシルホウ素とシクロヘキシルイソニトリルとの反応を試み、生成物を空気酸化、加水分解することにより、酸アミド ($C_6H_{11}CONHC_6H_{11}$) が生成することを見出し、その生成機構を推定している。

(4)トリアルキルホウ素と芳香族アルデヒドとの反応について研究した結果、トリアルキルホウ素のアルキル基を変化させても常にハイドライドシフトによる生成物(ベンジルアルコール類)を生ずることを見出し、次いで各種の置換基をもつ置換ベンズアルデヒドとトリアルキルホウ素との反応を詳細に研究し、置換ベンジルアルコールの生成と置換基定数(σ)との間にほぼ傾斜正の直線関係が成立することから、オレフィンの脱離を伴うハイドライドシフトの機構を推定している。

(5)トリアルキルホウ素ならびにトリアリールホウ素とイオウとの反応を試み、反応生成物をアルカリ処理後水蒸気蒸溜することにより、ジアルキルジスルフィド、ジアリールジスルフィドを簡単に合成しうることを見出し、本法が普通の方法では合成しにくいジスルフィド類の合成法として役立つことを示している。

これを要するに、本研究は有機ホウ素化合物につき、各種の試薬との反応を試み、これらの間に起る反応を明らかにすると共に、実用上価値ある化合物の新合成法を開拓したものであって、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。