

氏 名	中 島 正 なか じま ただし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 520 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 5 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	ヘテロ三員環および関連化合物による芳香族炭化水素の アルキル化に関する研究 —主としてその立体化学—
論文調査委員	(主 査) 教 授 市 川 克 彦 教 授 岡 本 邦 男 教 授 新 宮 春 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属塩ルイス酸触媒を用いて、O, S, N をふくむヘテロ三員環化合物を開環させると同時に芳香族炭化水素と反応させる開環アルキル化反応について研究したものであって、序論と2編10章からなっている。

序論では、著者が研究に着手した動機とその背景が述べられ、ついで成果の概要がとりまとめてある。

第I編では、各種エポキシド、オキシタンなどの環状エーテルをルイス酸存在下で芳香族炭化水素と反応させ、非対称エーテル環の開環方向、反応条件と生成物の関係、ルイス酸触媒の活性などについて検討している。

第1章では、酸化エチレンによるキシレンのヒドロキシエチル化について研究し、もっとも効果的な触媒は塩化アルミニウムおよび四塩化スズであって、特に後者の場合には副反応生成物である炭化水素の生成が少ないこと、また従来明確でなかったキシレン異性体におけるエタノール基の導入位置が主としてメチル基に対してオルトならびにパラ位であって、通常芳香族親電子置換反応の傾向と一致することを明らかにしている。

第2章では、非対称エポキシドと芳香族炭化水素の反応について実験し、主としてエポキシ環の開環方向を検討している。プロピレンオキシドの反応においては、エポキシ環の第2炭素に芳香核が付加した2-アリール-1-プロパノールが、また副生するクロルプロパノールにおいても第1アルコールが多く生成し、従来報告されていた開環方向についての結果は訂正されなければならないことを明らかにしている。

第3章では、各種アルキル置換エポキシドおよびオキシタンの反応について研究し、環状エーテルが非対称の場合には、第2章での結果と同様にエーテル環の第2または第3炭素と酸素の間の結合のみが切断することを結論している。

第4章は第I編における結果の総括である。

第II編は、ヘテロ三員環および関連化合物によるベンゼンのアルキル化反応を主として立体化学的に検

討したものである。

第5章では、光学活性プロピレンオキシドを用いて研究している。R-(+)-プロピレンオキシドからは R-(+)-フェニル-1-プロパノールおよび S-(+)-2-クロル-1-プロパノールが生成し、光学収率から考えて、 AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , SnBr_4 触媒の場合、この反応は完全な立体配置の反転を伴って進行していることが明確となった。すなわち、反応は塩化アルミニウムとエポキシドの付加物にベンゼンが $\text{SN}2$ 型に攻撃して進行することを示している。このように高い立体特異性を示す Friedel-Crafts 反応は従来全く知られていない。臭化アルミニウムの場合にのみ反応の立体特異性が半減しているのは、エポキシド環が開環して生ずるイオン対が反応中間体であるためであろうと考えられる。この反応で、ニトロ化合物を溶媒に用いるとベンゼンのアルキル化は進行せず、2-クロル-1-プロパノールが得られたが、その構造は立本保持のものであった。この特殊な結果は、ルイス酸-溶媒-エポキシドの三元錯体が関与する S_{Ni} 型反応によるものであろうと推定している。

第6章では、第3章で述べた1,2-ブチレンオキシドの反応における異性化生成物、3-フェニル-1-ブタノールおよび 3-クロル-1-ブタノールの生成機構を知るための立体化学的研究である。この場合、2-フェニル-1-ブタノールと2-クロル-1-ブタノールは立体配置の反転を伴って生成したが、上記の異性化生成物も共に光学活性であり、特に四塩化スズ触媒、 -10°C の反応で得られた 3-クロル-1-ブタノールの光学収率は50%を越えた。また光学活性 2-クロル-1-ブタノールでベンゼンをアルキル化すると光学収率20%で 3-フェニル-1-ブタノールが生成した。この事実はルイス酸存在下で不整誘起が起ったことを示すもので、従来知られていない新しい反応である。この機構を遷移状態における立体配座の安定性の面から考察している。

第7章では、各種非対称 1, 2-エピスルフィドを塩化アルミニウム存在下でベンゼンと反応させた結果について述べている。生成物はエピスルフィドの第2炭素にベンゼンが結合した 2-フェニル-1-アルカンチオールと、これがさらにベンゼンと縮合した炭化水素やチオエーテル、エピスルフィドの環状オリゴマーと重合物であることを明らかにしている。光学活性プロピレンスルフィドを用いた実験の結果、フェニルアルカンチオールや炭化水素はほとんどラセミ体であったが、環状オリゴマーや重合物は光学活性であって、エポキシドによる反応の場合とは結果がちがっている。エピスルフィドの場合には重合反応が先行し、その重合物の解重合によって生じたフラグメントカチオンがベンゼンをアルキル化するものと結論している。

第8章では、光学活性プロピレンイミンおよび N-メチルプロピレンイミンによってベンゼンをアミノアルキル化した結果を記している。この反応は立体配置の反転を伴って進行するが、光学収率は塩化アルミニウムの量、温度によって著しく変化した。これらの結果から、この反応はアジリジン環の開環によって生じた緊密イオン対を中間体とする反応であるとして説明している。

第9章では、光学活性な 3-クロル酪酸とそのエステルおよび 3-クロル-1-ブタノールを用いて、ルイス酸存在下でベンゼンをアルキル化し、いずれの場合にもかなり高い立体特異性を認めている。塩素がベンゼンにより置換され、その立体経路は反転である。この原因は中間体の擬環構造によって説明されることを明らかにしている。

第10章は第II編における結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

無水塩化アルミニウムなどの金属塩ルイス酸を触媒として、オレフィン、アルコール、ハロゲン化アルキルなどにより芳香族炭化水素をアルキル化する Friedel-Crafts 反応は古くから知られ、多数の研究が報告されている。この反応の活性種は一般にカルボニウムイオンと考えられ、従って高い立体特異性を望むことはできないと信じられてきた。また同じルイス酸を触媒とするヘテロ三員環化合物による開環アルキル化反応に関する研究は比較的少なく、その立体化学はほとんど検討されていなかった。本論文は O. S. N をふくむ三員環化合物のルイス酸触媒による開環アルキル化反応を、特に立体化学を中心として詳細に研究したものであって、主な成果を挙げれば次の通りである。

まず、エポキシド、オキセタンなどの環状エーテルの開環アルキル化における開環方向、芳香族アルキル化における配向性、さらにアルキル化を伴わない開環生成物であるハロアルコール生成における開環方向について基本的事項を明確にした。

次に光学活性なプロピレンオキシドを用いてベンゼンの開環アルキル化を行ない、この反応は完全な立体配置反転であることを明らかにした。無水塩化アルミニウムのようなルイス酸触媒によるアルキル化反応で、このような高い立体特異的反応が見出されたのはこの研究が初めてである。またこれに関連して、光学活性プロピレンオキシドの開環による 2-クロル-1-プロパノールが、無水塩化アルミニウムによるニトロメタン中の反応では立体保持で進行することを見出しているが、他の溶媒の場合と全く逆になっている事実は反応機構上重要な結果である。

1, 2-ブチレンオキシドを用いた場合、上記の結果から予想される生成物以外に、芳香族が移動した型の異性化生成物を得ているが、この生成物も光学活性であって、全く新しい型の不斉誘起が起ったことを示し、その反応経路を説明している。

ルイス酸による 1, 2-エピスルフィドとベンゼンの反応は従来報告されていないが、著者はこの反応によりフェニルアルカンチオール、これが更にベンゼンと縮合した炭化水素、チオエーテル、エピスルフィドの環状オリゴマー、線状重合物が生ずることを明らかにしている。この中で環状オリゴマー、重合物のみが光学活性でその他はほとんどラセミ体であることから、この場合には重合が先行し、その解重合によって生じたフラグメントイオンがアルキル化を行うものと結論している。

Nを含む三員環化合物によるアミノアルキル化も立体配置の反転を伴って進行することを明らかにし、反応条件と光学収率の関係から、この場合は開環によって生じた緊密イオン対が中間体であろうと結論している。

以上の結果を基礎として、3-クロル酪酸とそのエステル、ならびに 3-クロル-1-ブタノールを用いてベンゼンをアルキル化し、高い立体特異性を認め、この原因を中間体の擬環構造によって説明している。

以上を要するに、本論文に収められたいくつかの知見は、従来ほとんど考慮されなかったルイス酸による開環アルキル化の立体化学の分野を始めて開拓したものであって、学術上、工業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。