

Title	電極反応を利用するエステル類のカップリング反応に関する基礎的研究
Author(s)	大久保, 利彦
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28967
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	大久保利彦 おおくぼとしひこ
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 845 号
学位授与の日付	昭和 41 年 1 月 27 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	電極反応を利用するエステル類のカップリング反応に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 堤 繁
	(副査) 教授 石野 俊夫 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 教授 大河原六郎 教授 新良宏一郎 教授 戸倉仁一郎 教授 守谷 一郎 教授 桜井 洸 教授 三川 礼 教授 大竹 伝雄

論 文 内 容 の 要 旨

有機合成化学分野に於いても、電極反応を応用し、その間生成するラジカルを利用しようとする企てが色々行なわれている。吾々はこの方面でも、古くから研究されているにもかかわらず、とりあげべき成果がないまま忘れられているエステル類の電極反応を取り上げ、この開発をはかった。

エステルのアルカリ金属塩がコルベ類似の反応を行なう可能性があるところから、このエステルのカリウム塩を経由すると考えられる系を選び、コルベ電解に、有機電極反応にしばしば使用をみている白金電極を用い、加水分解の心配のない、電気化学的に取り扱いやすい排水系を選び、この溶液中でよい電気伝導性を与えた沃化カリを支持塩として電解を行なった。この沃化カリを用いる方法は今迄に試みはなく新しい試みであって後述するように各反応に特異性を示した。

(I) マロン酸エチル、アセト酢酸エチル、フェニル酸エチルの沃化カリ、アセトニトリル(以下 AN と略)中の電解ではアルコール中エステルナトリウム塩の電解に比べ、2量体の生成に好結果がえられ、従来の電極反応では単離出来なかった結晶 2量体を単離することに成功した。

そしてこの反応に於いては AN は全然電解をうけず、これらからこの電極反応では溶媒とエステルとの間の酸性度の差が影響することもわかった。

(II) マロン酸エステル誘導体の電極反応ではエチルマロン酸エチルの AN 中の電極反応で少量ながら 2量体が生成し、エステルのナトリウム塩と沃度との反応からは沃化物のみが生成する点と異なり、沃度ラジカルの生成が考えられた。また溶媒をジメチルホルムアミド(以下、DMF と略)とした場合、エステルアミド縮合体が生成した。DMF は通常の化学反応ではホルミル化するのが一般的

であるのに、この電極反応ではアミド化の行なわれる点興味ある反応と考える。更に一般ラジカル反応、例えば、コルベ電解とか過酸化ベンゾイルによる反応では DMF はメチル基で反応するが、この電極反応ではカルボニル基の隣りの水素で反応する点が異なっている。また、このアミド化に於いても立体的な影響が作用することを知った。この場合も、DMF との酸性度の差が影響し、フェニルマロン酸エチルの場合のみ 2 量体（文献未記載物質）がえられ、この場合はアミド化合物はえられなかった。

(Ⅲ) 炭酸エチルの電極反応では活性水素を有しないエステル代表として興味があった。そして酢酸エチルが生成され、また AN 中で酢酸エチル、DMF 中でプロピオン酸エチルを検知したことからカルベトキシラジカルの生成が考えられ、テトラヒドロフランの存在下の反応で α -カルベトキシテトラドロフランの生成をみたことは更にこれを裏づけた。そしてこのことから後述するようにカリウムラジカルの生成が考えられた。更に AN 中、メタン、DMF 中、エタン、炭酸ガスが多く発生し、また上記酢酸エチル、プロピオン酸エチルの生成から AN 中でメチル、DMF 中でエチルラジカルが生成していることがわかった。

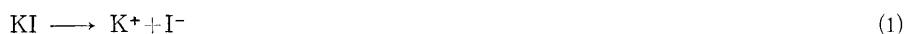
(Ⅳ) シアノ系エステル中シアノ酢酸エチルの電解では、このエステル Na 塩と沃度との反応からはトリシアノシクロプロパントリカルボン酸トリエチルが生成するのに対し、アルコール中の電解では 2 量体（ジシアノコハク酸ジエチル）がえられ、AN 中、DMF 中では不飽和 2 量体（1,2-ジシアノエチレン-1,2-ジカルボン酸ジエチル）がえられた点、この電極反応の特異性を物語る。従来の電解では全然生成不可能であり、この不飽和 2 量体の生成はシアノエステルの特長を物語り、中間にシアノカルベトキシカルベンの生成が考えられた。

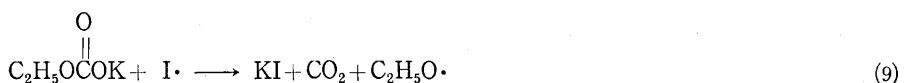
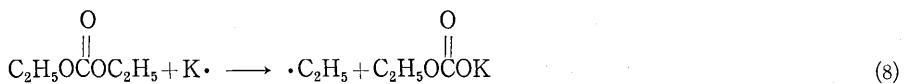
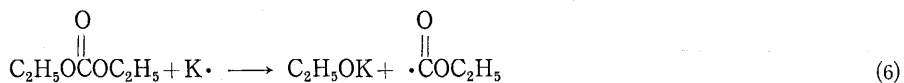
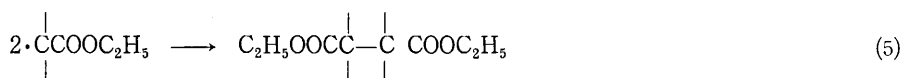
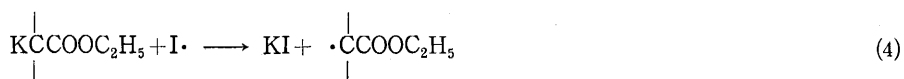
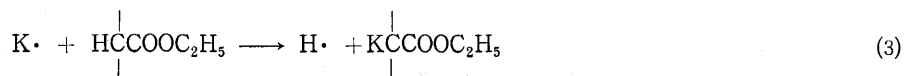
また、フェニルシアノ酢酸エチルの電解では一般化学反応でエステル、Na 塩と沃度からは生成の困難である 2 量体（1,2-ジフェニル、1,2-ジシアノコハク酸ジエチル）（文献未記載物）が生成された点、この反応の特異性がうかがわれた。またこの反応では脱カルベトキシ基反応がみられた。

以上、どの反応をみてもこの電極反応の特異性がみられ、金属カリと沃度による反応ではないことがわかり、またエステルの酸化反応については余りやられた例はないが、行なわれた範囲ではそれ等酸化反応とも趣きを異にした反応がながめられた。そして活性水素を有するエステルについては $KI \rightarrow K^+ + I^-$ となった K^+ が陰極で電子を受け、不安定な $K\cdot$ が生成し、これが電子密度の粗なる所に働き（この場合水素）、電子を与えて $H\cdot$ を放出せしめ、自分は K^+ にかえり、エステルアニオンは陽極で生成される $I\cdot$ により電子をとられ、エステルラジカルが生成され、2 量体をつくる。つまり So 反応に似た反応が起るものと考えられる。

炭酸エチルでは電子陰性度の大きい酸素の隣りの炭素に電子密度の粗なるところがあり、 $C_2H_5OC(=O)OC_2H_5$ (A) または (B) で $K\cdot$ と反応が起り、カルベトキシラジカル、エチルラジカル、メチルラジカルの生成をみた。これは逆から考え $K\cdot$ の生成の裏づけともなった。

以上のことは次の式のように書ける。





論文の審査結果の要旨

本論文は非水系溶媒を用い、沃化カリを支持電解質とするエステル類のカップリングに関するもので、緒論、本文4編および結論からなっている。

緒論において電極反応が最近、有機合成方面に活用され始められたこと、例えばアクリロニトリルからのアジポニトリルの製造が既に米国において工業化されようとしていることを述べ、このような還元2量化とともに、飽和化合物からの水素引き抜き—カップリング生成物の合成も工業的に重要であることを指摘し、研究の方針を明らかにしている。

第1編は酢酸エステル誘導体の電極反応に関するものである。試料としてマロン酸エチル、アセト酢酸エチル、フェニル酢酸を用い、溶媒としてエタノールを用いた結果、マロン酸エチルを除いてはカップリング生成物はえられないのに対し、エタノールよりも塩基性の強いアセトニトリル溶媒中ではかなり良い収率でカップリング生成物がえられることを見出し、溶媒としては酸性度の少ないものが適当であるとしている。

第2編はマロン酸エステル誘導体の電極反応に関するもので、マロン酸のメチル、エチル、フェニル、ベンジル誘導体もアセトニトリル、ジメチルホルムアミドを溶媒とした結果、前編の酢酸エステル誘導体のときと類似の電極反応がおこることを認めている。そしてジメチルホルムアミドを用い、アセトニトリルのときと比較した。そしてジメチルホルムアミドのときはカップリング生成物とともに、 $\text{O}=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基の導入されたものが生成することを認め、従来の過酸化物を反応開始剤とする反応では

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2- \end{cases} \end{array}$$
基が導入されることから電極反応では有機カリウム化合物が沃素原子と反応してラジカル生成を促進するとしている。

第3編では活性水素をもっていない炭酸エステルを試料とした電極反応に関するもので、 $\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ の中間的生成が推定され、反応生成物として蓐酸エステルを確認している。

第4編はシアノ酢酸エステル誘導体の電極反応に関するもので従来の化学的な方法では至難とされていたカップリング反応が比較的容易に進行することを認めている。

因みに試料としてシアノ酢酸エチル、フェニルシアノ酢酸エチルを用いているが、ジメチルホルムアミドを溶媒として用いたときには、中間にカルベンが生成し、反応生成物中2重結合をもっているジシアノスチルベン、ジシアノエチレンジカルボン酸ジエチルの生成を確認している。

結論では上記の結果に基づいて沃化カリの電極反応における挙動について考察し、沃素原子の中間的生成を仮定し、有機カリウム塩との反応によるラジカルの生成を提案している。

本論文は非水系溶媒中における沃化カリウムの電極反応を巧みに利用し、従来の化学的反應では至難とされていたカップリング反応を円滑に進行せしめることに成功したもので、特に溶媒の影響を明かにし、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの塩基性溶媒が適当であることを認め、さらに溶媒の選択によって従来認められなかったカルベン型中間体の生成を確認しえたことは、この方面の工業的基礎の確立に貢献したものと信じられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。