

Title	四酢酸鉛による酸化反応
Author(s)	酒井, 弥
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29020
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	酒 井 弥 さか い みつる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7 8 6 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 21 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	四酢酸鉛による酸化反応
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 中川 正澄 教授 金子 武夫 教授 竹林 松二

論 文 内 容 の 要 旨

四酢酸鉛は1,2-グリコールの開裂, オレフィンのアセトキシ基付加の試剤として有機合成に重要であるが, 反応条件により生成物が多岐にわたり変動が大きく, 構造と反応性の関連が不明確であった。この点を明らかにするため, 四酢酸鉛とともにその同族体である種々の四カルボン酸鉛, ニジカルボン酸鉛の反応を研究し種々の新しい反応を見出した。またそれとともに四酢酸鉛, 四カルボン酸鉛の反応性を明確ならしめ, これを種々の有機合成に応用した。その主な結果は次のようである。まず四酢酸鉛は不飽和化合物に対し二重結合へのアセトキシ基付加を行なうが, アリル位水素を有するときはアリル位のアセトキシ置換が優先する。しかし酢酸, プロピオン酸以外の四カルボン酸鉛はアリル位置換をまったく行なわないからアセトキシ付加に優秀である。これを用いてジヒドロピランから3,4-ジデオキシアルドペントーズを合成した。次にニジカルボン酸鉛はスチレンから大環状ジラクトンを与え, ビニルエーテル類からは脱炭酸とともに2個のモノカルボン酸のアシルオキシ付加物をあたえる。四酢酸鉛は1,2-ジオキシムから定量的収率でフロキサンを生成し, オキシムに対しては室温下で定量的に窒素を発生し, 高収率でカルボニル化合物を再生する。これはカルボニル化合物をオキシムとして分離し再生するすぐれた方法である。脂肪族, 芳香族を通じてアルデヒド, ケトンに応用した結果, 特にアルドキシムよりアルデヒドの再生は定量的であり, 直鎖状ケトンも優秀であるがただカンファーの如き立体的にかさ高い場合には収量が低下し, フェノール性水酸基を有するときは四酢酸鉛が分解されて反応はおこらない。またこの反応は遊離基反応と考えられ, O^{18} を用い分子内転位反応であることを確めた。つぎに同一炭素にクロル基とメチル基が結合するとき四酢酸鉛によってメチル基の水素がアセトキシ基に置換されることを見出した。これはクロルヒドリンの新しい生成法である。

従来, 四酢酸鉛酸化は遊離基反応とも, イオン反応とも考えられ, 最近では Criegee などにより

主にイオン反応機構が支持されている。この種々の四カルボン酸鉛の反応の研究の結果、四酢酸鉛、四プロピオン酸鉛は分解点が低く、遊離基反応を起こすがそれ以外はイオン反応のみを起こすことを確め、この反応性の比較から二重結合隣接炭素の酸化、スチレンへのアルキル基の付加、1,2-ジオール類の開裂はいずれも1電子移動、すなわち遊離基反応であることが支持される。

論文の審査結果の要旨

酒井君の論文は有機化学反応の試薬として重要な四酢酸鉛による酸化反応に関するものである。四酢酸鉛は1,2-ジオールの酸化開裂に用いられるが同時に二重結合に対し2個のアセトキシ基付加、転位、アリル位アセトキシ置換などの反応を行なう。従来その反応性の知見は化合物、反応条件により種々雑多で混とんとしており機構も確立されていない。酒井君は数多くのモデル化合物を合成して四酢酸鉛の反応を系統的に研究し、構造と反応性の関係を明らかにし新しい反応を見出すとともに酢酸塩以外の四カルボン酸鉛、二ジカルボン酸鉛を用いて新しい知見を得た。

主な結果はアセトキシ基の付加は四カルボン酸鉛に共通の反応であるが、ジオール開裂、アリル位置換などは四酢酸鉛に特有の反応であることを明らかにし、転位は求核性転位または立体ひずみを有する *exo*-二重結合のみに見られることを見出した。

また、四酢酸鉛によりクロルメチル化合物のメチル基がアセトキシ置換されること、1,2-ジオキシムからフロキサンの定量的生成、オキシムが窒素を放って分子内転位によりカルボニル化合物を好収量で生成すること、スチレンが二ジカルボン酸鉛により好収量で大環状ジラクトンを生成することなどを見出したが、これらはいずれも有機合成に用いられる新反応である。さらにこれらの新反応についてたとえばオキシムの脱窒素転位は ^{18}O を用いて分子内転位であることを確かめ速度論的結果とともに機構を明らかにした。

新しい知見と反応生成物の系統的研究結果を総合して四酢酸鉛酸化が反応物の構造と反応条件によって2電子移動によるイオン機構と同時に2箇所からの1電子移動よりなるラジカル機構の両者を行なうことを明らかにした。

酒井君の研究は以上のように四酢酸鉛酸化の一般的解明を行なうとともに多くの新しい合成反応を見出したもので有機合成化学、物理有機化学両分野にわたる優秀な研究である。本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。