



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 芳香族ニトロ化合物の還元およびカルボニル化反応に関する研究                                                                                                                   |
| Author(s)    | 宮田, 敏行                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1996, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/40414">https://hdl.handle.net/11094/40414</a>                                                             |
| 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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                                              |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 宮 田 敏 行                                                                                                                                                      |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                                    |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 2 6 4 4 号                                                                                                                                                |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 8 年 6 月 27 日                                                                                                                                             |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当                                                                                                                                             |
| 学 位 論 文 名     | 芳香族ニトロ化合物の還元およびカルボニル化反応に関する研究                                                                                                                                |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 園 田 昇<br>(副査)<br>教 授 馬 場 章 夫    教 授 野 村 正 勝    教 授 松 林 玄 悦<br>教 授 村 井 眞 二    教 授 黒 澤 英 夫    教 授 井 上 佳 久<br>教 授 坂 田 祥 光    教 授 池 田 功    教 授 田 中 稔 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、芳香族ニトロ化合物を対象とする高効率還元およびカルボニル化の方法の確立を目指して行われた研究の成果をまとめたもので、緒論、第 1 章～第 3 章および結論より構成されている。

緒論では、本研究の目的と意義について述べている。

第 1 章では、芳香族ニトロ化合物のアミノ化合物への還元を、ヒドラジンを還元剤とすることにより、高効率に行えることを示している。すなわち、酸化鉄の存在下でヒドラジンをを用いることにより、芳香族ニトロ化合物に対して化学量論還元反応が円滑に進行することを見出すとともに、高純度かつ高収率で相当するアミノ化合物を合成する方法を開発している。本法では、アミド基、ハロゲンなどの置換基が出発原料の同一分子内に存在しても還元されず、ニトロ基のみが官能基選択的に還元されることを明らかにしている。

第 2 章では、一酸化炭素による芳香族ニトロ化合物の還元カルボニル化反応に関する研究の成果をまとめている。塩基の存在下、硫黄（またはセレン）、水および一酸化炭素の反応により、硫化水素（またはセレン化水素）が生成して還元剤として作用し、同時に反応中間体である硫化カルボニル（またはセレン化カルボニル）がカルボニル化剤として作用し、還元カルボニル化が達成できることを示している。

この還元カルボニル化反応系を用いる種々の反応について検討し、2 の位置に  $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$  あるいは  $-\text{S}-\text{S}-$  基などをもつ芳香族ニトロ化合物では、還元カルボニル化反応が効率よく起こることを示している。本反応を利用して、医薬品、農薬、染料などの原料となるベンゾアゾロン類（ベンゾイミダゾロン類、ベンゾオキサゾロン類およびベンゾチアゾロン類）を簡便に合成する方法を確立し、さらに同様な手法を用いるジオキソテトラヒドロキナゾリン類やベンゾオキサジノン類などの有用な複素環化合物の高選択的合成法を開発している。

さらにベアゾアゾロン類の合成が温和な条件下、ニトロ化合物を出発原料とし、短工程で達成できるという大きな利点が認められることから、本合成反応の工業化について検討を行い、筋弛緩剤である 4-クロロベンゾオキサゾロンの新工業的製造プロセスを完成させ、実用稼働に成功している。

第 3 章では、ギ酸塩を熱分解して一酸化炭素を発生させ、同一反応系内で同時に硫黄、水と反応させることにより、

芳香族ニトロ化合物の還元、カルボニル化が行えることを明らかにしている。また、硫化カリウムと炭酸水素カリウムの存在下、二酸化炭素をカルボニル化剤として直接用い、カルバミン酸塩を生成させて反応を行うことを試み、芳香族ニトロ化合物に対し同様のカルボニル化反応が生起することを明らかにしている。

結論では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

各種芳香族ニトロ化合物の還元およびカルボニル化反応は、化学工業において基幹原料となる芳香族アミノ化合物、芳香族尿素化合物、芳香族ウレタン類を合成する方法として極めて重要である。本論文は化学工業における環境保全、省資源、省エネルギーの見地から、従来法を見直し、より温和な条件下、効率的に実施できる新規合成法の開発を目的として行われた研究の成果をまとめたもので、その成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 芳香族ニトロ化合物に酸化鉄存在下でヒドラジンを作用させることにより、化学量論的に還元反応が進行し、相当するアミノ化合物が得られることを見出し、本反応がニトロ基に対する高い官能基選択性をもつことを明らかにしている。
- (2) 芳香族ニトロ化合物に塩基存在下、硫黄またはセレンと水とを作用させることにより還元とカルボニル化が同時に起ることを見出し、還元反応は系中で生成する硫化水素またはセレン化水素により、またカルボニル化は硫化カルボニルまたはセレン化カルボニルにより生起することを明らかにしている。
- (3) ニトロ基、アミノ基、水酸基、チオール基を2位に導入した二置換芳香族ニトロ化合物の還元カルボニル化を検討し、セレンまたは硫黄を触媒とするベンゾアゾロン類、ベンゾチアゾロン類、ベンゾイミダゾロン類の効率的新規合成法を確立している。
- (4) 上記新還元カルボニル化法を用いて筋弛緩剤である4-クロロベンゾオキサゾロンの工業的製造法を検討し、本法による工業化に成功している。
- (5) ギ酸塩または二酸化炭素をカルボニル化剤として用いることを試み、同様な還元カルボニル化を生起させる方法を開発している。

以上のように本論文は芳香族ニトロ化合物の還元または還元カルボニル化を温和な条件下で効率的に行える新方法を開拓し、新しい工業的製造法として実施し得ることを示したものである。これらの成果は有機合成化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。