タリウム塩を用いる有機反応

市川 克彦*・植村 栄**

Organic Reactions by Thallium Salts.

Katsuhiko ICHIKAWA*, Sakae UEMURA**

I. はじめに

タリウム (Tl) は水銀 (Hg) と鉛 (Pb) の中間に位し、それらと等電子構造をもつ第 6 周期、第 III 族に属する重金属であり、その酸化還元電位の大きさ ($E^\circ = 1.21, +3 \rightarrow +1$) はやはり両者の中間にある ($Pb > Tl > Hg$)¹⁾。Hg や Pb を用いる有機反応に関する研究はかなり古くから行なわれているのに対し、Tl に関しては 1960 年代になってようやくその研究が始まったにすぎない。初期においては Tl^{3+} の酸化力に着目した反応が多いが、この数年来、その触媒能力、 Tl^{1+} の反応性、 Tl^{3+} と芳香族化合物との反応などに関する研究が行なわれ、Tl が前二者とはかなり異なった性質をもち特異な反応性を示すことが明らかにされてきた。今後いろいろの有機反応、とくに新しい有機合成反応への道がますます開かれることが期待される。

ここではオレフィンの酸化と関係の深いオキシタリウム化反応、芳香族化合物のタリウム化反応、 Tl^{3+} を触媒とする有機反応、 Tl^{3+} によるオレフィン以外の各種化合物の酸化反応、 Tl^{1+} を用いる合成反応について述べ最後にその他の反応について述べる。特に有機合成反応という面に着目し、また筆者らの行なっている最近の研究をも加えて論じたい。

なお Tl 塩による有機反応全般にわたる総説は現在のところまだ見当たらないが、オキシタリウム化については Kitching²⁾ や植村と市川³⁾ の総説があり、芳香族化合物との反応については最近 Taylor と McKillop⁴⁾ がまとめている。また橋本ら⁵⁾ による総説も参照された

い。

II. オキシタリウム化を利用する反応

オキシタリウム化反応はオキシメタル化反応の一種で、オレフィンに Tl と溶媒が α, β 付加を行ない C-Tl 間に σ 結合をもつ有機金属化合物を生成する反応、つまり Tl イオンのオレフィンへの親電子付加反応である ([1] 式)。

この反応は古くから知られている Hg を用いるオキシ水銀化反応⁶⁾ を Tl に応用することにより 1958 年に見出されたものであるが⁷⁾、その後の研究によると Tl によるオレフィン酸化反応はこの反応経路を通して進むことが明らかにされている。

このオキシタリウム化合物の単離例は現在までのところ [2]~[5] 式に示す 4 例だけでありいずれも酢酸タリウム (III) [$Tl(OAc)_3$] との反応で白色結晶として得られている。これらは室温で反応が行なわれているがその他のいろいろな反応条件の検討によりさらに多くの付加物の単離が可能であると思われる。

* 京都大学工学部石油化学教室 ()

* Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

** 京都大学化学研究所 ()

** Institute for Chemical Research, Kyoto University ()

化合物において C-Ti 結合が炭素陽イオンを残して切れた後転位を伴って酸化が進むことが明らかとなった。*p*-メトキシや *p*-メチル基の場合 転位生成物が多い。この反応が完全なマルコニコウ付加, 続いて C-Ti 分解を通ることが 1-D 化スチレンの反応で水素の転位がないことが証明されたことにより支持された

([17] 式, 数値は両者の割合を示す). $Pb(OAc)_4$ によるスチレンの酸化においてもフェニル基の転位が起こることが ^{14}C を用いる実験から明らかにされている²⁰⁾.

オレフィンと類似性をもつシクロプロパンも $Ti(OAc)_3$ により酸化される。たとえば置換フェニルシクロプロパンの酸化は Ti とシクロプロパンにそれぞれ1次の2次反応で進み, 電子供与基をいれると反応が促進されることが明らかにされ, 中間体としてオキシタリウム化合物が推定されている ([18] 式)²¹⁾. ビシクロ環の場合には開裂の方向に二通りあり ([19] 式), $n=4$ の場合

$$-\frac{d[Ti^{3+}]}{dt} = k_2[Ti^{3+}][\text{オレフィン}] \dots\dots\dots [14]$$

Ouellette ら¹⁹⁾ の最近の研究によると置換スチレンと $Ti(OAc)_3$ の反応もやはりそれぞれに1次の2次反応で進み, 中間に生成するオキシタリウム化

表 2

オレフィン	$k_2(M^{-1} \cdot sec^{-1})$			相対速度	生成物		カルボニル
	0.1 M $HClO_4$	0.25 M	0.5 M		カルボニル (%)	グリコール (%)	
エチレン	—	0.45	—	1	45	55	アセトアルデヒド
プロピレン	65	75	88	167	75~85	15~25	アセトン
1-ブテン	63	73	106	162	45~55	15~25	メチルエチルケトン
シス-2-ブテン	23	26	31	58	65~80	<0.5	"
トランス-2-ブテン	5.5	6.1	6.6	13.6	65~80	<0.5	"
イソブチレン	非常に大	非常に大	非常に大	$ca 2 \times 10^5$	35~45	55~65	イソブチルアルデヒド

には外部開裂がほとんどであるのに対し、 $n=2,3$ では内部開裂が優先する²²⁾。

2. 活性水素化合物との縮合反応 オキシ水銀化合物が触媒存在下、活性水素化合物と反応し新しい有機水銀化合物を生成する特異な反応が筆者らにより見出されたが ([20] 式)²³⁾、同様な反応が Tl 塩を用いても起こる²⁴⁾。この場合には中間に有機タリウム化合物を単離

することなく容易に最終生成物、とくに β -ジカルボニル化合物からジヒドロフラン誘導体を与える ([21] 式, 表 3)。活性水素化合物としてはアセチルアセトンがよく、アセト酢酸エチルでは生成物の収率は低い。オレフィンとしてはスチレンがよく、イソブチレン、2-ブテン、シクロヘキセンなどではオレフィン酸化が優先する。Pb(OAc)₄ を用いても類似の反応が進行する²⁵⁾。

表 3 (8) の収率

R' \ R	H	CH ₃	C ₆ H ₅
CH ₃	22	8	69
C ₂ H ₅ O	—	—	24

III. 芳香族タリウム化を利用する反応

Tl³⁺ は親電子試薬としてオレフィンに付加反応を行

なうことを先に示したが、Hg²⁺ や Pb⁴⁺ と同じく芳香族化合物に対しても親電子置換反応を行なう。最近 Tl(OAc)₃ やトリフルオロ酢酸タリウム (III) [Tl(OCO-CF₃)₃] を用いるとこの反応が容易に進行し新しい芳香族タリウム化合物が合成されることが見出され、この反応の簡便さおよびその位置選択の特異性などを利用して新しい有機合成反応が行なわれつつある。

1. 芳香族タリウム化合物の合成 Tl 塩と芳香族化合物を直接作用させ芳香族タリウム化合物を合成する反応は 1943 年 Gilman ら²⁶⁾ によって TlCl₃ とジベンゾフランからなされた ([22] 式)。ついで Glushkova ら²⁷⁾ によってイソ酪酸タリウム (III) とベンゼンあるい

は反応性の高い芳香族とから核タリウム化が起こることが示された ([23] 式)。ベンゼンは封管中 Tl(OAc)₃ と

加熱すると核タリウム化を受けることが Davidson らにより報告された²⁸⁾ ([24] 式)。これとは独立に筆者らは

この反応が過塩素酸存在下で容易に進むことを見出し過塩素酸イオンを含む新しい芳香族タリウム化合物を単離した ([25] 式)²⁹⁾。この反

応では同時に少量の核縮合化合物が生成する。反応条件および (9) の収率を 表 4 に示す。得られた化合物はい

表 4

R	℃	hr	(9)の収率%	mp (d)
H	90	6	55	174
CH ₃	115	2	73	145
1,2-(CH ₃) ₂	112	2	39	165
1,3- "	114	2	52	175
1,4- "	112	2	23	176
CH ₃ O	35	1	44	157

ずれも空气中で安定な白色結晶で酢酸から再結晶し、アルコール類、水、アセトン、ピリジン、DMF、DMSOなどによく溶け、エーテル、リグロイン、ベンゼン、クロロホルムには不溶である。トルエンから得られる化合物は *o*-, *m*-, *p*-異性体の混合物であるが *p*-体が主成分であり再結晶により *p*-体だけを純粋に単離することができる。その IR, NMR スペクトルを図 1, 2 に示す。Ti はスピンの 1/2 であり芳香環上の水素と大きなカブ

図 1

図 2

リングを示す。表 4 中の化合物で測定された値は Ti-*o*-H (900~1000 cps), Ti-*m*-H (300~400 cps) および Ti-*p*-H (110~120 cps) であったが、この値が大きく異なることを利用してタリウム化の位置、また異性体比を直接決定することができる。この反応条件下では電子吸引基をもつ芳香族、たとえばニトロベンゼンやハロゲンベンゼンは反応しないことやトルエンから得られる異性体比がほぼ *o*-:*m*-:*p*-=1.5:0.5:8 であることなどはこの反応が親電子置換反応であることを示している。筆者らはまた $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とベンゼンを酢酸溶媒で硝酸の存在下加熱すると従来何段階もへて合成されていた核タリウム化合物が一段で生成することも見出している ([26] 式)³⁰⁾。一般に Ti 塩は強酸の存在下、芳香核をタリウム化することがわかる。

最近過塩素酸水溶媒中での Ti^{3+} による芳香族タリウム化反応が速度論的に検討された結果、水銀化反応にく

表 5

芳香族(過剰)	$\text{HClO}_4(\text{M})$	$\text{Ti}^{3+}(\text{M})$	°C	$k, \text{sec}^{-1} \times 10^6$
ベンゼン	1	0.01	70	4.2
"	4	"	"	7
"	4	"	40	0.35
"	6.6	"	25	1.1
トルエン	"	"	25	2.8
安息香酸	8	"	130	<1

らべて 200~400 倍遅いがやはり親電子置換反応であるとされている³¹⁾。ポーラログラフを用いて Ti^{3+} の減少を測定する方法で得られた一次速度定数を表 5 に示す。

1969 年 McKillop と Taylor らは $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 溶媒中で $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ が核タリウム化に非常に有効な試剤でありほぼ定量的に進むことを見出した ([27] 式, 表 6)³²⁾。この反応は活性の弱い芳香族 (たとえば $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$) では還流温度を必

要とするが活性なものでは室温で直ちに起こる。安息香酸およびそのエステ

ルでは選択的に *o*-位がタリウム化される (*o*-:*m*-=95:5) がこれはカルボニル基の酸素と Ti の相互作用で説明されている ([28] 式)³³⁾。同様な *o*-位攻撃はベンジ

ルアルコール、ベンジルメチルエーテル、フェニル酢酸

表 6

Ar	(10) の収率 %
C_6H_5	96
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	75
$3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	78
$2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	100
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	85
$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	94
$2\text{-CO}_2\text{H-C}_6\text{H}_4$	79

られる ([36] 式)⁴⁰⁾。

$\text{Pb}(\text{OAc})_4$ とトリフェニルホスフィンとを (10) と反応させた後アルカリ加水分解すると 40~80% の収率で置換フェノールが合成される ([37] 式)⁴⁰⁾。[36] 式の反応とともに *in situ* の反応が可能である。

ベンゼン中 (10) に光照射すると 80~90% の収率でビアリールが得られ ([38] 式)⁴¹⁾、アンモニア存在下ではフェニルタリウム化合物からアニリンが得られる ([39] 式)⁴⁾。[36]、[38]、[39] 式の反応は C-Tl 結合のラジカル開裂によるものであると考えられている。

これら以外にもチオフェノール合成や LiAlD_4 還元により芳香環へDを導入することなどが可能である⁴⁾。

$\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ によるタリウム化は可逆反応であり、室温では速度論的支配をうけるが温度を上げると熱力学的支配をうける。たとえばクメンでは室温では *o* : *m* : *p* = 1 : 5 : 94 であるが $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 還流温度 (72.4°C) ではこの比が 12 : 85 : 3 となる。この差を利用して置換ベンゼンへのいろいろな官能基の導入に位置選択性をもたせることが可能である⁴⁾。この意味において Taylor と McKillop らが展開している反応は非常に興味深くまた意義深いものである。

筆者らは $\text{Ti}(\text{OAc})_3\text{-HClO}_4$ 系で合成した芳香族タリウム化合物の反応性を検討し、2, 3 の新しい反応を見出した。この化合物は KBr や KCl によりハライド交換や不均化をうけ、 Br_2/CCl_4 で臭素化を、 KI 水溶液でヨウ素化をほぼ定量的にうける ([40] 式)⁴²⁾。

次にいろいろな金属塩との反応を試みた結果、塩化銅

を (2) または (1) と反応させると酢酸溶媒中で塩素化反応が進行することを見出した ([41] 式)⁴³⁾。塩素化には

2 価の塩化銅の方が有効であり THF 溶媒ではビアリール生成が多くなる。この反応は Ar-TlXY の X, Y にはほぼ無関係に進行するが、Ar としてトリルやアニシルを用いると脱タリウム化反応が起こり易い (表 8)。

表 8 塩化銅による塩素化

ArTlXY	銅 塩	生成物, 収率 %		
		Ar-H	Ar-Cl	Ar-Ar
-Ti $\begin{smallmatrix} \text{OAc} \\ \text{ClO}_4 \end{smallmatrix}$	CuCl_2	4	59	2
"	CuCl	4	42	trace
"	$\text{CuCl}_2^{\text{a)}$	2	28	3
"	$\text{CuCl}_2^{\text{b)}$	—	20	22
-TiCl ₂	CuCl_2	2	67	trace
"	—	24	—	trace
-TiCl	CuCl_2	10	45	trace
-Ti(OAc) ₂	CuCl_2	19	16	4
-Ti(OCOCF ₃) ₂	CuCl_2	5	30	trace
-Ti $\begin{smallmatrix} \text{OAc} \\ \text{ClO}_4 \end{smallmatrix}$	CuCl_2	18	32	5
-Ti $\begin{smallmatrix} \text{OAc} \\ \text{ClO}_4 \end{smallmatrix}$	CuCl_2	69	2	—

注 酢酸溶媒 117°C, 5 時間

a) CH_3CN 溶媒 84°C

b) THF 溶媒 67°C

酢酸溶媒中 CuF_2 ではフッ素化は起こらないが $\text{Cu}(\text{CN})_2$ ではシアノ化とアセトキシル化が起こる⁴⁴⁾。

(9) は PdCl_2 と反応させると核縮合化合物を与える。 PdCl_2 は金属 Pd となるが Ti^{3+} で再酸化され得るため、触媒量を用いてもこの反応は進行し、さらに一般の ArTlXY でも可能である ([42] 式, 表 9)⁴⁵⁾。核縮合する位置は Tl が結合している位置であり、また異種の芳香核を結合することができる ([43] 式)。

他の金属塩との反応を試みたところ、 TiCl_3 、 CdCl_2 、 FeCl_3 、 SnCl_4 ではこの縮合反応が、また TiCl_4 では脱タリウム化反応（もとの芳香族が生成）がそれぞれ優先的に起こることを見出している⁴⁶⁾。これらの反応の機構においては金属-金属交換の過程を経るかどうかの一つの大きな要点になると考えられる。

表 9 PdCl_2 による核縮合反応 HOAc 50mL, 117°C, 5時間

ArTiXY	(ミリ モル)	PdCl_2 (ミリ モル)	NaOAc (ミリ モル)	生成物 収率 %		
				Ar-H	Ar-Cl	Ar-Ar
	10	5	10	trace	3	49
"	"	1	2	"	trace	60
"	20	10	—	"	"	35
	10	5	10	"	30	39
	3	1.5	3	"	—	59
	"	"	"	"	—	44
	"	3	"	"	trace	12
	10	5	10	3	3	69
	"	"	"	2	trace	66
	"	"	"	26	4	70

フェニルタリウム化合物 ($\phi\text{-TiXY}$) をメタノールまたはベンゼン溶媒中一酸化炭素加圧下加熱すると安息香酸またはそのメチルエステルが生成する ([44] 式)⁴⁷⁾。X, Y として NO_3 , OH ; $\text{OCO-}i\text{-Pr}$, $\text{OCO-}i\text{-Pr}$ を用いた場合はほぼ定量的に反応が進むが Cl , Cl ではほとんど

反応しない。ベンゼン溶媒を用いた場合には安息香酸タリウム (I) として得られる。この反応は CO 圧 200 気

圧, 100°C, 8~10 時間なる条件で行なわれているが, もっと温和な条件でも進行するものと思われる。

IV. Tl (III) 塩による触媒反応

今迄述べたのは Tl^{3+} の酸化力を利用する反応であるが, 最近 Tl^{3+} を触媒として利用する興味ある反応がなされている。ハロゲン化タリウムによる反応も含めてここにまとめる。

1. ルイス酸触媒反応 CCl_4 溶媒で $\text{Tl}(\text{OAc})_3$ 存在下, 臭素による芳香族臭素化が容易に進行し高収率で選択的にモノ臭素化物が生成することが最近報告された⁴⁸⁾。筆者らはこの反応が触媒量の $\text{Tl}^{3+}[\text{Tl}(\text{OAc})_3, \text{Tl-X}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ の存在で進行し ([45] 式), Tl^{3+} ではその

触媒能力は低いこと, Tl^{3+} 存在下でのベンゼンとトルエンの競争反応から得られる速度比 (k_T/k_B) および異性体比 (o/p) がそれぞれ 23~24, 1.2~1.4 でありかなり活性な攻撃種が生成していること, $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ や $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ では全く活性を示さないことなどの諸点を明らかにした⁴²⁾。また $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は塩素ガスによる芳香族塩素化反応の触媒となる ($k_T/k_B=40$, $o/p=1.9$)。

Tl 塩を Friedel-Crafts 型反応の触媒として用いた合成反応は従来一例報告されているにすぎないが^{49,50)}, 筆者らはこれを詳しく研究し, ハロゲン化タリウムがアルキル化やアシル化の触媒として有効であることを見出している ([46] 式)⁵¹⁾。アリルハライドと芳香族の反応では 40~60% の収率でハロアルキル化が起こる ([47]

(R' =アリル, ベンジル, アルキル, アシル)

式)。Tl 塩はルイス酸触媒としては Al や Zn 塩よりはるかに弱く, Fe 塩に類似した点を多くもっているようである。

Taylor と McKillop らは $\text{Tl}(\text{OAc})_3$ を触媒として CCl_4 中で反応性の高い芳香族 (たとえばアニソール) が塩化アセチルでアセチル化されることを見出している⁴⁾。

2. 芳香族核カルボキシル化および核ハロゲン化反応

CCl_4 溶媒中塩化タリウム (III) $[\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ と芳香族化合物を加熱すると核カルボキシル化物 (12) と核塩素化物 (11) が生成する特異な反応が起こり ($[\text{48}]$ 式), Tl 塩は 1 価に還元される⁵²⁾. Tl^{3+} の消費は (11) 形成に基づくものであり, (12) の生成はそれに無関係である (表 10). (12) の形成は Tl^{3+} の触媒作用であり

$[\text{49}]$ 式のイオン反応機構で説明され得る. $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

は中間に生成すると考えられるトリクロロメチル化合物の加水分解のよい触媒であり, この反応系で発生するホスゲンもこの触媒作用により CCl_4 が加水分解をうけたものである ($[\text{50}]$ 式)⁵³⁾. FeCl_3 や GaCl_3 が同様な加水分解触媒となることが知られており Tl 塩よりも強力である⁵⁴⁾.

$\text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ではカルボキシル化反応は起こらないが, $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が塩素化試剤である (表 10) のと同様に反応試剤として芳香族臭素化反応ならびにジアリールメタン生成反応を行なう ($[\text{51}]$ 式, 表 11)⁴²⁾.

表 10

芳香族 (100 ミリモル)	°C	hr	生成物 (ミリモル)		TlCl (ミリ モル)
			(11)	(12)	
ベンゼン	78	2	8.9	7.9	17.1
"	50	10	0.9	10.0	2.4
トルエン	78	2	7.1 ^{a)}	5.2 ^{b)}	16.1
"	55	30	3.5 ^{a)}	18.6 ^{a)}	4.4
o-キシレン	78	2	10.8	1.2	16.3
m-キシレン	"	"	10.2	2.8	14.8
p-キシレン	"	"	11.4	2.6	19.4
エチルベンゼン	"	"	4.9 ^{a)}	6.3 ^{c)}	14.0
クロルベンゼン	"	"	—	—	0.8

$\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 25 ミリモル; CCl_4 100 ml

a) $o/p=1$ b) $o/p=0.67$ c) $o/p=0.6$

表 11

芳香族 (100 ミリモル)	生成物 (収率 %)		
	(13)	(14)	(15)
ベンゼン	24	6	—
トルエン	55 ^{a)}	trace	11
o-キシレン	78	5	12
p-キシレン	59	5	34
エチルベンゼン	50 ^{b)}	8	5
メシチレン	72	9	—
アニソール	65 ^{c)}	3	—

$\text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 25 ミリモル; CCl_4 80 ml

a) $o/p=1.37$ b) $o/p=1.24$ c) $o/p=0.05$

3. アセチレンの水和反応 硫酸水銀 (II) がアセチレンからアセトアルデヒド合成のよい触媒であることは古くから知られているが, Tl 塩も同様な触媒となる ($[\text{52}]$ 式)⁵⁵⁾. Hg では硫酸塩だけが活性を示すが Tl では

は塩酸塩>硫酸塩>酢酸塩などが有効でありすべて内部位にカルボニル基を生じる (表 12). Pb 塩はこの反応の触媒とならず, この反応においては Hg, Tl, Pb の間に反応性の差がみられる. Hg によるこの水和反応の機構は多くの研究にもかかわらずまだ確定していないが⁵⁶⁾ 三重結合に対するオキシメタル化も一つの考え方であると思われる. この場合は生成するビニルタリウム化合物が炭素アニオンを残して分解し, Tl の原子価数が変化しないため触媒として作用すると考えることができる ($[\text{53}]$ 式).

表 12

R	R'	R''	Z	°C	hr	ケトン (収率%)
C ₆ H ₅	H	CH ₃ CO	Cl	60	3	35
"	"	"	"	100	"	84
"	"	"	1/2 SO ₄	60	"	20
"	"	"	OAc	65	11	67
"	"	"	NO ₃	60	3	2
H	"	H	1/2 SO ₄	70	"	15
CH ₃	"	CH ₃ CO	Cl	60	4	30
CH ₂ OAc	"	"	"	100	3	45
"	"	"	OAc	"	"	32
C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	"	"	80	10	92

V. Tl (III) 塩による各種化合物の酸化反応

先に Tl (III) 塩によるオレフィンおよびシクロプロパンの酸化反応について述べたが、それ以外のいろいろな化合物も酸化をうけることが知られている。

1. ケトンおよびエナミンの酸化反応 酢酸溶媒中 Pb(OAc)₄ でケトンを酸化するとカルボニル基の隣接炭素にアセトキシル化が起こることは知られているが、Tl(OAc)₃ でも類似の反応が起こり 20~70% の収率でモノアセトキシル化物が生成する^{8, 57)}。アセトキシル化の方向はハロゲン化の方向と一致しており非対称ケトンではアルキル置換の多い方に起こる。なお Tl 塩では Pb 塩の場合と異なりジアセトキシル化の起こる割合が多く、また同じ炭素に入るため α-ジケトンも合成される ([54] 式)⁵⁷⁾。

Tl³⁺ によるケトン酸化の速度論的研究は過塩素酸水

溶液中シクロヘキサノン⁵⁸⁾および 1,2-シクロヘキサジオン⁵⁹⁾について行なわれており、前者は Tl³⁺ の濃度に無関係でエノル化を律速とする 1 次反応、後者はエノルと Tl³⁺ のそれぞれに 1 次の 2 次反応と結論されている。なおこの条件下ではシクロヘキサノンからシクロペンタンカルボン酸が生成する ([55] 式)⁶⁰⁾。酢酸溶媒中 Pb(OAc)₄ による酸化はケトンのエノル化を律速としている⁶¹⁾が、Tl(OAc)₃ では必ずしもそうはならない。アセトンではほぼエノル化を律速としている (k₁=400~

500×10⁻⁶min⁻¹) が、アセトフェノンでは反応初期に Tl³⁺ の急激な減少が認められる⁶²⁾。アセトフェノンとイソ酪酸タリウム (III) との反応においてタリウム化合物が単離されている事実^{27c)} ([56] 式) などを考え合わせてさらに詳しい検討が必要である。

Tl(OAc)₃ によるケトンの α-アセトキシル化は室温では遅いが、ケトンのモルホリン-エナミン誘導体は室温で容易に酸化をうけ α-アセトキシケトンを収率よく与えることが報告されている ([57] 式)⁶³⁾。たとえばシ

クロヘキサノンとモルホリンと酢酸の混合溶液 (*in situ* でエナミン合成) に Tl(OAc)₃ のクロロホルム溶液を室温で加える操作により 77% の 2-アセトキシシクロヘキサノンが得られる。シクロペンタノン, シクロヘプタノン, 4-ヘプタノンからも 50% 程度の収率で 2-アセトキシル化物が得られる。

2. フェノール, グリコール, アルコール, 芳香族などの酸化反応 *p*-アルキルフェノール類を Tl(OAc)₃ で酢酸, メタノール溶媒中 BF₃ 触媒を用いて酸化すると 50~60% の収率で *p*-キノールの酢酸エステルやアルキルエーテルが生成する⁶⁴⁾。Tl(OCOFCF₃)₃ はこの酸化に

有効な試薬であり CF₃CO₂H あるいは CCl₄ 溶媒中で *p*-キノンを 57~94% の収率で与える ([58] 式)⁶⁵⁾。

アルコールやグリコールの酸化は Pb

(OAc)₄による代表的な反応であるが、酢酸中 Tl(OAc)₃ ではほとんど起らず⁸⁾ アルコールでは酢酸エステル化が進むだけである。

芳香族化合物と Tl³⁺ 塩とから直接核カプリング物を得る反応は収率が低い (<10%) が^{29c), 31)} Tl(OCOCF₃)₃·BF₃ 系は有効な試剤となるようである⁴⁾。

Tl(OAc)₃ による酸化反応の応用例として α, β-不飽和カルボニル結合をもつカルコンを転位を伴って酸化し、イソフラボンへの中間体を合成し得ることが報告されている ([59] 式)⁶⁹⁾。

VI. 一価のタリウム塩を用いる反応

Taylor と McKillop は一価のタリウム塩 (C₂H₅OTl, RCO₂Tl, TlBr など) を用いてアシル化, アルキル化, ハロゲン化, 芳香核カプリングなどを収率よくまた時に選択的にこなせることを見出した。

β-ジカルボニル化合物と C₂H₅OTl や TlOH とから β-ジカルボニル化合物の Tl 塩を合成し, それにヨウ化アルキルを加熱下作用させると選択的に C-アルキル化が起こる (表 13)⁶⁷⁾。同様にハロゲン化アシルで容易にアシル化が起こるが, -78°C では O-アシル化が, 室温では C-アシル化がそれぞれ選択的に起こる ([60] 式, 表 14)⁶⁷⁾。

表 13

タリウム塩	収率 %		
	CH ₃ I	CH ₃ CH ₂ I	(CH ₃) ₂ CHI
アセト酢酸エチル	100	100	91
アセチルアセトン	"	93	90
2-カルボキシシクロペンタノン	"	100	96
ベンゾイル酢酸エチル	"	"	99
2-メチルベンゾイル酢酸エチル	"	92	93

表 14

タリウム塩	収率 %	
	O-アセチル	C-アセチル
アセト酢酸エチル	90	95
アセチルアセトン	"	"
2-カルボキシシクロペンタノン	"	"
ベンゾイル酢酸エチル	"	98
3-メチルアセチルアセトン	95	95

TlOC₂H₅ はベンゼン中でフェノール類あるいはカルボン酸など (*p*K_a < 20 の活性水素化合物) と反応してそれぞれ TlOAr, TlOCOR を与える。これらはエーテルや DMF 中でほとんど定量的にアシル化 ([61], [62] 式) やアロイル化 ([63] 式) をうける⁶⁸⁾。また TlOCOR を塩化チオニルと反応させると対称体の酸無水物が合成される ([64] 式)⁶⁸⁾, CCl₄ 中臭素と反応させると臭化アルキルが生成する ([65] 式, Hunsdiecker 反応の一種⁶⁹⁾)。

グリニャール試薬を TlBr と反応させると金属 Tl が生成するとの報告が古くなされているが有機物質に関する記述がない^{36b)}。McKillop と Taylor らはこの反応の有機物質の方に着目し芳香族カプリングが起こっていることを見出し詳しい検討を行なった結果, グリニャール試薬: TlBr = 1 : 1.5 の割合において高収率でビアリールが生成することを見出した⁷⁰⁾ ([66] 式)。この反応は o-

位置換基をもつものでは起こらずタリウム化合物が生成する ([67] 式)。第二級アルキルハライドからもカプリ

ングが収率よく行なわれるが第一級のものからはジアルキルタリウムハライド合成となる^{70b)} ([68] 式)。

ニトロベンゼン類をエタノール還流下で Tl 金属と反応させると 70~90% の収率で 1 種類の純粋なアゾキシ化合物が生成する⁷¹⁾ ([69] 式)。この反応では Tl 金属

は還元能力をもつことを示しており、この点を利用する有機反応が今後期待される。

VII. その他の反応

$\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ は芳香族の核塩素化試剤となることを先に述べたが、オレフィンのジ塩素化剤としても有効である ([70] 式)⁷²⁾。この反応においては塩化銅 (II) によって $\text{Ti}(\text{I})$ の再酸化を行なうことができ $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ は触媒として用いることが可能である (表 15)。なお水溶媒でこの反応を行なうとクロロヒドリンが生成することが報告されている⁷³⁾。

$\text{Ti}(\text{OAc})_3$ の MeOH 溶媒で CO 加圧下ピペリジンから 12~14% の収率でウレタンが合成され反応種としては (17) が考えられている⁷⁴⁾ ([71], [72] 式)。

表 15

オレフィン (100 ミリモル)	CuCl_2	°C	hr	(16)(%)
シクロヘキセン	—	78	2	19
シクロヘキセン	10 ミリモル	"	10	200
1-オクテン	—	"	2	34
2-オクテン	—	"	"	28
シクロオクテン	—	"	"	trace
1,5-シクロオクタジエン	—	"	1	11

CCl_4 100 ml; $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ 25 ミリモル

$\text{Ti}(\text{OCOR})_3$ にベンゼン中で光照射 (2537 Å および 3500 Å) すると TiOCOR と CO_2 が定量的に生成し、同時にアルカン、アルケン、ジアルキル、アルキルエステル、アルキルベンゼンなどが生成する⁷⁵⁾。これは Ti と O 原子間のラジカル開裂反応であるがこれを有機合成反応に有効に利用することが可能であると思われる。

なおこの小論ではアルキルタリウム化合物 (RTiX_2 , R_2TiX , R_3Ti) についてはその有機反応への応用例がほ

とんどないので省略した。これらの合成およびその物性や構造などについては Lee⁷⁶⁾ や安田と大河原⁷⁷⁾ および黒沢と大河原⁷⁸⁾ の総説を参照されたい。

(昭和 46 年 1 月 26 日受理)

文 献

- 1) N.A. Lange, "Handbook of Chemistry" 10th ed. p. 1212. McGraw-Hill (1961)
- 2) W. Kitching, *Organometal. Chem. Rev.* **3** 61 (1968)
- 3) 植村栄, 市川克彦, 化学増刊 46 号「反応性中間体」印刷中, 化学同人
- 4) E.C. Taylor, A. McKillop, *Accounts of Chem. Res.* **3** 338 (1971)
- 5) 橋本春吉ら, 化学の領域増刊 89 号「金属錯体による新しい合成反応」p. 58 (1970) 南江堂
- 6) J. Chatt, *Chem. Revs.* **48** 7 (1951)
- 7) R. Criegee, *Angew. Chem.* **70** 173 (1958)
- 8) H.J. Kabbe, *Liebigs Ann.* **656** 204 (1962)
- 9) K.C. Pande, S. Winstein, *Tetrahedron Letters* **1964** 3393
- 10) R.R. Grinstead, *J. Org. Chem.* **26** 238 (1961)
- 11) F.G. Bordwell, M.L. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 993 (1966)
- 12a) H.C. Brown, P.J. Geoghegan, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1522 (1967); *J. Org. Chem.* **35** 1844 (1970)
- b) H.C. Brown, M.H. Rei, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 5646 (1969)
- c) H.C. Brown, J.T. Kurek, *ibid.* **91** 5647 (1969)
- 13) 植村栄, 田畑晃, 未発表
- 14) C.B. Anderson, S. Winstein, *J. Org. Chem.* **28** 605 (1963)
- 15) J.B. Lee, M.J. Price, *Tetrahedron* **20** 1017 (1964)
- 16) 植村栄, 鬼頭良造, 市川克彦, 日化 **87** 986 (1966)
- 17) S. Uemura, A. Tabata, M. Okano, K. Ichikawa, *Chem. Commun.* **1970** 1630
- 18) P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 990 (1965); *ibid.* **87** 4423 (1965); *ibid.* **88** 1597 (1966)
- 19) R.J. Ouellette, G. Kordosky, C. Levin, S. Williams, *J. Org. Chem.* **34** 4104 (1969)
- 20) Y. Yukawa, N. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2255 (1966)
- 21a) R.J. Ouellette, D.L. Shaw, A. South Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2744 (1964)
- b) A. South Jr., R.J. Ouellette, *ibid.* **90** 7064 (1968)
- 22) R.J. Ouellette, A. South Jr., D.L. Shaw, *J. ibid.* **87** 2602 (1965)
- 23a) K. Ichikawa, S. Fukushima, H. Ouchi, M. Tsuchida, *ibid.* **80** 6005 (1958); *ibid.* **81** 3401 (1959)
- b) K. Ichikawa, H. Ouchi, S. Fukushima, *J. Org.*

- Chem.* **24** 1129 (1959)
- c) K. Ichikawa, O. Itoh, T. Kawamura, M. Fujiwara, T. Ueno, *ibid.* **31** 447 (1966)
- 24a) K. Ichikawa, S. Uemura, T. Sugita, *Tetrahedron* **22** 407 (1966)
- b) 植村栄, 中野武, 市川克彦, 日化 **89** 203 (1968)
- 25) K. Ichikawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **32** 493 (1967)
- 26) H. Gilman, R.K. Abbott Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **65** 122 (1943)
- 27a) V.P. Glushkova, K.A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **103** 615 (1955)
- b) *ibid.* **116** 233 (1957)
- c) V.P. Glushkova, K.A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1957** 1186
- 28a) J.M. Davidson, C. Triggs, *Chem. & Ind.* **1966** 457
- b) *ibid.*, *J. Chem. Soc. (A)* **1968** 1324
- 29a) 植村栄, 中野武, 市川克彦, 日化第21年会Ⅲ p. 1922 (1968)
- b) 植村栄, 上垣英三, 市川克彦 日化第22年会Ⅲ p. 1604 (1969)
- c) K. Ichikawa, S. Uemura, T. Nakano, E. Uegaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** 545 (1971)
- 30) 植村栄, 未発表
- 31) P.M. Henry, *J. Org. Chem.* **35** 3083 (1970)
- 32) A. McKillop, J.S. Fowler, M.J. Zelesko, J.D. Hunt, E.C. Taylor, G. McGillivray, *Tetrahedron Letters* **1969** 2423
- 33) E.C. Taylor, F. Kienzle, R.L. Robey, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 2175 (1970)
- 34) A. McKillop, J.D. Hunt, E.C. Taglor, *J. Organometal. Chem.* **24** 77 (1970)
- 35) A.V. Huygens, J. Wolters, E.C. Kooyman, *Tetrahedron Letters* **1970** 3341
- 36a) A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.* **1922** 36
- b) D. Goddard, A.E. Goddard, *J. Chem. Soc.* **1922** 256
- 37a) F. Challenger, B. Parker, *J. Chem. Soc.* **1931** 1462
- b) F. Challenger, O.V. Richards, *J. Chem. Soc.* **1934** 405
- 38) A.G. Lee, *J. Organometal. Chem.* **22** 537 (1970)
- 39) A. McKillop, J.S. Fowler, M.J. Zelesko, J.D. Hunt, E.C. Taylor, G. McGillivray, *Tetrahedron Letters* **1969** 2427
- 40) E.C. Taylor, H.W. Altland, R.H. Danforth, G. McGillivray, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 3520 (1970)
- 41) E.C. Taylor F. Kienzle, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 6088 (1970)
- 42) 植村栄, 相馬和周, 岡野正弥, 市川克彦, 日化第23年会, Ⅲ, p. 1231 (1970) および *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中
- 43) K. Ichikawa, Y. Ikeda, S. Uemura, *Chem. Commun.* **1971** 169
- 44) 植村栄, 岡野正弥, 池田良宏, 市川克彦, 未発表
- 45) S. Uemura, Y. Ikeda, K. Ichikawa, *Chem. Commun.* 印刷中
- 46) 植村栄, 池田良宏, 市川克彦, 未発表
- 47) J.M. Davidson, G. Dyer, *J. Chem. Soc. (A)* **1968** 1616
- 48) A. McKillop, D. Bromley, E.C. Taylor, *Tetrahedron Letters* **1969** 1623
- 49) L.I. Kashtanov, *J. Gen. Chem. USSR* **2** 515 (1932)
- 50) G.A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions" Vol. 1. G.A. Olah Ed., Interscience, New York, N. Y., **1963** p. 255
- 51) 植村栄, 相馬和周, 岡野正弥, 市川克彦, 未発表
- 52) S. Uemura, O. Sasaki, M. Okano, *Chem. Comm.* **1970** 1139
- 53) 植村栄, 鶴鶴守, 田中咲雄, 岡野正弥, 未発表
- 54) M.E. Hill, *J. Org. Chem.* **25** 1115 (1960)
- 55) S. Uemura, R. Kitoh, K. Fujita, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1499 (1967)
- 56) J.D. Roberts, M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry" p. 218, Benjamin (1965)
- 57) 植村栄, 中野武, 市川克彦, 日化 **88** 1111 (1967)
- 58) J.S. Littler, *J. Chem. Soc.* **1962** 827
- 59) R. Favier, M. Zador, *Can. J. Chem.* **47** 3539 (1969)
- 60) K.B. Wiberg, W. Koch, *Tetrahedron Letters* **1966** 1779
- 61) 市川克彦, 山口喜輝, 日化 **73** 415 (1952)
- 62) 植村栄, 市川克彦, 未発表
- 63) M.E. Kuehne, T.J. Giacobbe, *J. Org. Chem.* **33** 3359 (1968)
- 64) E. Hecker, P. Lattrell, *Liebigs Ann.* **662** 48 (1963)
- 65a) A. McKillop, B.P. Swann, M.J. Zelesko, E.C. Taylor, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **9** 74 (1970)
- b) A. McKillop, B.P. Swann, E.C. Taylor, *Tetrahedron* **26** 4031 (1970)
- 66) W.D. Ollis, K.L. Ormand, I.O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1968** 1237; *J. Chem. Soc. (C)* **1970** 119
- 67) E.C. Taylor, G.H. Hawks III, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2421 (1968)
- 68) E.C. Taylor, G.W. McLay, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2423 (1968)
- 69) A. McKillop, D. Bromley, E.C. Taylor, *J. Org. Chem.* **34** 1172 (1969)
- 70a) A. McKillop, L.F. Elsom, E.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 2423 (1968)
- b) *ibid.*, *Tetrahedron* **26** 4041 (1970)
- 71) A. McKillop, R.A. Raphael, E.C. Taylor, *J. Org. Chem.* **35** 1670 (1970)
- 72) 植村栄, 鶴鶴守, 岡野正弥, 未発表
- 73) 田中久五, 井上 伍郎, 小南直也, 日化第22年会Ⅳ p. 2549 (1969)
- 74) T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, *Tetrahedron Letters* **1967** 4123
- 75) J.K. Kochi, T.W. Bethea III, *J. Org. Chem.* **33** 75 (1968)
- 76) A.G. Lee, *Quart. Rev.* **24** 310 (1970)
- 77) K. Yasuda, R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev.* **2** 255 (1967)
- 78) H. Kurosawa, R. Okawara, *ibid.* **6** 65 (1970)