均一系酸素酸化反応における最近の進歩

松 本 正 勝*

Recent Advances in Homogeneous Aerobic Oxidation.

Masakatsu MATSUMOTO*

This article reviews recent results on homogeneous aerobic oxidation explored after 1980. The review is ordered in five sections corresponding to the substrates as follows: (i) oxidation of alkenes comprising of epoxidation, carbonylation, cycloaddition of dioxygen, and allylic oxygenation, (ii) oxidation of arenes including oxygenation of aromatic nucleus and oxidative cleavage of catechols, (iii) oxidation of ketones, nitriles, and nitro compounds, (iv) oxygenation of alkanes, and (v) oxidation of alcohols, amines, and divalent sulfur compounds.

1. はじめに

酸素酸化反応は生命現象を支える基礎であるばかりでなく、有機合成、化学工業においても極めて重要である。例えば大規模に化学原材料を生産する重化学工業において、酸素酸化反応の果たす役割は大きい。また、環境問題、エネルギー問題、原料転換、需要の増大等への対処から、旧来試薬酸化法によっていた合成中間体の製造において、酸素酸化法の開発が望まれているものも多い。これらに対応する場合、生成物の分離、触媒の再使用、回収等で気相酸化法とは異なった問題点があるものの、液相酸素酸化法は、気化しにくい分子量の大きな化合物への適用性、生産設備の小型化などの面から、気相法に比し有利になる。

均一系触媒を用いる酸素酸化反応の研究は、上述したような問題からだけでなく、難解な触媒酸素酸化反応のうちでまだしも系統的な考え方をし易いという点で、成果を液相不均一触媒系の反応に展開しようということを踏まえて発展してきた。さらにその進歩は、有機金属化学、光化学、電気化学や、過酸化水素、アルキルヒドロペルオキシド、過酸、 KO_2 、ハロゲン酸化物等の試薬酸化剤を用いた均一系触媒酸化反応、そして酸化酵素の研究の発展に負うところが大きい。

ここでは、均一系触媒を用いた酸素酸化反応に関する

研究のうち、1980年以降に発表されたものを中心に紹介する。酸素酸化反応について今までに書かれた成書、総説は数多い。それらのうち、新しいものを二、三稿末に掲げたので参照されたい¹⁻³⁾。また、特定の反応系について書かれた総説に関しては、適宜本文中で紹介する。

2. オレフィンの酸化

オレフィンの酸化にはエポキシ化、カルボニル化、アリル位の酸素化、酸素分子(dioxygen)の環化付加、酸化的切断反応等がある。これらの反応様式は互に関連していることが多いが、以下主だった反応について、便宜上項目に分けて述べる。

2.1. エポキシ化反応 オレフィンのエポキシ化は1原子酸素添加反応であり、これに使われる dioxygen の酸素-酸素結合をどのように切るかが大事な問題である。また、 O_2 の2原子共が2分子のオレフィンのエポキシ化に使われれば良いが、そうでない場合にはさらに次の問題が生ずる。即ち、エポキシ化に使われない残りの酸素1原子をどうするかということである。この点解りの良いのが、過酸、その類縁体や、アルキルヒドロペルオキシド、過酸化水素と金属触媒の組み合わせによるエポキシ化である⁴⁻⁸⁾。いずれも酸素添加反応を行い易いように、かつエポキシ化後、安定な酸素化合物を放出するように、あらかじめ加工された O_2 の活性種を用いる系といえる。酸素酸化の場合にも、 O_2 の2原子共エポキシ化に使えない限りは、このような工夫が必要である。もう一つの方法として、エポキシ化に先立ち、 O_2 の1原子を H_2O 等の安定な形で取り除き、残りの酸素1原子

* 相模中央化学研究所 ()

* Sagami Chemical Research Center ()

を活性な形で用いるというもある。いずれにしろ、効率の良い共酸化系を設定する必要があるということである。以下、種々の試みを示す。

シクロヘキセン1のラジカル自動酸化によるヒドロペルオキシド2の生成と、それによるオレフィンのエポキシ化を組み合わせた反応例を(式1)に示す⁹⁾。4は2の還元体3と2の反応により生成するものであるから、エポキシ化の効率が3≫1でないと(式2)のような反応になる³⁾。

類似の反応としてイミン5の酸化があり、エポキシ化に関与するのはニトリル/H₂O₂系の反応と同様のペルオキシイミジン酸6と考えられている¹⁰⁾。

また、(式1)の場合と同様に*t*-ブチルヒドロペルオキシドによるアリルアルコールのエポキシ化触媒として働くVO(TPP)やVO(phcy)¹¹⁾を用いた酸素酸化でもエポキシ化が進行する¹²⁾。

コバルトを触媒とした自動酸化系でもエポキシ化が主反応となることがある。この場合、2通りの反応経路が考えられ、1つはCo(II)salen錯体触媒によるα-オレフィンのエポキシ化のように金属酸素錯体が直接オレフィンを攻撃するケースである(式5)¹³⁾。もう1つは自動酸化の過程で生ずるペルオキシラジカルがオレフィンをエポキシ化するものである。Co(acac)₃触媒によるノルボルネンの酸化¹⁴⁾やナフテン酸コバルト/1-フェニルシクロアルケンの反応(式6)¹⁵⁾がこれに該当する。

クラスター錯体[Fe(III)₃O(piv)₆·L₃]⁺はゲラニオ

ールやリナロールのエステルといったジオレフィンのエポキシ化の触媒として働く¹⁶⁾。位置選択性は過酸によるエポキシ化の場合と同様である。この反応では消費されるO₂の1原子はエポキシ化に、残りの1原子は出発物質をC₃の含酸素化合物等、相当低分子量の化合物にまで酸化する方向で消費されているようである。

酸素分子の1原子をエポキシ化に、残りをギ酸等の低分子量酸化物生成に使う例としては、プロピレンの酸化がある¹⁷⁾。

酸素添加酵素チトクロムP-450のモデル反応として、MnTPP系触媒を用いた酸化反応が盛んに研究されており¹⁸⁾、O₂によるオレフィンのエポキシ化もその1つである。たとえばゲラニオールを基質とした反応では(式9)のような結果が得られている^{19,20)}。この系ではオキセノイドO=Mn(TPP)が活性種と考えられ、O₂/H₂/Pt触媒によりこれを発生させている。即ちエポキシ化に先立ち、O₂の1原子をH₂Oとして取り除いているのである。還元剤として水素のかわりにアスコルビン酸塩を用いた反応も報告されている²¹⁾。

先にも述べたようにO₂の酸素2原子ともオレフィン

のエポキシ化に使われるのが理想である。この試みが、パラジウムのニトロ錯体を用いて行われている²²⁻²⁴⁾。反応は(式10)のごとくメタラシクロペンタンを経て進行し、オレフィンの構造によりエポキシドを生成する場合と、ケトンに至る場合がある。ノルボルネンのような歪みのかかったものでは前者を、 α -オレフィンでは後者を与える。1原子酸素化を行ったあと生ずるニトロシル錯体は O_2 によりニトロ錯体にもどる。今のところ効率が悪いものの興味深い反応である。また、コバルトニトロ錯体とタリウム(III)の組み合わせを触媒とした α -オレフィンのエポキシ化も報告されている²⁵⁾。

特殊な例として、ジアゾ化合物の分解を利用したエポキシ化がある。Pd(II)触媒存在下²⁶⁾あるいは塩基性条件下(式11)²⁷⁾では光なしで O_2 と反応する。

2.2 オレフィンのカルボニル化合物への変換 範
 疇に入る反応としてはいわゆる Wacker 反応 ($\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ /オレフィン/ H_2O) が最もよく知られている。末端オレフィン是一般にメチルケトンを生成し有機合成的にも重要な手段となっている。また、カルボニル化ではないが、共役ジエン系に Pd(II)/酸化剤/求核試剤といった組み合わせを用いると、ジエンの1,4位を選択的に官能基化できる。これらに関しては最近の総説を参照されたい^{28, 29)}。

上述の Wacker 型反応では、オレフィンに取り込まれる酸素は系中の求核試剤(水)のものである。 O_2 は Pd

(0)を Pd(II)に再酸化するために働いている(式12)。この再酸化の過程では多くの場合 Cu 塩が助剤として用いられているが、最近、Keggin 構造型のヘテロポリ酸もこの働きをすることが報告されている³⁰⁾。また、 CuCl_2 を助剤とする Wacker 反応を、4級アンモニウム塩を加えた2層系(ベンゼン/水)で行うと、特に高級オレフィンを用いた時、効率の良くなることが報告されている³¹⁾。この系において PdCl_2 を、 RhCl_3 や RuCl_3 といったものに置きかえても、同種の反応が起こる³²⁾。ここで述べた反応における Rh 触媒の働きは、以前に報告されている Rh(ClO_4)₃/アルコール系などの場合とは異なる³³⁾。後者ではオレフィンのカルボニル化において O_2 の酸素が基質に取り込まれる。

α -オレフィンは、前述したように、Wacker 型酸化ではメチルケトンに変換されるのが普通である。この位置選択性を逆転させて、アルデヒドあるいはアセタールに変換できれば面白い。スチレンやビニルケトンのような化合物では、アルコールを求核試剤として用いるとかなりの選択性で末端酸化が進行する(式14)³⁴⁻³⁶⁾。オレフィンの電子的な要因以外に、立体的な因子も位置選択性に大きく影響するようである(式15)^{38, 37)}。通常の α -オレフィン、たとえばプロピレンでは酸素化の位置選択性は、アルデヒド/ケトン $\approx 1/5$ が最大である³⁸⁾。(式16)に示したオレフィンでも反応系を選ぶことにより末端酸化生成物を比較的効率良く得ることができる³⁹⁾。

すでにエポキシ化の項でふれたように Co(NO_2) 錯

体は O_2 による 1 原子酸素添加の仲立ちをするが, Pd(OAc) $_2$ を触媒とするオレフィンのカルボニル化においても機能する⁴⁰⁾。これを 1 歩進めたものが Pd(NO $_2$) 錯体を触媒とする反応であって⁴¹⁾, (式 10) のように, 基質によりエポキシ化とカルボニル化にふり分けられる。

前出の MnTPP を触媒とする反応系において, H_2 /Pt のかわりに BH_4^- を還元剤として用いると, オレフィン は O_2 によりカルボニル化合物とその還元種であるアルコールに変換される^{42, 43)}。

Co(III) TPP も BH_4^-/O_2 系でスチレン型化合物の選択的なベンジルアルコール類への変換を触媒する^{44, 45)}。しかし, この場合には MnTPP 系と異なり, Co の還元種による基質の活性化が肝要なプロセスである。

イリジウム(III) も同様な反応を触媒することが知られている。ただしこの場合には, (式 17, 18) と異なり “Ir(OOH)” が活性種と考えられている⁴⁶⁾。オレフィンと dioxygen をともに配位子とするイリジウム錯体が酸素添加反応を起こさないことと比較興味深い。この項で述べた反応では, Wacker 反応を除き, 金属ペルオキシ錯体の関与していることが多いが, その反応性は中心金属により大きく変わるようである^{33, 47)}。

2.3. オレフィンへの酸素分子の環化付加 モノオレフィンや共役ジエンに O_2 が環化付加すればジオキセタンや 1,2-ジオキシンを生成する。一重項酸素(1O_2)を用いた反応は数多く知られており, 合成的にも広範に利用されている⁴⁸⁾。これらの反応が基底状態の O_2 により触媒的に進行すれば, 用途は格段に広がるはずである。

例は少ないが, オレフィンを 1 電子酸化しうのような触媒, 例えば $Ar_3N \cdot SbCl_6$ ^{49, 50)}, ルイス酸⁵¹⁾やトリフルオロ酢酸⁵²⁾といったものを用いると, これが可能である。

1 例として示した(式 20)の反応は 1O_2 では起こり難い。

1,5-シクロオクタジエンは PPh_3 (IP) の存在下 $RhClIP_3$ (O_2) あるいは $RhClIP_3$ 触媒によって酸素化されて 1,4-ジオンを選択的に生成する⁵³⁾。反応は環状ペルオキシドを経由して進行すると考えられ, あまり例を見ない反応である。

2.4. アリル位およびベンジル位の酸素化 オレフィンのアリル位, 芳香族化合物のベンジル位が酸素酸化されることはよく知られており, 工業的にも重要な反応である⁵⁴⁾。ここでは最近の例について, 二, 三紹介する。

(式 21) と同じ反応系をシクロオクテンに適用するとアリルアルコールが生成する。反応は(式 22)のように進むと考えられ, 一種の “ene” 反応である⁵⁵⁾。また, 同じ金属に配位するオレフィンとホスフィンの共酸化でもある。

塩基触媒(AcOK)によるシクロヘキセンの酸素酸化は, SO_2 により促進される。機構的にはオレフィンと SO_2 の共酸化である(式 23)⁵⁶⁾。

塩基触媒を用いた酸素酸化において, クラウンエーテル⁵⁷⁾やポリエチレングリコール(PEG)⁵⁸⁾を共存させると pK が 30 前後の C-H を有するメチルアレーンもうまく酸化される。 α -あるいは γ -ピコリンのような基質でも比較的良好な結果を与える。

3. 芳香族化合物の酸素化

3.1. ベンゼンの酸素化 芳香環の選択的水酸化は工業的にも、生化学的な面から大きな目標である。ベンゼンのアセトキシ化反応は Pd(II) を用いると触媒的に進行するものの効率が悪い⁵⁴⁾。ただ、選択性に関しては(式25)のように系を工夫することにより向上する⁵⁹⁾。水酸化反応に関しては大部分 Fenton 反応の類型に属するものであり、最近の総説にまとめられているので参照されたい⁶⁰⁾。

大環状アミンを配位子とする Ni(II) 錯体について系統的に研究が行われているが⁶¹⁾、それらのうちのあるものは、可逆的に O₂ と反応し、ベンゼンの共存下ではこれを水酸化する^{62, 63)}。反応は今のところ触媒的に進行しないが、今後の展開が期待される。

3.2. フェノール類の酸化 フェノール類の酸化はベンゼンのそれに比較しはるかに容易である。しかしいかに選択的な酸化を行いうるかが問題となる。

Co(II) シッフ塩基錯体が O₂ と錯体を作ることはよく知られており、フェノール、インドール、フラボノールといった基質の酸素化⁶⁴⁾やフェノールカップリングの触媒として働く。機構的には、フェノールの酸素化はラジカル連鎖で進行するという説¹⁾と、(式27)のように基質の酸素化の段階はフェノレートが関与するという説がある⁶⁴⁾。

酸素化の例としてトリメチルフェノールのキノンへの変換を挙げる⁶⁵⁾。効率の良い酸化であって、キノンはビタミンEの合成原料として用いられるものである。

酸素/Co(II) シッフ塩基触媒系は次のようなフェノールカップリング反応にも用いられる⁶⁶⁾。生成物はカルパノンというリグナンの1種である。

次のようなものでは O₂/Co(salpr) で側鎖の酸素化が起こる⁶⁷⁾。中間に生成するヒドロペルオキシドは塩基の作用で開裂しアミドを与える。出発物質の合成と考えるとキノンを仲立ちとした1級アミンのアミドへの酸化になる。なお酸化反応は塩基触媒でも起こる⁶⁸⁾。

ヒドラゾンは Co(salpr)/O₂ 系で "ene" 反応を起こした形のヒドロペルオキシドを与える^{69, 70)}。この反応を(式31)の化合物に適用するとヒドロペルオキシド経由で核酸化生成物を与える⁷¹⁾。

フェノールの酸素酸化において Cu が有効な触媒として働くことはよく知られている。フェノールを Cu(0) 共存下 CuCl 触媒で酸素酸化するとカテコールの Cu(II) 塩が生成する^{72, 73)}。この反応では複核の Cu(I) 塩による O₂ の O-O 結合の切断が鍵であり、Cu(III)=O を活性種と考えている⁷⁴⁾。

実用的な *p*-ベンゾキノン合成法として、O₂/CuX₂ 系によるフェノールの酸化がある¹⁾。この反応系は反応性の高いポリアルコキシキノンの合成においても有効である^{75, 76)}。機構的には O₂ の直接核付加と、ハロゲン化、加水分解を経由するものと2通り考えられる。

3.3. カテコールの酸化的核開裂 カテコール類は鉄を含む二原子酸素添加酵素であるピロカテカーゼ、メタピロカテカーゼの働きにより, intradiol 開裂生成物(ムコン酸)あるいは extradiol 開裂生成物を与える(式34)。

これら酵素の働きとの関連で, 種々の金属錯体を触媒としたカテコール類の酸素酸化が検討されている^{64,77)}。これらの研究の初期に O_2 /CuCl/py/MeOH 系によるカテコールのムコン酸モノエステルへの変換が見出され⁷⁸⁾, 機構的にも詳細に検討されてきた。これから派生した形でカテコール⁷⁹⁾や 9,10-フェナントレンキノ⁸⁰⁾の ω -シアノカルボン酸への変換法が見出されている。

Fe(II) (bipy) 錯体を用いて 3,5-ジ-*t*-ブチルカテコールを酸素酸化すると置換ムコン酸に由来するラクトンカルボン酸が得られる⁸¹⁾。この置換カテコールを RuX_2P_3 触媒で酸素化するとムコン酸無水物および extradiol 酸化による α -ピロンが得られる(式35)⁸²⁾。この反応は V(III or IV) 触媒⁸³⁾, Fe(III) (bipy) (py) 錯体⁸⁴⁾, あるいは Fe(III) (bnp) 錯体⁸⁵⁾を触媒としても起こる。ただ, 酸素化の方向, intradiol/extradiol は触媒系により異なるし, extradiol 酸化生成物も触媒により異なる。反応機構の詳細は不明であるが, いずれの場合も基質の活性化から反応が始まるのであろう。例として Fe(III) (NTA) 錯体触媒を用いた反応で考えられているものを(式36)に示した^{86,87)}。

無置換のカテコールに関しては前述の Cu 触媒系以外では Ru(II) 触媒系で効率は悪いながら(式35)と同種

の酸素化反応が起こるという報告しかないようである⁸⁸⁾。ピロカテカーゼの作用機作について云々するにはまだ多くの研究が必要とされる。しかし上述の結果を見る限りでは, カテコールへの2原子酸素添加はジオキセタン經由でなくペルオキシヘミアセタール型((式36)参照)を経る方が妥当なようである⁸⁹⁾。

4. 活性メチレン, メチン基の酸化

4.1. ケトンの酸化 ケトンの α 位は塩基触媒の存在下酸素により2原子酸素添加されることはよく知られている(式37)。ここでは合成的な応用例として, アントラサイクリン系化合物の合成で用いられている, カルボニルの α 位への水酸基導入反応を示す^{90,91)}。(式38)ではベンジル位も同時に水酸化されている⁹¹⁾。

ジオスフェノールのような環式 α -ジケトンの塩基触媒酸素化では, 脱 CO を伴う。反応は4級アンモニウム塩の添加により著しく加速される⁹²⁾。また, この種の反応は CuCl₂ 触媒によっても⁹³⁾, あるいは基質の反応性が高いものでは無触媒でも進行する⁹⁴⁾。

シクロアルカノンの酸素酸化をアルコールの共存下, FeCl₃ 触媒を用いて行くとオキシカルボン酸エステルが得られる^{95,96)}。反応は, FeCl₃ による基質の活性化を経て(式40)のように進むと考えられる。カテコール類の酸素化の場合と比較されたい。

シクロペンタノンの類縁体とみなせる次のイミンはとりわけ触媒を用いることなく室温で酸素酸化をうけ、アミドを生成する⁹⁷⁾。Hock 型の開裂を伴う 2 原子酸素添加反応である。

4.2. カルボン酸、ニトリル、ニトロ化合物の酸化

カルボン酸を酸化的に脱炭酸するには、強い酸化剤が用いられている。Cu(I) 存在下での酸素酸化により、うまくこの目的を達成できる場合がある⁹⁸⁾。ここでも(式 30) の反応と類似して Cu(III)=O を活性種と考えている。

ニトリルは、 α -位のアニオンを調製すれば容易に酸素酸化される。塩基性の水性媒体を用いた場合にも、4 級アンモニウム塩を触媒とすれば、この反応はうまくいく^{99, 100)}。生成するヒドロペルオキシドは次式のごとく、カルボニル化合物とシアン酸イオンに分解する。

ニトロアルカンの α -位も酸化をうけ、カルボニル化合物を生成する。(式 44) はジアザフラビンを触媒とする酸素酸化であり¹⁰¹⁾、フラビン型有機化合物を触媒とする反応の例として掲げた^{102, 103)}。

カルボニル、エステル、ニトリルなどの陰性置換基の α , β 位に水素を有する化合物は、場合によって、酸素化された生成物でなく、脱水素反応生成物を与えること

を付記しておく^{104, 105)}。

5. 飽和炭化水素の酸化

ブタンから MEK や酢酸、パラフィンワックスから脂肪酸、シクロヘキサンからシクロヘキサノールといったように、Cr, Mn, Co, Ni 系触媒を用いた工業レベルの液相酸化法が知られている。一方、生体内酸化と関連付けながら、温和な条件下で選択的に飽和炭化水素を酸素酸化しようという試みがなされている。

ω -ヒドロキシラーゼのモデル反応として Fe(salen) 錯体とメルカプトエタノールの組み合わせによるアダマンタンの酸素酸化が報告されている¹⁰⁶⁾。また、(式 7) のエポキシ化において用いられた μ_3 -オキソ錯体と類似の Fe(II) Fe(III)₂O(OAc)₆(py)₃ を触媒とし、亜鉛末の存在下にアダマンタンを酸素酸化すると、2000 回以上のターンオーバーで、かつかなり高い選択性で 2 級炭素が酸素化される¹⁰⁷⁾。Fe(salen) 系も Fe_3O 系も、3 級炭素に対し 2 級炭素の酸素化効率、ラジカル自動酸化の場合よりはるかに高い。

6. アルコール、アミン、硫黄化合物の酸化

6.1. アルコールの酸化 アルコールのアルデヒド、ケトンへの酸化は合成的に重要なものである。アルコールの酸化は脱水素反応であるから、基本的には O_2 を必要としない。従って、アルコールの酸素酸化においては、 O_2 が手軽に使える水素受容体であるというのが最大の利点ではあるが、最終的には H_2O に至る O_2 の還元過程で生ずるさまざまな O_2 の活性種が副反応を併発しないよう考慮する必要がある。

温和な反応条件下でのアルコールの酸素酸化においては白金触媒がよく用いられてきた。他の白金族金属の均一系酸素酸化における触媒能について研究されるようになったのは比較的新しい。

Pd(II)/Cu(II) 触媒系は飽和のアルコールの O_2 による脱水素酸化に用いられる¹⁰⁸⁾。 O_2 の役割は Pd(II) の再生にある。この反応系は一般にオレフィン性のアルコールには適用できない。しかし、(式 46) のようにフラン合成にうまく使える場合もある¹⁰⁹⁾。

RuCl₃ も飽和のアルコールの脱水素酸化の触媒として

働く¹¹⁰⁾。Ru は前述の Pd 系と異なり、オレフィン性アルコールの酸化にも使える。アリルアルコールの α, β -不飽和カルボニルへの酸素酸化においては、 RuCl_2IP_3 ¹¹¹⁾ や μ_3 -オキソ錯体 $\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOR})_6$ ^{⑥112)} が触媒として有効である。一步進めて、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を触媒として用いると液相不均一酸化系が設定できる¹¹³⁾。これらルテニウム触媒によるアリルアルコールの酸素酸化反応の特徴は、オレフィンの立体化学が反応を通じてよく保持されること、および 1 級アルコールの方が 2 級より酸化され易いことである (式 47)。

α -ケトアルコールや α -ヒドロキシエステル類も RuCl_2IP_3 などの触媒を用いると酸化される。パントイルラクトンの場合、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や Ru/C 触媒を用いた液相不均一系で良好な結果が得られる¹¹⁴⁾。

Pd(II) 触媒, Ru(II~IV) 触媒のいずれにおいても, アルコラート経由の脱水素酸化が起こっていると考えられる。Pd 系では Wacker 反応の場合のように Pd(0) が関与している可能性が高い。一方, Ru 触媒系では, Ru(II) の強い水素移動触媒能を考慮すると, Ru(II) より原子価状態の低いものの関与は考え難い。Ru(II) ハイドライドの関与と, 後述するアミンの酸化で考えられている機構のように, Ru(II)~Ru(IV) の間の酸化還元サイクルが考えられる。いずれにしろ, O₂ は水素(電子)受容体として働くわけで, 結果として H₂O₂ (O₂²⁻) といった還元種が生ずるはずであるが, 基本的にはアルコールの脱水素酸化を複雑にはしていない。Ru のヒドロペルオキシドを酸化剤とした反応における触媒能や過酸化水素分解能を考える必要がある。

銅塩が α -ケトアルコールなど活性化されたアルコールの酸素酸化触媒として働くことは知られているが、通常のアルコールの酸化に対してはうまく機能しない。しかしニトロキシルの酸化種であるニトロソニウムイオンの酸化力を生かすと種々のアルコールをカルボニルに変

換できる¹¹⁵⁾。その他、今までに記載した $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ 錯体もルイス酸存在下、アルコールの酸素酸化触媒として、ある程度機能する¹¹⁶⁾。

6.2. アミンおよび硫黄化合物の酸化 RuCl_3 を触媒としてアミンを酸素酸化すると、1, 2 級アミンからは主としてニトリル、ケトン、アミドが¹¹⁰⁾、そして 3 級アミンからはアミン *N*-オキシドとカルボン酸¹¹⁷⁾ が得られる。特に、3 級アミンの酸化において *N*-オキシドが生成することから、反応系には、次のように Ru(Ⅲ) ではなく Ru(Ⅱ), Ru(Ⅳ) が関与すると考えられている (式 50)。RuX₂ (DMSO)₄ 錯体触媒によるスルフィドのスルホキシドへの酸素酸化でも同様の考え方がされている¹¹⁸⁾。

一方、Ru(II)錯体、 $\text{RuIP}_2(\text{PhCH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ 、を触媒としてベンジルアミンを酸素酸化すると、上記の RuCl_3 系よりはるかに効率良くベンゾニトリルが生成し、ベンズアミドは全く副生しない。この場合には Ru(III)が反応に関与しているらしい。¹¹⁹⁾

その他, $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ 系でイソチオシアネートをイソシアネートに変換する方法が報告されている¹²⁰⁾。

7. おわりに

有機合成という視点から酸素酸化反応の研究を眺めた

時、使いものにならないという印象を受けるものが多いであろう。しかし、それらの中には、多大の努力を必要とするが、酸素酸化の利点を生かしたプロセスになり得るというものが少なからずある。また、今まで殆んど解決の糸口がつかめなかったような酸素酸化反応の研究に対し、新しいアプローチの可能性を示唆しているものもいくつかある。華々しい展開はないが、酸素酸化反応の研究に加速度が付いてきているのは確かであろう。

ここで紹介した研究における流れとか背景を充分に述べる事ができず、断片的になったことをお詫びする。また、重要な文献の脱ろうもあろうかと思われるがお許し願いたい。拙稿がこの分野の研究の進展に少しでも役立てば幸いである。

(昭和60年3月1日受理)

文 献

- 1) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds" Academic Press, New York (1981)
- 2) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* II, **1983**, 346
- 3) J. E. Lyons, "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase" in "Applied Industrial Catalysis" ed by B. E. Leach, Vol. III, pp131-214, Academic Press, Tokyo (1984)
- 4) W. S. Trahanovski, "Oxidation in Organic Chemistry", Academic Press, New York (1978)
- 5) K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica*, **12**, 63 (1979)
- 6) 小槻日吉三, 斉藤 烈, 有合化, **38**, 936 (1980)
- 7) 大鷲幸一郎, *ibid.*, **41**, 337 (1983)
- 8) S. Patai, "The Chemistry of Peroxides", John Wiley & Sons, New York (1983)
- 9) K. Kaneda, K. Jitsukawa, T. Itoh, S. Teranishi, *J. Org. Chem.*, **45**, 3004 (1980)
- 10) B. J. Aurret, D. R. Boyd, P. B. Coulter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 463
- 11) 渡辺信子, 松本正勝, 第49回日本化学会春季年会講演予稿集(東京) 3 O 28 (1984)
- 12) 松本正勝, 渡辺信子, 第17回酸化反応討論会講演予稿集(筑波) p 127 (1983)
- 13) G. Gadelle, I. Seree de Roch, *FP*, **2**, 070, 406 (1971)
- 14) R. Budnik, J. Kochi, *J. Org. Chem.*, **41**, 1384 (1976)
- 15) S. C. Sethi, A. D. Natu, M. S. Wadia, *Heterocycles*, **18**, 221 (1982)
- 16) S. Ito, K. Inoue, M. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6450 (1982)
- 17) E. deRuiter, *Erdöl Kohle*, 510 (1972)
- 18) 宮田直樹, 広部雅昭, 有合化, **41**, 861 (1983) およびその引用文献
- 19) I. Tabushi, A. Yazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7371 (1981)
- 20) I. Tabushi, K. Morimitsu, *ibid.*, **106**, 6871 (1984)
- 21) D. Mansuy, M. Fontecave, J.-F. Bartoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 253
- 22) M. A. Andrews, C.-W. F. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4268 (1982)
- 23) A. Heumann, F. Chauvet, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2767 (1982)
- 24) M. A. Andrews, T. C.-T. Chang, C.-W. F. Cheng, T. J. Emge, K. P. Kelly, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5913 (1984)
- 25) S. E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, D. A. Muccigrosso, J. P. Solar, *ibid.*, **104**, 4266 (1982)
- 26) H.-S. Ryang, C. S. Foote, *ibid.*, **102**, 2129 (1980)
- 27) T. Miyashi, M. Kamata, Y. Nishizawa, T. Mukai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 147
- 28) J. Tsuji, *Synthesis*, **1984**, 369
- 29) J.-E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 335 (1983)
- 30) H. Ogawa, H. Fujinami, K. Taya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 1274
- 31) K. Januszkiewicz, H. Alper, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5159 (1983)
- 32) idem, *ibid.*, **24**, 5163 (1983)
- 33) H. Mimoun, *Pure & Appl. Chem.*, **53**, 2389 (1981)
- 34) W. G. Lloyd, B. Luberoft, *J. Org. Chem.*, **34**, 3949 (1969)
- 35) 松本正勝, 黒田圭子, 日特開 昭 55-317, 55-9029 (1980)
- 36) T. Hosokawa, T. Ohta, S. Murahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 848
- 37) O. S. Andell, J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.*, **244**, 401 (1983)
- 38) W. Hafner, R. Jira, S. Sedlmeir, J. Smidt, *Chem. Ber.*, **95**, 1575 (1962)
- 39) 田中まり子, 浦田尚男, 洲上高正, 第50回日本化学会春季年会予稿集(東京) 2 W 38 (1985)
- 40) B. S. Tovrog, F. Mares, S. E. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6618 (1980)
- 41) M. A. Andrews, K. P. Kelly, *ibid.*, **103**, 2894 (1981)
- 42) I. Tabushi, N. Koga, *ibid.*, **101**, 6458 (1979)
- 43) M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 874
- 44) T. Okamoto, S. Oka, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2191 (1981)
- 45) idem, *J. Org. Chem.*, **49**, 1589 (1984)

- 46) M. T. Atlay, M. Preece, G. Strukul, B. R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 406
- 47) 諸岡良彦, 鈴木寛治, 有合化, **41**, 316 (1983)
- 48) M. Matsumoto, "Synthesis with Singlet Oxygen" in "Singlet Oxygen" ed by A. A. Frimer, Vol. III, CRC Press, Boca Raton, FL (1985)
- 49) D. H. R. Barton, G. Leclerc, P. D. Magnus, I. D. Menzies, *J. Chem. Soc. (D)*, **1972**, 447
- 50) S. F. Nelsen, D. L. Kapp, M. F. Teasley, *J. Org. Soc.*, **49**, 579 (1984)
- 51) D. H. R. Barton, R. K. Haynes, P. D. Magnus, I. D. Menzies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 511
- 52) R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 665 (1984)
- 53) L. Carlton, G. Read, M. Urgelles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 586
- 54) 神谷佳男, 岡田敏彦, 有合化, **39**, 805 (1981)
- 55) G. Read, J. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1313
- 56) E. Tempesti, E. Montoneri, L. Giuffr, G. Airildi, *J. Org. Chem.*, **45**, 4278 (1980)
- 57) G. A. Artamkina, A. A. Grinfel'd, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4989 (1984)
- 58) R. Neumann, Y. Sasson, *J. Org. Chem.*, **49**, 1282 (1984)
- 59) 東洋曹達, 日特開 昭 53-43,944 (1978)
- 60) 井藤壮太郎, 佐々木和夫, 有合化, **41**, 839 (1983)
- 61) 木村栄一, 町田良輔, *ibid.*, **42**, 407 (1984)
- 62) 木村栄一, 町田良輔, 第18回酸化反応討論会要旨集(東京) p. 91 (1984)
- 63) E. Kimura, R. Machida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 499
- 64) 西長 明「蛋白質, 核酸, 酵素」別冊 No. 26, 共立出版, p. 214 (1983)
- 65) BASF, BP, **1**, 268, 653 (1972)
- 66) M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4437 (1981)
- 67) A. Nishinaga, T. Shimizu, T. Matsuura, *ibid.*, **21**, 1265 (1980)
- 68) *idem*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 970
- 69) A. Nishinaga, H. Tomita, M. Oda, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 339 (1982)
- 70) A. Nishinaga, S. Yamazaki, T. Matsuura, *Chem. Lett.*, **1983**, 1729
- 71) *idem*, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5805 (1984)
- 72) P. Capdeville, M. Maumy, *ibid.*, **23**, 1573 (1982)
- 73) *idem*, *ibid.*, **23**, 1577 (1982)
- 74) *idem*, *ibid.*, **24**, 5611 (1983)
- 75) M. Matsumoto, H. Kobayashi, Y. Hotta, *J. Org. Chem.*, **49**, 3435 (1984)
- 76) *idem*, *Syn. Commun.*, **15**, 515 (1985)
- 77) 船引卓三, 田中庸裕, 溝口 晃, 触媒, **26**, 432 (1984)
- 78) J. Tsuji, H. Takayanagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7349 (1974)
- 79) T. R. Demmin, M. M. Rogić, *J. Org. Chem.*, **45**, 2739 (1980)
- 80) E. Balogh-Hergovich, G. Speier, Z. Tyeklr, *Synthesis*, **1982**, 731
- 81) T. Funabiki, H. Sakamoto, S. Yoshida, K. Tarama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 754
- 82) M. Matsumoto, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1433 (1982)
- 83) Y. Tatsuno, M. Tatsuda, S. Otsuka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1100
- 84) T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Yoshida, *Chem. Lett.*, **1983**, 917
- 85) Y. Nishida, H. Shimo, S. Kida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1611
- 86) M. G. Weller, U. Weser, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3752 (1982)
- 87) L. S. White, P. V. Nilsson, L. H. Pignolet, L. Que, Jr., *ibid.*, **106**, 8312 (1984)
- 88) 松本正勝, 黒田圭子, 第14回酸化反応討論会講演要旨集(横浜) p. 148 (1980)
- 89) G. A. Hamilton, "Molecular Mechanism of Oxygen Activation", ed by O. Hayaishi, Academic Press, New York, pp. 405-451 (1974)
- 90) D. Kimball, K. S. Kim, D. K. Mohanty, E. Vanotti, F. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3871 (1982)
- 91) C. E. Coburn, D. K. Anderson, J. S. Swenton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 987
- 92) M. Utaoka, S. Matsushita, H. Yamasaki, A. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1063 (1980)
- 93) M. Utaoka, M. Hojo, Y. Fujii, A. Takeda, *Chem. Lett.*, **1984**, 635
- 94) K. Hayakawa, K. Ueyama, K. Kanematsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 71
- 95) S. Ito, M. Matsumoto, *J. Org. Chem.*, **48**, 1133 (1983)
- 96) S. Ito, K. Aihara, M. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3891 (1984)
- 97) D. Schumann, A. Naumann, *Chem. Ber.*, **115**, 1626 (1982)
- 98) O. Toussaint, P. Capdeville, M. Maumy, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3819 (1984)
- 99) A. Donetti, O. Boniardi, A. Ezhaya, *Synthesis*, **1980**, 1009
- 100) F. Yuste, A. E. Origel, L. J. Brena, *ibid.*, **1983**, 109

- 101) Y. Yano, M. Ohshima, S. Sutoh, M. Nakazato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1031
 102) Y. Yano, M. Ohshima, S. Sutoh, *ibid.*, **1984**, 695
 103) 米田文郎, 薬学誌, **104**, 97 (1984)
 104) H. Aklbrecht, M. Dietz, W. Raab, *Synthesis*, **1983**, 231
 105) A. R. Stoit, U. K. Pandit, *Heterocycles*, **20**, 2129 (1983)
 106) I. Tabushi, T. Nakajima, K. Seto, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2565 (1980)
 107) D. H. R. Barton, M. J. Gastiger, W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 731
 108) T. F. Blackburn, J. Schwartz, *ibid.*, **1977**, 157
 109) F. Camus, B. Hasiak, M. Martin, D. Couturier, *Syn. Commun.*, **12**, 647 (1982)
 110) R. Tang, S. E. Diamond, N. Neary, F. Mares, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 562
 111) M. Matsumoto, S. Ito, *ibid.*, **1981**, 907
 112) 松本正勝, 伊藤 哲, 黒田圭子, 第16回酸化反応討論会講演要旨集(京都) p. 19 (1982)
 113) M. Matsumoto, N. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **49**, 3435 (1984)
 114) M. Matsumoto, S. Ito, *Syn. Commun.*, **14**, 697 (1984)
 115) M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortés, C. S. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3374 (1984)
 116) B. S. Tovrog, S. E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, *ibid.*, **103**, 3522 (1981)
 117) D. P. Riley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1530
 118) D. P. Riley, R. E. Shumate, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3179 (1984)
 119) S. Cenini, F. Porta, M. Pizzotti, *J. Mol. Cat.*, **15**, 297 (1982)
 120) S. M. Paraskewas, A. A. Danopoulos, *Synthesis*, **1983**, 638

次 号 予 定

巻 頭 言

学際的研究に向けて.....

富 岡 穂 一

総説および総合論文

クモの糸の化学.....

大 崎 茂 芳

多炭糖の合成化学.....

福 田 芳 正

須 網 哲 夫

新植物生長促進物質ブラシノライドと関連ブラシノステロイドの合成化学.....

森 謙 治

ケイ素原子の特性を利用する環状付加反応.....

今 井 信 行

寺 尾 良 一

阿 知 波 雄

(アレーン)トリカルボニルクロム(0)錯体を触媒とする還元反応.....

柴 崎 正 勝

袖 岡 幹 子

技術発達史

シュウ酸製造技術の変遷.....

板 谷 博

ケミカルス覚え書き

ピリジン塩基類.....

阿 部 伸 幸

ブデン-1.....

篠 原 善 之

十 字 路

アントラキシン.....

大 崎 茂 芳

多炭糖.....

須 網 哲 夫

カルバサイクリン }.....

柴 崎 正 勝

18 electron rule }

REVINDEX, 新しい合成ほか