The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ヘテロクムレンの反応に関する研究
Author(s)	南, 享
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29976
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【25】

氏名・(本籍)	南(みなみ)　享(とおる)
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	第　1792　号
学位授与の日付	昭和44年7月25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	**ヘテロクムレンの反応に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 阿河　利男 (副査) 教授 松田　住雄　教授 大平　愛信　教授 堤　繁 教授 竹本　喜一　教授 大河原六郎　教授 小森　三郎 教授 戸倉仁一郎

論文内容の要旨

本論文はヘテロクムレン（主として含イオウヘテロクムレン）の反応に関する基礎的研究を系統的に進めた結果をまとめたもので，7章よりなっている。

第1章は緒論であって，本研究の目的および研究の概要を述べた。

第2章はN—スルフィニルアミンと重量系に炭素を含むヘテロクムレン（イソシアナート，イソチオシアナート，二硫化炭素）の反応について論述したものである。これらの反応において交換反応と縮合反応が同時に起っていることを明らかにした。

第3章ではN—スルフィニルアミンの銅触媒反応，塩基触媒反応について述べた。銅触媒反応ではアゾ化合物が，塩基触媒反応ではスルホジイミドが生成することを明らかにした。

第4章ではN—スルフィニルアミン，スルホジイミドと三価リン化合物，リンイリドの反応について検討した。N—スルフィニルアミンやスルホジイミドの重畳系のチッ素とイオウの結合はリン化合物との反応により容易に解裂することを明らかにすると共にその反応機構について考察した。

第5章ではスルホジイミドとケテンの反応について述べた。スルホジイミドとケテンは容易に1：1付加合物を生成することを明らかにした。これはスルホジイミドのチッ素とイオウの結合が強く分極しているためと考察した。また1：1付加物の分解反応をとおして他のヘテロクムレンとの反応性ならびに関連性について比較検討した。

第6章ではケテンとチイランおよびオキサジラン等のヘテロ三員環化合物の反応について述べた。チイランとの反応においてはチイランの異常開環による γ- チオラクトンの生成することを明らかにした。オキサジランからアルデヒドおよびケトンを脱離して，コハク酸イミド誘導体の生成することを述べた。

第7章ではイソシアナートと活性メチレン化合物の反応について検討した。イソシアナートはモノアルキル基置換活性メチレン化合物により，ナトリウム存在下で高分子量のポリマーの生成することを明らかにした。

以上要するに重畳系に炭素を含むヘテロクムレンと炭素を含まないヘテロクムレンはヘテロクムレンとしての共通の性質を有することを見出すと同時に全く異種の反応をおこなうことを明らかにした。またその理由について考察した。

論文の審査結果の要旨

本論文は重畳系に炭素を含まないN—スルフィニルアミン，スルホジイミド等の含イオウヘテロクムレンを中心に，種々のヘテロクムレンの反応について研究したものである。従来これらの含イオウヘテロクムレンの研究はほとんど行なわれておらず未解決の分野として残されていたが，本研究により次のような興味ある新知見を得ている。

（Ⅰ） 含イオウヘテロクムレンは他のヘテロクムレンと不安定な1.2—環状付加物を生成し，その付加物は熱により容易に分解して交換反応ならびに縮合反応をする。ケテンとは安定な1.2—環状付加物を生成する。これらの反応はN—スルフィニルアミンならびにスルホジイミドのN＝S結合が容易に分極し得るため進行したものである。

（Ⅱ） N—スルフィニルアミンのN＝S結合は銅触媒により解裂してアゾ化合物を生成する。アニオン触媒では他のヘテロクムレンには見られない縮合反応を行ない，スルホジイミドを生成する。

（Ⅲ） N—スルフィニルアミンやスルホジイミドは三価リン化合物やリンイリドと容易に反応して重畳系の解裂を起こし，新しいP＝N結合を有する化合物を生成する。

以上の研究成果は，ヘテロクムレンの化学さらには有機合成化学の研究に重要な貢献をするものである。したがって本論文は博士論文として価値あるものと認める。