

Title	脂肪族スルホンアミドの反応に関する研究
Author(s)	大橋, 武久
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30197
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	おお 大	はし 橋	たけ 武	ひさ 久
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2239	号	
学位授与の日付	昭和46年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	脂肪族スルホンアミドの反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	小森 三郎		
	(副査) 教授	戸倉仁一郎	教授	三川 礼
	教授	塩川 二郎	教授	田村 英雄
			教授	吉川 彰一
				教授
				田中 敏夫
				教授
				新良宏一郎
				教授

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、脂肪族スルホンアミドおよびその誘導体の選択的、高収率かつ容易に進行しうる数種の新反応を開発し、合成化学的見地から検討を加えたものである。特に脂肪族スルホンアミドのN-ハロゲン化合物の反応について詳細に検討し、N-ハロスルホンアミドより生成するスルホンアミドラジカルの分子内水素引き抜き反応、付加反応、アリル位のハロゲン化等における反応性について研究し、これらの反応を選択的に進行させうる条件を検討しあわせて今までほとんど未知であるスルホンアミドラジカルの水素引き抜き反応および付加反応における反応性について、系統的に研究した。

本論文は、緒論、4章および総括よりなっている。緒論では、近年興味のもたれている活性ハロゲン化合物の種々な反応および、合成化学的見地からの本研究の意義について述べられている。

第1章では、N-ハローN-メチル、N-ハローN-t-ブチルアルカンスルホンアミドの分解反応により、直鎖アルキル基の γ -位、 δ -位にハロゲンが転位する反応を開発し、この転位反応における選択性の向上について検討し、側鎖アルキル基を有する5員環、6員環サルタム誘導体を合成した。種々の反応条件でこの転位反応を検討し、スルホンアミドラジカルの分子内水素引き抜き反応におよぼす影響を考察し、6員環遷移状態を経る1.5水素移動が、7員環遷移状態を経る1.6水素移動より2倍程度早いこと、強酸溶媒中ではプロトン化されたスルホンアミドラジカルにより、1.5水素移動が加速されることを明らかにした。

第2章では、 α -オレフィンの利用を目的とし、 α -オレフィンへの極性基の導入をN-クロロエタンスルホンアミド類との反応によって検討した。N-クロロN-メチルエタンスルホンアミドは、ラジカル反応条件下で、反-マルコニコフ型付加体を形成したが、N、N-ジクロロエタンスルホンアミドと α -オレフィンとの反応では、自発的な反応が開始され、脂肪族 α -オレフィンでは、主としてイオンの付加が進行し、スチレンではラジカル付加が優先することを明らかにした。また、反応条件を選択することで脂肪族 α -オレフィンでもラジカル付加を進行させうることを認めた。さらに

付加反応後の光照射により二次的な選択的な1,5水素移動の生成が見出され、これはスルホンアミドラジカルによる分子内水素引抜き反応によることを明らかにした。

第3章では、窒素にかさ高い置換基を有するN-ハロ-N-t-ブチル、N-ハロ-N-シクロヘキシルエタンスルホンアミドと、 α -オレフィンの反応によって、アリル位ハロゲン化反応が収率良く進行することを認めている。特にこの方法によると α -オレフィンのアリル位塩素化が高収量で行い得るので界面活性剤中間体の新しい製造方法として興味あることを指摘している。

第4章では、未置換スルホンアミドから、四酢酸鉛の酸化的脱水素により、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフィド中で一段階でN-スルホニルスルホキシイミン、N-スルホニルスルフィリイミンを合成する新反応について述べている。

総括では以上の結果が要約されている。

論文の審査結果の要旨

本論文は比較的容易に合成できるにもかかわらず、従来あまり研究が行われていない脂肪族スルホンアミドについて、詳細な研究を行ない、いくつかの新しい反応を見出し、種々の有用な化合物の新合成法を開拓したものである。すなわちスルホンアミドの窒素に結合した水素をハロゲンで置換した種々のN-ハロスルホンアミド類は、主としてハロゲンのアルキル鎖への転位反応、擬ハロゲンとしてオレフィンへの付加反応もしくはオレフィンのアリル位ハロゲン化反応などの諸反応を行なうことを認め、それぞれの反応の機構、反応条件を明らかにするとともに、N-ハロスルホンアミドの化学構造と反応様式を関連づけることに成功した。また未置換スルホンアミドの酸化によってイミノスルフラン、イミノオキシスルフランを合成する新しい反応を見出した。このような基礎的成果に加えて、上記諸反応によって従来合成が困難であった、アルキル側鎖をもつ5員環、6員環サルタム類、N-スルホニルアジリジン類、N-スルホニルスルフィリイミン、スルホキシイミンなどの有用な合成中間体が容易に得られることが確かめられ、合成化学上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。