



Title	ニトリルとホスゲンの反応に関する研究
Author(s)	柳田, 祥三
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30284
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

氏名・(本籍)	柳 田 祥 三
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2098 号
学位授与の日付	昭和45年7月6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	ニトリルとホスゲン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 阿河 利男 教授 田中 敏夫 教授 塩川 二郎 教授 新良宏一郎 教授 田村 英雄 教授 吉川 彰一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、塩化水素存在下におけるニトリルとホスゲンの反応に関する研究をまとめたもので、緒言、本文4章および総括からなっている。

第1章では、 α -水素を2個もつ脂肪族ニトリルを封管中、塩化水素存在下にホスゲンと加熱反応させることにより、6-クロロ-3, 5-ジアルキル-4(3H)-ピリミドンが収率よく生成することを明らかにし、生成したピリミドン誘導体の若干の性質について述べている。さらに生成機構を検討し、この閉環反応の限界を明らかにするとともに、N-(1-クロロアルキリデン)アルキルアミジン塩酸塩が反応中間体であることを明らかにし、反応機構を考察している。その反応機構に基き、ニトリルのかわりに相当する第1アミドを用いても、上記のピリミドン誘導体が一段階で得られることを見いだしている。

第2章では、フェニルアセトニトリルおよび、その誘導体を塩化水素存在下にホスゲンと反応させることにより、1,3-ジクロロイソキノリン誘導体の生成することを見だし、新しい簡単なイソキノリン環の一段階合成法を確立している。

この閉環反応が、 α -クロロスチリルイソシアナートを経由することを確認し、生成機構を明らかにしている。

第3章では、種々のニトリルの塩化水素との加熱反応を検討しN-(1-クロロアルキリデン)アルキルアミジン塩酸塩が収率よく結晶として単離される事を見だし、従来の報告の誤りを正している。 α -水素を2個もつニトリルからのアミジン塩酸塩は、ホスゲンと反応し、第1章で明らかにしたピリミジン誘導体を与えるが、2-クロロ置換ニトリルからのアミジン塩酸塩とホスゲンの反応では、全く新しい型のピリミジン誘導体である2,5-ジヒドロ-4, 5, 6-トリクロロ-5-アルキル-2-(1-クロロアルキリデン)ピリミジンが収率よく生成する事を見いだしている。また、2-アルキル置

換ニトリルからのアミジン塩酸塩とホスゲン反応では、反応物を水で処理する事により、5,5-ジアルキルバルビツール酸が生成する事を見だし、生成機構を考察している。

第4章では、芳香族ニトリルの塩化水素存在下におけるホスゲンの反応を検討し、2-クロロ-4,6-ジアリル-S-トリアジンとアロイルクロリドがほぼ等モル、収率よく生成する事を明らかにしている。さらに、反応中間体のN-(1-クロロベンジリデン)カルバミルクロリドを単離確認し、トリアジン環生成の反応機構について、詳細に検討している。

論文の審査結果の要旨

本論文は塩化水素存在下におけるニトリル類とホスゲンの反応を有機合成化学的見地に立って検討したものである。

α -水素を2個もつ脂肪族ニトリルを塩化水素存在下にホスゲンと加熱反応させ、6-クロロ-2,5-ジアルキル-4(3H)-ピリミドンが収率よく生成する事を明らかにするとともに、N-(1-クロロアルキリデン)アルキルアミジン塩酸塩が反応中間体である事を認め、反応機構を明らかにしている。

その反応機構に基き、ニトリルのかわりに相当する第1アミドからも上記のピリミドン誘導体が一段階で得られることを見だししている。

フェニルアセトニトリルおよびその誘導体とホスゲンの反応においては、従来の方法では合成困難な1,3-ジクロロイソキノリン誘導体を一段階で収率よく合成する注目すべき方法を確立している。さらにこの開環反応が α -クロロスチリルイソシアナートを經由する事を確認し、生成機構を明らかにしている。

さらに、種々のニトリル類と塩化水素との加熱反応を検討し、N-(1-クロロアルキリデン)アルキルアミジン塩酸塩が収率よく結晶として単離される事をみだし、従来の誤りを正している。

2-置換ニトリルからの上記アミジン塩酸塩とホスゲンの反応で、全く新しい型のピリミジン誘導体である2,5-ジヒドロ-4,5,6-トリクロロ-5-アルキル-2-(1-クロロアルキリデン)ピリミジンおよび5,5-ジアルキルバルビツール酸が容易に合成される事を明らかにし、生成機構を考察している。

芳香族ニトリルとの反応では、2-クロロ-4,6-ジアリル-S-トリアジンとアロイルクロリドがほぼ等モル生成する事を明らかにし、反応中間体のN-(1-クロロベンジリデン)カルバミルクロリドを単離確認しトリアジン生成の反応機構を詳細に検討し、明らかにしている。

以上のように本論文は、工業的に容易に合成可能なニトリル類から、工業薬品、医薬、農業の原料として用途の多い含窒素複素環化合物を、数多く全く新しい方法で合成することに成功したもので、工業上また、学術上貢献するところが大きであって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。