

Title	典型金属化合物と含硫黄ヘテロクムレンとの反応に関する研究
Author(s)	藤波, 達雄
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32548
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

氏名・(本籍)	藤 波 達 雄
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 6 5 3 号
学位授与の日付	昭和54年 4 月 27 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	典型金属化合物と含硫黄ヘテロクムレンと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 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民 教授 林 晃一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属-ヘテロ原子結合を有する典型金属化合物と含硫黄ヘテロクムレンとの付加-脱離反応に関して、各種ヘテロクムレンの合成への利用、および金属化合物の構造と反応性との関係について検討した結果をまとめたもので、12章から成っている。

第1章は緒言で、従来の研究を参照して本研究の目的と意義を明らかにし、本論文の概要を述べている。

第2章では、リチオアミンと二硫化炭素との付加-脱離反応について検討している。付加体からのリチウムスルフィドの脱離は、過剰の二硫化炭素を添加することによって著しく促進され高収率でイソチオシアナートが得られることを明らかにしている。

第3章では、ジリチオまたはジマグネシオ化したチオ尿素あるいは尿素と二硫化炭素との反応により、安定な尿素類の炭素-窒素結合が容易に開裂し、2倍モルのイソチオシアナートが生成することを見出している。さらにイソチオシアナートの生成過程についても考察している。

第4章では、リチオ化したチオカルバミド酸または、カルバミド酸エステルの分解における、二硫化炭素または二酸化硫黄の反応促進効果を明らかにしている。

第5章では、ジメタロチオ尿素と二硫化炭素または二酸化硫黄との反応について、反応条件および実験操作の検討により、カルボジイミドの合成に成功している。

第6章では、ジリチオ化したN-置換チオアミドと二硫化炭素または二酸化硫黄との反応によるケテンイミンの生成について述べている。また、活性メチレン化合物のカルボンイミドイル化反応についても検討している。

第7章では、リチオアミンと二酸化硫黄との反応によるスルフィニルアミンの生成について述べている。

第8章では、有機スズアルコキシドと各種ヘテロクムレンとの反応において、1つのスズ原子上のアルコキシル基の数およびアルコキシル基の種類により、脱離反応性に顕著な差異を生ずることを明らかにし、その原因についても考察している。

第9章では、第8章の結果の応用として、有機スズジアルコキシドを用いるオルトカルボキシラートの新しい合成反応について述べている。

第10章では、会合性の異なる3種の環状有機スズ化合物とイソチオシアナートとの反応を、速度論的に検討し、会合性と反応性との関係について明らかにしている。

第11章では応用研究として、有機スズアルコキシドを用いて合成されたスピロオルトカルボナートの新しいタイプの開環転位重合について述べている。

第12章は以上の結果をまとめたものである。

論文の審査結果の要旨

一般に第I、第II族典型金属化合物と極性多重結合化合物との付加-脱離反応は、付加過程は容易でも脱離過程が困難であるため有機合成への応用は少なかった。

本論文はこれらの反応で極性多重結合化合物として簡単な含硫黄ヘテロクムレンを用いることにより脱離反応が容易に進行することを見出したことに基づくものである。

すなわち、ブチルリチウムまたは Grignard 試薬を用い、脱離反応に二硫化炭素を用いて、アミン、尿素、チオ尿素、チオカルバミド酸から夫々イソチオシアナートを、チオアミドあるいはジフェニルメタンからケテンイミンを、またアミンからスルフィニルアミンを合成した。

含硫黄ヘテロクムレンの脱離反応を促進する能力を示すと次の順序である。

$\text{SO}_2 > \text{CS}_2 > \text{COS} > \text{CO}_2$ 此の方法は、従来法と比較し、危険な薬品、合成困難あるいは、不安定な有機金属化合物等を使用しないので、簡便かつ安全性の点ですぐれた特長を有している。

また、有機スズ化合物と含硫黄ヘテロクムレンの反応では、反応性の大きい二官能性のジブチルスズジアルコキシドと二硫化炭素との反応を行ない特異な脱離反応が起ることを見出している。これはスズと硫黄との極めて強い親和性を示すもので、この反応で新しいオルトカルボン酸エステルの合成法が開発された。得られた5~7員環スピロオルトカルボナートは三フッ化ホウ素エーテラートを触媒として特徴ある転位を伴う重合をするモノマーであることが発見された。

以上のように本論文は典型有機金属化合物と簡単な含硫黄ヘテロクムレンの反応によって有機合成上重要な試薬であるヘテロクムレンの簡便且つ安全な合成法を示し、また新しい重合をするモノマーを開発したもので、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。