OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON THE REACTIONS OF HETEROCUMULENES IN THE PRESENCE OF METAL CARBONYLS
Author(s)	馬場, 章夫
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/889
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	馬場(ばば)章夫(あきお)
学位の種類	工学博士
学位記番号	第3601号
学位授与の日付	昭和51年3月25日
学位授与の要件	工学研究科石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**金属カルボニルを用いる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 園田 昇　教授 大河原六郎　教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民　教授 桜井 洸　教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は，複素環化合物の合成試剤として有用であるヘテロクムレンの利用範囲の拡大を目的とし，活性の低い反応試剤とヘテロクムレンとの反応を金属カルボニル存在下において行った結果をまとめたもので，緒論，本文4章，結論よりなっている。

緒論では，ヘテロクムレンに関する従来の研究内容を概説し，本研究の意義を明らかにしている。

第1章では，フェニルブロムアセチレンとイソシアナート，カルボジイミドとの反応を鉄ペンタカルボニル存在下で行い，アセチレンとヘテロクムレンの付加反応にハロゲン化物のカップリング反応が組み合わさった反応を報告し，カルボジイミドとイソシアナートとでは異った種類の生成物が得られるのは中間体の電荷安定性の差によるものと推論している。

第2章においては，ケテンと，その芳香族性のため通常親電子試薬とは反応し難いシクロプロペノンとの反応を検討してある。この反応は触媒量のニッケルテトラカルボニルによって容易に進行し，高収率で1：1シクロ付加物を与えることを明らかにし，反応溶媒，温度，ニッケルテトラカルボニルの量などの最適条件に関しても検討を加えてある。

第3章では，シクロプロペノンとN－スルフィニルアミンとの反応を検討し，当モルのニッケルテトラカルボニルの存在下で反応を行うと，1：1シクロ付加物の他にS＝OとC＝Oの交換したシクロ付加物が生成する事を確認し，この交換反応に関し，置換基効果，交換機構などに対して詳細に検討してある。この交換反応はニッケルテトラカルボニルの代りに鉄ペンタカルボニルを用いることによって防ぐことが可能であり，1：1シクロ付加物が選択的に得られることを明らかにしてある。

第4章では，ニッケルテトラカルボニルの存在下，α,α'－ジブロムキシレンとジフェニルケテンと

の反応について述べてある。α,α'－ジブロムオルトキシレンとの反応でスピロ化合物が主生成物として得られることを見出し，この生成物の構造を^{13}C－NMR 等を用いて決定し，このスピロ化反応がオルトキシレンに特有のものであることを明らかにしてある。またこの反応でジフェニルケテンのヘキサメチルホスホリックトリアミド中での加熱処理により，テトラフェニルアレンおよびジフェニルケテンダイマーが得られることを見出している。

結論では，本研究で得られた成果をまとめてある。

論文の審査結果の要旨

本論文は，活性の低いヘテロクムレンとハロゲン化合物，シクロプロペノン等が金属カルボニル化合物を用いることにより容易にシクロ付加をすることを見出し，種々の環状化合物の新しい合成法を提示したものである。

数々の成果の内でも，ケテンとシクロプロペノンとが，容易に，選択性よく，シクロペンテン－1，2－ジオンを生成する反応が触媒量のニッケルテトラカルボニルによって進行するという新しい触媒反応を見出している。

以上の成果は学術的，工学的に寄与するところ大であり，従って本論文は博士論文として価値あるものと認める。