

【245】

氏名	山 本 經 二 やま もと けい じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 92 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>Vilsmeier 反応型を主とする数種の有機合成反応に関する研究</b>
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 田 良 平 教 授 熊 田 誠 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はジメチルホルムアミドとオキシ塩化リンとの錯合体を活性水素を有する化合物に反応させて、これにアルデヒド基を導入する Vilsmeier 反応において、ジメチルホルムアミドの代わりにその性質が近似しているジメチルスルホキシドを用い Vilsmeier 型の反応を期待して研究を行い、その結果を主としてまとめたものである。その外 Vilsmeier 反応に関連のある若干の研究結果をあわせて報告している。

第1章は本論文全般の概要であり、第2章においてジメチルスルホキシドがオキシ塩化リンと錯合体を形成すること、ならびにこの錯合体をジメチルアニリンに反応させるとパラ・ジメチルアミノチオアニソールが得られ一方、アニソールにこの錯合体を反応させるとメチルパラ・メトキシベンジルスルフィドが生成する新しい事実を見出している。ジメチルアニリンとアニソールとで反応生成物が異なることの理由は未解決であるが、ジメチルアミノナフタリンについてはジメチルアニリンと同様に  $\text{Ar-S-CH}_3$  が反応生成物であり、メトキシナフタリンについては  $\text{Ar-CH}_2\text{-S-CH}_3$  が反応生成物である事実を見出している。また、ジメチルスルホキシドの代わりにメチルフエニルスルホキシドを用い、これとオキシ塩化リンとの錯合体をアニソールおよびジメチルアニリンに反応させると、いずれの場合もパラ位置に  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}$  基がよく導入されることを見出している。

次にスルホキシドに対するグリニヤール反応を研究している。この反応については従来ほとんど研究例が無いが、著者はジメチルスルホキシドその他のスルホキシドと9種のグリニヤール反応体との反応を研究し、その反応生成物としてグリニヤール反応体の有機基がスルホキシドの  $\alpha$ -メチレン（またはメチル）に結合したスルフィドを確認している。ただしベンジルマグネシウムクロリドをジメチルスルホキシドに反応させると異常反応を起して、メチル・オルソ、メチルベンジル・スルフィドの生成することを確かめ、正常、異常反応のいずれについても反応を機構的に説明している。

次に著者はジメチルスルホキシドに無水酢酸または無水安息香酸を作用させて得られるメチル・アシルオキシメチル・スルフィドがメチルメルカプタンのホルムアルデヒドによるメチロール化物のアシル化物

であるとの考えから、このものに他の活性水素化合物で置換される反応の起ることを予想し、アニソールと反応させ予期のようにパラ・メトキシベンジル・メチル・スルフィドと酢酸または安息香酸の得られることを確かめている。

第3章は塩化シアヌルとジメチルホルムアミドの1:2付加物による芳香族化合物のホルミル化に関する研究であって、Vilsmeierの反応に用いられるオキシ塩化リンの代わりに塩化シアヌルを用いてもVilsmeier反応が起る新事実を見出したのである。即ちこの1:2付加物をジメチルアニリン、ピラゾール、ジメチルアミノナフタリン、レゾルシンジメチルエーテル、インドール、チオフエンに作用させるとそれぞれアルデヒド基が導入される。

第4章ではVilsmeier反応の錯合体に近似のジクロルメチル・エーテルを芳香族化合物にフリーデル・クラフツ反応で縮合させてアルデヒドを合成する反応をジフェニルエーテルに応用してジフェニルエーテルのパラモノアルデヒドを合成する反応を研究し、目的物の外にキサントンの生成する新しい事実を認めている。さらにジフェニルスルフィドにこの反応を応用するとチオキサントンが主反応生成物で、ジフェニルスルフィドのパラ・アルデヒドが外に少量生成することを確かめている。ジフェニルセレニドからはパラ・アルデヒドがこの方法で収量は少いが得られている。

また、ジクロルジメチルエーテルとグリニヤール反応体との反応を研究し、グリニヤール反応体の有機基にアルデヒド基を導入することができること、しかし、むしろグリニヤール反応体の有機基がジクロルメチルエーテルの一つのクロルを置換したカルビノールのメチルエーテルの方が主生成物であることを認めている。

第5章は2-オキサゾリジノンに関する研究であって、3-ビニル-2-オキサゾリジノンをジエタノールアミンと炭酸ジエチルから得られる3-( $\beta$ -オキシエチル)-2-オキサゾリジノンから合成し、これを重合させてポリマーとなし、このポリマーを加熱して脱炭酸ガス分解を行わせる手段によってポリマーが不溶性になり、塩基性のアニオン交換樹脂となる新しい事実を見出している。

### 論文審査の結果の要旨

ジメチルスルホキシドはジメチルホルムアミドと同様に溶剤として登場してきた化合物であるが、近年ジメチルスルホキシドの化学反応的挙動が大きな研究の対象になってきている。著者はつとにこの点に着眼して、ジメチルスルホキシドの呈する新しい化学反応を研究し、若干の新しい分野を開拓した。

ジメチルホルムアミドについてはVilsmeier反応が知られているが、ジメチルスルホキシドがジメチルホルムアミドと類似の性質を有することから、まず著者はジメチルスルホキシドとオキシ塩化リンとの錯合体についてVilsmeier反応型の反応が起り得るものと予想し、数種の活性水素化合物に対してこの反応を試み、反応相手の種類によって反応生成物が異り、その反応機構は未解決であるが、予期の通りVilsmeier型反応の起ることを確かめている。また、スルホキシドに対してのグリニヤール反応がほとんど研究されていないことに着目し、若干の例についてこの両者の間の反応を開拓している。また、ジメチルスルホキシドに酸無水物を作用させて得られる。メチル・アシルオキシメチルスルフィドが一種のホルムアルデヒドによる連結化合物であるとの考えから、これについて交換連結反応の起る新事実を見出してい

る。

さらにジメチルホルムアミドの塩化シアヌルとの錯合体を Vilsmeier 反応に用い得ること、Vilsmeier 反応の錯合体と近似のジクロルメチルエーテルをジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィドに反応させてキサントン、チオキサントンが生成する新しい事実を見出し、またジクロルジメチルエーテルについてのグリニヤール反応に関しても新しい事実を認めている。

以上、これを要するに本論文はジメチルスルホキシドおよびその他のスルホキシドについて Vilsmeier 型の新反応の起る事実を見出し、さらにこれに関連のある近似化合物についても同様に新しい研究結果を得たものであつ、学術上ならびに實際上貢献するところが少くない。

よつてこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。