

【270】

氏名	林 良 之 はやし よし ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 183 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 1 月 23 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	ジメチルスルホキシドおよびアミンオキシドの反応に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は7章よりなっていて、第1章は概説、第7章は総括である。

ジメチルスルホキシド（以下 DMSO と略称）および第3アミンN-オキシドはその呈する化学反応が多様多様であって、近年有機化学の分野において共に大きな研究対象になっている化合物である。本論文の内容もこの二つの化合物の呈する新しい化学反応を研究開拓したものである。

第2章は酸塩化物を触媒とする DMSO の反応に関する研究であって、その主幹をなす研究結果はアセトフェノンに安息香酸クロリドの存在下に DMSO を反応させると容易により収率で 1-フェニル -2,4,6,8-テトラオキサビシクロ〔3,3,0〕オクタンなる新化合物が生成すると言う新反応を見出した事実である。この反応をさらにアセトフェノン以外の芳香族メチルケトンについて行ない類似生成物が得られることを認めている。この新反応の反応機構は複雑でいろいろの反応径路が考えられるが、著者は考え得るあらゆる径路について詳細な実験的検討を加え、結局、まず DMSO と酸塩化物とからクロルチメルメチルスルフィドを生じ、これが DMSO と反応してメタンスルフエニルクロリドとなり、これがアセトフェノンのメチル基に反応して α -ケト- α -クロルメチルスルフィドとなり、これがさらに DMSO によって酸化されて、フェニルグリオキザールとなり、DMSO から別にこの反応条件にて生成するホルムアルデヒドとフェニルグリオキザールとの反応によって上示のテトラオキサビシクロオクタンとなるものであることを立証している。

次に酸塩化物の存在下にスチレンに DMSO を反応させる研究を行ない、この場合もメタンスルフエニルクロリドが中間に生成し、これがスチレンの二重結合に付加した反応生成物ならびに副反応生成物を単離確認し、それぞれの生成機構を究明している。

第3章は硫酸存在下における DMSO と若干の芳香族化合物との反応に関する研究であって、まず反応相手にスチレンを選び、反応生成物としてアセトフェノン、 α -フェニルエチルアルコール、メチル α -フェニルエチルスルフィド、ケイ皮アルデヒド、メチルシンナミルスルフィド、1,3-ジフェニルブテン -1

を確認し、それぞれの生成機構を検討している。硫酸存在下に DMSO をナフタリンに反応させた場合の反応生成物は α -ナフトアルデヒド、メチル α -ナフチルメチルスルフィドであり、アニソールの場合にはオルソ・メトキシベンザルデヒドとアニスアルデヒドであることを認めている。また、同条件下で、ベンゾニトリル、スチレンオキシドなどに対する化学反応をも研究していて、それぞれについて適正なる反応機構の説明を加えている。

第4章は無水酢酸を触媒とする DMSO の反応に関する研究であって、フェノール類に DMSO をジシクロヘキシルカルボジイミドとリン酸の存在下に反応させるとフェノールのオルソ位置にチオメトキシメチル基が導入されることが既知であるが、著者はジシクロヘキシルカルボジイミドの代わりに無水酢酸を用いても同じ反応が起り同種の反応生成物が得られることを見出している。

また、活性メチレン化合物に無水酢酸の存在下に DMSO を反応させると安定な S-イリドがよい収率で得られる新事実を見出している。この結果は時を同じくして他の研究者によっても認められている。

第5章はカルボン酸のアルコキシメチルエステルの合成に関する研究であって、第3アミン N-オキシドに酸無水物を作用させてカルボン酸の第2アミンのアミドが得られる既知反応の中間段階が明らかでないが、著者はアルコールの存在下に第3アミン N-オキシドと酸無水物とを反応させてカルボン酸のアルコキシメチルエステルをよい収率で単離することに成功し、これを以って今まで明らかでなかった上述の反応の中間段階が一層明らかになることを示している。

第6章は DMSO あるいは第3アミン N-オキシドの酸化反応に関する研究であって、アルキルハライド、ベンジルハライドを DMSO で酸化して相当するアルデヒドを合成する既知反応において、この反応系中にエピクロロヒドリン、その他のエポキシ化合物を共存させるとこの酸化反応が円滑に起り目的とするアルデヒドがよい収率で得られることを見出している。例えばベンジルクロリドからはベンズアルデヒドがこの酸化手段では僅かしか得られないが、この系中にエピクロロヒドリンを共存させると80%と言う高収率でベンズアルデヒドが得られることを見出している。かつ、この場合にエポキシ化合物の呈する好影響の原因を追究し、この場合エポキシ化合物から生成するハロヒドリンの異性体の分離定量を行なって、その結果から反応機構を明らかにしている。

さらに DMSO ならびにトリメチルアミン N-オキシド、ピリジン N-オキシドのエポキシ化合物に対する反応を研究し、既知の α -ケトアルコールの生成する外に、エポキシ化合物の C-C ボンドが DMSO またはアミンオキシドによって酸化切断された二種のカルボニル化合物が生成する新事実を見出し、反応条件によっては後者の方が主反応生成物になることを認め、その反応機構に検討を加えている。さらに、DMSO によってカルベンが酸化されて相当するカルボニル化合物が生成する新反応を見出している。

論文審査の結果の要旨

ジメチルスルホキシド（以下 DMSO と略称）は非プロトン性極性溶剤としての特長の外に、その化学反応的性質が多種多様で、この点において近年有機合成化学の分野において大きい関心が持たれている化合物である。その化学反応的性質はメチルスルフィニルカルバニオンとしての性質、ジメチルスルホニウ

ムメチリドあるいはジメチルスルホキソニウムメチリドとしての性質、酸化作用ならびに酸性メジウム中での化学反的性質などに分類することができるが、本論文はこれらのうちで酸塩化物、酸無水物ならびに硫酸の存在下における DMSO の呈する数種の新化学反応を開拓し、さらに DMSO と第3アミン N-オキシドがその化学的性質において近似していることにかんがみ、この両化合物の呈する酸化作用についても二、三の新しい事実を見出し、これらの研究結果をまとめたものである。

まず、アセトフェノンその他の芳香族メチルケトンに安息香酸クロリドの存在下に DMSO を作用させると1-フェニル-2,4,6,8-テトラオキサビシクロ〔3,3,0〕オクタンが生成する新しい事実を見出し、あらゆる角度からその生成機構に検討を加え、DMSO と安息香酸クロリドから生成したメタンスルフェニルクロリドとアセトフェノンとの反応によって α -ベンゾイル- α -クロルメチルメチルスルフィドが生じ、これが DMSO によって酸化されてフェニルグリオキサールができ、DMSO からこの反応条件下に同時に生成したホルムアデヒドとフェニルグリオキサールとの反応によってテトラオキサビシクロオクタンが生成するものであることを確めている。

さらにスチレンを反応相手に選び、(DMSO + 安息香酸クロリド) および (DMSO + 硫酸) の反応を研究し、反応生成物の分離確認から反応機構に検討を加え、多くの新しい知見を得ている。その他、二、三の芳香族化合物に (DMSO + 硫酸) の反応を研究し、それぞれ新しい結果を得ている。

次に (フェノール + DMSO + ジシクロヘキシルカルボジイミド + 燐酸) の反応によるフェノールのオルソ位置のチオメトキシメチル化反応において、ジシクロヘキシルカルボジイミドの代わりに無水酢酸を用いても同じ結果の得られること、ならびに活性メチレン化合物に (DMSO + 無水酢酸) を反応させて安定なる S-イリドの得られるなどの新事実を認め、さらに第3アミン N-オキシドにアルコールの存在下で酸無水物を作用させてカルボン酸のアルコキシメチルエステルを生成物として単離、Polonovski 反応の機構解明に寄与する結果を得ている。

次に DMSO および第3アミン N-オキシドの酸化作用についても二、三の新しい結果を得ている。即ちアルキルハライドの DMSO による酸化においてエピクルヒドリンその他のエポキシ化合物を反応系中に共存させるとその酸化が円滑に進むことを認め、エポキシ化合物から由来したハロヒドリンの異性体の分離定量の結果から、この場合エポキシ化合物の呈する反応促進効果の機構を明らかにしている。また、エポキシ化合物を DMSO または第3アミン N-オキシドで酸化する場合にエポキシ化合物の C-C ボンドが酸化切断されて二種のカルボニル化合物が生成する新反応や、カルベンが DMSO によって酸化されて相当するカルボニル化合物になる新しい結果を得ている。

以上これを要するに本論文はジメチルスルホキソニウムメチリドおよび第3アミン N-オキシドの酸クロリド、酸無水物、ならびに硫酸の存在下に呈する新反応を数多く見出し、それらに詳細な機構的検討を加え、さらにジメチルスルホキソニウムメチリドおよび第3アミン N-オキシドの酸化作用についても有効な酸化条件ならびに新酸化実例を見出し、それぞれの新反応に対して適正な反応機構を示したものであって、学術上ならびに実際上貢献するところが少なくない。

よって本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。