

氏 名 増 田 良 一
ます だ りよう いち
 学位の種類 工 学 博 士
 学位記番号 論 工 博 第1204号
 学位授与の日付 昭 和 54 年 7 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 Silica Gel as A New Versatile Synthetic Tool in
 Organic Synthesis
 (シリカゲルを用いる新しい有機合成反応)

(主 査)
 論文調査委員 教 授 吉 田 善 一 教 授 松 浦 輝 男 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はシリカゲルを触媒として用いることにより、高能率、高選択的かつクリーンな新しい有機合成反応を開発することを目的として行われたもので、序論と10章からなっている。

序論では、シリカゲルを有機合成反応の触媒として用いる場合の基本的な考え方が述べられており、また、本研究で得られた成果の概要とその意義が示されている。

第1章では、アルキルベンゼン類と塩化スルフルルとの反応において、少量のシリカゲルを添加すると、過酸化ベンゾイル存在下でも核塩素化のみが起るという極めて注目すべき研究が述べられており、本反応におけるシリカゲルの機能についても考察されている。

第2章では、チオアニソールに塩化スルフルルを加えると室温で定量的にそのメチル基が塩素化されるのに、少量の含水シリカゲルを添加すると反応のコースは全く変り、フェニルメチルスルホキシドのみが定量的に得られること、このフェニルメチルスルホキシドは0℃以下でも塩化スルフルルと激しく反応するのにも、シリカゲル存在下では全く安定で、これを除くと再び激しい反応のおこることが述べられている。さらに、このチオ基のスルホキシド基への選択酸化法は反応の一般性、収率および操作の簡便性から既知の方法より優れたものであることが示されている。

第3章では、これまで合成困難であった α -クロルアルキルスルホキシドの合成が前章の方法を α -クロルアルキルスルフィドに適用することにより極めて簡単かつ大規模に行いうるようになったことが述べられている。

第4章では、含水シリカゲル-塩化スルフルル系が、従来用いられてきた重金属類に比し、チオアセタールのカルボニル化合物への変換に極めて有用なことを述べている。

第5章では、 ^{18}O で標識したスルホキシドやカルボニル化合物の合成に、第2章および第4章の方法が好都合に応用しうることを見出し、本法によって各種の ^{18}O 標識化合物が極めて容易、安価かつ大量に合成しうるようになったことが述べられている。

第6章および第7章は、第3章の方法で始めて大量かつ容易に合成可能となった α -クロロメチルスルホキシド類の新反応の開発について述べたものである。この研究により、従来合成困難であった α -プロモおよびヨードメチルスルホキシドの合成が容易となり、また、グリニヤール試薬との反応による新型式のスルホキシド合成反応が見出されている。

第8章は、FAMSO とグリニヤール試薬との反応、ならびに反応生成物ジチオアセタールへの含水シリカゲル—塩化スルフリル系の作用によるアルデヒド合成について述べたものである。本研究により、温和な条件でハロゲン化芳香族より対応する芳香族アルデヒドの高収率合成、 β -プロモスチレンよりケイ皮アルデヒドの簡易合成が可能となったことが示されている。

第9章では、ハロゲン化アルキルまたはアリールのハロゲンを各種のアルキルスルフィニル基で置換するのに有用な試薬としてのベンゾイルジクロロメチルスルホキシドの合成ならびにその反応例が述べられている。また、著者が上述の研究において見出したスルホキシド類とグリニヤール試薬との反応がまとめられ、その反応機構について考察されている。

第10章では、塩化スルフェニル、クロロメチルスルフィド、塩化硫黄、塩化チオニル等と芳香族化合物との縮合反応に、シリカゲルが非常に優れた触媒となることを見出し、従来用いられてきたハロゲン化金属系ルイス酸触媒に比し、本法は収率がよく、反応後の操作も極めて簡単であり、また、芳香族チオールの合成法として有用であることが述べられている。

論文審査の結果の要旨

現在、有機合成プロセスの開発にあたっては省資源、省エネルギー、環境保全の立場から、合成プロセスの高能率性、高選択性、クリーン性が要求されている。本論文はこの要求に答えるために行ったシリカゲルを用いる新しい有機合成反応についての研究結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. 過酸化ベンゾイル存在下での塩化スルフリルによるアルキルベンゼン類の塩素化はラジカル機構で進み、側鎖が選択的に塩素化される。ところが、これに少量のシリカゲルを添加すると、核塩素化のみが高選択的かつ速やかに起ることを見出した。この研究はシリカゲルが顕著なラジカル反応抑制能およびイオン反応促進能を有することを見出した点で注目すべきものである。

2. チオアニソールは室温で容易に塩化スルフリルと反応し、定量的にフェニルクロロメチルスルフィドを与えることが知られている。ところが、この反応系に少量の含水シリカゲルを加えると反応のコースは全く変わり、定量的にフェニルメチルスルホキシドに酸化されることを見出した。また、本反応の生成物、フェニルメチルスルホキシドは0℃以下でも塩化スルフリルと激しく反応するが、シリカゲル存在下では全く安定であることを見出した。著者は本反応を応用してスルホキシドの簡便かつ高選択的合成法、他法では合成困難な α -ハロアルキルスルホキシドの新合成法を開発した。

3. 含水シリカゲル—塩化スルフリル系がチオアセタール基のカルボニル基への変換試薬として極めて優れていることを見出した。本変換法は水銀塩を用いる必要がなく、従来法より操作がはるかに簡単であり、反応が高選択的かつ一般性を有している。また、本法の応用によりカルボニル酸素が完全かつ簡便

に重酸素置換されることを見出し、各種の ^{18}O 標識化合物合成上極めて有用な新ルートを開拓した。

4. 含水シリカゲル—塩化スルフリル系を用いることにより、 α -プロモナフタリンから α -ナフトアルデヒド、 β -プロモスチレンからケイ皮アルデヒドの合成など、実用上重要な各種アルデヒド類の新合成法を開発した。

5. 芳香族および脂肪族ハロゲン化物のハロゲンを容易にアルキルスルフィニル基またはアリールスルフィニル基で置換する方法を見出し、スルホキンド類の新合成法の開発に寄与した。

6. 塩化スルフェニル、クロロメチルスルフィド、塩化硫黄、塩化チオニルなどと芳香族化合物とのフリーデル・クラフツ型反応において、シリカゲルが従来使用されてきたハロゲン化金属系触媒に比し、格段に優れた触媒となることを見出した。本反応はアルキルベンゼン類への SH 基の導入法として利用する。

以上を要するに、本論文はシリカゲルを触媒として用いることにより、高能率、高選択的かつクリーンな新有機合成反応の開発に成功すると共に、実用上有用な各種の有機化合物の新合成法、簡便合成法を見出したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。