

氏 名	大 島 昭 雄
	おおしま あきお
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 244 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 5 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	フェニルエーテル誘導体に関する研究

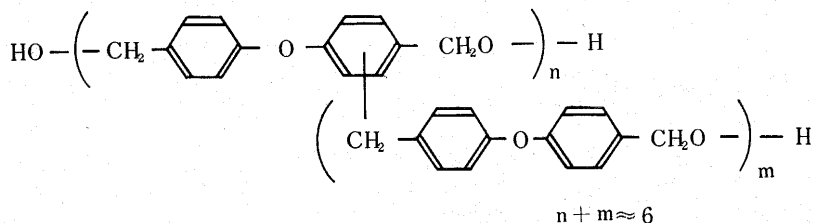
論文調査委員 (主査) 教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 加治有恒

論文内容の要旨

主論文は第1部、第2部、第3部および第4部の四部からなっていて、ベンジル型化合物のベンゼン核をフェニルエーテルで置換した化合物、すなわちフェニルエーテル誘導体、とくにクロルメチル化フェニルエーテルおよびその誘導体について基礎的研究をおこなったもので、この種の誘導体に関する研究は極めてすくなく、未だ系統的研究は見当らない。

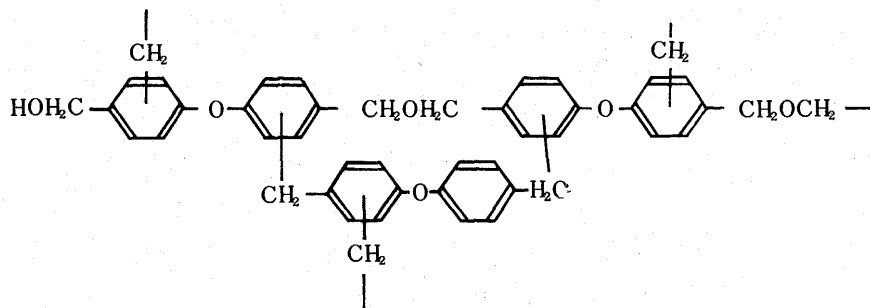
主論文第 1 部においては、分離の困難な多成分から成っているフェニルエーテルのクロルメチル化物について、このクロルメチル基がメタノール性水酸化カリウムと容易にかつ定量的に反応し、熱的に安定なメトキシメチル化フェニルエーテルに誘導されることを発見し、この事実を利用してクロルメチル化フェニルエーテルを対応するメトキシメチル化フェニルエーテルに誘導し、これをトリフロロプロピルメチルシリコンを固定相液体とする昇温ガスクロマトグラフで分析することに成功した。しかも、これについての実験操作条件を詳細に検討した。

主論文第2部においては、p-クロルメチルフェニルエーテルの塩基による加水分解で生ずる重縮合物の構造を解析し、その生成機構を論じた。すなわち均一系で p-クロルメチルフェニルエーテルを水酸化ナトリウムと反応させ高収率で p-オキシメチルフェニルエーテルが得られるが、不均一系で水酸化ナトリウムと反応させると、反応は液量によって左右され、それが多量であれば均一系と同様の結果をあたえるが、少量であれば p-オキシメチルフェニルエーテルの生成は僅少にとどまり、生成物の大部分は高重



(A)

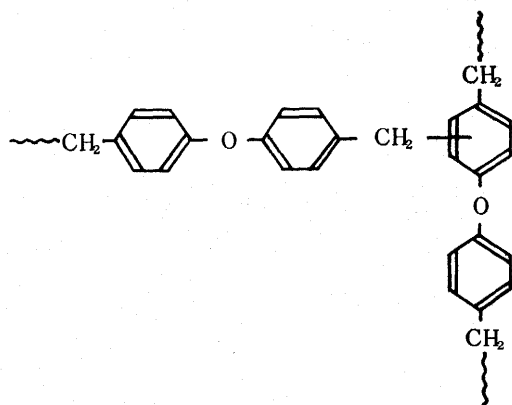
縮合物であった。この高重縮合物をジオキサンで抽出することによって低重縮合体を分取し、このものの構造を赤外線吸収スペクトル、元素分析、分子量測定などをおこなって検討し、その結果つぎのように推定した(A)。また、ジオキサンに不溶の物質の構造も上記と同様の検討結果から、さらに重縮合したものでつぎのようであろうと考えた(B)。さらに、これら重縮合物生成の機構を提唱し、溶液中では容易に求核置換反応がおこって p- オキシメチルフェニルエーテルを生ずるが、不均一系でしかも液量がすくない



(B)

場合には、これが水層に溶けきらず油層中に移行し、これと未反応のクロルメチル体との間でエーテル化あるいはベンゼン核のアルキル化などの反応がおこり(A)のような構造の重縮合物、あるいはさらに縮合が進んだ(B)のような構造の高分子体を生ずるとした。

主論文第3部においては、各種 p- 置換フェニルエーテルの Lewis 酸による縮合反応において、溶媒がトルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素の場合には、置換基の如何にかかわらず p- 置換フェニルエーテルと溶媒2分子との間に Friedel-Crafts 反応型の縮合がおこって $(C_6H_5CH_2C_6H_4)_2O$ または $[(CH_3)_2C_6H_3CH_2C_6H_4]_2O$ で示される化合物が得られ、これに反し溶媒がベンゼン、ニトロベンゼンおよびブロムベンゼンの場合には、 β -置換フェニルエーテルはいずれも自己縮合物を与ええることを見出した。これらの自己縮合物の構造を p- クロルメチル体から得られたものを例にとって詳細に検討した



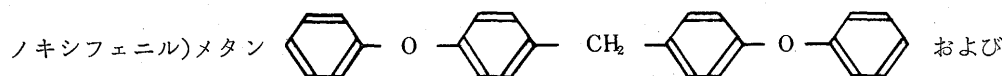
(C)

結果、自己重縮合物の骨格に対してつぎの構造を推定した(C)。そして、以上のことを説明するためにつぎのように考察した。すなわち、本反応の条件は、Fiedel-Crafts 反応型であり、いずれの場合にも

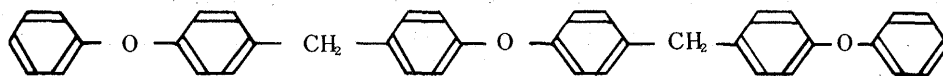
中間にカルボニウムイオン，たとえば

YCH_2 ——O—— CH_2^+ が生じ，したがって反応速度は相手方芳香核の反応中心の活性度によって定まる。一方自己重縮合は，生じたカルボニウムイオンがフェニルエーテル自体の活性中心へ縮合することであると解釈されるから，自己重縮合が優先するか，溶媒分子との反応が優先するかは，フェニルエーテル分子自体にある反応中心の活性度と溶媒分子の反応中心の活性度との強弱によって定まると考えられる。かくしてトルエン，キシレンのような電子供与基を有する溶媒を用いたときには，溶媒分子との縮合体が好収率で得られ，無置換のベンゼンや，ニトロベンゼンおよびブロムベンゼンのような電子吸引基を有する溶媒中では自己縮合が優先する。

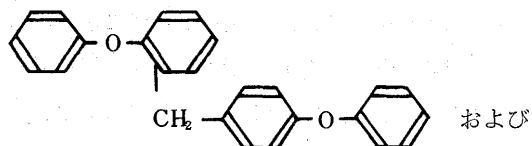
主論文第4部においては，酢酸共有下ではクロルメチル化剤の如何にかかわらずフェニルエーテルのフェノキシに対してp位でのクロルメチル化が促進せられ，反応温度が高いとき副生成物としてジ（p-フェノキシフェニル）メタン



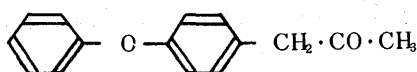
[p-(p-フェノキシ)ベンジル]フェニルエーテル



が得られ，さらに（p-フェノキシフェニル）（o-フェノキシフェニル）メタン



メトキシメチル化フェニルエーテル



が副生することを見出した。これら副生成物の成否は反応温度に依存し，60℃付近以上からはじめてクロルメチル体が未反応体とFriedel-Crafts反応型の縮合をおこない，これが副生成物を生ずる原因となっていることを明らかにした。

参考論文その1は，塩化パラジウム—ジメチルスルホキシド錯体またはベンゾニトリル錯体の共存下において，フェニルアセチレンを重合させ，その重合物の構造および性状を検討したものであり，その2は，塩化パラジウム—ベンゾニトリル錯体を触媒として3,4ジクロル-1-ブテンの異性化反応を究明したものである。

論文審査の結果の要旨

申請者は取り扱いの比較的困難なしかも系統的研究のなされていないフェニルエーテル誘導体，とくにクロルメチル化フェニルエーテルおよびこれらの誘導体について，その化学反応と反応機構，生成物の構

造と性質について詳細かつ基礎的検討を加えている。

主論文第1部においては、クロルメチルフェニルエーテルの迅速正確で簡便な組成分析法を新しく確立し、第2部においては、クロルメチルフェニルエーテルと水酸化ナトリウムの反応を研究し、クロルメチルフェニルエーテルから置換フェニルエーテル誘導体への合成条件の如何によって生成する高重縮合物の構造の変化ならびにその生成機構を詳細に追究しこれらを明らかにしている。また、第3部においては、各種置換フェニルエーテルの Lewis 酸による縮合反応に対する溶媒効果について、基礎的検討を加えるとともに、さらにその結果にもとづいて重縮合体の構造ならびにその生成機構を考察し興味のある知見を加えている。さらに、第4部においては、フェニルエーテルの反応条件と異性体の生成比率とを検討するとともに、生成物の構造決定をおこないその生成機構を明らかにし、新しい化合物を得ることにも成功している。

要するに、申請者はフェニルエーテル誘導体の化学反応とその機構、生成物の構造とその性質について詳細な実験を繰り返えし、新しい興味ある知見をこの分野に加え、有機化学特に合成化学と反応機構の領域に寄与するところが少なくない。また、参考論文にも申請者が有機合成化学と有機反応機構に関して十分な研究能力を有することが示されている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。