

| | |
|--------------|---|
| Title | STUDIES ON THE NEW PROCESSES FOR HETEROCYCLIC SYNTHESSES BY HETEROCUMULENES |
| Author(s) | 本吉谷, 二郎 |
| Citation | 大阪大学, 1982, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/1462 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | もと よし や じ ろう 本 吉 谷 二 郎 |
| 学位の種類 | 工 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 5 7 2 5 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 57 年 5 月 28 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 | ヘテロクムレンによる新しい複素環の合成法に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 阿河 利男 教授 松田 治和 教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ヘテロクムレンによる新しい複素環合成法の開発を目的とし、ヘテロクムレンの反応および新しい複素環合成試薬としての多官能ヘテロクムレンの開発について述べており、緒論、本論 5 章および結論からなっている。

緒論では 本研究の目的と意義およびその内容についての概略を述べている。

第 1 章では、ヘテロクムレンとしてフェニルイソチオシアナートおよび二硫化炭素を選び、これらがフェニルヒドラゾンと水素化ナトリウム存在下、容易に反応し 1,3,4-チアジアゾリジン類を好収率で与えることを示している。

第 2 章では、チオセミカルバゾンの酸化によって容易に 2-イミノ- Δ^3 -1,3,4-チアジアゾリンが生成することを示し、またこの化合物はケテン類との反応によって新規なチランスピロ- β -ラクタムへ高収率で誘導できることを明らかにしている。さらに、 β -ラクタムの脱硫反応による 4-イリデン- β -ラクタムの一般的合成法を確立している。

第 3 章では、新しい多官能ヘテロクムレンの開発を目的とし、硫黄原子団を有する C-スルフェニルケテンイミンの合成およびその複素環形成反応を検討し、このケテンイミンによるスルフェニル基を有する複素環化合物の合成法を確立している。

第 4 章では、ホスフィニル基を置換基とする C-ホスホノケテンイミンを開発し、求核試薬による付加反応および導入したリン原子の性質を利用した複素環生成反応について検討している。

第 5 章では、多官能ヘテロクムレンとしてのホスホノケテンの合成、およびオレフィン類との反応によるホスフィニル基を有するシクロブタノン環形成反応について検討している。

結論では、以上の研究成果をまとめて述べ、複素環合成試薬としてあまり注目されていなかったイソチオシアナート、二硫化炭素、ケテンイミンなどが有用な試薬となりうることを、また多官能ヘテロクムレンがファインケミカルス合成の分野において有用であることを強調している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、ヘテロクムレンの新しい反応性を解明すると共に、複素環合成試薬として有用な多官能ヘテロクムレンを開発することを目的としたもので、以下の様な知見を得ている。

- (1) 含硫ヘテロクムレンの新しい反応性を解明し、それを用いた含硫複素環合成ルートを開発している。特にフェニルイソチオシアナートとフェニルヒドラゾンとから、1,3,4-チアジアゾリジンの簡便合成法を確立している。
- (2) 上の反応を拡張させ、2-イミノ- Δ^3 -チアジアゾリンの合成に成功し、さらに新規なスピロ骨格をもつ β -ラクタム誘導体の合成法を開発している。
- (3) 新しい合成試薬として、C-スルフェニルケテンイミンを合成し、その反応性を明らかにしている。そして、このケテンイミンが硫黄置換基を持つ複素環合成試薬として有用であることを示している。
- (4) 新規な反応性を有するC-ホスホケテンイミンの合成に成功し、その複素環合成への応用について検討し、分子内Horner-Wittig反応を利用する複素環合成という新しいプロセスを確立している。
- (5) 有機リン置換基を有するケテンより α 位にホスフィニル基を有するシクロブタノンが得られることを明らかにし、今後各方面で利用できる可能性を示唆している。

以上の結果は、従来複素環合成試薬として価値の低かったイソチオシアナート、二硫化炭素およびケテンイミンについて新しい反応性を開発し、それによって各種複素環合成ルートを確認させたものであり、広範な応用が期待される。複素環合成試薬としての、新規な多官能ヘテロクムレンの開発による有用な複素環合成ルートの確立などと共に、実用的にも、学術的にも興味ある多くの知見を得ている。

これらの成果は、工業化学や有機合成化学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。