



Title	環状カルボニル化合物とニトロソ化剤の反応
Author(s)	片岡, 睦雄
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30809
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

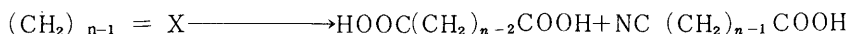
氏名・(本籍)	片岡睦雄
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 2643 号
学位授与の日付	昭和47年9月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	環状カルボニル化合物とニトロソ化剤の反応
論文審査委員	(主査) 教授 中川 正澄
	(副査) 教授 村田 一郎 教授 芝 哲夫

論文内容の要旨

第一部

リン酸中でシクロアルカノン誘導体とニトロシル硫酸の反応を検討し次の結果を得た。

(1) 8員環、12員環のシクロアルカノンおよびシクロアルカノンオキシムを97%以上のリン酸中でニトロシル硫酸と反応させると、 ω -シアンカルボン酸および α, ω -ジカルボン酸が得られた。



X := O, =NOH n=8, 12

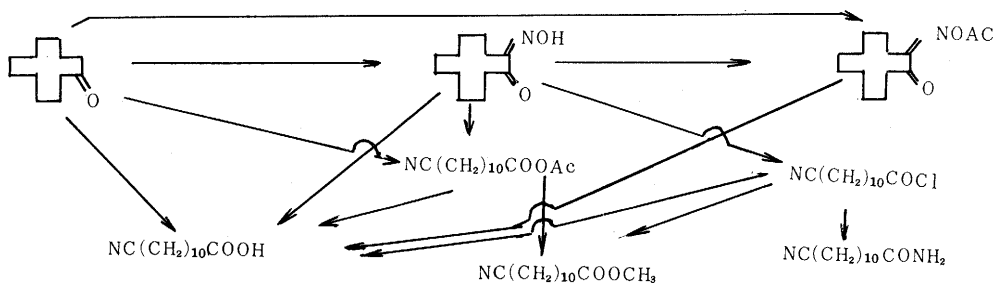
(2) 同様の反応を91%以下のリン酸中で行なうと、 α, ω -ジカルボン酸のみが得られた。

(3) 5員環、8員環、12員環のシクロアルカノールを85%以下のリン酸中でニトロシル硫酸と反応させると、低温では亜硝酸エステルとなり、高温ではシクロアルカノンに酸化された。

第2部

シクロアルカノンと塩化ニトロシルの反応を検討し下記の結果を得た。

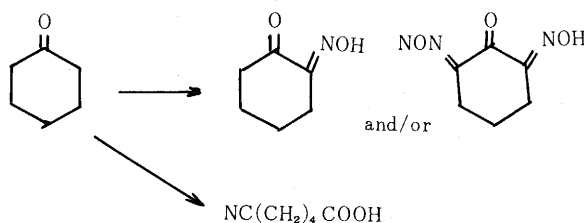
(1) ジクロドデカノンと塩化ニトロシルの反応は高収率で2-オキシイミノジクロドデカノンを与えた。後者について種々の条件下にBeckmann開裂反応を行なわせ、高収率で11-シアンウンデカン酸およびその誘導体を得た。



(2) シクロオクタノンについても同様な反応を行ない、2-オキシイミノシクロオクタノン、ついで7-シアンヘプタン酸を得た。

(3) シクロヘキサンと塩化ニトロシルの反応においては、反応条件によって、2-オキシイミノシクロヘキサノンあるいは2,6-ジオキシイミノシクロヘキサノンが得られた。

また塩化ニトロシルとBechmann開裂試薬を同時に反応させることにより、5-シアン吉草酸が一段で合成できた。

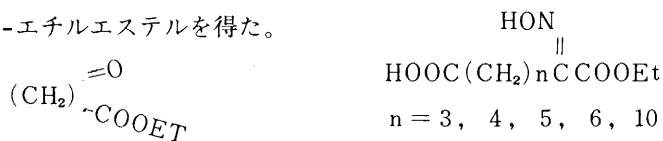


(4) 2-オキシイミノシクロアルカノンの立体構造は12員環がanti、8員環がantiとsyn、6員環はsynであった。

第3部

2-エトキシカルボニルシクロアルカノンとニトロシル硫酸の反応を検討し次の結果を得た。

(1) 硫酸、リン酸、酢酸中での反応において、一種の新規物質である2-オキシイミノアルカンニ酸-1-エチルエステルを得た。

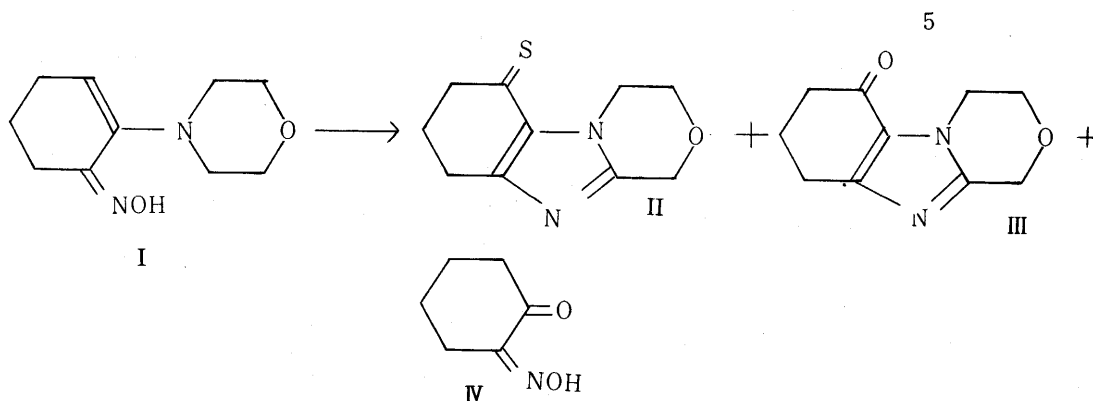


(2) $n = 4, 5$ のものを還元することにより新規アミノ酸を得た。



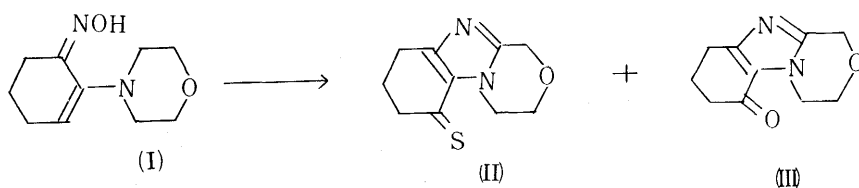
第4部

Beckmann開裂反応の展開として、2-モルホリノ-2-シクロヘキサノンオキシム(I)を塩化チオニルと反応させると、2個の新規複素環化合物II、IIIがそれぞれ4%、14%の収率で得られた。この他に2-オキシイミノシクロヘキサノン(IV)が33%得られた。IIIは後処理中にIIより生成したものと思われる。



論文の審査結果の要旨

本論文は四部より成り第1部はリン酸中のシクロアルカノンおよびその誘導体とニトロシル硫酸の反応を詳細に検討したものである。8員環、12員環シクロアルカノンおよびそのオキシムは97%以上のリン酸中では ω -シアンカルボン酸および α , ω -ジカルボン酸を与え、91%以下のリン酸中では α , ω -ジカルボン酸のみを生成することを見出した。6, 8, 12員環シクロアルカノールは85%以下のリン酸中で低温では亜硝酸エステル、高温ではシクロアルカノンを生ずる。第2部はシクロアルカノンと塩化ニトロシルの反応を研究したものであって塩化水素がこの反応を触媒することを見出し、シクロドデカノンより高収率で2-オキシミノシクロドデカノンを得ている。このものはリン酸、硫酸によりBeckmann開裂を起して11-シアンウンデカン酸を生ずる。シクロオクタノンも同様にして7-シアンヘプタン酸を与える。シクロヘキサノンは条件により2-オキシミノ-および2, 6-ジオキシミノシクロヘキサノンを生成する。また塩化ニトロシルと塩化チオニルを同時に作用させることにより5-シアン吉草酸が一段階で得られることを明らかにした。またこの研究に於て2-オキシミノシクロアルカノンの立体配置を赤外線吸収スペクトルにより決定した。第3部はエトキシカルボニルシクロアルカノンとニトロシル硫酸の反応に関する研究であって、5, 6, 7, 8, 12員環化合物について研究し、いずれも2-オキシミノジカルボン酸1-エチルエステルを生成することを見出し、これらの還元により新しいアミノジカルボン酸を合成した。第4部は環内に二重結合を持つオキシミノ化合物の塩化チオニルによるBeckmann開裂に関するものであって、2-ホルホリノ-2-シクロヘキサノンオキシム(I)が予期に反してテトラヒドロベンゾイミダゾール誘導体(II, III)を生成することを見出しその構造を確定した。



以上の研究は環状カルボニル化合物のニトロソ化剤との反応およびオキシミノ化合物の開環反応につき詳細に検討を加え、合成有機化学上有用な知見を加えたものであって、理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。