

Title	ケテンイミンのシクロ付加反応に関する研究
Author(s)	村井, 信行
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31633
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)	村 井 信 行
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 9 4 1 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ケテンイミンのシクロ付加反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 阿 河 利 男 (副査) 教 授 園 田 昇 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 大 平 愛 信 教 授 竹 本 喜 一 教 授 笠 井 暢 民 教 授 桜 井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ヘテロクムレンの一つであるケテンイミンの合成化学反応への適用を目的として不飽和極性化合物への環状付加反応挙動を検討し、その結果をまとめたものであり、その内容は緒言、本文3章および総括からなっている。

緒言では、ヘテロクムレン類の合成化学分野での重要性を述べ、本研究の意義を明らかにしている。

第I章では、トリフェニルケテンイミンとスルホジイミドの1,2-環状付加反応について検討し、1:1付加物であるベンゾチアトリアゼピン、およびスルホジイミドがナイトレン源として反応したアミノインドール、イミダゾリジン等が生成することを見い出している。また、この反応に対するスルホジイミドの置換基、および反応条件による影響について検討し、機構論的考察を加えることにより、ケテンとケテンイミンの反応様式の類似性を明らかにしている。

第II章では、数種類のケテンイミンとオキサジリジンおよびその異性体であるニトロンの反応について検討し、ケテンイミンによる酸素引抜き反応などを見い出すと同時に、1:1付加物であるジアゾリジン類やオキシインドール類を合成している。また従来報告されていたニトロンとケテンイミンの1:1付加物の構造の誤りを指摘し、これを訂正している。さらに、試薬の置換基の反応に対する影響を検討し、反応機構について考察を行い、オキサジリジンとニトロンの反応様式が異なっていることを明らかにするとともに、これらの反応がケテンイミンのC=N結合への付加によって進行することを明らかにしている。

第III章では、アジリジンとケテンイミンの反応について検討し、この反応がイミドイルアジリジンの簡便な合成法であることを明らかにしている。さらにイミドイルアジリジンはsyn-anti異性体の

混合物であることを，nmr スペクトルにより見い出している。また酸による加溶媒分解反応およびヘテロクムレン類との反応を通じて，イミドイルアジリジンの合成化学的応用について検討している。

総括では，以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は，合成化学的に非常に重要な位置を占めているヘテロクムレンの中で，研究の遅れているケテンイミンをとり上げ，極性不飽和化合物との反応を検討することにより，ケテンイミンの化学的性質を解明するとともに合成化学的応用の開拓を試みたものである。

特にオキサジリジンおよびニトロンとの反応における置換基の効果についての系統的な研究はケテンイミンの化学的性質を明らかにするものとして評価される。また酸素引き抜き反応など新しいタイプの反応によるイミダゾリジン類やオキシインドール類の新しい合成反応を見い出している。さらにスルホジイミドとの反応においては主反応としてナイトレンが関与した反応が起っていることを明らかにし，アミノインドール生成反応の過程を解明している。これらの化合物は通常のナイトレン源との反応では生成しないもので合成化学的にもその価値が高いものと言える。さらにアジリジンとの反応によるイミドイルアジリジンの簡便な合成法を確立すると共に，この化合物の化学的性質について検討し，このものが含窒素複素環化合物の中間体として有用であることを示唆している。

以上のように本論文はケテンイミンの反応性を明らかにすると共に複素環合成原料としての有用性を確立しており，本論文で述べられている重要な研究成果は有機合成化学関連分野のみならず工業化学的にも貢献するところが大きく，よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。