Osaka University Knowledge Archive

Title	Reaction of Ketocarbenoid with Hetero-multiple Bond
Author(s)	中野, 博文
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38023
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【16】

氏　　名	中　野　博　文（なかの　ひろふみ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　10122　号
学位授与年月日	平成4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科　有機化学専攻
学位論文名	Reaction of Ketocarbenoid with Hetero-multiple Bond （ケトカルベノイドとヘテロ原子多重結合化合物との反応）
論文審査委員	（主査） 教　授　井畑　敏一 （副査） 教　授　小田　雅司　　教　授　高橋　成年

論文内容の要旨

1）o－ジアゾアセチル安息香酸エステルの触媒分解によって生成する2－ベンゾピリリウム－4－オレートとイソチオシアナートとの反応では2：1－，3：1－4：1－，および5：1－付加物を単離し，2：1－付加物の構造をX線結晶構造解析により決定した。また，二硫化炭素との反応では二種類の2：1－付加物を単離し，X線結晶構造解析により構造を決定した。

2）置換ジアゾアセトフェノン，環状ジアゾケトン，α－ジアゾ－β－ケトエステルなどの二硫化炭素中における酢酸ロジウム触媒分解では，中間体であるチオカルボニルイリドが1，5－環化反応した1，3－オキサチオール－2－チオンを与えた。また，p－クロロジアゾプロピオフェノンやアジベンジルの反応では一旦生成した1，3－オキサチオール－2－チオンへのさらなるケトカルベノイドの攻撃によりチオカルボニルイリドが生成する。生成物としては，イリドの1，3－環化とそれに続く脱硫反応により2－メチレン－1，3－オキサチオールと，イリドの1，5－環化によりスピロビ（1，3－オキサチオール）を得た。一方，ジアゾマロン酸ジエステルの反応では，オキサチオール－2－チオン以外に1，2，4－トリチオランを得て，オキサチオール－2－チオンは光および熱によりトリチオランに変換することを明らかにした。

3）種々のイソチオシアナートとケトカルベノイドとの反応では，原料のジアゾカルボニル化合物の種類によりチオカルボニルイリド中間体を経由した2－イミノ－1，3－オキサチオール，およびアゾメチンイリド中間体を経由したオキサゾリン－2－チオンが得られた。一方，ジアゾジケトンとイソチオシアナートとの酢酸ロジウム触媒反応では，Wolff転位で生成したアシルケテンがイソチオシアナートと付加環化反応して2－チオキソ－1，3－オキサジン－4－オンを与えた。

4）置換フェニルジアゾ酢酸アリルとジ－t－ブチルチオケテンとの酢酸ロジウム触媒反応では，チオカルボニルイリド中間体が1，3－環化したアレンエピスルフィド，および1，5－環化した5－アリルオキシ－2－メチレン－1，3－オキサチオールがClaisen転位した4－アリル－2－メチレン－1，3－オキサチオラン－5－オン誘導体を与えた。また，置換フェニルジアゾ酢酸ホモアリル，ホモプロパルギルエステルや電子吸引基を有する不飽和エステルの反応でもチオカルボニルイリドの分子内付加環化反応は起こらず，アレンエピスルフィルドを与えた。

論文審査の結果の要旨

ヘテロ原子多重結合化合物とカルベノイドの反応は反応機構的にも合成化学的にも興味深い問題を含んでいる。中野君は種々のジアゾカルボニル化合物の触媒分解でできるケトカルベノイドとC＝S化合物との反応について検討した。二硫化炭素やイソチオシアナートとの反応では，チオカルボニルイリドを生成したのちに分子内1，5－環化して，1，3－オキサチオール－2－チオンや2－イミノ－1，3－オキサチオールを得た。置換ジアゾ酢酸アリルとジ－t－ブチルチオケテンとの反応ではチオカルボニルイリドの1，5－環化に続くClaisen転位による4－アリル－1，3－オキサチオラン－5－オンと1，3－環化によるアレンエピスルフィドが得られた。これらの反応は含硫黄複素環化合物の合成反応としても重要である。

以上のように，本研究はケトカルベノイドとヘテロ原子多重結合化合物との反応に関する多くの重要な知見を含んでいる。よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。