



Title	オキサゾールの異常Diels-Alder反応
Author(s)	石, 小蘭
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38083
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について 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	石 小 蘭
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 10598 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 5 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	オキサゾールの異常 Diels-Alder 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 富 岡 清

論 文 内 容 の 要 旨

オキサゾールは 2-アザジェン構造を有しており、電子不足型のオレフィン、アセチレンと Diels-Alder 反応をすることが知られている。一方、井畑、Vedejs および Hassner らは、オキサゾールがテトラシアノエチレン等の強力な親ジェン剤との反応において、オキサゾール環の開環を伴う形式的 $[3+2]$ 型の付加環化反応を行うことを見いだしている。しかし、この反応のレギオおよび立体選択性の制御に関する報告例はこれまでにない。5-アルコキシオキサゾールとカルボニル化合物との形式的 $[3+2]$ 型環化反応ではレギオ異性体である 2-オキサゾリン体及び 3-オキサゾリン体の生成が予測されるが、一方のレギオ異性体の 2-オキサゾリン-4-カルボキシレートは有機合成を行う上でのビルディングブロックとして利用することが可能な有用化合物である。従って本 $[3+2]$ 反応のレギオおよび立体選択性を制御し、2-オキサゾリン体の新規合成法を開発することは合成化学的な観点から極めて重要である。そこで、筆者は、本異常 Diels-Alder 反応のレギオ選択性、立体選択性の詳細を調べ、その選択性を制御し、かつ合成的に利用することを目的に、非対称型の親ジェン剤であるカルボニル化合物及びニトロソ化合物との反応を検討した。

5-アルコキシオキサゾールとケトマロン酸ジエチルの反応においては、Hassner らの熱反応が全く選択性を示さないのに対して、触媒として SnCl_4 を用いたときには反応は室温で進行し、高いレギオ選択性で対応する 2-オキサゾリン体が得られる事を見いだした。この条件では、反応のレギオ選択性をオキサゾールの置換基によって制御可能で、2 位にフェニルあるいは p-メトキシフェニル基を有する 5-アルコキシオキサゾールの場合には対応する 2-オキサゾリン体が選択的に生成することが分かった。5-メトキシ-2-(p-メトキシフェニル)オキサゾールとベンズアルデヒドの $[3+2]$ 型付加反応においては、用いるルイス酸によって立体選択性を制御することが可能で、特異な構造を持つ触媒 A (メチルアルミニウム-2,2'-ビナフトキッド) の存在下、従来合成が困難な cis-2-オキサゾリン体が高い選択性で生成することを見いだした。一方、この反応は触媒 A の R-(+)-体を用いることにより、高いシス選択性ととも高いエナンチオ選択性 (88%ee) で進行した。また、触媒 A の存在下、種々の置換ベンズアルデヒド、ヘテロ芳香族アルデヒド及び脂肪族アルデヒドなどの反応においてもシス選択性を示した。一方、その選択性は、置換基の立体的な相互作用によって影響され、o-位に崇高い置換基を有するベンズアルデヒドを用いた場合には trans-2-オキサゾリン体が優先して生成することが分かった。高いシス選択性を示す理由については、触媒 A の特異な構造を基に、アルデヒドに対しオキサゾールがアンチペリプラナー方向から接近する遷移状態モデルを用い

て説明することができた。種々の置換オキサゾールと置換ニトロソベンゼンとの反応においては、いずれの場合にもレギオ選択的に1, 2, 4, Δ^3 -オキサジアゾリン誘導体を高収率で与えることを明らかにした。また、この反応の適用範囲を調べるために、チアゾールと種々の親ジェン剤との反応についても検討し類似の結果を得た。

論文審査の結果の要旨

石 小蘭君は、ルイス酸触媒存在下にオキサゾールとアルデヒド類との反応を行い、合成化学上重要なシス-2-オキサゾリン誘導体を位置選択的且つ、立体選択的に生成する条件を確立すると同時に、その生成機構を決めるなど、いくつかの興味深い結果を得た。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。