

Title	Formation and Reaction of Oxazoles through Acyl-substituted Nitrile Ylide
Author(s)	福島, 和明
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100514
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

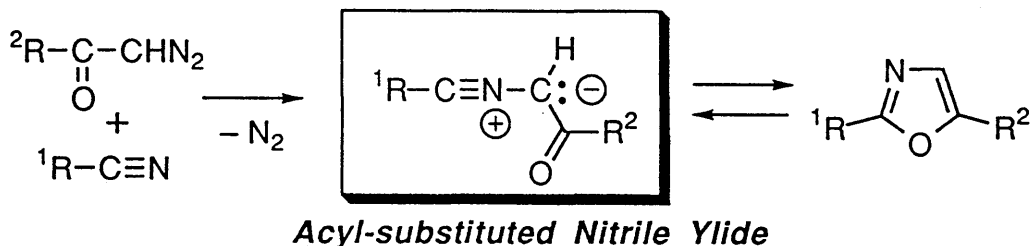
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

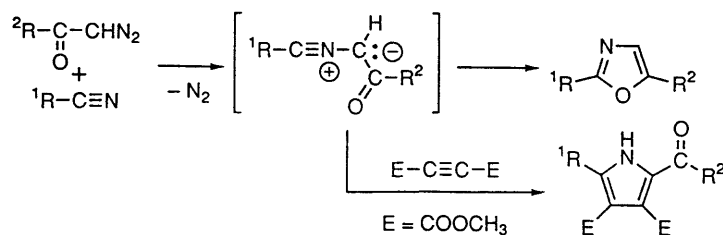
氏名	福 島 和 明
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 11731 号
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科有機化学専攻
学位論文名	Formation and Reaction of Oxazoles through Acyl-substituted Nitrile Ylide (アシル置換ニトリリドを経由するオキサゾールの生成と反応)
論文審査委員	(主査) 教授 井畑 敏一 (副査) 教授 小田 雅司 教授 中筋 一弘 教授 植田 育男

論文内容の要旨

本論文はアシル置換ニトリリド中間体を経由するオキサゾール誘導体の生成と同中間体を経由するオキサゾール誘導体の開環反応について、主に反応機構の見地から述べたものである。

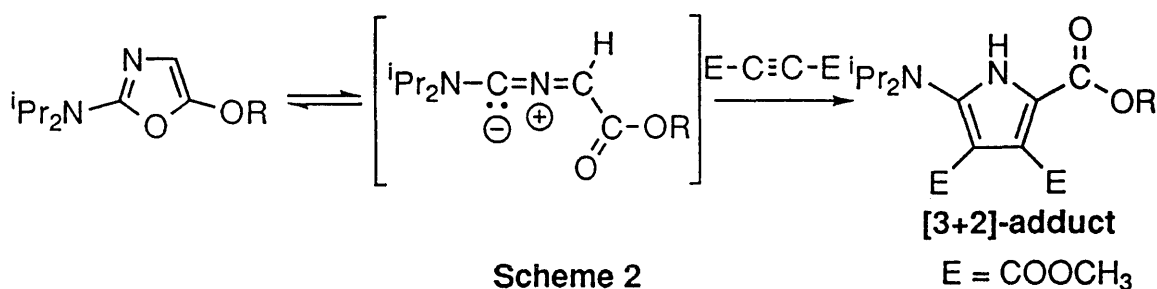


ジアゾカルボニル化合物の熱・触媒分解で生成するケトカルベノイドとニトリルの反応によるオキサゾール誘導体の生成は協奏的な機構で進行すると長年考えられていたが、近年では分光学的あるいは速度論的な研究によってニトリリド中間体を経る段階的な機構で進行するのではないかと考えられるようになってきた。そこで私は、有機化学的手法によってこの中間体を捕捉して反応機構を確認するために以下の実験を行った。アセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) の存在下にベンゾニトリル中で α -ジアゾアセトフェノンの触媒分解を行ったところ、オキサゾール誘導体とともにピロール誘導体を得られた。このピロール誘導体の生成はニトリリド中間体と DMAD の付加環化によって無理なく説明することができ、反応がニトリリドを経由する段階的な機構で進行していることが明らかになった (Scheme 1)。また、この反応における置換基の効果について検討するとともに、非対称な親双極子剤との反応の配向選択性についても調べ、アシル置換ニトリリドにおいてアレニル型の共鳴構造の寄与が大きいことを明らかにした。

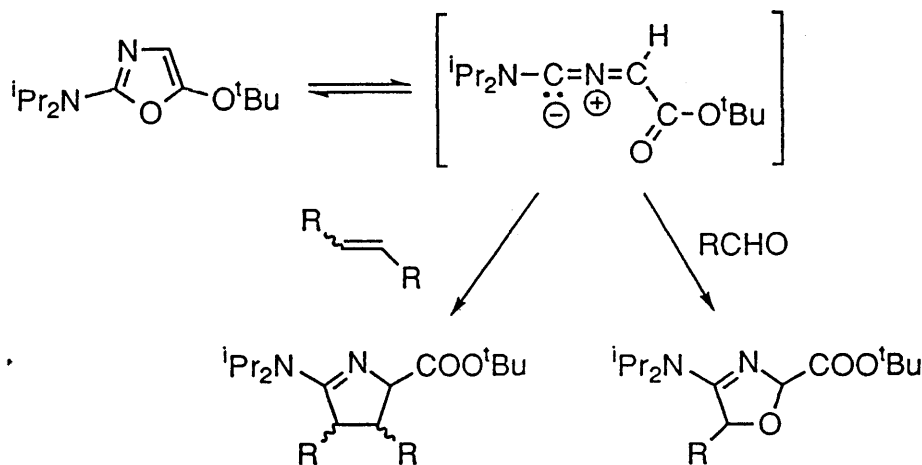


Scheme 1

次に、高い反応性が期待される 2-アミノ-5-アルコキシオキサゾールと DMAD の反応を行い、通常では起こらない [3+2] 型付加反応によってピロール誘導体が生成することを見出した (Scheme 2)。



この特異な反応性の原因を調べるためにアルコールとの反応における反応速度の測定を行い、2-アミノ-5-アルコキシオキサゾールが熱的に開環してアシル置換ニトリルイリド中間体と平衡にあることを明らかにした。これは、上記オキサゾールがアシル置換ニトリルイリドの等価体として有効であり、温和な条件下で可逆的にニトリルイリド中間体を発生させる新しい方法であることを示している。本反応で生成するアシル置換ニトリルイリドは、二重結合性親双極子剤や芳香族アルデヒド類の様な種々の不飽和化合物との反応においても好収率で付加物を与えた (Scheme 3)。また、この手法が立体選択的 1, 3-双極子付加環化反応に応用できる可能性も示した。



以上、私は本論文において、従来あまり注目されることが無かったアシル置換ニトリルイリドがオキサゾール合成の中間体として存在すること及び、2-アミノ-5-アルコキシオキサゾールがアシル置換ニトリルイリドの等価体として合成化学的に広い応用の可能性をもつことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

ニトリルとジアゾカルボニル化合物の触媒反応は、生理活性をもち有機合成上有用なオキサゾールの合成方法として重要である。福島君は、本反応がアシル置換ニトリルイリド中間体を經由することを証明し、その適用範囲を調べた。また、2-アミノ-5-アルコキシオキサゾールはニトリルイリドの等価体として有機合成上有用であることを明らかにした。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。