

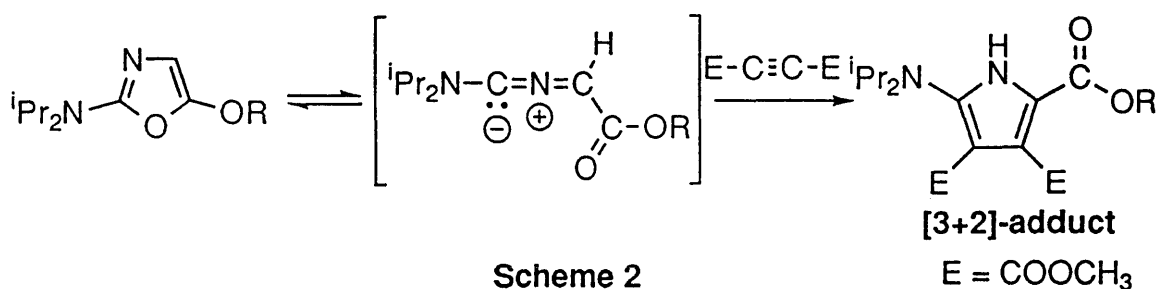
Title	Formation and Reaction of Oxazoles through Acyl-substituted Nitrile Ylide
Author(s)	福島, 和明
Citation	
Issue Date	
oaire:version	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3100514
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

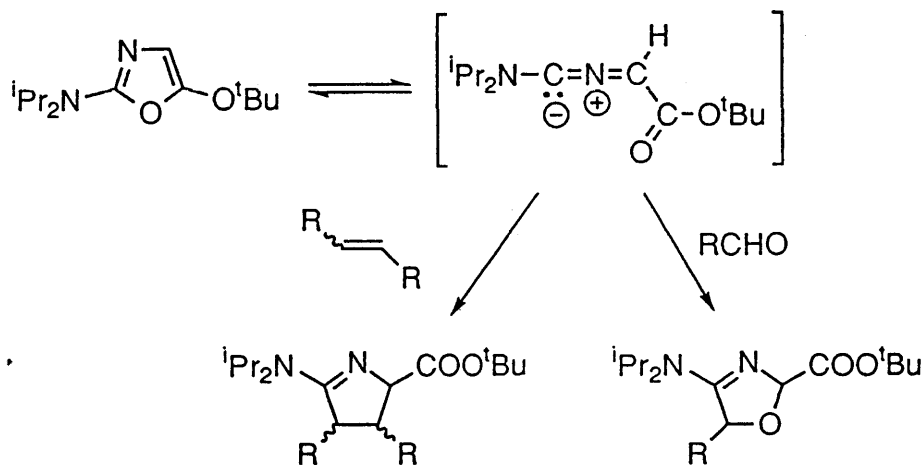
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

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。