

【 242 】

氏 名	伊 藤 嘉 彦 いとう よしひこ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 116 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>アミドクロリド，イソニトリル，イリドを一成分とする 有機合成反応に関する研究</b>
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論は序言，3章および総括よりなっている。

第1章はアミドクロリドの新反応に関する研究であって，まずギ酸，安息香酸のジメチルアミドクロリドと数種のエナミンとの新反応について研究し，エナミンの炭素間二重結合にアミドクロリドが極性付加した生成物がい収率で得られることを見出している。

次にアミドクロリドの反応相手としてシッフ塩基，カーボジイミド，イソシアナート，イソチオシアナートなどを選び，それぞれ炭素一窒素間二重結合にアミドクロリドが極性付加した生成物が定量的に近い収率で得られる新事実を見出している。

さらに，以上両反応で得られた極性付加物の加水分解生成物およびフェノール，アニリン，活性メチレン化合物に対する諸反応を研究すると共に，アミドクロリド-エナミン付加物からシクロプロピルアミン類が合成できる新しい事実をも認めている。

さらにアミドクロリドとエチレンオキシド，プロピレンオキシド，オキゼタン，テトラヒドロフランなどの環状エーテルとの新反応を研究し，これらの環状エーテルがアミドクロリドによって開環され，アミドクロリドの母体カルボン酸の  $\omega$ -クロルアルキルエステルが反応生成物として得られることを認めている。さらにプロピオン酸ジメチルアミドクロリドとプロピレンオキシドの反応についてルイス酸添加の反応生成物の異性体生成比，すなわちプロピレンオキシドの環開裂の方向に対する影きようを研究し，その結果からこの反応機構について新しい知見を得ている。そしてこの反応が  $S_N1$  および  $S_N2$  両機構の同時に起る反応であることを明らかにしている。

さらにアミドクロリドに類似しているイソニトリルジクロリドとエポキシドとの付加反応についても研究し，反応生成物としてオキサゾリドンを確認している。

さらにアミドクロリドについてのグリニャール反応，アミドクロリドの水素化リチウムアルミニウムによる還元反応などの新しい研究を行っている。

第2章はイソニトリルの新反応に関する研究であって、まずイソニトリルに対する反応相手としてギ酸その他の脂肪酸および安息香酸のジメチルアミドクロリドを選びこれらの間によく化学反応が起り  $\alpha$ -ケトカルボン酸のアミド類が生成物として得られることを見出している。

次にイソニトリルに対する陽性ハロゲン化合物、例えば N-ブロム酸アミド類の反応を研究し、反応生成物を加水分解してアシル化尿素誘導体の得られることを見出している。さらにイソニトリルに対するヒドロキシルアミン-ルイス酸混成体を反応させ反応生成物として尿素誘導体を確認している。

次にイソニトリルに対するラジカル反応の研究を行っている。その結果いろいろの新しい事実を認めているが例えばシクロヘキシルイソニトリルと過酸化ベンゾイルの反応の生成物として安息香酸のシクロヘキシルアミド、シクロヘキシルイソニトリルの末端炭素にベンゾイロオキシラジカルと水素、ベンゾイロオキシラジカルとフェニルラジカルの付加した生成物を確認し、その反応機構を論じている。またその他のラジカル源を用いたときも同様に反応生成物を確認し、その実験事実に基いた反応機構を論じている。

第3章はリンイリドに関する二、三の新反応に関する研究であって、まずリンイリドに対するハロカルベンの新しい組合わせの反応をイリドならびにカルベンの種類をいろいろ変えて研究し、反応生成物としてホスフィンとジハロオレフィンの得られる事実を見出している。そして、リンイリドの原料のホスフィンのリンについている有機基、ならびにこれにさらに結合してイリドを構成する有機基に電子供給性、電子求引性の置換基を導入したイリドを合成し、これに対するハロカルベンの反応を速度論的ないしは競争反応方法を採用して研究し、その反応機構を明らかにしている。すなわちリンイリドとジクロルカルベンの反応においてカルベンがリンイリドの  $\alpha$ -炭素と反応してベタインを生成し、つづいてホスフィンが脱離する反応機構で、前段階が律速段階であることを確かめている。さらにリンイリドの反応相手としてスルフェンを選び反応生成物としてエピスルホンないしはこれから脱亜硫酸の起ったオレフィンとリンイリドの P-C 結合間にスルフェンが割り込んだ生成物とが得られる新事実を見出し、その反応機構に対し理論的説明を加えている。

最後に以上の結果を総括している。

### 論文審査の結果の要旨

イミドクロリド、イソニトリルおよびイリドはいずれも特殊な極性構造を有する化合物であって、これらの化合物の呈する化学反応的挙動は有機合成化学の分野で注目され、かつ特にイリドについては多くの理論的および応用的研究がなされている。しかし、これら三種の特殊極性構造を有する化学反応の相手として研究し尽くされているものではない。

本論文はこれら三種の特殊化合物の反応相手としていまだ研究されていないものを多く選び、それぞれについて多くの新しい事実を見出したものである。

まず、イミドクロリドとしては脂肪族および芳香族のジメチルアミドのイミドクロリドを用いその反応相手として炭素間二重結合を有するエナミン、炭素-窒素間二重結合を有するシッフ塩基、イソシアナート、カーボジイミドなどを選び、これらの組合わせの両成分間に極性付加がよく起る多くの新事実を見出している。さらにイミドクロリドに対する環状エーテルの開環反応、イミドクロリドについてのグリニヤ

ール反応，イミドクロリドの水素化リチウムアルミニウムによる還元反応を研究し，すべての場合に反応生成物を確認すると共にその反応機構を明らかにしている。

次に，イソニトリルに対する反応相手としてはアミドクロリド，陽性ハロゲン化合物，陽性アミノ化合物などを選び，それぞれの新組み合わせ成分間に新反応の起ることを見出し，その反応生成物を確認し，反応機構を明らかにしている。さらにイソニトリルに対するラジカル反応を研究し，同様に反応生成物を確認し，反応機構を正しく論じている。

次にリンイリドについてもいまだ研究されていないジハカルベンとの間の新反応を研究し，その反応生成物がホスフィンとジハロオレフィンであることを確め，リンイリドの構成有機基を電子求引性，電子供与性といういろいろ変化させて反応を速度論的に追求して，その反応機構を明らかにしている。

さらにリンイリドに対する新しい反応相手としてスルフェンを選び，この両者の間にも新反応の起ることを，反応生成物としてはイリドの  $\alpha$ -炭素にスルフェンが付加した中間物からホスフィンの脱離したエピスルホンとイリドのリンと炭素間にスルフェンが割り込んだ生成物とを認めその反応機構を明かにしている。

以上，これを要するに本論文はイミドクロリド，イソニトリル，イリドの三種の特殊極性構造を有している化合物の反応相手として未だ研究されていない多くの新反応相手を組合わせてすべての場合に新しい化学反応の起ることを認め，その反応生成物を確め，反応機構に対して実験事実に基いて妥当な説明を加えたものであって，学術上ならびに實際上貢献するところが少ない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。