

氏 名	平 尾 俊 一
	ひら お とし かず
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 540 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 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 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	Synthetic Reactions via Diaminocarbene and Oxo-π-allyl Palladium(II) Complexes (ジアミノカルベンおよびオキソ- π -アリル パラジウム(II)錯体を反応中間体とする有機合成反応)
論文調査委員	(主査) 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ジアミノカルベンパラジウム(II)錯体およびオキソ- π -アリルパラジウム(II)錯体を反応中間体とする新しい有機合成反応の研究に関するもので、3編全10章から成っている。第1編(第1～5章)はジアミノカルベンパラジウム(II)錯体を反応中間体とする複素環の合成反応、第2編(第6～8章)はパラジウム(II)錯体によるヘテロクロムレン類の合成、第3編(第9、10章)はオキソ- π -アリルパラジウム(II)錯体の合成とそれを經由する合成反応をのべている。

第1章は環状イミノエーテルやイミノチオエールの合成についてのべている。 β -または γ -位にアミノ基を有するアルコールやチオールを PdCl_2 触媒の存在下にイソニトリルと反応させると、 $-\text{N}=\text{CH}-\text{Q}-$ 結合(QはOやS)を環の構成要素とする5員環または6員環の複素環化合物が生成する。 PdCl_2 のイソニトリル錯体と当モル量のアミノアルコールから、反応中間体であるジアミノカルベンパラジウム(II)錯体が単離されている。

第2章はイミダゾロンの新合成反応に関するものである。 α -アミノ酸エステルとイソニトリルを、 PdCl_2 を触媒として反応させると、5員環のイミダゾロンが生成する。前章の場合と同様に、相当するジアミノカルベンパラジウム(II)錯体が反応中間体であることは、単離した錯体を PPh_3 で処理したときに、イミダゾロンが生成することから確かめられている。

第3章は PdCl_2 を触媒とするとヒドラジドとイソニトリルとの反応をのべている。 α -オキシ酸ヒドラジドや α -アミノ酸ヒドラジドは PdCl_2 の触媒存在下、イソニトリルと反応して、それぞれ、ジヒドロオキサジアジノンやテトラヒドロトリアジノンをあたえる。これらの複素環合成においても、中間体であるジアミノカルベンパラジウム錯体が単離されている。ヒドラジンやヒドラゾンを PdCl_2 共存下、イソニトリルと反応させると、相当するイソシアニドが生成する。

第4章は新しい環状カルベン錯体の生成とそれによるイミダゾール誘導体の合成をのべている。 α -アミノアセタールと PdCl_2 のイソニトリル錯体から生ずるジアミノカルベン錯体を酸で処理すると、

カルベンリガンド内でアルコキシル基が脱離する分子内環化反応がおこって、イミダゾリジニデンリガンドを有する錯体となる。この錯体を Ag_2O で処理すると相当するイミダゾール誘導体が生成する。

第5章は第1章の方法で合成された光学活性な4—メトキシカルボニル—5—メチル—6—オキサゾリンのカチオン重合についてのべている。生成するポリマーを加水分解すると、カルボキシル基を有する光学活性のポリエチレンイミン誘導体が得られる。

第6章はカルボジイミドおよびイミノオキサゾリジンの合成に関するものである。第1アミン、イソニトリル、 Ag_2O の各等モル量混合物を少量の PdCl_2 で処理すると、アミン、イソニトリルに由来する窒素原子をもつカルボジイミドが生成する。単離された N, N'—ジ置換アミノカルベンパラジウム錯体を Ag_2O で処理すると相当するカルボジイミドとなることから反応経路が説明されている。 β —アミノアルコールと $\text{PdCl}_2 (\text{RNC})_2$ 錯体から生ずるカルベン錯体を Ag_2O で処理すると複素環であるイミノオキサゾリジンが生ずる。

第7章はケテンイミンの合成に関するものである。 $\text{Pd}(\text{O})$ のイソニトリル錯体に反応性のハロゲン化アルキルを使用させると (N—アルキルイミの) アシルパラジウム (II) 錯体が生成するが、これを 1,5—Diazabicyclo [5. 4. 0] undec—5—ene (通称 DBU) で処理すると相当する N—アルキルケテンイミンが生成する。 π —アリルパラジウム錯体からも同様に相当するビニルケテンの N—アルキルイミンが合成される。

第8章は、前章の反応で塩化アリルから合成されたビニルケテンイミンの環状付加反応を述べている。ビニルケテンイミンは電子吸引性置換基をもつオレフィンやアセチレン化合物と 1,4—付加反応して、イミノシクロヘキセン誘導体やアニリン誘導体を与える。

第9章は α, β —不飽和カルボニル化合物の新しい合成法を述べている。すなわち、トリメチルシリルエノールエーテルをアセトニリル中酢酸パラジウム (II) と反応させる方法である。このとき Pd は 0 価に還元されるが、反応系に p—ベンゾキノンのような酸化剤を共存させておくと、Pd(II) 化合物の使用量を減らすことが出来る。

第10章はオキソ— π —アリルパラジウム錯体の合成法をのべている。ピナコロンやアセトフェノンのトリメチルシリルエノールエーテルを $\text{PdCl}_2 (\text{RNC})_2$ 錯体で処理すると相当するオキソ— π —アリル錯体が容易に生成単離される。

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体を用いる有機合成化学は最近ますますさかんに研究され、有用な合成反応が多数見出されている。本論文は、ジアミノカルベンパラジウム (II) 錯体およびオキソ— π —アリルパラジウム (II) 錯体を中間体とする合成反応を種々見出した研究をまとめたものである。従来、ジアミノカルベンパラジウム (II) 錯体については、主としてその構造解析に関する研究が行われ、反応の挙動についてはあまり注目されていなかった。本研究者は、 PdCl_2 のイソニトリル錯体とアミノ基を有する化合物とから、ジアミノカルベン錯体を經由する重要な複素環化合物の新合成法を数種見出したものである。また、 π —アリルパラジウム錯体については、多くの研究があるが、類似の構造をもつオキソ— π —アリル錯体は

殆んどしらべられていない。本研究者はオキソ- π -アリル錯体の簡単な合成法を見出し、また、それを中間体とする α, β -不飽和カルボニル化合物の一般的な合成法を開拓した。本研究で得られたおもな成果はつぎのとおりである。

1. β -または γ -位にアミノ基を有するアルコールやチオールを PdCl_2 触媒の存在下にイソニトリルと反応させ、 $-\text{N}=\text{CH}-\text{Q}-$ の結合 (QはO や S) を環の構成要素とする5員環または6員環の複素環化合物の新しい合成法を見出した。また、この反応が相当するジアミノカルベンパラジウム(II)錯体を中間体として進行することを示した。

2. α -アミノ酸エステルとイソニトリルとを PdCl_2 触媒によって反応させるイミダゾロン環の新合成法を見出した。この場合も、 α -アミノ酸エステルとイソニトリルから誘導されるジアミノカルベンパラジウム(II)錯体が反応中間体となっていることを示した。

3. α -オキシ酸や α -アミノ酸のヒドラジドとイソニトリルを PdCl_2 触媒存在下に反応させ、それぞれ、ジヒドロオキサジアジノンやテトラヒドロトリアジノンを合成する新反応を見出した。これらの複素環合成においても、反応中間体である相当するジアミノカルベンパラジウム錯体が単離されている。

4. α -アミノアセタール、イソニトリルおよび PdCl_2 から得られる錯体を Ag_2O で処理して、イミダゾール誘導体の新しい合成法を見出した。

5. カルボジイミドの新合成法を見出した。すなわち、第1アミン、イソニトリル、 Ag_2O の各モル混合物を少量の PdCl_2 で処理して、カルボジイミドを合成する方法である。

6. ケテンイミンの新合成法を見出した。すなわち、反応系中でイソニトリル存在下、アルキルパラジウム(II)錯体を発生させると (N-アルキルイミノ) アシルパラジウム(II)錯体が生成するがそれを有機強塩基で処理する方法である。

7. α, β -不飽和カルボニル化合物の新合成法を見出した。すなわち、トリメチルシリルエノールエーテルを酢酸パラジウム(II)で処理する方法である。

要するに本論文に収められた研究は、重要な含窒素複素環化合物の合成法をはじめ、興味あるいくつかの新反応を見出したものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

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。