

|               |                                                                                                                                                                                                               |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 藤 田 真 作                                                                                                                                                                                                       |
|               | ふじ た しん さく                                                                                                                                                                                                    |
| 学 位 の 種 類     | 工 学 博 士                                                                                                                                                                                                       |
| 学 位 記 番 号     | 論 工 博 第 550 号                                                                                                                                                                                                 |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 昭 和 47 年 9 月 25 日                                                                                                                                                                                             |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当                                                                                                                                                                                       |
| 学 位 論 文 題 目   | <b>Contributions to the Chemistry of Nitrogen—Containing<br/>Reactive Species and Strained Rings<br/>—Nitrenes, Aziridines and Heterophanes—</b><br>(含窒素活性種およびひずんだ環状体とくにニトレン, アジリジン,<br>ヘテロフェンの化学に関する二, 三の研究) |
| 論文調査委員        | (主 査)<br>教 授 野 崎 一 教 授 松 浦 輝 男 教 授 岡 野 正 弥                                                                                                                                                                    |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は窒素を含んだ活性種およびひずんだ環状体とくにニトレン, アジリジン, ヘテロフェンに関する研究を取扱ったもので, 本篇 8 章より成っている。

第 1 章は緒論および概要であり, まず著者が研究を始めた時点での歴史的背景と動機が述べてある。ついで, ニトレンの反応に関する研究より始めて, この反応によって生成する含窒素三員環化合物アジリジンの研究に進み, さらに, アジリジンとはやや別の意味でひずみをもつ大環状化合物であるヘテロフェンに関する研究に移った経緯が記されている。

第 2 章ではアジドギ酸エチルと環状エーテル, アセタール類との光化学反応が述べてある。光分解によって生じたカルベトキシニトレンは (1) C-H 結合への挿入反応, (2) 炭素-炭素多重結合への付加反応, (3) 水素引抜反応などを行なう。この章は環状エーテル類を反応相手とし, C-H 結合への挿入反応の配向選択性を検討したものである。その結果, 酸素の隣り C-H の結合, あるいは 2 個の酸素にはさまれた C-H 結合へ, 選択的に挿入反応がおこることを見出している。重原子効果やアセトフェノン増感反応を検討し, ニトレン活性種の多重度を論じている。

第 3 章の前半ではカルベトキシニトレンのトランス-およびシス-プロペニルベンゼンに対する付加が述べてある。かなり高い立体特異性が見られることから, カルベンにおける Skell 則を準用して, 一重項ニトレンの存在を結論した。また別途, 従来の合成法を改良して, N-カルベトキシアジリジンの異性体を立体特異的に合成する方法を案出した。つぎに本章後半では, 上記反応で生成した 1-カルベトキシ-2-メチル-3-フェニルアジリジンのシス体およびトランス体について, その開裂反応を検討した。乾燥酢酸中では立体特異的に開環するが, 含水酢酸中では立体特異性が失われることを見出し, 反応機構を明らかにした。

第 4 章は 2-フェニルアジリジンとその誘導体の絶対配置に関するものである。この研究においては, 第 3 章のアジリジン合成法を応用しており, かつ 2-フェニルアジリジンが (+)-(S) の絶対配置をもつこ

とを結論した。

第5章では1, 2, 3-トリフェニルアジリジンの光化学を取扱っている。アジリジンは開裂の方向によってカルベンないしニトロレンの発生源となり得ると考えられるので、この点について検討したものである。アルコール中での光分解では、C-C結合の切断を伴う加アルコール分解が主反応となる。一方、フェニルカルベンの発生もわずかながら認められるが、フェニルニトロレンは検知されない。またシクロヘキセンとは1:1付加体を生ずる。共通の反応中間体としてアゾメチンイリドを仮定している。

第6章は〔7〕(2, 6)ピリジノファン誘導体の合成と立体配座に関するものである。工業製品として入手可能な1, 5, 9-シクロドデカトリエンを出発原料とし、2~3段階でシクロドデカン-1, 5-ジオンを製取した。ついでこの官能基を利用してピリジン環を組み込み、〔7〕(2, 6)ピリジノファンを合成した。さらにこの1-リチオ体を利用して、各種誘導体を製取した。NMRスペクトルは、これら誘導体の立体配座について多くの知見を与える。とくに、C<sub>4</sub>メチレンの水素2個分のシグナルだけが、ピリジン環の反磁性環電流による遠隔遮蔽を強く受けることを見出した。またNMRスペクトルの温度依存性を観察することによって、ヘプタメチレン架橋の運動を論じた。

第7章ではシクロドデカン-1, 5, 9-トリオール酸化について述べてある。これは、〔7〕(2, 6)ピリジノファンのメチレン架橋に官能基を入れる目的で着手した研究であるが、途上新しい渡環相互作用を見出したものである。すなわちヒドロキシル基3個のうち、1個または2個酸化された段階で分子内アセタール化がおこり、最後の1個は酸化されずに残ることを認めた。

第8章は2-シクロドデセンから合成される〔9〕ヘテロファンに関する章である。新物質〔9〕(3, 5)ピラゾロファンおよび11-メチル〔9〕(2, 4)フラノファンを、それぞれ2および3段階で合成し、そのUV、NMRスペクトルを論じた。とくに、NMRスペクトルには温度依存性が認められ、ノナメチレン鎖は、ヘテロ芳香環の上下に動いていることを結論した。

## 論文審査の結果の要旨

活性中間体は特異な反応性を持ち、従来の方法では得られなかった化合物を容易に合成する手段を与える点で有用である。またこれと密接な関係のあるひずみのかかった環状化合物も、それ自体合成中間体として役立つ反面、独特の物理的・化学的性質の故に、有機化学上多くの知見を与える。著者の研究は、ニトロレン、アジリジンおよびヘテロファンを中心とするもので、各分野での先駆的成果を含んでいる。これら窒素を含む有機化合物に関し、一貫して立体化学的な見地から研究が行なわれているところに特徴がある。その範囲は、反応化学、構造化学等の分野に及び、きわめて多岐にわたるが、成果の要点を列挙するとつぎのようになる。

(1) 一価窒素ニトロレンは、カルベン類似の活性種であり、その反応性の検討とともに、合成的応用が期待されていた。著者は、ニトロレン化学開拓の初期において、カルベトキシニトロレンとエーテル類との反応の配向選択性およびC=C二重結合への付加反応の立体特異性を検討し、ニトロレンの特質を明らかにしている。さらに、これらの反応が $\alpha$ -アミノエーテルおよびアジリジン類の合成に有用であることを認め、かつ4-メチルアミノ-1-プタノール、5-メチルアミノ-1-ペンタノールを合成する道を開いた。

(2) 含窒素 3 員環の領域では、上記反応で生じた N-カルベトキシアジリジンの開環反応の立体化学を調べ、反応機構を明らかにした。また広く他のアジリジンの反応性を検討しいくつか新知見を得ている。とくに 1, 2, 3-トリフェニルアジリジンの光化学に関する成果は、国際的な注目をひいている。

(3) ヘテロファンは橋架けヘテロ芳香環の総称であるが、ひずみのかかった大環状化合物として興味深いものであり、著者がはじめて本格的に開拓した分野といえる。いくつかの新物質の合成に成功しているが、まず大環状の外枠化合物を作っておき、その官能基を利用してヘテロ芳香環を組込むという独自の構想に負うところが大きい。さらに橋架けされたヘテロ芳香環の非平面性、メチレン架橋の立体配座などを、UV, NMR スペクトルにより検討し構造化学上の新知見を得ている。

要するに本論文に収められた諸研究はいずれも、活性中間体の化学およびひずみのかかった環状体の化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであって、現にこの分野がますます世界的に活発な発展を続けている現状にかんがみ、その基礎を築く上に果した功績は大きい。したがって学術上、工業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。