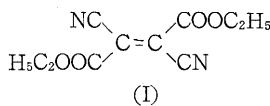


氏 名	工 藤 謙 一 く どう けん いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 2 9 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 37 年 12 月 18 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	トランスージシアノジエトキシカルボニルエチレンに関する研究
論文調査委員	(主 査) 教授 後藤良造 教授 田中正三 教授 大杉治郎

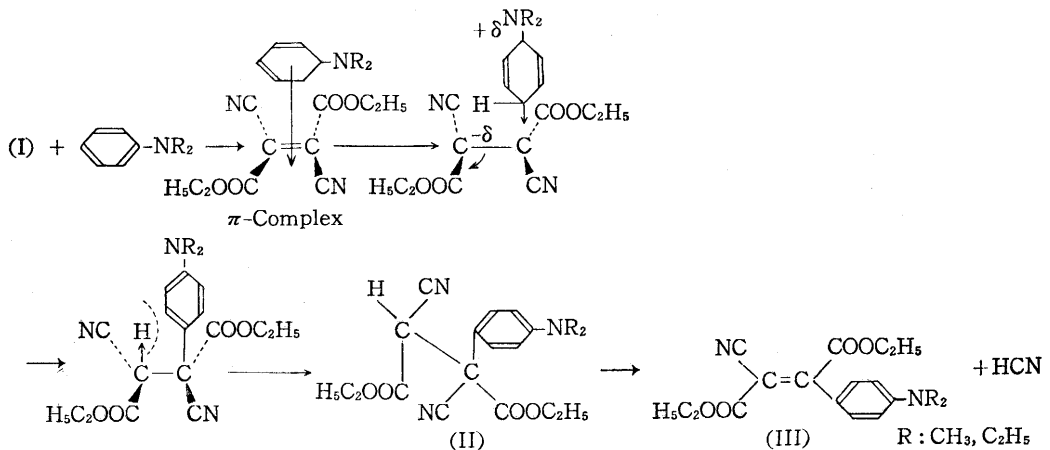
論 文 内 容 の 要 旨

トランスジシアノジエトキシカルボニルエチレン (I) は強力な電子吸引基であるシアノ基とエトキシカルボニル基とがエチレン形二重結合の炭素原子に結合している化合物であって、付加、置換および環化な



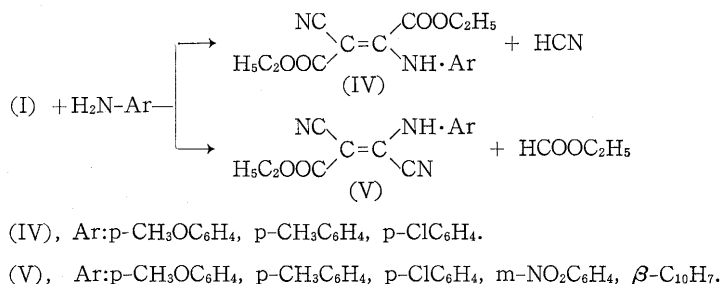
どの諸反応において興味のある挙動を示し、またこれから誘導される化合物が、未知の領域に属する可能性を持つことなどを考慮に入れると、この研究は有意義なすこぶる興味のあるものである。

主論文第1部では、(I) をエチルシアノアセタートと塩化イオウとから合成して、その構造決定についてしらべたが、まず (I) と芳香族塩基との間の π -コンプレックスの生成およびその吸収スペクトルを測定し、ついで (I) の紫外、赤外およびラマンの各吸収スペクトルの測定、さらにこれをエチレンテトラカルボン酸エチルへ導くことによって、このものが (I) のような構造を有することを確定した。特に、この構造の幾何学的配置については、つぎのようにして決定した。

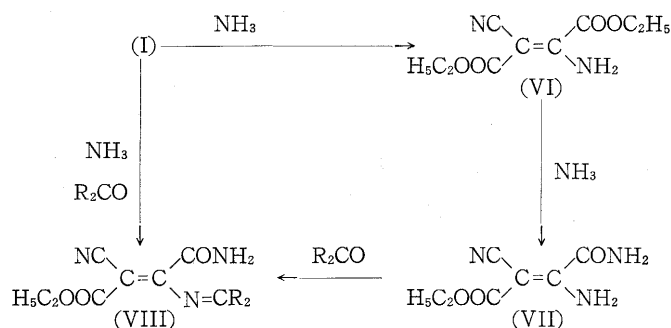


(I) は第3芳香族アミン類と反応して付加生成物 4- α,β -ジシアノ- α,β -ジエトキシカルボニル-N,N-ジアルキルアニリン (II) を与え, (II) は弱アルカリ溶液によって, 4-トランス- α,β -ジエトキシカルボニル- β -シアノビニル-N,N-ジアルキルアニリン (III) を与える。この反応は, (II) の生成に先だって π -コンプレックスの一時的発色を示し, その上立体特異的に二重結合に付加する。これらの事実から, この付加反応は, ベンゼン核から (I) への電子移動を含むイオン反応によって開始されると思われる。この段階は速やかであって, π -コンプレックスの生成となる。第二段階は, π -コンプレックスの付加物 (II) への転位である。したがって, この反応の経路は, 純粹にシス-付加である。一般に塩基触媒による脱離反応の多くは, トランス脱離であることが認められている。したがって, (II) の HCN の脱離は, H と CN との間のトランス配置でおこる。かくして, 脱離生成物 (III) がエトキシカルボニル-エトキシカルボニル基トランス形だけを示すという事実は, 出発物質 (I) がシアノ-シアノ基トランス形であるという結論へ導く。(II), (III) およびその他の誘導体の構造は, それぞれ赤外吸収スペクトルを基礎にして決定した。

主論文第2部では, (I) とアンモニアおよび第1芳香族アミン類との反応を行なった。(I) は有機溶媒中 50~60°C で第1芳香族アミンと反応して, つぎのような生成物を与えることを見いだした。



アンモニアとの反応においては, 当モルずつの場合はトランス- α,β -ジエトキシカルボニル- β -シアノビニルアミン (VI) を, 過剰のアンモニアを用いるときは, α -カルバモイル- β -シアノ- β -エトキシカルボニルビニルアミン (VII) を生成することを見いだした。

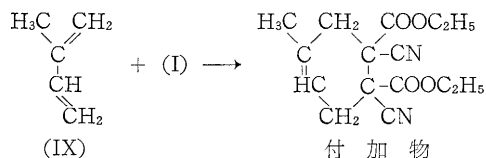


(VII) はケトン類と Schiff 塩基 (VIII) を生成するが, これはまた (I) から直接, アンモニアとケトン類との反応によっても合成できることが見いだされた。

主論文第3部では, (I) の Diels-Alder 反応について研究した。一般の Diels-Alder 反応と全く同様の条件下で, 好収量に付加物を与えることを見いだされた。イソプレン (IX) は 180~188°C で5時間加熱,

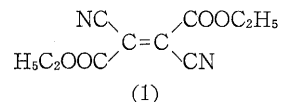
ブタジエンは170～190℃で5時間加熱，シクロペンタジエンは室温で24時間放置，アントラセンは130～150℃で5分間加熱することによって，それぞれ相当よい収量で付加物を与えることを見いだした。

参考論文では，グルコース-1-¹⁴C，グルコース-3,4-¹⁴C およびグルコース-6-¹⁴C を濃厚酸性リン酸カリ溶液中で加熱，蒸留分解し，アセトールを単離して，その標識炭素のアセトール中における分布を決定し，六炭糖の分解機構の一部を明らかにした。



論文審査の結果の要旨

著者は，強力な電子吸引基であるシアノ基とエトキシカルボニル基とが，エチレン形二重結合の炭素原子に結合している (1) のような化合物，すなわちトランス-ジシアノジエトキシカルボニルエチレンを合成し，その構造を決定したのちに，付加，置換および環化などの諸反応を行なわせて，このものが興味のある化学挙動を呈することを見出し有機反応機構の解明の面で新しい寄与をしている。また，このために誘導された数種の新化合物の確定にも成功している。すなわち，主論文第1部においては，紫外線，赤外線およびラマンの各吸収スペクトルなどの物理的方法と，第3芳香族アミン類との付加反応や脱離反応などの化学的方法とを巧に駆使して，ジシアノジエトキシカルボニルエチレンが，(1) のようなトランス形の構造を有することを確認し，さらに主論文の第2および第3部において，このもののアンモニアや第1芳香族アミン類との反応およびイソプレンやブタジエンなどとの Diels-Alder 反応を詳細に研究し立派な成果をあげている。



要するに著者工藤謙一は，有機化学の領域において豊富な知識とすぐれた研究能力とを有し，特に有機反応機構の分野に新しい興味のある知見を加え，寄与するところが少なくない。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。