

氏 名 (本 籍) ^{たか}高 ^{じょう}昌 ^{とき}農 ^{はる}晴 (栃木県)

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 博 乙 第 243 号

学 位 授 与 年 月 日 昭和60年 3 月25日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 5 条第 2 項該当

審 査 研 究 科 化学研究科

学 位 論 文 題 目 THE SYNTHETIC STUDIES ON DOUBLE CARBON-NITROGEN DOUBLE
BONDS ——— THE SYNTHETIC APPLICATIONS OF N,N'-DIARYL
METHYLENEARYLMETHANEDIAMINE———
(ダブル炭素—窒素二重結合に関わる合成反応の研究—N,N'-ジアリールメチレン
アリールメタンジアミンの合成への応用—)

主 査 筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

副 査 筑波大学教授 理学博士 柿 沢 寛

副 査 筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道

副 査 筑波大学助教授 理学博士 鹿 島 長 次

論 文 の 要 旨

Schiff塩基を使つての合成反応は、比較的広くしかも詳細に研究がつまれて来たが、2個の Schiff塩基を同一分子内に有する N,N'-ジアリールメチレンアリールメタンジアミン(1)に関する報告は少なく、未だ系統的な合成への応用は、なされて来なかつた。本論文は、酢酸アンモニウム存在下、アルコール中で(1)が活性水素を持つ基質と多様に縮合し、種々の新規な含窒素化合物の合成に関するものであり、実験の結果と考察が7章にわたって記載されている。

第一章は、N,N'-ジアリールメチレンアリールメタンジアミン類の合成とそのスペクトルに関するものである。第二章は N,N'-ジアリールメチレンアリールメタンジアミンへの活性メチレン化合物のダブルマイケル付加によるペルヒドロピリミジン類の合成に関するものである。このとき、出発ジアミンの種類により、スピロ誘導体、ピペリジン誘導体等も得られている。第三章は α -位に水素を持つ種々のアルデヒド (アセトアルデヒド、ヘキサヒドロベンズアルデヒド、他) やケトン (イソプロピルメチルケトン、1,1-ジクロロアセトン、1-アダマンチルメチルケトン、プロピオフェノン、他) と N,N'-ビス (2-ヒドロキシフェニルメチレン) -2-ヒドロキシフェニルメタンジアミンから淡黄色の結晶が得られ、ベンゾピラン-2, 4-ジアミン誘導体を得られている。これら化合物は、マイケル付加、転位反応の後、脱水縮合により、ベンゾピラン環を生成したとみられる。第四章は、N,N'-ジアリールメチレンアリールメタンジアミンと活性な α -水素をもつ

種々のケトンの反応が述べられている。この反応からは、3,7-ジアザビシクロ〔3, 3, 1〕ノナン-9-オン誘導体、ピリドピリミジン誘導体、テトラヒドロピリミジン誘導体等多くの新規化合物が合成されている。第五章はジアミンと塩化フェナシルあるいは臭化フェナシルを酢酸アンモニウム存在下で反応させるとジアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキ-3-エン誘導体が生成する。一方、ジクロロアセトフェノンとの反応からは、2-アザ-1, 3-ブタジエンが生成し、ジアザビシクロ体は得られてこない。また過酸化ベンゾイルとの反応からは1, 3, 5-トリアザビシクロ〔3, 1, 0〕ヘキサンが生成している。第六章はジアミンとチオアセトアミドとの反応を述べているが、この反応は条件により、選択的に1, 3, 5-ジチアジンとN-アリールメチレン-1-チオアシルアミノ-1-アリールメチルアミンが得られる。また尿素類との反応では、1, 3, 5-トリアジン-(1H)-オンあるいは、-チオンが生成する。第七章はジアミンとピペリドンの反応であるが、スピロベンゾオキサジン-2, 4-ピペリジンの白色結晶が得られた。またシクロヘキサノン、シクロプロピルメチルケトンとの反応では、キナゾリン、ピリミジンの生成がみられた。これらの生成は特異的であり、その反応機構にもふれている。

審 査 の 要 旨

本論文は、一般に非常に困難とされている複素環化合物を、簡単な操作により容易に合成している。特に、反応条件が室温であり、しかも、高収率で合成出来るということは、有機化学反応の中では大いに評価できる。著者は、非常に簡単なジアリールメタンジアミンという化合物は用いて、300近い複素環化合物を合成しており、これは、おどろくべきことである。ジアリールメタンジアミンは同一分子内に2個のイミン基を有する為に、活性メチレン化合物と容易にマイケル型付加をし、環化生成物を合成出来る。この時に酢酸アンモニウムという安価な試薬が、鍵をにぎっていることはみのがすことが出来ない。合成されたこれら幾つかの化合物は、熱的に不安定で、酸、アルカリ条件下では収率よく生成できないものがあるが、上記反応を使うことにより、非常に簡単に合成できる。この研究は、学問的に面白いのみならず、工業的にも、大いに役立つプロセスまで発展させることが出来、意義深いものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。