

Title	オクタジエンインジアル誘導体の新規な環化反応によるシクロペンタ [b] チオピラン及びピランの合成と性質
Author(s)	安蘇, 芳雄
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/24332
DOI	
rights	

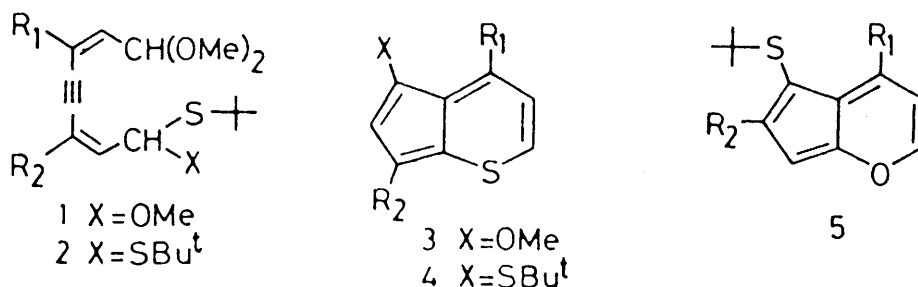
Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名・(本籍)	安 蘇 芳 雄
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 9 4 1 号
学位授与の日付	昭 和 5 8 年 3 月 1 7 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	オクタジエンインジアル誘導体の新規な環化反応による シクロペンタ[b]チオピラン及びピランの合成と性質
論文審査委員	(主査) 教授 村田 一郎
	(副査) 教授 花房 昭静 教授 三角 荘一 教授 小田 雅司

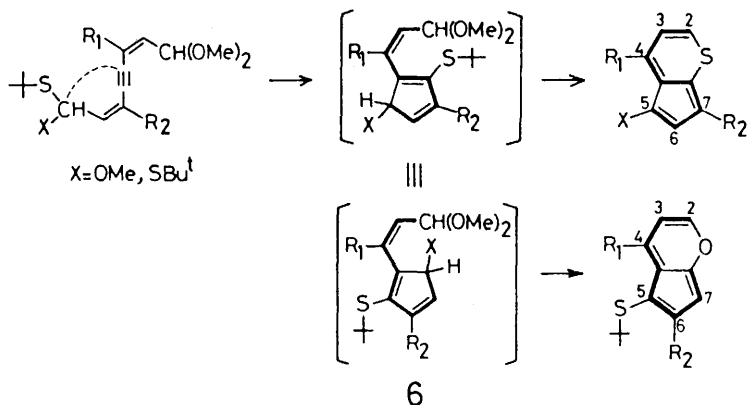
論 文 内 容 の 要 旨

オクタジエンインジアル誘導体 **1**, **2** は塩化メチレン中オルトギ酸メチル共存下にトリフルオロ酢酸によって環化して, **1** からシクロペンタ[b]チオピラン誘導体 **3** とシクロペンタ[b]ピラン誘導体 **5** が, **2** からシクロペンタ[b]チオピラン誘導体 **4** が生成することを見出した。この環化反応は比較的収率よく進行するが複雑な経路を経ており, この反応機構を明らかにすることは興味あると考えられる。また, 生成物 (**3**, **4**, **5**) はアズレン型 π 電子系を有しており, 興味ある化合物であるので, それらの構造および性質を明らかにすることを旨として本研究を行なった。



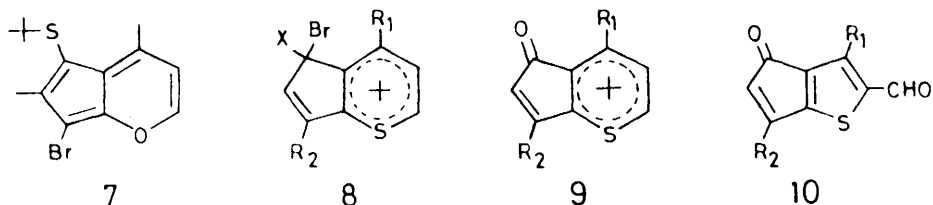
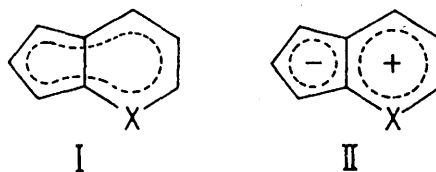
この環化反応を種々のアルキル置換基について検討した結果, 生成物の置換基の位置及び副生成物の構造からシクロペンタジエン誘導体 **6** を中間に経る以下の経路が明らかとなった。

3, **4** 及び **5** は, 硫黄及び酸素原子を含むアズレン等電子化合物であることに対応してシクロペンタ[b]チオピランは深青色, シクロペンタ[b]ピランは深赤色の結晶である。またアズレン同様, 酸性溶液中で容易にプロトン化されて黄色のカチオン種を与える。**3**, **4** 及び **5** の X 線結晶解析結果,



双極子モーメントの測定，CNDO/2法による電荷密度と双極子モーメントの計算， ^{13}C NMRスペクトル等によって，シクロペンタ[b]チオピラン及びピラン類は双極構造（II）としてよりも主として周辺 10π 電子系構造（I）として安定化していると結論できた。

また生成物の臭素化を検討した結果，シクロペンタ[b]ピラン**5**（ $R_1=R_2=\text{Me}$ ）は正常な置換反応生成物**7**を与えたが，シクロペンタ[b]チオピラン類はチオピリリウムカチオン**8**，**9**を経てシクロペンタ[b]チオフェン-4-オン誘導体**10**に容易に骨格転位することが見いだされた。



論文の審査結果の要旨

シクロペンタ[b]チオピラン(1)およびシクロペンタ[b]ピラン(2)は共に代表的な非交互炭化水素であるアズレンの等電子化合物であって古くよりその構造の特異性，殊に結合交替の程度，基底状態における分極構造の寄与などの点での解明が待たれた化合物であるにもかかわらず，その骨格合成の困難さのために従来は見るべき研究は殆んどなかったのが現状である。

安蘇君は，アヌレノアヌレン合成研究の途上において種々のオクタジエンインジエールのアセタール，チオアセタールなどをオルトギ酸メチルの存在下でトリフルオロ酢酸と処理することにより生成する着色物質が，(1)および(2)の基本骨格をもつ化合物であることを各種スペクトルデータ，化学反応性の詳細な検討から明かにした。このようにして13種に及ぶ誘導体の合成を行い，それらの構造的特性を

^1H , ^{13}C 核磁気共鳴スペクトル, X線結晶構造解析, 双極子モーメントなどの物理的測定結果とその解析から, (1)(2)何れの場合にもヘテロ原子の非共有電子対は環状共役系の非局在化に組込まれてはいるが, 当初予想されたような双極構造の寄与は小さく, むしろ周辺 10π 電子系として存在することを明かにした。(1), (2)の骨格形成反応は複雑な結合組替えによる転位反応によるが, これらの反応機構を中間体の単離を始め置換基の効果から明らかにした。

また(1)の骨格をもつ化合物は臭素によってシクロペンタ[b]チオフェン-4-オンの骨格に転位することを明かにし, この反応機構を推定している。

以上, 安蘇君の研究は構造有機化学的に重要な基本骨格の新規生成反応を見出し, かつその構造的特性を明確に示したものであり, 更に転位反応機構を解明した。従って新しい複素環化学や有機化学構造論に対してはもとより, 反応の面でも重要な貢献をしたもので高く評価しうる。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。