Osaka University Knowledge Archive

Title	3, 5-ジニトロ-1-置換-2（4）-ピリドン類の環変換反応について
Author(s)	有賀, 正裕
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24568
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【28】

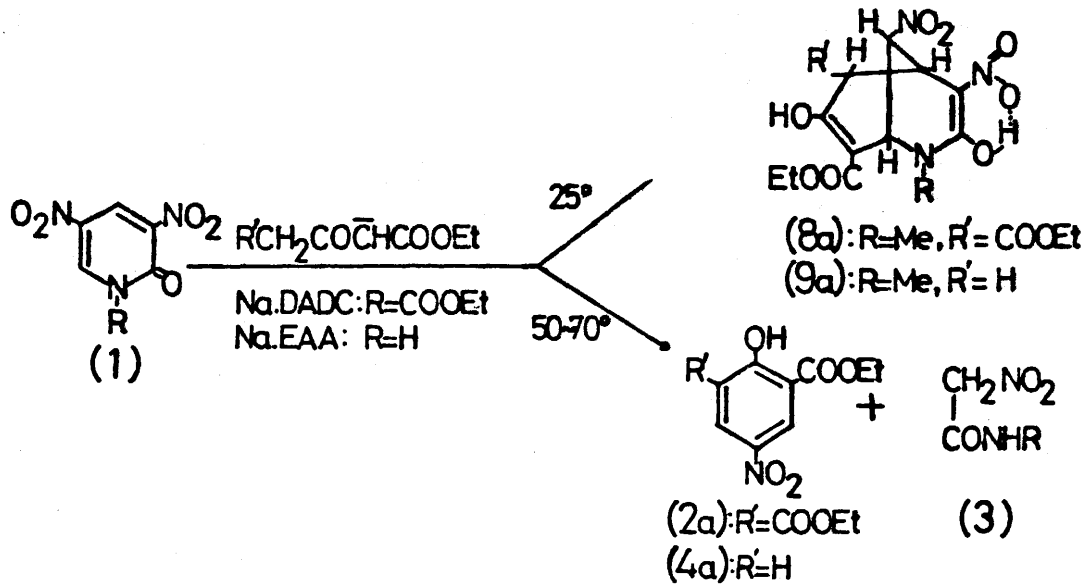
氏名・(本籍)	有賀正裕（ありが まさひろ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4512 号
学位授与の日付	昭和54年3月19日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**3,5-ジニトロ-1-置換-2(4)-ピリドン類の環変換反応について**
論文審査委員	(主査) 教授 三角 荘一
	教授 村田 一郎　助教授 安藤 喬志

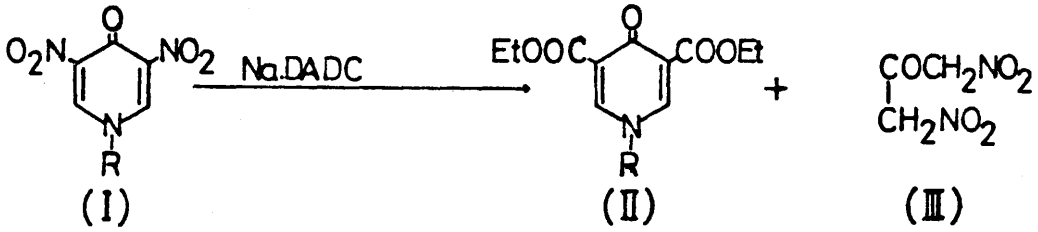
論文内容の要旨

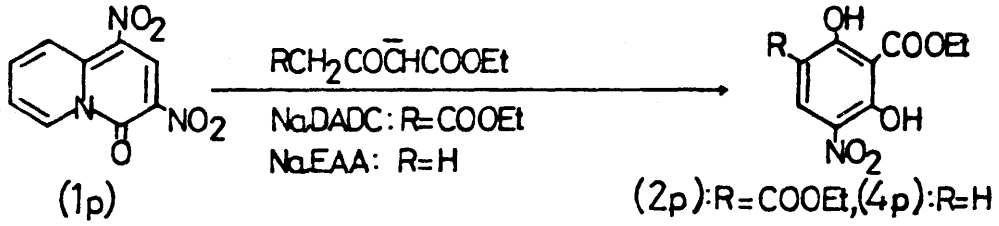
種々の3,5-ジニトロ-1-置換-2-ピリドン類（1）は，diethyl sodioacetonedicarboxylate（Na. DADC）あるいはethyl sodioacetoacetate（Na. EAA）の求核攻撃により，[3.3.1]系の二環構造中間塩を経て，容易に環の変換反応をおこし，それぞれ，2,6-bis-（ethoxycarbonyl)-4-nitrophenol（2a）あるいは2-ethoxycarbonyl-4-nitrophenol(4a)，及び試薬の種類にかかわりなく，基質の1-置換基に対応したN-置換ニトロアセトアミド類（3）を生成することが明らかになった。1-置換基が2-ピリジル及びその同族体の場合は，環変換反応により生じたN-(2-pyridyl) nitroacetamides（3）が脱水環化し，2-oxo-2,5-dihydropyrido 1,2-b -1,2,4-triazine 4-oxide及びその同族体が得られた。

3,5-dinitro-1-methyl-2-pyridone（1a）をNa. DADC, Na. EAAと室温で処理すれば，反応中間体である，ビシクロ [3.3.1]ノナ-3,7-ジエン誘導体（8a, 9a）を単離することができ，反応過程の考察に大きな示唆が得られた。

反応経路については，(1a）と種々のケトン，及びアミンから形成されたMeisenheimer complexの可視スペクトルの吸収位置，及び求核試剤のHard, Softの概念を参考にし，試薬の2-ピリドン環の4-位への求核攻撃，続いて6-位への分子内求核攻撃による二環構造中間塩の形成，さらに母ピリドン環の1-6位間，3-4位間の結合の開裂に伴ない環変換がおこったものと考えられる。また，ピリドン環の4-位にメチル基のような電子供与基がついている時は，その電子的効果により求核攻撃の順位が逆になることが明らかになった。







2-ピリドンとビニロガスな3,5-ジニトロ-1-置換-4-ピリドン類（Ⅰ）とNa. DADCとの反応では，求核試薬が4-ピリドン環の2-位と6-位に求核付加し，続いて，母ピリドン環の2-3位間，5-6位間の結合の開裂により環変換をおこし，3,5-ビス（エトキシカルボニル)-1-置換-4-ピリドン類（Ⅱ）と1,3-dinitropropan-2-one（Ⅲ）が生成することが明らかになった。(Ⅲ）はbenzenediazonium chlorideで1,3-dinitro-1-phenylhydrazonopropanon-2-oneとして確認した。

さらに，2-ピリドン環の1,6位をシソイドジエンで閉環したと考えられる1,3-dinitro-4-quinolizone（1p）と Na. DADC, Na. EAAとの反応では，diethyl 2,4-dihydroxy-5-nitroisophthate（2p)，ethyl 2,6-dihydroxy-4-nitrobenzoate（4p）が，それぞれ得られた。この事実は，求核試薬

が4-キノリゾン環の2位とカルボニル炭素である4位（2-ピリドン環の4位と2位に相当）を攻撃していることを示しており，先の2-ピリドン系，4-ピリドン系では，反応点とならなかったカルボニル炭素が反応に関与していることが明らかになった。

以上，3,5-ジントロ-1-置換-2（4)-ピリドン類は環全体が電子不足状態におかれているため，求核攻撃を受けやすく，特に二求核中心性の試薬による段階的な求核攻撃により，容易に環変換をおこすことがわかった。

このように，3,5-ジントロ-1-置換-2（4)-ピリドン類が，極めて強い親電子性を持つことは，これらピリドンとsodium methoxideから形成されるMeisenheimer complexの可視部の吸収強度から求めた平衡定数が対応するベンゼン系，ピリジン系のMeisenheimer complexのそれより大きいことからも支持されるものと考える。

論文の審査結果の要旨

N-置換3,5-ジニトロピリドンは，ピリジンとニトロベンゼンにおける電子密度分布の類似性より考えて，1,3,5-トリニトロベンゼンと同等，あるいはそれ以上の強い親電子性を示すことが予想される。

有賀君はこの点に着目して，表題化合物とβ-ケト酸エステルのアニオンとの求核反応を検討した。求核剤としてアセトンジカルボン酸エステルまたはアセト酢酸エステルのナトリウム塩を用いたところ，求核環状付加反応が起り，最終的にはピリジン骨核が消滅し，代りにベンゼン骨核のニトロフェノール誘導体が好収率で生じるという注目に値する環変換反応を見出した。

さらに，この環変換反応がN-置換基に拘わりなく起ること，また2-ピリドン誘導体ばかりでなく，異性体の4-ピリドン誘導体及び4-quinolizone誘導体にも起るなどの一般性が見出された。一方，反応条件の詳細な検討により，求核剤の環状付加により生ずる双環性中間体を単離することに成功し，その構造を決定した。さらに，表題化合物より生成する種々のMeisenheimer錯体のスペクトル解析を合せて，上記の環変換反応は求核環状付加によって進行し，中間体の双環性付加化合物が fragmentationを受けて，ニトロフェノール誘導体を与えるものであるという反応機構をも明らかにした。

以上のように，非常に興味深い環変換反応に関する有賀君の研究は，従来殆んど研究されていなかったピリドン類の求核反応について新分野を拓いたもので，ピリジン化学の進歩に寄与する重要なものであり，理学博士の学位論文として十分価値あると認める。