



Title	亜酸化炭素を用いるヘテロ環式化合物の合成に関する研究
Author(s)	大森, 明
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30149
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 2 】

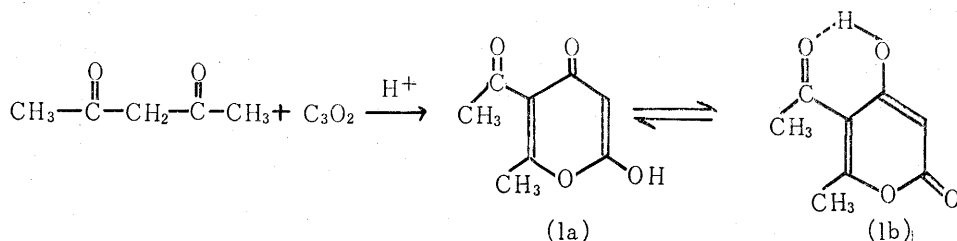
氏名・(本籍)	おおもり 大 森 明
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 9 6 5 号
学位授与の日付	昭 和 4 5 年 3 月 3 0 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	亜酸化炭素を用いるヘテロ環式化合物の合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 提 繁 (副査) 教授 松田 住雄 教授 大河原六郎 教授 阿河 利男 教授 大平 愛信 教授 竹本 喜一 教授 桜井 洗

論 文 内 容 の 要 旨

今日ヘテロ環化学の進歩は目覚ましいものがあり、多くの新しいヘテロ環式化合物が合成されるときともに重要な工業上の用途が開拓されつつある。

本研究では、合成化学的にあまり利用のなされていない亜酸化炭素 ($O=C=C=C=O$) を取り上げそのシクロ付加反応を利用して種々のヘテロ環式化合物を合成し、それらの構造に関して種々の検討をおこなっている。

第1章は β -ジケトン類と亜酸化炭素との反応に関するものである。すなわち、アセチルアセトンはエーテル中、亜酸化炭素と $0-5^{\circ}C$ 、硫酸触媒存在下で反応し、85%の収率でピロン(1)が合成された。(1)は NMR, IR スペクトルから固体状態では γ -ピロン (1a)、溶液状態では α -ピロン (1b) の構造をとるとい興味ある結果が得られている。



さらにベンゾイルアセトン、アセト酢酸エチル等との反応をおこない、種々のピロノピロン誘導体が合成されることを認め、ピロノピロンの生成は中間に生成するピロンが (1b) に比べ、分子内水素結合による安定化が小さいためさらに亜酸化炭素と反応していくことを示している。また、本反応は β -ジケトンのエノール形と亜酸化炭素にプロトンが付加した反応活性種 ($O=C$

—CH=C=O) との反応によりすすむことを明らかにしている。

第2章では、 $\text{—C}=\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ の反応を芳香環に拡張し、フェノール類との反応を取り上げている。反応をテトラクロロエタン中、塩化アルミニウム存在下でおこない、種々のクマリン類およびピロピロン類が合成されることを示している。

第3章では、芳香族アミン類との反応を取り上げ、アニリンとの反応を二硫化炭素中でおこなうとき、マロンアニリドが定量的に得られ、また反応をエーテル中、塩化アルミニウム存在下でおこなうとき、反応がケテン中間体でとまり、マロンアニリン酸が好収量で得られることを認めている。また、上記ケテン中間体をベンゼン中 80°C で反応させることにより新しく 4-ヒドロキシカルボスチリルが合成されることを示している。ケテン中間体の安定化は、錯体 ($\overset{\delta-}{\text{Al}}\text{Cl}_3 \leftarrow \overset{\delta+}{\text{O}}\text{Et}_2$) がケテン中間体と新しく錯体をつくりもう一分子のアニリンとの反応を抑制するためと考えている。さらにその中間体と水との反応でマロンアニリン酸が、またその中間体の閉環によりカルボスチリルが生成するという反応過程を明らかにしている。またこの反応を他の芳香族アミンに適用して、比較的好収量でカルボスチリル誘導体が合成されることを示している。

論文の審査結果の要旨

本論文は亜酸化炭素が一酸化炭素から合成し得ること、ならびにこれの合成方面への利用があまり行なわれていないことに着目し、シクロ付加反応を応用することによる種々のヘテロ環化合物の新しい合成法を示したものである。

たとえば、 β -ジケトンの代表としてアセチルアセトンを取りあげ85%の収率でピロンを得、この研究をもととして芳香環に応用し、フェノール類からクマリン類の合成に成功している。さらに、芳香族アミンとの反応では、たとえば、アニリンから 4-ヒドロキシカルボスチリルが得られることを示している。

最近多くのヘテロ環化合物が合成され、工業的に重要な用途が開拓されつつある今日、本論文は、この方面の進歩に大きな貢献をなしたものと信じられ、よって、本論文は博士論文として十分な価値があるものと認める。