OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	メソイオン化合物の合成と反応
Author(s)	浜口, 正史
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31749
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

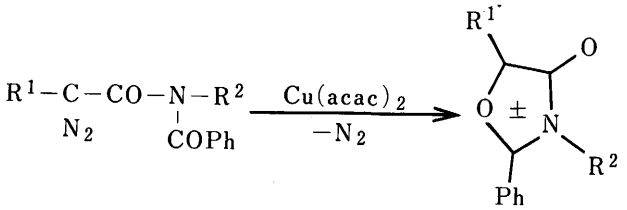
The University of Osaka

【26】

氏名・(本籍)	浜口正史
学位の種類	理学博士
学位記番号	第3764号
学位授与の日付	昭和51年12月15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	メソイオン化合物の合成と反応
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 中川 正澄　教授 村田 一郎 教授 三角 荘一　教授 乾 利成

論文内容の要旨

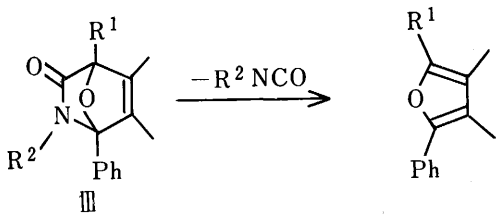
1）α-ジアゾアセチルイミド（Ⅰ）を触媒分解すると，生成したカルベンが分子内のカルボニル酸素を攻撃して赤色のメソイオン化合物，1,3-オキサゾリウム-4-オキサイド（Ⅱa）を単離することができた。Ⅱaはカルボニルイリドの一種であり，安定なカルボニルイリドとして単離された唯一の化合物である。Ⅱaは他のメソイオン化合物と違って，水，アルコールに対して不安定で，それが1,3付加した生成物を与えた。



Ⅰ

Ⅱa R^1=Ar, Ⅱb R^1=H

2）Ⅱaは他のメソイオン化合物と同じように三重結合に対して，1,3双極子付加反応をして最終生成物としてフランを与える。しかしⅡaは温和な条件で反応することから，これまで他のメソイオン化合物と三重結合との反応では中間体として考えられ

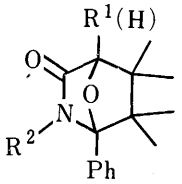


Ⅲ

ていた付加物（Ⅲ）を単離することができた。これはⅡが反応性に富むこと，および付加物からのイソシアネートの脱離しにくさに依存していることが明らかになった。

3，4）$\mathrm{II_a}$はオレフィンに対しても1,3双極子付加反応をして，立体特異的に付加物を与えた。$\mathrm{II_a}$はチオカルボニルイリド類似体，アゾメチンイリド類似体に比して，非常な反応性を示した。又，$\mathrm{II_a}$はSustmanの分類のType Ⅰの1,3-双極子であることがあきらかにされた。5位が水素になったイソミュンヒノン（Ⅱb）との反応を行った。この場合は，付加物の構造がNMRのカップリング定数から容易に決定できることから，特に非対称オレフィンとの1,3-双極子反応を行った。この付加の配向性の問題がHoukの取り扱いによって，1,3-双極子のHOMOと親双極子剤のLUMOとの相互作用により説明することができた。

5）Ⅱa, bはカルボニル化合物に対しても1,3-双極子付加反応をすることがわかった。しかもカルボニルの置換基によって付加の配向性が変ることがあきらかにされた。

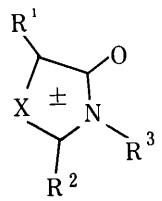


Ⅳ

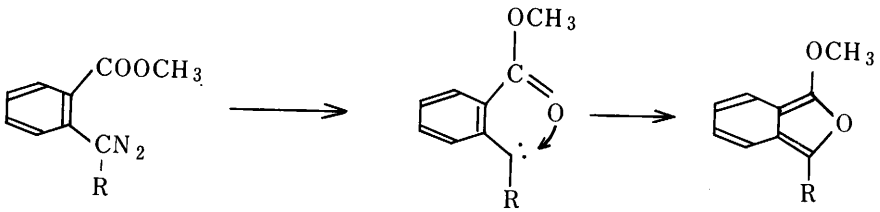
6）メソイオン化合物において，環内ヘテロ原子により反応性が大きくかわることから，イソミュンヒノンの環外ヘテロ置換基の効果を調べた。1,3-双極子付加反応の反応性は2-位の置換基が Ph > OCH_3 > $N(CH_3)_2$になるにしたがって低下することが明らかになった。

7，8）Ⅱa, bの合成に用いたカルベンの分子内反応を改良して，メソイオン性イミダゾリウムオキサイド（Ⅴ），1,3-チアゾリウム-4-オキサイド（Ⅵ）の合成法について述べた。

9）カルベンの分子内反応は脱離基が不活性な窒素であるために反応性に富む反応種を合成するのに適していることから，その方法の拡張として，1-アルコキレイソベンゾフランの生成と反応を行った。



Ⅴ：X=N−R^3
Ⅵ：X=S



論文の審査結果の要旨

メソイオン化合物は複素環化合物の一種であり，単一の結合構造式では表現できず，分極構造を含むいくつかの結合構造の共鳴混成体と考えられるもので，6π電子芳香族性と大きい双極子モーメン

トをもっており，構造上も反応性の面でも興味ある化合物である。

シドノンの発見以来，5員環のカルボニル基から3の位置（正荷電をもつヘテロ原子）がNのものは数多く合成されたが，ほかには3位Sのものが一例単離されたのみで，3位Oのものは未だ単離に成功していなかった。

浜口君は3位がN, S, Oとなるにつれ環が不安定となり反応性に富むと考えて，従来の合成法と異なる新しい合成法を開発して，3位Oの1, 3-オキサゾリウム5-オキシドの合成単離に成功した。すなわちジアゾイミドを銅アセチルアセトナトの存在下ベンゼン中で加熱することにより窒素を脱離して閉環させるもので，反応中に生成するカルベンの分子内反応を巧みに利用したものである。

浜口君はこの新化合物と水，アルコール，親電子的オレフィン類，アセチレン類との反応を詳細に研究し，これが予想通りN, S同族体にくらべ反応性に富み，SustmanのType Ⅰの1, 3-dipoleに属し，そのHOMOと相手のLUMOの相互作用によるシクロ付加を行うことを見出した。

またこの新合成法を応用してメソイオン系のイミダゾリウム-4-オキシド類，1, 3-チアゾリウム-4-オキシド類を合成し，さらに反応性に富むアルコキシイソベンゾフランの合成にも成功した。

以上のように浜口君は反応性に富むメソイオン化合物やヘテロ環化合物の合成に分子内カルベン－カルボニル反応を応用した新合成法を見出し，またメソイオン化合物の反応機構を明らかにした。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。