

Title	1-アシル-1-チオカルボカチオンの芳香族親電子置換反応およびene反応に関する研究
Author(s)	崔, 洪大
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33866
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

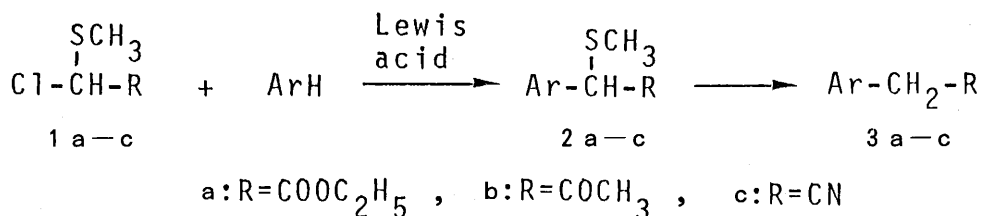
【 3 】

氏名・（本籍）	さい 崔	こう 洪	たい 大
学位の種類	薬	学	博 士
学位記番号	第	6 4 3 4	号
学位授与の日付	昭 和 59 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	1-アシル-1-チオカルボカチオンの芳香族親電子置換反応およびene反応に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 田村 恭光		
	(副査) 教授 池原 森男 教授 岩田 宙造 教授 北川 勲		

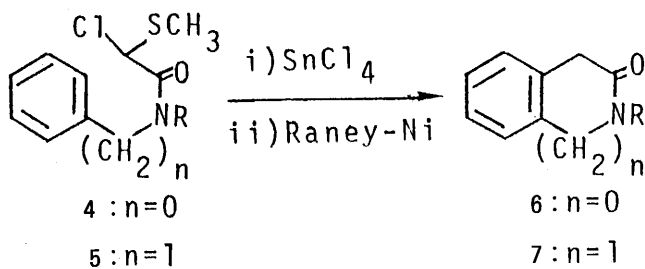
論 文 内 容 の 要 旨

硫黄原子が α -炭素上の陽イオンを安定化させる性質を有することは良く知られている。この α -チオ炭素カチオンを用いる合成反応としては、スルホキシドのPummerer反応がその代表的な例で、炭素-ヘテロ原子結合形成の有用な手段として、現在、多方面に利用されている。一方、 α -チオ炭素カチオンを用いる炭素-炭素結合形成反応に関しては、これまでにいくつかの反応例が報告されているが、合成化学的に実際用い得る有用な反応はほとんどなかった。著者はこのような背景の下に、硫黄原子に隣接した炭素カチオンを用いる炭素-炭素結合形成反応を合成化学的に利用価値の高い反応として発展させることを目的として本研究に着手した。その結果、

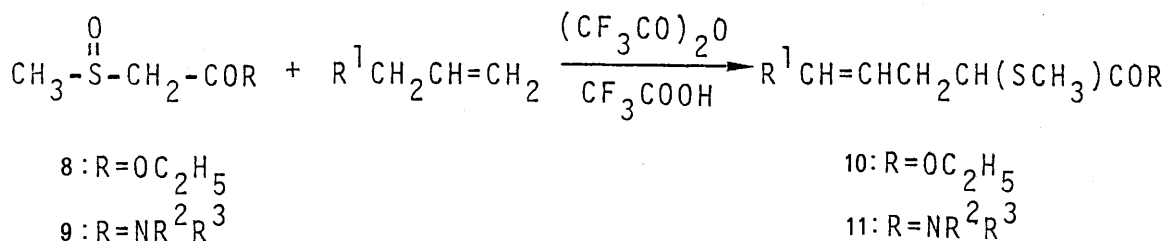
1) α -クロロ- α -（メチルチオ）酢酸エチル（1 a）がルイス酸存在下種々の芳香族化合物と反応し、 α -（メチルチオ）芳香族酢酸エチル（2 a）を収率良く与えることを見出した。この成績体はラネーニッケルまたは亜鉛末-酢酸で脱硫することにより、対応する芳香族酢酸エステル（3 a）に高収率で導くことができるため、本反応は芳香環に酢酸基を導入する優れた方法になることが明らかとなった。そして、この反応を利用して、抗炎症薬であるアルクロフェナックの合成を行った。また、 α -クロロ- α -（メチルチオ）アセトン（1 b）および α -クロロ- α -（メチルチオ）アセトニトリル（1 c）も芳香族化合物と収率良くFriedel-Crafts反応を行うことがわかり、成績体を脱硫することにより芳香族アセトン（3 b）および芳香族アセトニトリル（3 c）の一般合成法を確立した。



II) アニリンおよびベンジルアミン類から合成したN-フェニル-(4)およびN-ベンジル- α -クロロ- α -(メチルチオ)アセトアミド類(5)がルイス酸存在下収率良く分子内閉環反応を行うことを見出し、この反応がオキシインドール(6)および1,4-ジヒドロイソキノリン(7)の新しい合成法になることを明らかにした。そして、本反応を利用して抗炎症薬であるジクロフェナックの合成を行った。



III) α -(メチルスルフィニル)酢酸エチル(8)およびアセトアミド類(9)がPummerer反応条件下1-アルケン類と収率良くene反応を行うことを見出し、ene成績体(10および11)を酸化的に脱硫することにより、 α 、 β - γ 、 δ -不飽和エステルおよびアミド類の一般合成法を確立した。そして、本反応を利用して殺虫作用を有するペリトリンの合成を行った。また、上記のクロリド(1 a-c)がルイス酸存在下1-アルケンのみならず1,1-ジ置換オレフィン類とも収率良く反応し、ene成績体を与えることを見出した。



以上のように、著者は硫黄原子とアシル基(ニトリル基を含む)に隣接した炭素カチオン(1-アシル-1-チオカルボカチオン: $\text{CH}_3\text{S}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{R}$, $\text{R}=\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COCH}_3$ or CN)が芳香環およびオ

レフィン類と極めて一般性の高い炭素-炭素結合形成反応を行うことを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

硫黄原子に隣接した炭素カチオン（以下 α -チオ炭素カチオンと略称）の炭素-炭素結合形成反応への利用については、従来、 β -ケトスルホキシドのPummerer反応を用いる芳香族親電子置換が知られていたが、反応の一般性、収率の不満足な点から合成反応としての利用が非常に制限されていた。

崔君は α -チオ炭素カチオンの発生源としての α -アシル- α -（メチルチオ）メチルクロリドを用い、これをフリーデル・クラフツ反応の条件下芳香族化合物と反応させると親電子置換反応の一般性及び収率が著しく改善されることを明らかにし、この反応が芳香族酢酸、アセトン、アセトニトリルなどの一般合成法となること、また、この反応を分子内反応に応用して、アニリンよりオキシインドールを合成する優れた方法になることを見出した。

さらに、崔君は同じ反応条件での α -アシル- α -（メチルチオ）メチルクロリドが各種のオレフィンと反応して好収率でene反応成績体を与えることを明らかにした。

この研究によって明らかにされた α -チオ炭素カチオンの反応性は合成化学の面から極めて意義あるものでこれらの業績は学位論文として十分価値あるものと認めた。