

Title	STUDIES ON NOVEL SYNTHESIS AND REACTIVITY OF 3H-PYRAZOLES
Author(s)	中野, 義彦
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37258
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

【1】

氏名・(本籍)	なかのよしひこ	中野義彦
学位の種類	工学博士	
学位記番号	第 9552 号	
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 5 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	STUDIES ON NOVEL SYNTHESIS AND REACTIVITY OF 3H-PYRAZOLES (3H-ピラゾールの新規合成とその反応性 に関する研究)	
論文審査委員	(主査) 教授 永井 利一	教授 足立 吟也 教授 岡原 光男 教授 野村 正勝 教授 池田 功 教授 米山 宏

論文内容の要旨

本論文は、塩素やアシロキシ基のような脱離基をもつ 1-ピラゾリンの脱離反応による 3H-ピラゾールの合成について検討し、従来の方法では合成が困難な双環系 3H-ピラゾールの合成と 3H-ピラゾール類の反応性について検討した結果をまとめたもので、序論、本文 3 章および結論から構成されている。序論では、本研究の目的とその背景について述べている。

第 1 章では、1-クロロ-1, 2-ジアシルエチレン誘導体とジ置換ジアゾアルカンとの反応によりベンタ置換-1-ピラゾリンを合成し、それらの熱分解について検討した結果を述べている。3 位や 5 位の共役基は、開裂する C-N 結合と共鳴するが、3 位や 5 位の共役基に対して 4 位のシス位に高い置換基があるときは、この 4 位の置換基によって、開裂する C-N 結合と共役基との効果的な共鳴が部分的に妨げられ、安定になることを明らかにしている。ピラゾリンの多くは、立体化学を保持したシクロプロパンを与えるけれども、高い置換基がシス位に隣接するピラゾリンは、シクロプロパンの立体異性体の混合物を与えることより、シクロプロパンの生成機構は、(90, 90)-トリメチレン中間体を経て進行することを明らかにしている。

第 2 章では、5, 5-ジ置換-3-クロロ-1-ピラゾリンとトリエチルアミンとの反応で、3, 3-ジ置換-3H-ピラゾールを好収率で与えることを述べている。この合成方法を用いて、従来の合成方法では合成が困難なビシクロ-3H-ピラゾールの合成について検討している。五員環のイミド環の縮環した系は、3H-ピラゾールを与えず 3H-ピラゾールの熱的開環によって生成したジアゾアルケンを与え、一方、六員環の縮環した系では、3H-ピラゾールが好収率で得られることを述べている。五員環が縮環した系からのジアゾアルケンの単離は、環歪による 3H-ピラゾールの不安定化によることを明らかにしている。

第 3 章では、第 2 章で開発した 3H-ピラゾールの合成方法を応用して、3 位に電子吸引基や共役基

をもつ 3H-ピラゾールを合成し、それらの中でジアゾアルケンへ熱開環する 3H-ピラゾールを見いだしている。また、MNDO計算によって、3H-ピラゾールの 3 位の電子吸引基や 3H-ピラゾールへの五員環の縮環は、3H-ピラゾールを不安定化し、ジアゾアルケンを相対的に安定化することを明らかにしている。さらに、3 位にエステル基をもつ 3H-ピラゾールは、エステル基が隣の窒素 (2 位) や炭素原子 (4 位) へ容易に熱的な [1, 5]-シグマトロピック転位を起こし、さらに、塩基触媒によりエステル基が遠い方の窒素原子 (1 位) へ転位を起こすことを明らかにしている。

結論では、第 1 章、第 2 章および第 3 章から得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

3H-ピラゾールは、環状の不飽和アゾ化合物であり、その異性体である 1H-ピラゾールのように芳香族性を示さず、その挙動は合成化学的にも理論化学的にも興味もたれている。3H-ピラゾールの合成法は、一般的にジアゾアルカンとアルキンとの付加反応によっているが、この従来法では、双環系 3H-ピラゾールの合成は困難である。本論文は、適当な脱離基をもつ 1-ピラゾリンの脱離反応による 3H-ピラゾールの合成について検討し、得られた 3H-ピラゾール類の反応性、特に、従来ほとんど知られていないジアゾアルケンへの熱的開環反応について行った研究をまとめたもので、その成果を要約すれば次の通りである。

- (1) 3H-ピラゾール合成の前駆体であるペンタ置換ピラゾリンの熱安定性に及ぼす置換基効果を明らかにすると共に、置換ピラゾリンの立体異性体相互の安定性に対する詳細な検討から、ピラゾリンの安定性が立体電子効果によることを明らかにしている。
- (2) ピラゾリンの分解で生じるシクロプロパンの生成機構として、(90, 90)-トリメチレン中間体を経ることを新しく提案している。
- (3) 5, 5-ジ置換-3-クロロ-1-ピラゾリンの塩基による脱離反応で、3, 3-ジ置換-3H-ピラゾールを好収率で与えることを見いだしている。また、この合成法を応用して、従来法では合成困難な双環系 3H-ピラゾールの合成に成功している。
- (4) 五員環の縮環した 3H-ピラゾールは不安定で、ジアゾアルケンへ異性化することを見だし、これは、環歪に起因するものであることを歪エネルギーの計算から明らかにしている。
- (5) 3 位に電子吸引基や共役基をもつ 3H-ピラゾールは、ジアゾアルケンへ熱的に開環することを見いだして、この結果をMNDO計算によって裏付けている。
- (6) 3 位にエステル基をもつ 3H-ピラゾールはエステル基が転位することを見いだして、その機構を明らかにしている。

以上のように本論文は、3H-ピラゾールの合成とその反応性に関して、多くの有用な知見を与えており、物理有機化学ならびに合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。