

て ずか たか ひろ
手 塚 敬 裕

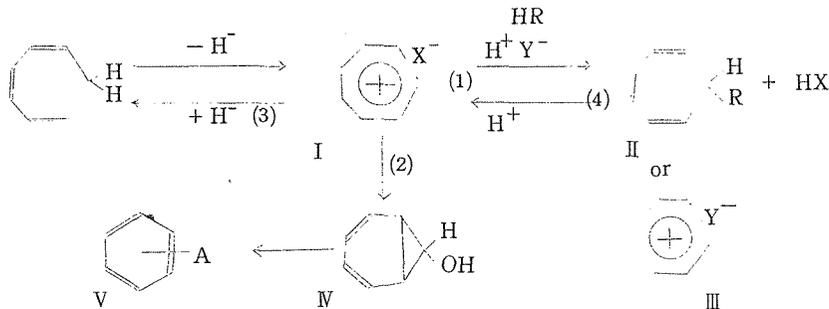
授 与 学 位	理 学 博 士
学位授与年月日	昭和 37 年 3 月 23 日
学位記番号	理 博 第 43 号
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	フェノールおよびトロポロン類 とトロピリウムイオンの反応
指 導 教 官	東北大学教授 野 副 鉄 男
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 野 副 鉄 男 東北大学教授 藤 瀬 新 一 郎 東北大学教授 瀬 戸 秀 一

論 文 目 次

- 第一章 緒 論
- 第二章 トロピリウムイオンと一価フェノール類の反応
(β -ナフトールおよびフェノール)
- 第三章 没食子酸とトロピリウムイオンの反応
- 第四章 トロポロンとトロピリウムイオンの反応
- 第五章 3 位に置換基を有するトロポロン類とトロピリウムイオンの反応
- 第六章 3, 7 の両位に立体的に大きな置換基を有するトロポロン類の求核および
求電子反応
- 第七章 トロピール基の置換基効果についての考察

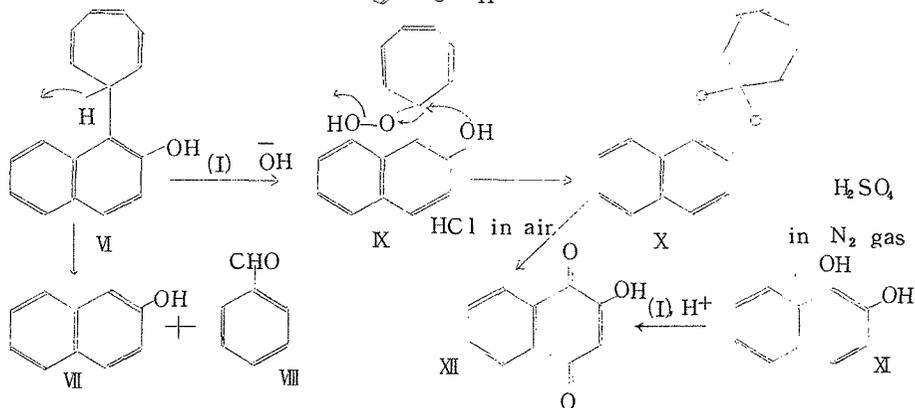
論文内容要旨

第一章 トロピリウムイオン (I) は $(4n+2)\pi$ 電子系 ($n=1$) に属し、1950年以降発展して来た非ベンゼン系芳香属化合物の一つである。



このトロピリウム塩の系列に属する化合物としては当研究室およびその他で広く研究されているトロポロン、トロポネ、アズレンなどがある。(I)はこれらの化合物の母体に相当する化合物であつて、1953年にDoering & Knoxによつてその安定性が確認されて以来、興味ある研究の対象となつて急速に研究が発展して来た。(I)の化学性について総合すると上の式で示した如くなる。(1) Lewisのbase HR or H^+Y^- と一種の置換反応を行い、ベースの塩基度が低い時 (H^+Y^-)にはIIIを与え、それが高い時 (HR の時)にはIIを与える。(2)で示す過程は酸化的転位反応である。(3)は(I)が水素アニオンを得てトロピリデンに戻る性質(酸化性)を示している。(4)は酸による分解反応である。

著者はフェノールおよびトロポロン類と(I)との反応を研究したのであるが、この研究によつてトロピリウムイオン(I)の基本的な化学性を明らかにすることが出来た。以下2~6章に於てこれらを具体的に示すのであるがまとめると次の如くなる。(1)一般にフェノール類、トロポロン類は(I)と反応してトロピールフェノール類、トロポロン類を与える* (この反応はVolpinによつて1957年に報ぜられたが生成物の構造についての詳細は発表されていない)。(2)上で示した(3)の性質(トロピリウムイオンの酸化性)は著者が初めて明らかにしたものである。(3)生成物の中のトロピールトロポロンの反応性につき知見を見た。(4)第七章ではトロピール基の性質を検討した。* IIの $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ or $\text{C}_6\text{H}_4\text{(OH)-O-H}$



第二章 β -ナフトールは温和な条件でトロピリウムイオンと反応して(VI)を与える。(VI)は酸や熱にて(VII)と(VIII)に分解する。(VI)は塩基性中で一分子の(I)によつて(X)になる。(VI)→(X)の反応機構はBaeyer Villiger型と考えられる。

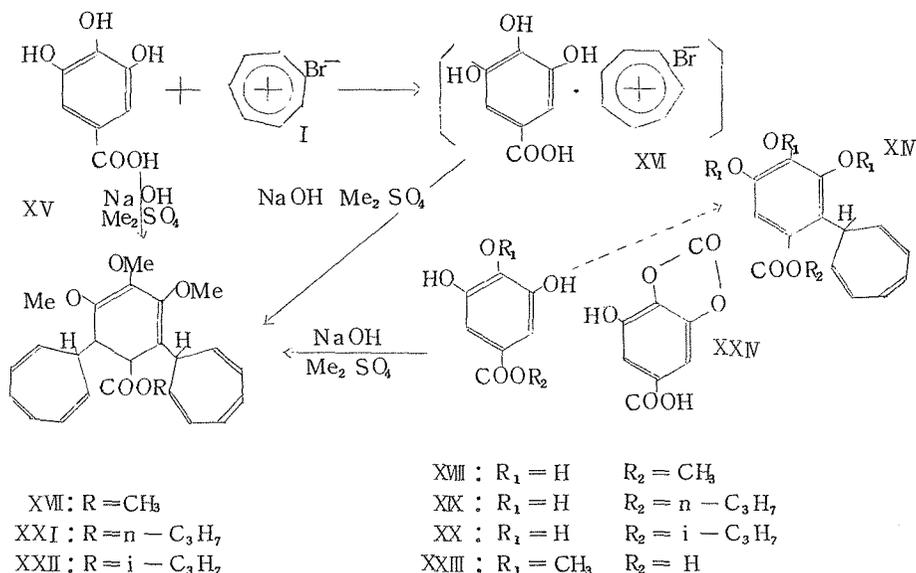
(X)は異つた条件での加水分解によつて(XI)又は(XII)を与える。また(XI)に(I)を加えて加熱すると(XII)が生成する。

これらの事実はトロピリウムイオン(I)が酸化剤として働くことを示している。(I)の酸化力 E_0 の値については、(I)がヒドロキノンに酸化し得ず逆にトロピリテンがp-キノンジイミンによつて酸化されて(I)を生ずる事実および上の結果から、 $E_0 \approx 0.6V$ と推定する。

フェノールと(I)との反応では低収率でo-トロピールフェノール(XIII)を得た。

第三章 コルヒチンは薬理作用があるので、それ自体あるいはその誘導体の合成には興味もたれる。本章ではまず(XIV)を合成して、これからそれらの化合物を導くことを目的とした。

没食子酸(XV)はアルコール中トロピリウムプロマイド(I)と作用して塩(XVI)を生成する。(XVI)は、苛性ソーダ水溶液とジメチル硫酸によつて(XVII)を与える。また(XVII)は(XV)と2モル当量の(I)によつて、定量的に得られる。また(XVII)は(XVIII)からも(I)作用によつて得られる。(XVII)の構造は還元反応及びNMR, IRの比較から決定した。なお(XV)あるいは



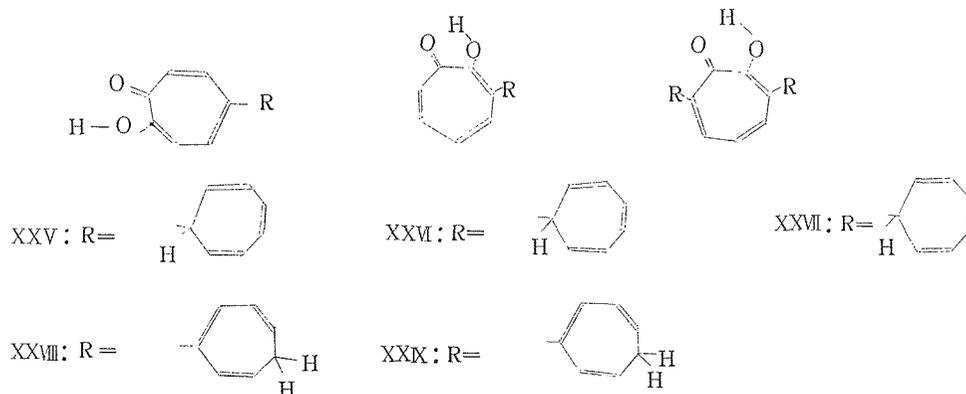
そのメチルエステル等に単にジトロピールエーテル又はトロピールエチルエーテルを反応させただけではトロピール誘導体は得られない。

目的とするモノトロピール誘導体(XIV)を得るために大きなアルキル基を持つエステル(XIX)または(XX)と(I)の反応を前と同条件で行つたが、生成物はジトロピル誘導体(XXI)または(XXII)であつた。(XXIV)を作つてこれと(I)或はジトロピルエーテルとの反応を行つたが、モノトロピール誘導体は今のところ得られていない。

第四章 トロポロンのナトリウム塩も(I)と容易に反応してトロピールトロポロン類を与える。粗反応生成物を室温にて分離すると(XXV), (XXVI), (XXVII)の3種類の化合物を与え

るが、蒸溜 (bp. 180%) によつて分離すると (XXVIII), (XXX) を与える。これらの構造は置換反応および NMR, IR によつて決まる。

(XXV) は P-トリルジアゾニウム塩の作用によつてトロピール基がはずれて 5-(P-tolylazo)-tropolone を与える。(XXVI) は IR に OH の吸収を示さず塩化鉄による赤い呈色はロープタノール中でないと現われない。これらの 5 種類の化合物の相互関係は (XXVI) を減圧蒸溜しても (XXVIII), (XXX) を与えない等のことから (XXV) → (XXVIII), (XXVI) → (XXX) の異性化が、熱によつて起つたものである。



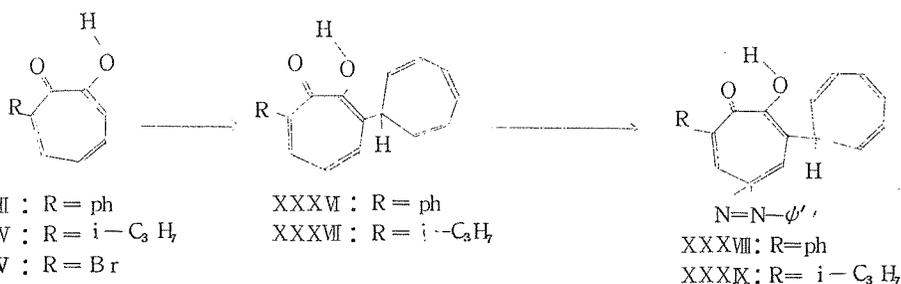
(XXVIII) のトロピールの二重結合の位置は UV ($\lambda_{\text{MeOH}}^{\text{MaX}} 357\text{m}\mu$) によつて推定したが NMR (40 MC) の比較からも同様な結果になる。比較した化合物は次の如く [カッコ内数値はトロピールのメチレン (triplet) の chemical shift in p.p.m である]。トロピリデン (XXX) (7.85), (V) (6.88), XIII (7.01), XXV (6.50), (XXVI) (6.48), (XXVIII) (7.85), 7-フェニルトロピリデン (XXXI) (7.45), 3-フェニルトロピリデン (XXXII) (7.76)

結果は次の如く要約出来る。(1) 7 位置換トロピリデン型のトロピールのメチレンプロトンには全て強い deshielding を受けている。

(V) (XIII) (XXV) (XXVI) の値は、単に ring current のみでなく、水酸基やカルボニル基の anisotropy を考えなくては説明が出来ない。このようなことから一般にトロピール基は芳香環と直交するような立体配位をとつていていると考えられる。(2) 特に (XXVIII) と (XXX) を比較するとトロピリデンの NMR の一応の assignment が出来る。(3) (XXVII) のトロポロン環プロトンは A_2B_2 型の coupling をしている。

第五章 3 位に置換基を持つたトロポロンと (I) の反応性を検討し、その時の生成物を次章の考察に役立てようとして行つた実験である。

(XXXIII), (XXXIV) はジトロピールエーテルによつて定量的に (XXXV), (XXXVI) を与えるが、(XXXV) は相当するトロピール化合物を与えない。(XXXV), (XXXVI) の構造は NMR, IR アゾ化合物 (XXXVIII) (XXXIX) の生成することによつて決定した。(XXXVI) (XXXVII) の I.R. に於ける水酸基の吸収がないこと又塩化鉄の呈色の様子は (XXVI) と類似している。

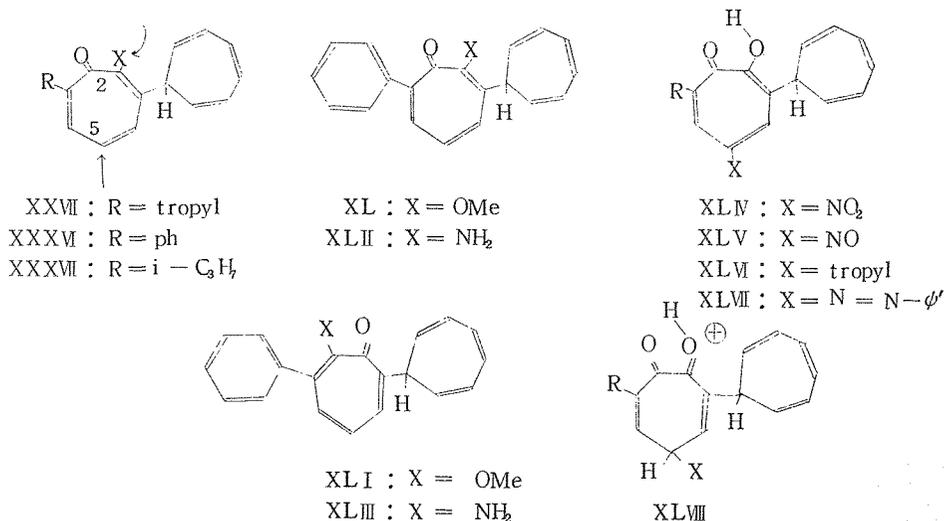


第六章 得られた化合物 (XXVI) (XXXVI) (XXXVIII) はいずれもトロポロンの C=O と OH の部分に立体的な障害を持つている。この種の 3 と 7 の両位に bulky な基を持つたトロポロンの求核、および求電子反応性については今まで何も知られていない。本章では、上の化合物をモデルとしてこの問題について述べる。

(1) 2位に対する求核反応：(XXXVI) はジアゾメタンによつて 2 種類のメチルエーテル (XL), (XLI) を与える。(XL), (XLI) はアルコール性アミンによつて (XLII), (XLIII) になる。しかしヒトラジノ化合物 (-NH-NH₂) やグアニジンの作用で 1,3-ジアザアズレンは与え難い。従つて 2 位に於けるアニオイド交換反応は一般には比較的容易に起るが、立体的に大きなグループとの交換反応は困難であると考えられる。

なお、(XL) (XLI) の吸収極大は 325 mμ であり、これらの化合物に於いてはフェニル基はカルボニル基と共役出来ない状態にあると考えられる。

(2) 5位に対する求電子反応：一般に 5 位の空いたトロポロン類はニトロ、ニトロソ、アゾ等の求電子試薬 (X) によつて 5-置換トロポロンを容易に与えることは知られている。それで (XXVII), (XXXVI), (XXXVII) に対して酢酸中で硝酸、亜硝酸、またアルコール中でジトロピルエーテルを作用させたが多くの回収で、(XLIV) (XLV) (XLVI) の化合物は得られない。しかし前述の如くピリジン中ジアゾニウム塩によつてアゾ化合物 (XLVII) は与えた。(但し (XXVII) はナトリウム塩として反応させる時のみアゾ化合物を与える)



これらの事実はベンゼン系で確められている "steric inhibition of resonance" の考えで説明出来る。即ち活性錯合体 (XLVIII) は、トロピールと R 基のためにカルボニル部分の平面性を失つて、共鳴が阻害される結果、共鳴エネルギーを得ることが出来ない。従つて反応はこの山を越えて行くことが出来難い。

第七章 トロピール基は 1,6π-interaction がある (6.7 Kcal) と考えられている興味ある基であるのでこれについて考察した。

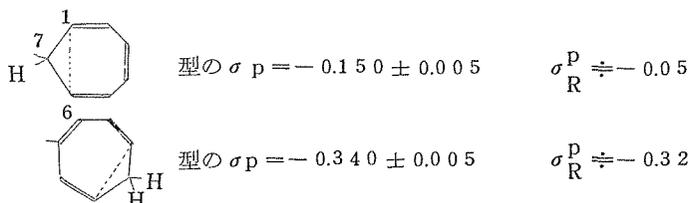
その目的で、まず 5-X-, 4-X- 及び 3-X-トロポロン (X=CH₃, iC₃H₇, iC₃H₅, Br, Cl, Ph, NO₂, OMe, Oph, COCH₃, troyl) と鉄の 3:1 錯化合物 charge transfer band (430mμ 附近, ε ≐ 58000) の値 ($\tilde{\nu}$) を測定して、 $\tilde{\nu}$ と置換基のイオン化エネルギー (I') は直線関係があることを見出した。この関係を Czekał & Briegleb の(1)式に従つて検討した。

$$h\nu = I' + C_1 + \frac{C_0}{I' - C_1} \dots\dots\dots (1)$$

次に $\tilde{\nu}$ と同符号の σ の間には直線関係が各系列に於て見出される。 $\sigma = \sigma' + \sigma R$ に従つて σR を分離し、 σR と $\tilde{\nu}$ との間には直線関係があることを見出した。一方 σ と $\tilde{\nu}$ との関係を熱力学的に(2)式から導いて、これを考察した。

$$h\tilde{\nu} = E^* - E \dots\dots\dots (2)$$

この結果トロポロン化合物の共鳴エネルギーと σR の間にはほぼ直線的な関係があること、およびトロピール基の置換基効果につき次の値を得た。



前者の値はイソプロピル基の σp に相当する。従つて前者に於て C₇ 位のプロトンが特に超共役の効果をもつとか、トロピールの π 電子がトロポロン環の π 電子と何らかの作用をもつことはほとんどないと考えられる。

論文審査要旨

本論文は七章よりなり緒論のほか第二章より第六章までは、トロピリウムイオンと各種フェノールおよびトロポロン類との反応を検討したものであり、第七章は各種トロポロン誘導体の鉄錯化体のU.V.スペクトルから置換基の効果を検討したものである。著者は、本論文の研究をとおしトロピリウムイオン(I)に関し重要な知見を見出した。例えば、(I)の水素アニオンの引抜き反応(酸性)や(I)の酸化的転位反応である。このほか(I)と求核試薬の反応に関しても、二、三の知見を得ている。まず、(I)と β -ナフトールとの反応を検討し、二つの生成物を取り出し、その構造を決定した。特に、その一つは特異な構造を有し、その構造解明と共に(I)の酸性、また、転位反応等を見出したものである。また、多価フェノールとして没食子酸を取りあげ(I)と反応を検討した。この反応では、まず、特別な塩の生成を認めたと、条件によつてはジトロピル没食子酸を好収率で得た。著者は、コルヒチン類似体の出発原料をうる目的で、没食子酸のモノトロピル化合物を得るため、種々の誘導体と(I)の反応を検討したが、成功しなかつた。また、(I)とトロポロンナトリウム塩の反応で5つの反応生成物を取り出しその構造研究を行つた。その結果、一つはトロポロンの3,7-ジトロピル置換体で、他は3または5一位に置換したモノトロピルトロポロンおよび置換トロピルの異性体であること、これらの構造は熱による異性化、アゾカップリングなどの置換反応のほか、U.V.スペクトル、N.M.R.の測定によつて行われたものである。特に、トロピリデン核のN.M.R.スペクトルについても考察を行つた。著者は、3,7-ジトロピルトロポロンの反応性の検討において、二、三の特異性を見出したので、さらにトロポロン核の3,7位にイソプロピル、フェニル、トロピル基を有するトロポロン類の合成を行つた。かつ、これらトロポロン誘導体は5位があいているにも拘らず、ニトロ化ニトロソ化、トロピル化等の求電子反応をうけないことを見出した。最後に著者はトロピル基の置換基効果を知るために、トロポロンの3位、4位、5位に各種置換基を有する25種の誘導体の鉄錯化合物(3:1)のU.V.スペクトル430 m μ 附近の(charge transfer band)を測定した。そして波数と置換基の($\sigma' + \sigma_R$)の間に直線関係のあることを見出した。かつ、トロピル基の置換基効果 σ_p を次の如く決定した。7-トロピル基 $\sigma_p = -0.150$ 、3-トロピル基の $\sigma_p = -0.340$ 。以上の結果は、トロピリウムイオンおよびトロピリデンに関する分野においていくつかの新知見を加え得たものである。

よつて手塚敬裕の提出した論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。