

氏名・(本籍)	小 田 雅 司 お た ま さ し
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第214号
学位授与年月日	昭和45年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻修了
学位論文題目	8-置換ヘプタフルベン類の合成と反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授北原喜男 教授伊東 徹 教授高瀬嘉平

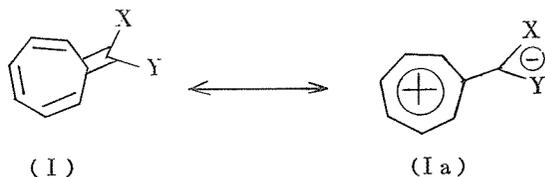
## 論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 8-モノ置換ヘプタフルベン類の合成とその若干の物理的・化学的性質
- 第3章 ヘプタフルベン類とジェノフィルの反応
- 第4章 8,8-ジ置換ヘプタフルベン類と環状ジェン類の反応
- 第5章 ヘプタフルベン類およびトロポン類とエナミンの反応
- 第6章 ヘプタフルベン類およびトロポン類の光増感酸化反応
- 第7章 結 び

# 論 文 内 容 要 旨

## 第1章 序 論

ヘプタフルベン類は(I)の構造を有する化合物で、(Ia)のような極性6 $\pi$ 電子構造の共鳴寄与が

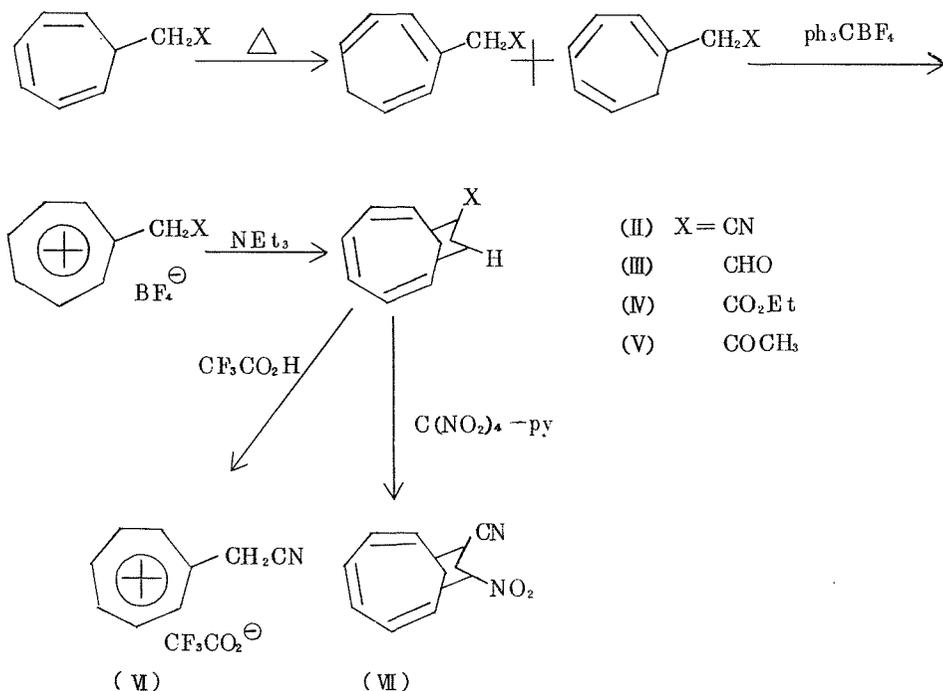


大きい程安定化する非ベンゼン系芳香族化合物の重要な一員である。しかしながら、ヘプタフルベン構造の化学的性質については従来余り研究されていない。これは母体炭化水素ヘプタフルベンが不安定で化学的検討に適さないこと、容易に得られる8,8-ジシアン体(X=Y=CN)は逆に非常に安定で化学的に不活性と考えられたこと、および他に化学的検討に適した簡単な誘導体が得られていないことなどの理由によるものである。

そこで著者は、簡単でしかも安定な誘導体の合成を行ない、それらの化学的、物理的性質を検討するとともに、8,8-ジ置換体についても再検討することによりヘプタフルベン構造の化学的、物理的性質を明らかにすることを本研究の目的とした。

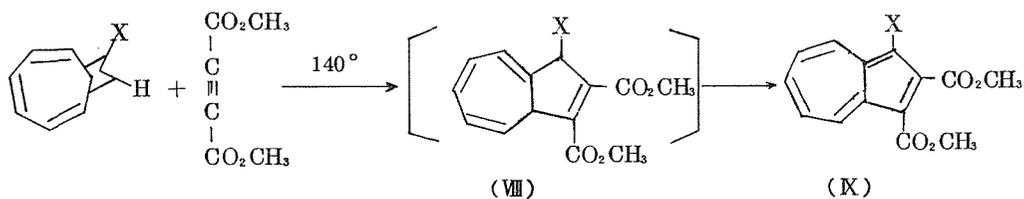
## 第2章 8-モノ置換ヘプタフルベン類の合成とその若干の物理的・化学的性質

電子吸引性基を持つ8-モノ置換体ならば比較的安定であろうと期待して合成を試み、下記の経路で8-シアン、8-ホルミル、8-エトキシカルボニルおよび8-アセチルヘプタフルベン、(II), (III), (IV)および(V)を合成することができた。これらのヘプタフルベン期待通り比較的安定で、特に溶液中では室温でも長時間変化しない。塩基に対しては安定であるが酸には不安定である。スペクトル結果からかなりの極性を有し、それによって安定化されていることが明らかになった。これは化学的にも、トリフルオル酢酸によってトロピリウムカチオン構造(VI)を生成することからも支持された。また(II)はテトラニトロメタンによって8-ニトロ置換体(VII)を生成し、スペクトル結果と合わせて芳香族性をもつことが確認された。



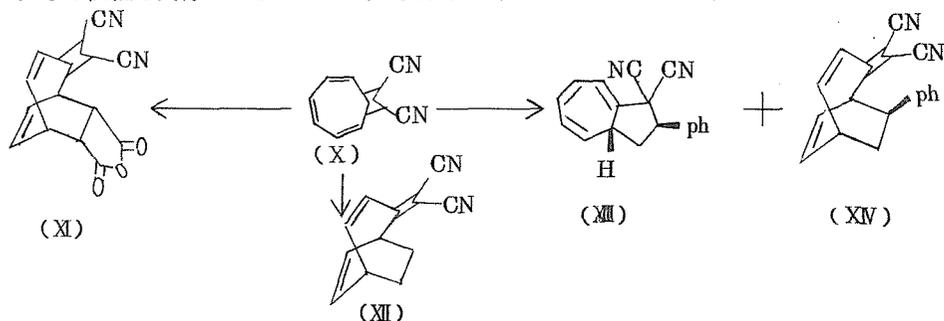
### 第3章 ヘプタフルベン類とジエノフィルの反応

合成した8-モノ置換体は母体ヘプタフルベンと同様にアセチレンジカルボン酸ジメチルとの熱反応でアズレン誘導体(Ⅷ)を生成した。この際、中間体の(8+2)付加体(Ⅵ)も単離確認された。さらにテトラシアンエチレン、p-ベンゾキノンとも同様の反応生成物が得られ、ジエノフィルとの(8+2)付加がヘプタフルベン構造に特徴的であることが明らかにされた。



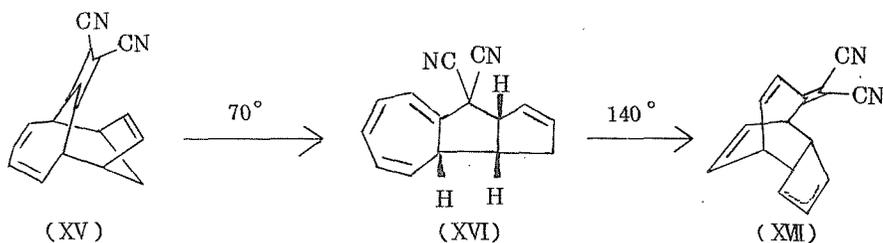
8,8-ジシアン体(X)についても再検討の結果、無水マレイン酸と比較的高温(180~90°)で反応し、8-モノ置換体の場合とは異なりendo-(4+2)付加体(XI)を生成した。さらに(X)は逆にelectron richなオレフィンとはより容易に反応した。すなわちエチレンとは150°で(4+2)付加体(Ⅷ)を生成し、スチレンとは80°で立体特異的に(8+2)付加体(XII)と(4+2)付加体(XIV)をほ

は1 : 1の比で生成した。(X)の無水マレイン酸との弱い反応性およびスチレンとの大きな反応性はその大きな極性を裏付けるものである。定量的な議論にはkineticな研究が必要である。

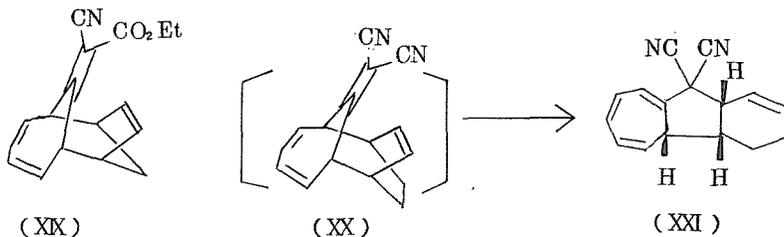


#### 第4章 8, 8-ジ置換ヘプタフルベン類と環状ジエン類の反応

(X)はトロポンと同様に、しかも室温でより容易にシクロペンタジエンと反応して *exo*-(6+4)付加体(XV)を高収率で生成した。(XV)は熱的に不安定で70°で容易に立体特異的に転位して(XVI)を80%で生成した。(XVI)はさらに140°で転位して *endo*-(4+2)付加体(XVII)の二重結合位置異性体を約1 : 1の比で生成した。1当量の無水マレイン酸の存在下の転位および1当量の1,6-d<sub>2</sub>-8.8-ジシアン体の存在下の転位に際しての交換反応の有無の検討から、70°での転位は分子内、140°での転位は分子間であると明らかにされた。



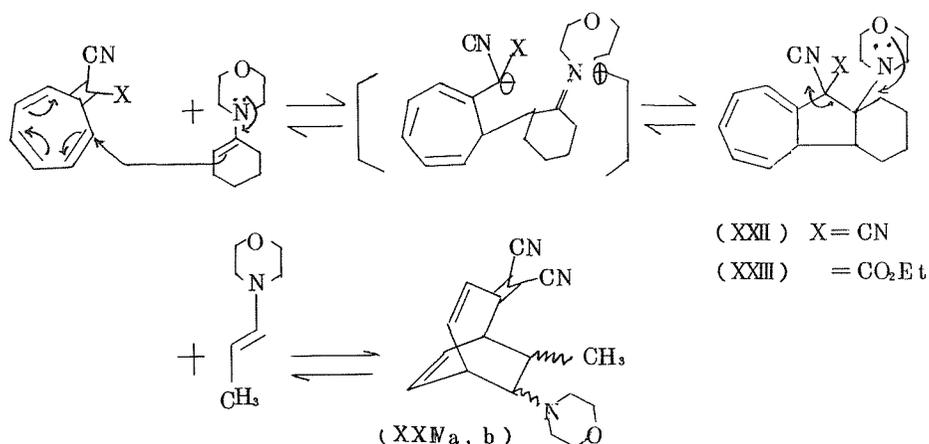
8-シアン-8-エトキシカルボニル体(XVIII)は(X)よりも高温(70°)で反応してやはり(6+4)付加体(XIX)を生成した。(X)はシクロヘキサジエンとも反応して、この場合は(6+4)付加体(XX)は単離されず、転位生成物(XXI)が定量的に得られた。



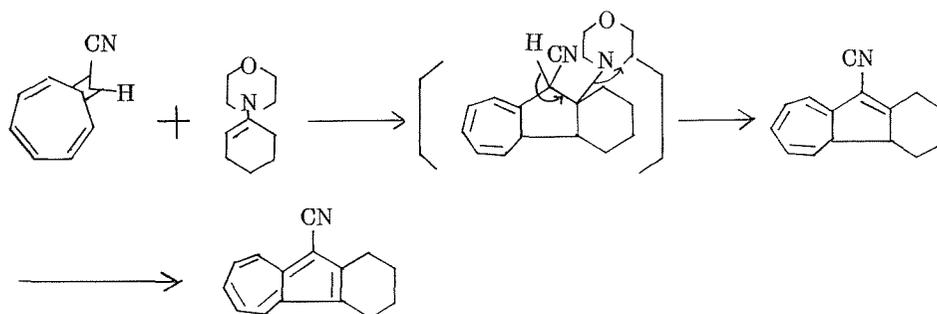
## 第5章 ヘプタフルベン類およびトロポン類とエナミンの反応

7員環非ベンゼン系芳香族化合物とエナミンの反応は全く知られていない。

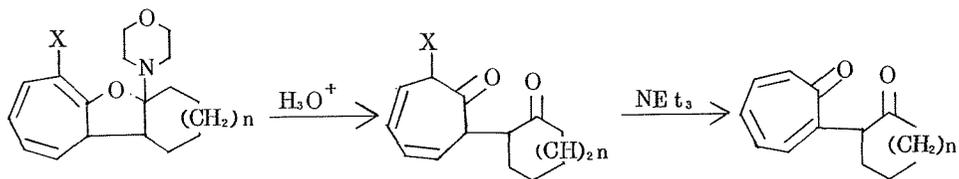
(X)および(XVII)はその極性のために1-モルフォリノシクロヘキセンと室温で容易に反応して可逆性1,8-付加体, (XXII)および(XXIII), を高収率で生成した。特に(XXII)は溶液中では0°でももとの成分に解離する。この容易な可逆性は(X)の大きな安定性とシアン基の大きな電子吸引性によるものと思われる。一方, 鎖状エナミンである1-モルフォリノプロペンでは1,8-付加体は得られず2種類の1,4-付加体(XXIVa, b)が得られた。メチル基およびモノフォリノ基の位置は図のようであるが立体化学は現在未だ厳密には明確でない。



(II)も, 加熱(80~140°)を必要としたが種々のエナミンと反応した。この際1,8-付加体は単離されず, 脱アミン生成物である1-シアン-3,10-ジヒドロアズレン類が好収率で得られた。これらのジヒドロアズレンからは脱水素により高収率で相当するアズレン類が得られた。この反応はアズレン類の新しい合成法である。代表例は下図のようである。



トロポンも同様に環状エナミンとは1,8-付加体(XXV a~c)を, 1-モルフォリノプロペンとは1,4-付加体(XXX a)を生成した。2-クロルトロポンも全く同様の付加体を生成した。これらの1,8-付加体は酸で容易に加水分解されてジオン(XXVI a~e)が好収率で得られ, 特に(XXVI d, e)からは塩基の作用で置換トロポン類(XXVII a, b)が得られた。



(XXV a) X=H, n=1

(XXV b) " 2

(XXV c) " 3

(XXV d) X=Cl, n=1

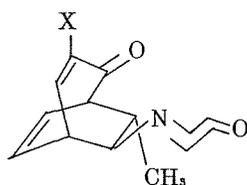
(XXV e) " 2

(XXV f) " 3

(XXVI)<sub>a~e</sub>

(XXVIIa) n=1

(XXVIIb) n=2



(XXVIIIa) X=H

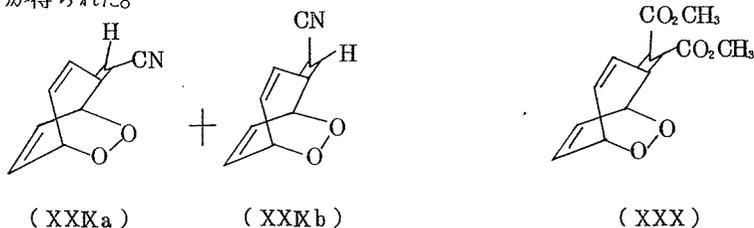
(XXVIIIb) =Cl

これらの付加の機構はイオンのと推定される。

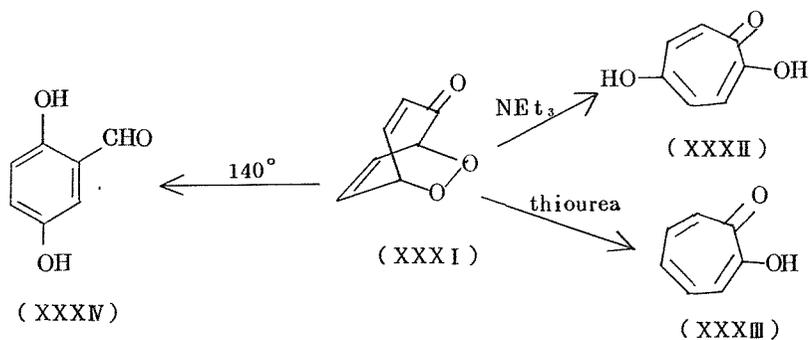
## 第6章 ヘプタフルベン類およびトロポン類の光増感酸素化反応

8-シアノヘプタフルベン(II)の光による(8+8)二量化の検討中, (II)が光増感酸素化されることが見いだされた。

(II)はアセトン中, 酸素および増感剤の存在下光照射によってエンド過酸化物の幾何異性体(XXXa)および(XXX b), を約1:1で生成した。8,8-ジメトキシカルボニル体からも同様にエンド過酸化物(XXX)が得られた。



トロポロンからも全く同様にエンド過酸化物(XXXI)が高収率で得られた。(XXXI)はトリエチルアミンの作用で定量的に5-オキシトロポロン(XXXII)を, チオ尿素による還元でトロポロン(XXXIII)を77%で生成し, これらの簡単な合成法となり得る。また(XXXI)は140°で転位して, 2,5-ジオキシベンズアルデヒド(XXXIV)が53%で得られた。メチルおよびフェニル置換トロポロンについても検討を行ない, ほぼ同様の結果が得られた。



これらの結果から, 7員環非ベンゼン系芳香族化合物が一般的に光酸化されることが明らかになった。これは上記の化合物が芳香族性を持ちながらもなお不飽和性も有している事実と一致するものである。

## 第7章 結 び

簡単な結論は各章に記したが, これらの研究から本研究の目的, ヘプタフルベン構造の化学的性質の検討は, ほぼ達成されたと思われる。唯, トロポロンなどの類似化合物との反応性の定量的比較は不十分で, 動力学的研究が必要であり今後の課題である。

## 論文審査結果の要旨

小田雅司提出の博士学位論文は「8-置換ヘプタフルベン類の合成と反応に関する研究」で全7章よりなっている。

第一章では研究の目的について述べている。即ちヘプタフルベン類は非ベンゼン系芳香族化合物の重要な一員であるが、その化学的研究は比較的少ない。数種類の重要かつ基本的な8-置換ヘプタフルベン誘導体の合成を行ない、それらの物理的、化学的研究を通してヘプタフルベン類の化学的性質を詳細に明らかにしようとしたものである。

第1章の序論につづき、第2章では電子吸引性基をもつ4種の8-モノ置換ヘプタフルベンを合成し、それらのスペクトル結果および若干の化学反応から、極性構造の共鳴寄与によって芳香族性を有することを明らかにした。

第3章では8-置換ヘプタフルベン類とジェノフィルの反応を検討し、これらが芳香族性を有しながらもなお不飽和性を有することを明らかにするとともに、(8+2)付加がヘプタフルベン構造に最も一般的であることを明らかにした。

第4章では8, 8-ジ置換ヘプタフルベン類がジェノフィルとして環状ジェン類と(6+4)付加を行なうことを明らかにし、さらに得られた(6+4)付加体が熱力学的に比較的不安定で温度によって2段階に転位反応を行なうことを見出し、その転位機構も明らかにした。

第5章では極性な8-置換ヘプタフルベン類およびトロポロン類がエナミン類と容易に付加反応を行なうことを見出した。結果は試剤によって1, 8-付加および1, 4付加が起きて比較的複雑であるが興味あるものであり、特に8-シアンヘプタフルベンにおける結果はアズレン類の新しい合成法であり重要である。また2-クロルトロポロンにおける結果も他の方法では得られない2-置換トロポロン類の合成に有用なものである。

第6章では8-置換ヘプタフルベン類およびトロポロン類が酸素の存在下光照射によって一般的に光酸化されてエンド過酸化物を生成することを明らかにした。特にトロポロンより得られたエンド過酸化物から容易に5-オキントロポロンやトロポロンが得られたことはこれらの新しい合成法として非常に有効なものである。

以上、小田雅司の研究は周到な計画と卓越した実験技術に基づいて行われ、本研究で得られた知見は単にヘプタフルベンの分野に新しい知見を加えたのみでなく、非ベンゼン芳香族化学の発展に寄与する所大である。

よって小田雅司提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。