

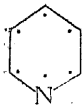
## 藥學博士落合英二の「芳香族複素環鹽基に關する研究」

### に對する授賞審査要旨

從來芳香性同項環狀化合物(ベンツォール、ナフタリン等)に於ける置換反應は、之を計畫的に行ふ爲の實驗的並に理論的の法則に乏しからずと雖も、異項環狀化合物にありては、僅少の實驗的事實を見るのみにして殆ど全く未開拓の狀態にありと云ふも過言にあらず。

著者はピリジンがニトロベンツォールと、ピロールがフェノールと其反應の性質一脈相通ずる事實に基きて、已存の法則を適當に整理すれば異項環狀化合物の反應を同項環狀化合物の場合の如き體系に統一することは必しも不可能ならずと思考し、一方ベンツォール及ナフタリン系化合物の芳香性に關する文獻上の成果を、異項環狀化合物の場合に對比検討すると共に、他方ベンツォールの化學を中心として發達し來れるエレクトロン説を異項環狀體に活用し次の三箇條を得たり。

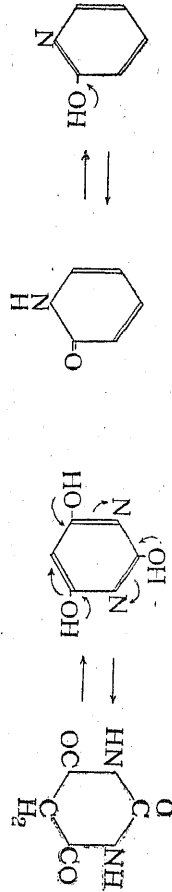
- (一) 異項環が芳香性を呈するに必要な條件は三組の二重結合を有する六項環又は二組の二重結合と一個の遊離電子對を有する異項基(O, S, NH等)との共軛する五項環ならざるべからず。



(二) 異項環の芳香性の強弱は、六項環は五項環に勝り、又五項環にありては遊離電子對を有する異項基の極性効果の支配を受く。換言すれば、フラン、チオフェン、ピロールの芳香性强弱の順位は O, S, NH の分極率の順位とよく一致す。

(三) 異項環芳香族化合物の化學變化は、異項基の極性効果に支配せられ、置換基の存在するときは其極性効果更に之に加る (Ingold, Gilman)。

此際特に注意すべき點は異項基と置換基とが共軛し、且つ其極性効果を助長する場合には、互變異性化により「キノイド型」に對應する構造が安定化して芳香性を減退す。



以上は著者がフラン、チオフェン、ピロール、ピリジンに關する已知文獻より綜合したる概則なるが更に研究を他の異項環狀化合物に展開して得たる多數の新事實は、何れも右の概則の範圍内に包含され實に此三箇條は異項環狀化合物研究の有力なる指針をなす、此間著者は異項環狀化合物の反應に關し、次の新事實を發見せり。

- A、N・オキシドを原料とするピリデン及ヒノリンの新置換反應
- B、芳香族第三級アミンオキシド基の特異性
- C、チアツォールとピリデンとの反應の異同
- D、ピリミデンの化學的性質に關する新知見
- E、芳香族異項環のフェニール誘導體に關する置換反應
- F、ベンツチアツォールとヒノリンとの反應の異同
- G、芳香族異項環の還元に關する知見

之を要するに著者の研究により異項環狀化合物の芳香性に關する各因子を明にすることを得、當該化合物研究上に有力なる指針を與へたるものと認む。