

学 位 論 文 題 名

SOME NEW TRANSFORMATIONS OF ACTIVE METHYLENE GROUP OF
1-ACENAPHTHENONES AND THE RELATED AROMATIC KETONES(1-アセナフテノン類およびその関連芳香族ケトン類の
活性メチレン基の新規変換反応)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

有機合成化学において、官能基の選択的導入とその変換反応は、増炭素反応とともに極めて重要である。

本研究は、染料、プラスチック、医薬などの合成中間体として有機化学工業において重要なアセナフテンから誘導されるアセナフテノンならびにその関連芳香族ケトン類の活性メチレン基の変換反応について記したものである。申請者は、アセナフテノンならびに関連芳香族ケトン類の活性メチレン基が、Leuckart反応条件下で新規反応による生成物をあたえることを見出し、該反応を含窒素ヘテロ芳香族環状分子の合成に応用した。さらに、申請者は、アセナフテノンのアセナフテンキノンへの温和な条件下での選択的酸化に対する反応剤を見出し、活性メチレン基を有するケトンの種々の α -ジケトンへの酸化に応用し、ついで、アセナフテンキノンならびに関連 α -ハロフェノン類の溶液ならびに固相光化学反応について種々の新知見を見出した。アセナフテノンは、著しいひずみを有する特異な5員環ケトン構造を含み、そのカルボニル基に隣接する活性メチレン基の反応性は興味深い。またアセナフテンキノンも著しいひずみを有する特異な5員環 α -ジケトン構造を有するが、その光反応についての研究は少なかった。

本論文は、4章から構成されている。第1章では、本研究の目的と意義を述べた。第2章では、1-アセナフテノン類の異常Leuckart反応について記した。すなわち申請者は、1-アセナフテノンについてLeuckart反応を試み、予期されたアセナフテニルアミンは全く生成せず、アルドール縮合生成物とともに新規ピリジンおよびピリミジン核を有する生成物が得られることを見出し、それらの構造を明らかにした。Leuckart反応条件下でのピリジン誘導体の生成は前例がない。ついで申請者は、この反応を吟味し、ピリジンおよびピリミジン体それぞれの最適生成条件ならびに生成経路を明らかにした。これらの結果は、生理活性が期待できる種々のピリジンおよびピリミジン誘導体の活性メチレン基を有するカルボニル

化合物からのワンポット合成に応用され得る。本章では、さらに、芳香族環の3、5、6位に11種の異なった置換基を有するアセナフテノン類について上記反応条件下での生成物を詳細に吟味し、上記と同様にビリジン、ピリミジン誘導体が生成することを明らかにし、生成物比におよぼす置換基の影響を明らかにした。

第3章においては、1-アセナフテノン類および関連芳香族ケトン類の活性メチレン基の、N-ブロモコハク酸イミド (NBS) -ジメチルスルホキシド (DMSO) 試薬による新規酸化反応に関する結果が記されている。N-ブロモコハク酸イミドは、従来アリル位の選択的ブロム化剤として有機合成において広く用いられてきた。申請者は、1-アセナフテノンならびにその置換体がジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒とするN-ブロモコハク酸イミドとの反応で、2-ハロ-1-アセナフテノンを全く与えず、室温でアセナフテンキノンに高収率で酸化されることを見出した。申請者はさらに他の7種のハロゲン化剤 (N-ブロモアセトアミド、2-オキソピロリジニウムトリプロミド、フェニルトリメチルアンモニウムベルプロミド、ビリジニウムトリプロミド、2,4,4,6-テトラブロモ-2,5-シクロヘキサジエン-1-オン、ヨウ素、臭素) も同様の酸化に有効で、DMSO中77-95%の高収率でアセナフテンを相当するキノンに誘導し得ることを明らかにし、またアセナフテンキノン生成の最適条件を求めた。ついで、この酸化が、中間体としての2-ブromo-1-アセナフテノンとDMSOの反応を経由して進むことを明らかにした。本酸化剤により、種々の置換基を有する1-アセナフテノン類、1,2-ジアリールエタノン類、1-フェニルブタノン類、インダノン類等の活性メチレン基を有する芳香族ケトン類を相当する α -ジケトンに高収率で酸化することができる。さらに、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンを相当するトリケトンに高収率で酸化できることも明らかにした。

最後に、第4章においては、第3章に記した新しい酸化法によって容易に得られるアセナフテンキノン類の光反応およびNBS-DMSO酸化における中間体である α -ハロケトン類の光反応の研究結果が記されている。申請者はアセナフテンキノンを脱気条件下、水素供与性溶媒中で励起すると、1,2-アセナフチレンジオールおよび新規光還元生成物であるアセナフテノンが生成することを見出した。異なった数種の置換基を有するアセナフテンキノンについても同様な結果が得られ、申請者は還元生成物の生成経路を推定した。 α -ブromoフェノン類のアルコール溶液および固相中での光反応では、イオンならびにラジカル反応からの生成物の混合物を与えるが、77K固相中では、室温溶液の反応に比べ、 S_N1 型置換反応からの生成物が圧倒的に多いことが見出され、低温固相という反応場を用いることにより光化学反応生成物を制御出来ることを明らかにした。

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

主 査	教 授	杉 野 目 浩
副 査	教 授	横 田 和 明
副 査	教 授	山 崎 巖
副 査	教 授	鈴 木 章

有機合成化学において、官能基の選択的導入とその変換反応は極めて重要である。

本論文は、染料、プラスチック、医薬などの合成中間体として有機化学工業において重要なアセナフテンから誘導され、著しいひずみを有する特異な5員環ケトン構造を含むアセナフテノンならびにその関連芳香族ケトン類の活性メチレン基の新規変換反応に関する研究成果をまとめたものである。著者は、アセナフテノンならびに関連芳香族ケトン類の活性メチレン基が、Leuckart反応条件下で新規反応による生成物をあたえることを見出し、該反応を含窒素ヘテロ芳香族環状分子の合成に応用した。さらに、著者は、アセナフテノンのアセナフテンキノンへの温和な条件下での選択的酸化に対する反応剤を開発し、活性メチレン基を有する種々のケトンの α -ジケトンへの酸化に応用し、ついで、アセナフテンキノンならびに関連 α -ハロフェノン類の溶液ならびに固相光化学反応について種々の新知見を見出している。アセナフテンキノンは、著しいひずみを有する特異な5員環 α -ジケトン構造を有し、その光反応は特に興味深い。

本論文は、4章から構成されている。第1章では、本研究の目的と意義が述べられている。第2章では、1-アセナフテノン類の異常Leuckart反応が記されている。すなわち著者は、1-アセナフテノンならびに芳香族環の3、5、6位の置換基の異なる11種のアセナフテノン類についてLeuckart反応を試み、予期されたアセナフテニルアミンは全く生成せず、アルドール縮合生成物とともに新規ビリジンおよびビリミジン核を有する生成物が得られることを見出し、それらの構造を明らかにしている。Leuckart反応条件下でのビリジン誘導体の生成は前例がな

く本反応は興味深い。ついで著者は、この反応を吟味し、ピリジンおよびピリミジン体それぞれの最適生成条件ならびに生成経路を明らかにしている。

これらの結果は、生理活性が期待できる種々のピリジンおよびピリミジン誘導体の活性メチレン基を有するカルボニル化合物からのワンポット合成に応用され得よう。

第3章においては、1-アセナフテノンおよび関連芳香族ケトン類の活性メチレン基の、N-ブロモコハク酸イミド (NBS) - ジメチルスルホキシド (DMSO) 試薬による新規酸化反応に関する結果が記されている。N-ブロモコハク酸イミドは、従来アリル位の選択的ブロム化剤として有機合成において広く用いられてきた。著者は、1-アセナフテノンならびにその置換体が、ジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒とするN-ブロモコハク酸イミドとの反応で、2-ハロ-1-アセナフテノンを全く与えず、室温でアセナフテンキノンに高収率で酸化されることを見出している。さらに他の7種のハロゲン化剤も同様の酸化に有効で、DMSO中77-95%の高収率でアセナフテンを相当するキノンに誘導し得ることを明らかにし、またアセナフテンキノン生成の最適条件を求め、さらに酸化の機構を明らかにした。本酸化剤は種々の置換基を有する1-アセナフテノン類、1,2-ジアリールエタノン類、1-フェニルブタノン類、インダノン類等の活性メチレン基を有する芳香族ケトン類を相当する α -ジケトンに高収率で酸化し、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンを相当するトリケトンに高収率で酸化することも明らかにしている。

最後に、第4章においては、第3章に記した新しい酸化法によって容易に得られるアセナフテンキノン類の光反応およびNBS-DMSO酸化における中間体である α -ハロケトン類の光反応の研究結果が記されている。著者はアセナフテンキノンおよびその置換体を脱気条件下、水素供与性溶媒中で励起すると、1,2-アセナフチレンジオールおよび新規光還元生成物であるアセナフテノンが生成することを見出し、還元生成物の生成経路を推定している。また α -ブロモフェノン類のアルコール溶液および固相中での光反応では、イオンならびにラジカル両反応からの生成物を与えるが、77K固相中では、室温、溶液の反応に比べ、 S_N1 型置換反応からの生成物が圧倒的に多いことを見出し、低温、固相という反応場を用いることにより光化学反応生成物を制御出来ることを明らかにしている。

これを要するに著者は、特異な5員環構造を有するアセナフテノンならびに関連芳香族ケトン類の活性メチレン基につき種々の興味ある新規変換反応を見出すとともに、多くの興味ある分子を合成しており、有機合成化学に寄与するところが大きい。よって著者は工学博士の学位を授与される資格あるものと認める。