



Title	N-Benzoylenamineの光閉環反応による含窒素多環式化合物の合成
Author(s)	内藤, 猛章
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30515
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	ない 内	とう 藤	たけ 猛	あき 章
学位の種類	薬	学	博	士
学位記番号	第	2438	号	
学位授与の日付	昭和47年1月21日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	N-Benzoylenamine の光閉環反応による 含窒素多環式化合物の合成			
論文審査委員	(主査)			
	教授 堀井 善一			
	(副査)			
	教授 吉岡 一郎 教授 池原 森男 教授 田村 恭光			

論文内容の要旨

緒 論

N-Acylenamine の光化学反応については、アシル基がアセチル基およびベンゾイル基のいずれの場合でも転位して、2-acylenamine が生成することが知られている。(Chart 1)

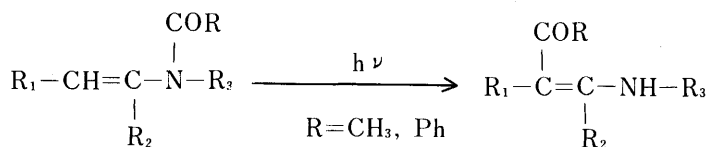


Chart 1

又、N-acylanilide も、上の特殊な場合と考えられるが、その光照射によりオルト、およびパラ位へアシル基転位することが報告されている。一方、Chapman らは、acryloylanilide が、non-oxidative photocyclization をおこし、dihydrocarbostyryl を、N-arylenamine も同様に光閉環して、2,3-dihydroindole を与えることを報告した。(Chart 2)

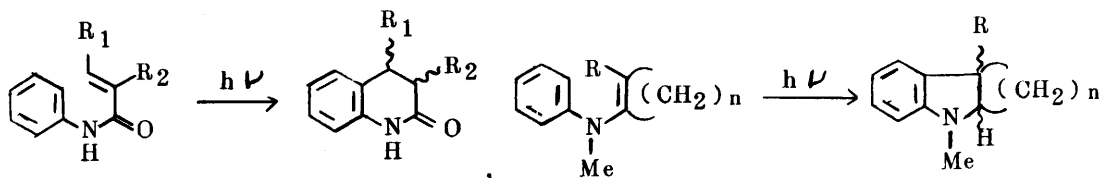
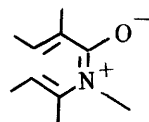


Chart 2

著者は、それらの反応が電子環化機構で説明されている点に着目し、アシル基が α, β -不飽和カル

ボニル基である N-acrylenamine の場合も右のような hexatriene 構造をとり non-oxidative photocyclization をおこしうる可能性があると考え、N-acryloyl-、および N-benzoylenamine を合成し、光照射した所、予想通りに光閉環がおこり、しかも成績体は単一であることを発見した。又、光閉環体の立体構造にも考察を加え、この新しい反応が立体選択的に進行することを証明し、更に、この反応の合成化学的应用面を開拓し、種々のヒドロ含窒素多環式化合物の合成に成功した。又、この反応を応用してヒガンバナアルカロイド Crinine の基本骨格、Chinan の新しい立体選択的合成も行なった。



本 論

§ 1 Cyclohexanone, 1-tetralone の N-acryloylenamine の光閉環反応による hydrocarbostyryl 類の合成

Imine (1), (6) からそれぞれ N-acetyl (2), および N-acryloylenamine (4), (7) を得、それらを光照射すると、(2) はアセチル基転位成績体 (3) を、N-acryloyl 体 (4), (7) は、予想通り閉環体 (5), (8) を与え、これらの構造は、いずれもそれらのスペクトルデータ、標品との比較等から決定した。(Chart 3)

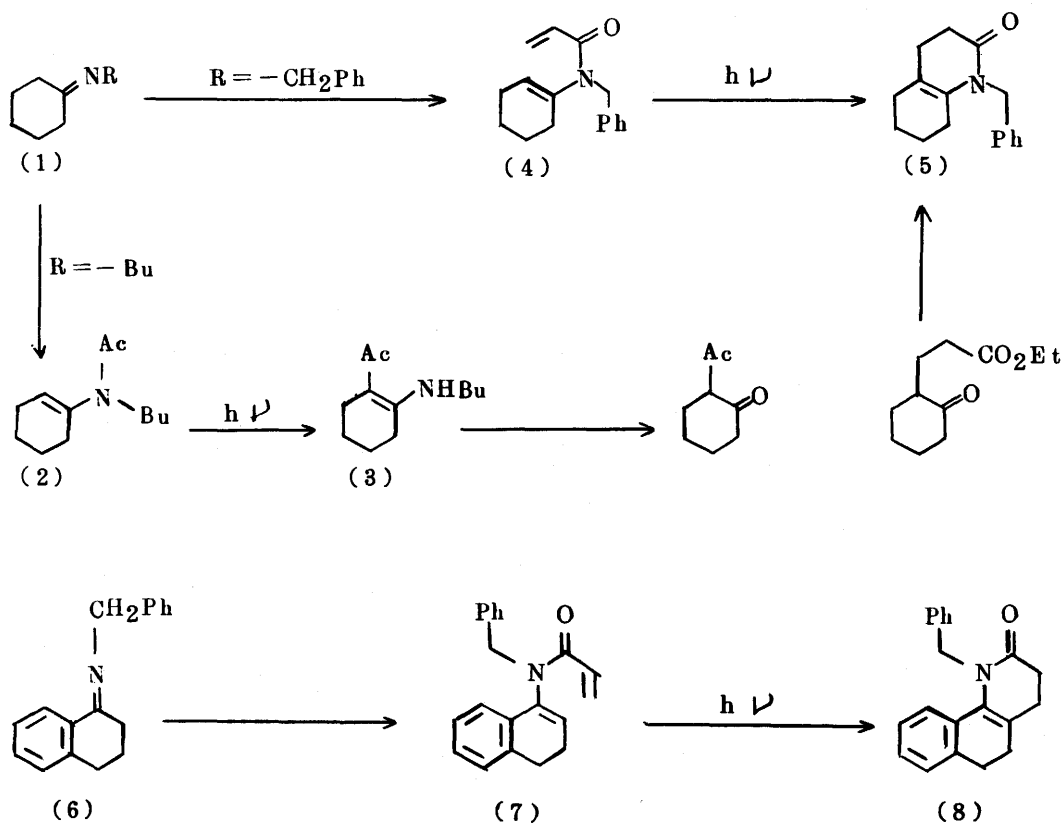
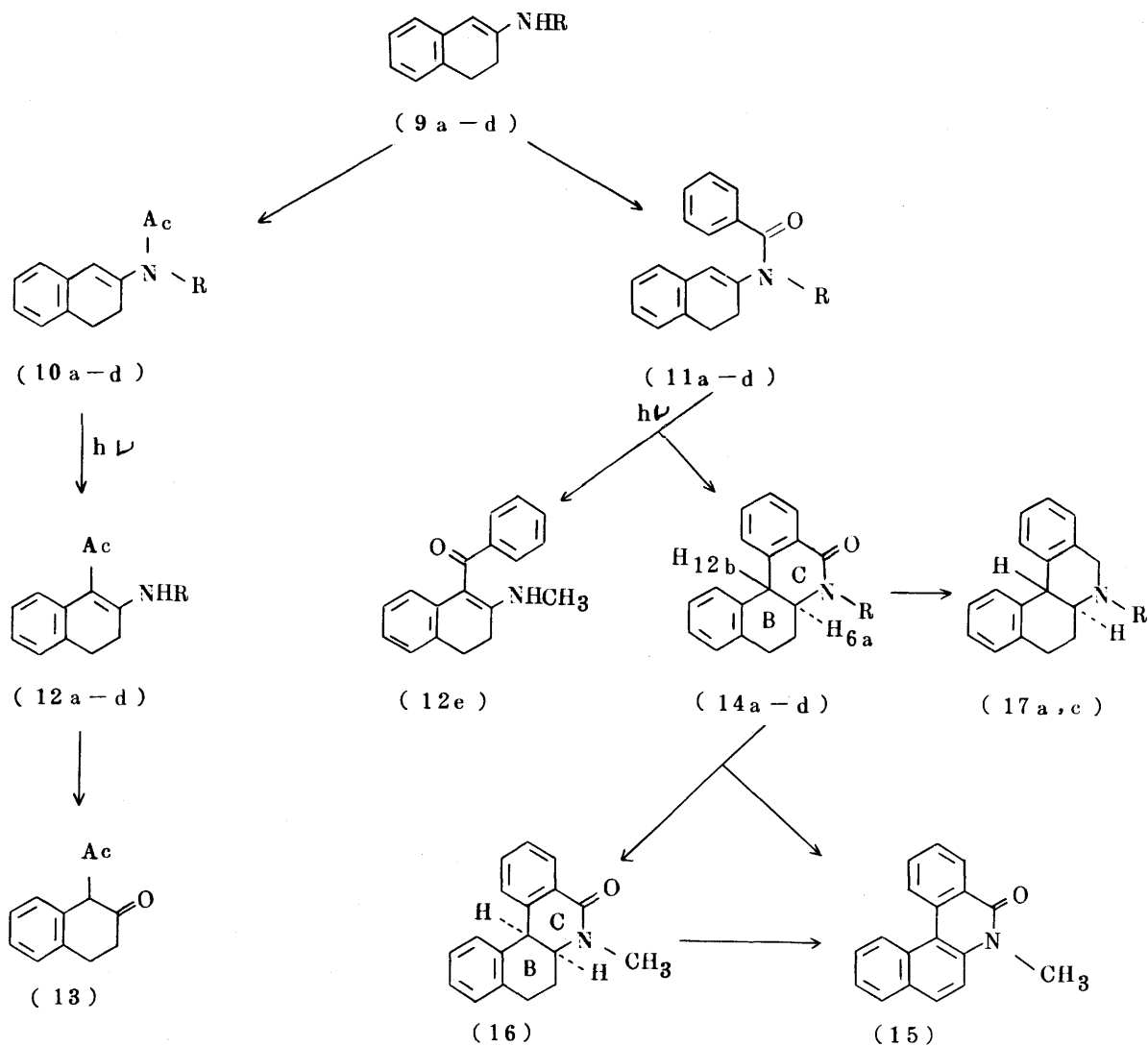


Chart 3

§ 2 1- および 2-Tetralone の N-benzoylenamine の光閉環反応

N-Acetylenamine (10 a-d) は、それらの照射下において、アシル基転位成績体(12 a-d) を与えたが、N-benzoylenamine (11 a-d) の場合は、いずれも TLC 上単一の光閉環体(14 a-d) が主成績体で、これらの構造は次のような事実に基づいて決定した。(Chart 4)



a) $R = -CH_2CH=CH_2$

c) $R = -CH_2Ph$

b) $R = -CH_3$

d) $R = -(CH_2)_3CH_3$

Chart 4

- ① (14b)を脱水素した芳香族ラクタム(15)が別途合成した標品と一致した。
- ② IR スペクトルが、 α, β -不飽和六員環ラクタムの吸収を示し、NMR スペクトルで原料のオレフィン水素の消失とともに C_4-H と、環結合位の水素 ($C_{6a}-H, C_{12b}-H$) が特徴的に明確に現われている。
- ③ 光閉環体(14b)とそのセレン処理によって得られた立体異性体(16)のNMR スペクトルで $C_{6a}-H$ と、 $C_{12b}-H$ との間のJ値から前者をB/C環 *trans*、後者をB/C環 *cis* と推定できた。

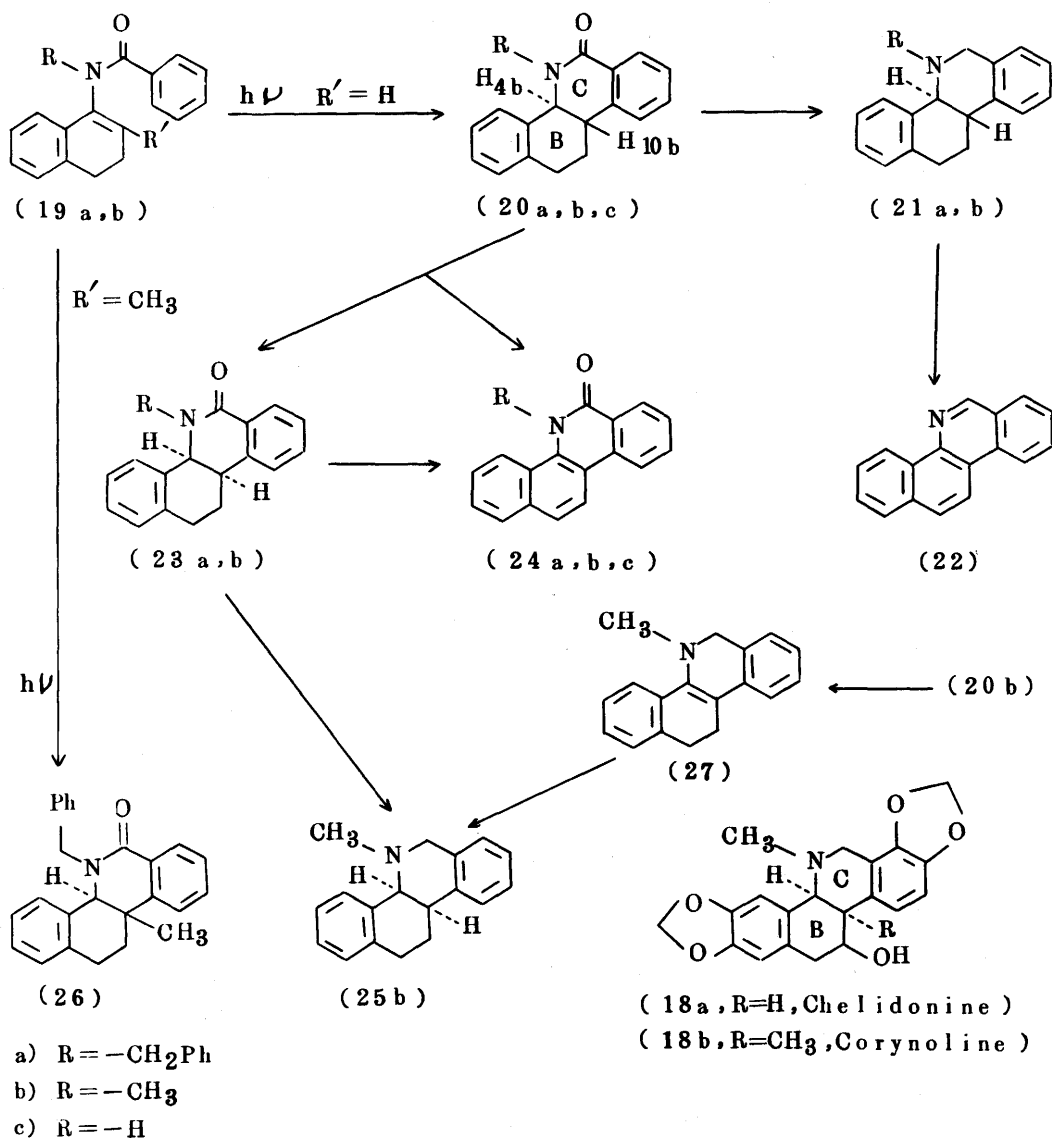


Chart 5

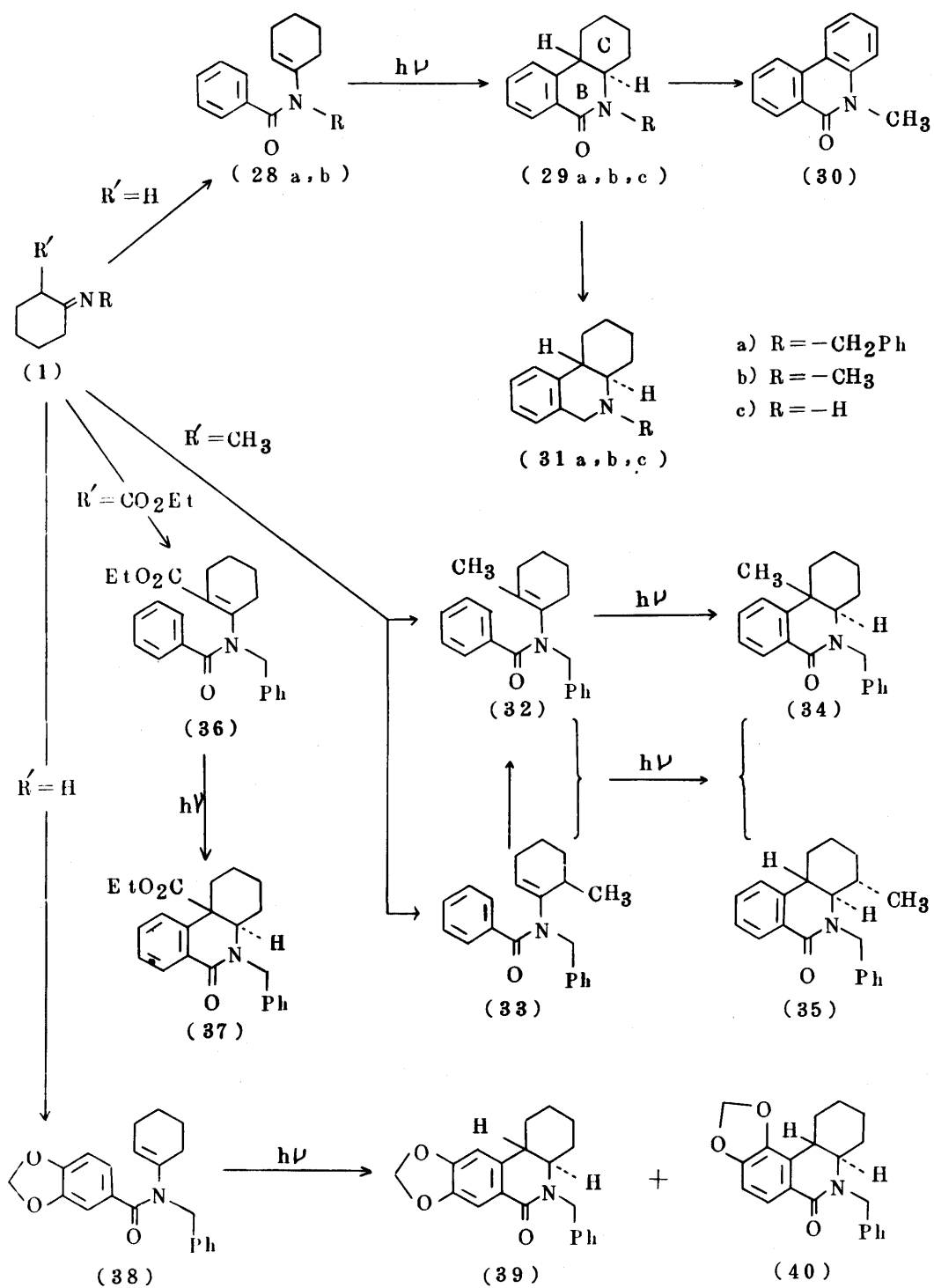


Chart 6

同様に、1-tetralone の N-benzoylenamine (19 a, b) から光閉環体 (20 a, b)、(26) を、又、それらのセレン処理により、それらの立体異性体 (23 a, b) を得た。なお、*cis*-amine (25 b) は、未だ全合成されていない Chelidonine (18 a), Corynoline (18 b) 等の基本骨格で、*trans*-, および *cis*-hexahydrobenzo [C] phenanthridine が合成されたのは、これが始めてで、この系統のアルカロイドの合成に有用な途を開いたものと考えられる。(Chart 5)

以上のようにして得られた光閉環体 (14 a-d), (20 a, b, c) と、セレン処理体 (16), (23 a, b) およびそれらの誘導体 (17 a), (21 a, b), (25 b) の NMR スペクトルにおいて、環結合位の水素 ($C_{4b}-$, 又は $C_{12b}-H$) の doublet の J 値の大きさから、光閉環体は B/C 環 *trans*-, セレン処理体は B/C 環 *cis* と推定した。又、(16), (21 a, b), (25 b) について、それらの NMR スペクトルから conformation にも検討を加えた。

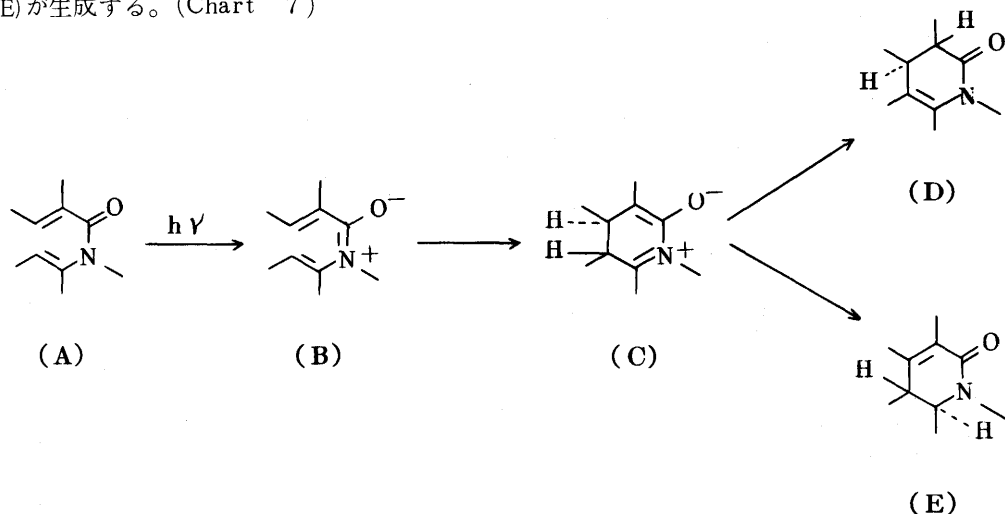
§ 3 Cyclohexanone 類の N-benzoylenamine の光閉環反応による octahydrophenanthridine 類の合成

多くのアルカロイドの基本骨格であり、又、生理活性物質としても知られる *trans*-1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 6, 10 b-octahydrophenanthridine を cyclohexanone の N-benzoylenamine (28 a, b) から one-step で合成した。

光閉環体 (29 a, b) が、B/C 環 *trans* であることは、それらの還元体 (31 b, c) を標品と比較同定し決定した。又、非対称ケトンからは、それぞれ二重結合の異性体として、二種の N-benzoylenamine (32), (33) が得られ、それぞれ対応する光閉環体 (34), (35) を与えた。又、この光閉環反応は、メチレンジオキシ基を有する N-benzoylenamine (38) にも適用可能で成績体として (39) および (40) が得られた。(Chart 6)

§ 4 光閉環反応の考察

この新しい立体選択的光閉環反応は、次に示すような electrocyclic mechanism で進むと考えればうまく説明がつく。すなわち、光照射によって N-acylenamine (A) が hexatriene (B) を経て、conrotatory に閉環したのち (C)、水素原子が熱的に suprafacial [1, 5] sigmatropic shift して成績体 (D) 又は (E) が生成する。(Chart 7)



§ 5 (±)-Crinan の新しい立体選択的合成

これまでの N-benzoylenamine の立体選択的光閉環反応の応用性を実証する目的で、Chart 8 のような行程を経て、Crinan(47) の合成を試み、目的を達した。

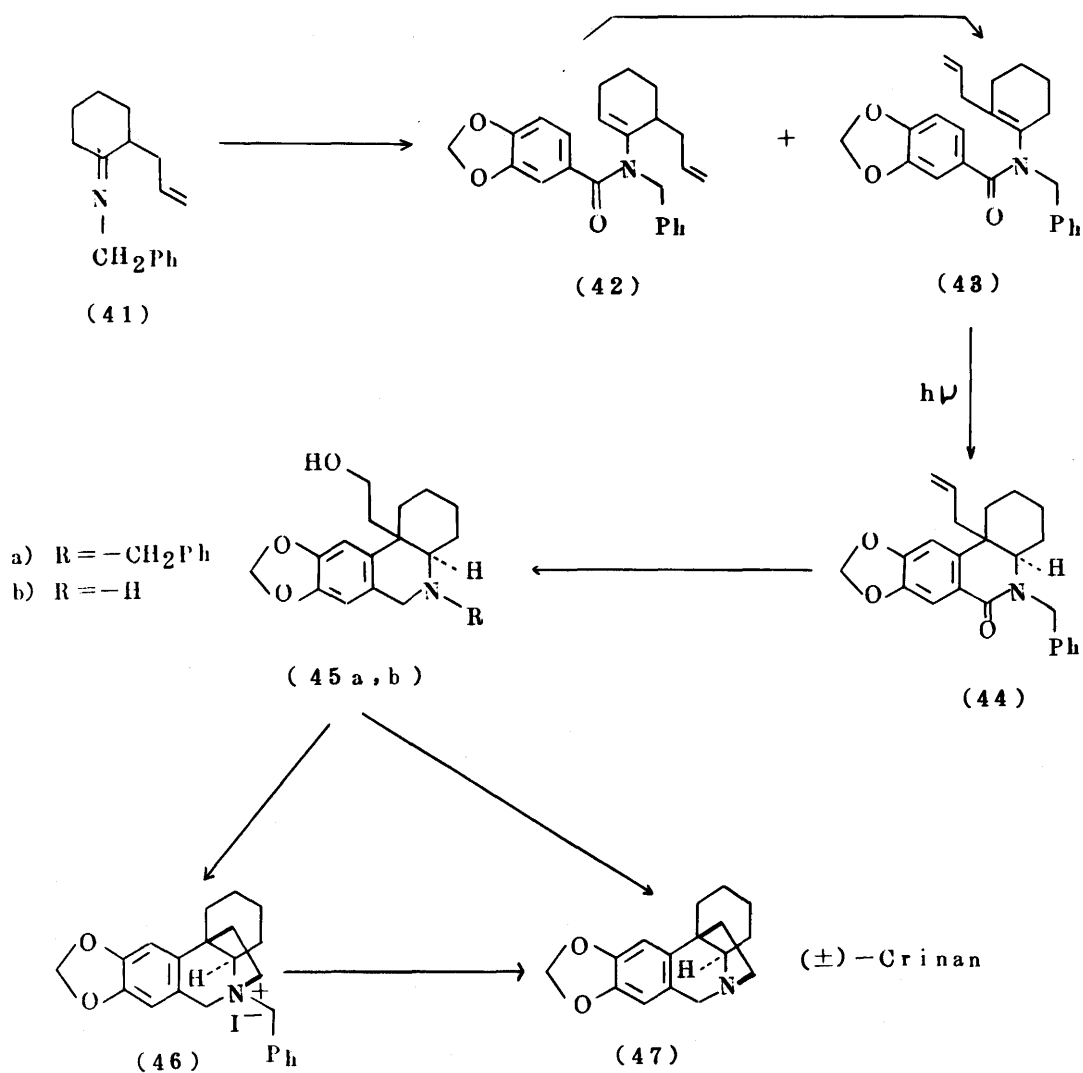


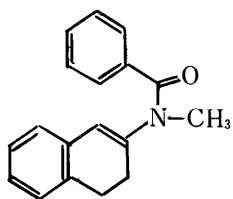
Chart 8

結 論

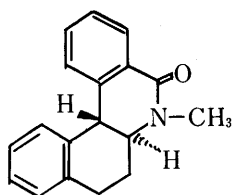
環状ケトンの N-benzoylenamine の新しい立体選択的光閉環反応を発見し、この反応が Crinan をはじめ種々の含窒素多環式化合物の合成に有用であることを見出した。

論文の審査結果の要旨

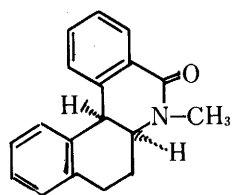
N-Benzoylenamine 例へば(1)に光照射すると閉環して(II)を生じ、これを Se-処理すると(III)となる。この反応を他の 2～3 の N-Benzoylenamine に応用して含窒素多環式化合物の新しい合成法を確立した。



(I)



(II)



(III)

また、この反応を応用してヒガンバナアルカロイド Crinine の母核である Crinane を合成した。