Osaka University Knowledge Archive

Title	3-アルケニルアミノ-及び3-アルケニルオキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの光反応成績体の構造と反応に関する研究
Author(s)	石橋, 弘行
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31823
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

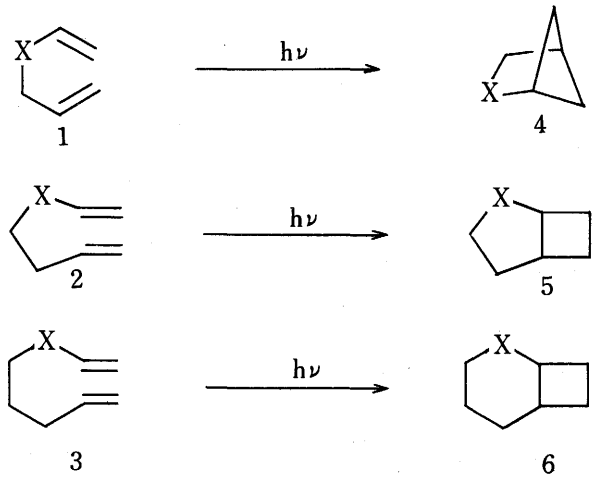
【9】

氏名・(本籍)	石橋弘行（いしばしひろゆき）
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 3822 号
学位授与の日付	昭和52年2月24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	**3-アルケニルアミノ-及び3-アルケニルオキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの光反応成績体の構造と反応に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田村 恭光 (副査) 教授 池原 森男　教授 佐々木喜男　教授 冨田 研一

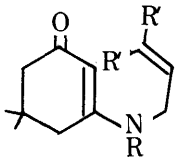
論文内容の要旨

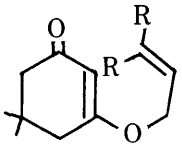
非共役ジエンを光照射するとオレフィン同士が分子内で$2_{\pi}+2_{\pi}$の環化付加反応を生じ，ひずみのかかった化合物を生成する反応はよく知られており，合成的な面からも広く研究がなされている。

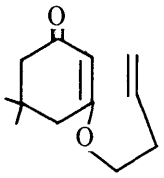
一般に，1，5-ヘキサジエン(1，X=CH_2)は光照射によってオレフィン同士がcross付加し，ビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体(4, X=CH_2)を優先的に生成し，一方，1,6-ヘプタジエン(2, X=CH_2)及び1,7-オクタジエン(3, X=CH_2)はオレフィン同士がparallelに付加したビシクロ[3.2.0]ヘプタン(5, X=CH_2)及びビシクロ[4.2.0]オクタン誘導体(6, X=CH_2)をそれぞれ主生成物として与えることが明らかとなっている。



そこで著者は，ヘテロ原子を含む非共役ジエン（1, 2, 3X＝ヘテロ原子）の同様の光環化付加反応による新規複素環化合物の合成を期待して，ヘテロ原子を含む非共役ジエンとして3-アルケニルアミノ（**7．8，9，10,11**）及び3-アルケニルオキシ（**12,13,14,15**）-2-シクロヘキセン-1-オンを選び，その光照射の研究をおこなった。その結果，予期通り光環化付加反応が進行することを明らかにすると共に，得られた新規複素環化合物の構造と反応について興味ある知見を得ることができた。







14

7，R＝CH_3，R′＝H

8，R＝$CH_2CH=CH_2$，R′＝H

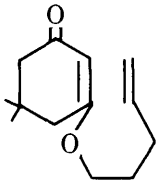
9，R＝Rh，R′＝H

10，R＝$COCH_3$，R′＝H

11，R＝R′＝CH_3

12，R＝H

13，R＝CH_3



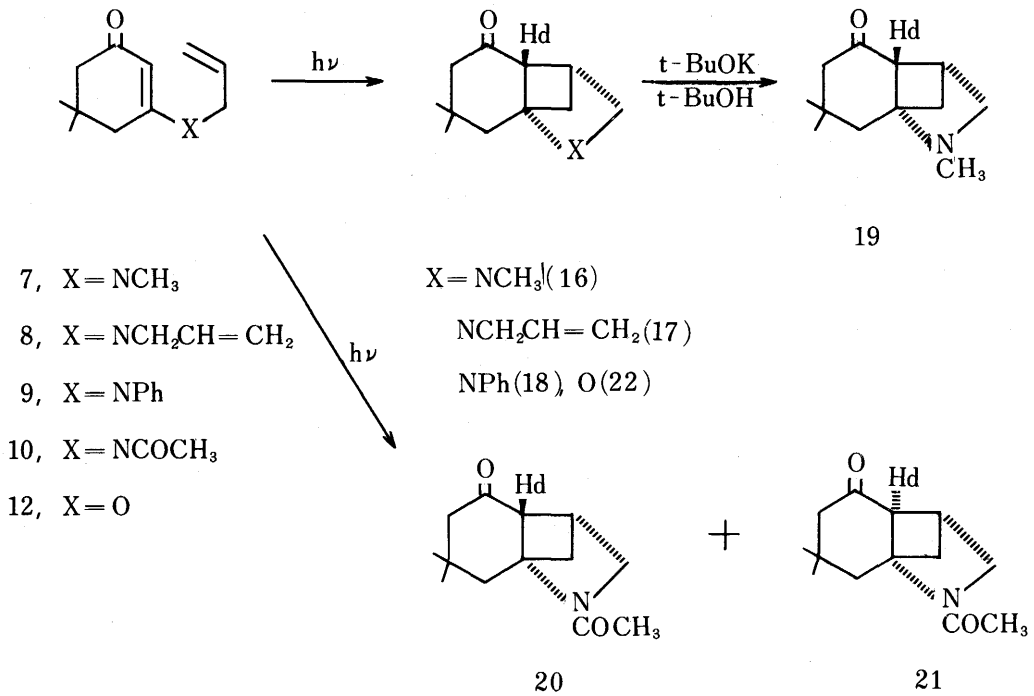
15

以下に著者の研究結果について要約する。

1）3-アリルアミノ-及び3-アリルオキシ-2-シクロヘキセン-1-オンの光反応成績体2-アザ-及び2-オキサ-ビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体の構造

1,5-ヘキサジエン系である3-(N-methylallylamino)(**7**)-，3-diallylamino(**8**)-及び3-(N-allylanilino)(**9**)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-oneを光照射するとオレフィン同士がcrossして$2_\pi+2_\pi$の環化付加反応を起こした2-アザビシクロ[2.2.1]ヘキサン誘導体**16**, **17**, 及び**18**がそれぞれ得られた。これら光成績体の立体化学については水素Hdに関する異性体が考えられるが，たとえば**16**をt-BuOH中t-BuOKで処理するとその異体性**19**が得られることなどから**16**は6員環と4員環の結合部がトランス配位である不安定型であることがわかり，NMRスペクトルの比較により**17**及び**18**も同様であることが明らかとなった。しかし3-(N-allylacetamido)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one(**10**)の光照射では，二つの異性体**20**及び**21**が約1：1の割合で得られた。更に，3-allyloxy-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one(**12**)の光照射をおこなったところ少量の副生成物を伴ってcross付加した2-オキサビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体**22**が得られた。**22**の立体化学については**16**とのNMRスペクトルの比較により不安定型であることがわかった。

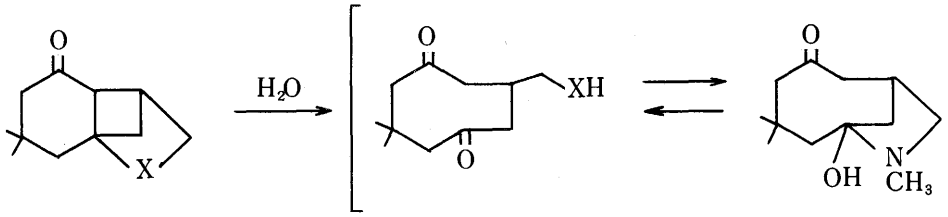
また**7**，**8**，**9**及び**12**の光環化付加反応における立体特異性及び**10**の非立体特異性に関してエネルギ



ー移動実験をおこなった。その結果，増感及び消光実験より**7**は明らかにn-π^*トリプレット励起状態から反応が進行していることが判明したが，**10**に関してはStern-Volmerプロットの傾きが**7**のそれよりも約20倍も低く，シングレット性が示唆され**7**と**10**は全く異なった励起状態から光環化が進行し，その結果，立体特異性に差が現われたものと思われる。

2）2-アザ-及び2-オキサ-ビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体の反応

7，**9**，**10**及び**12**の光照射によって得られた2-アザビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体**16**, **18**, **20**及び**21**，及び2-オキサビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体**22**の分解反応をおこなったところ，常法では得がたい中員環化合物シクロオクタン-1,5-ジオン誘導体が得られるなど興味ある化学変換が観察された。すなわち，**16**, **18**, **20**, **21**及び**22**をアルカリ存在下H_2O中で還流したところシクロオクタン-1,5-ジオン誘導体**23**, **24**, **25**及び**26**が好収率で得られた。**23**は**23a**，**23b**，及び**23c**の互変異性体の混合物として存在しており，**23**を$NaBH_4$で還元すると新たなビシクロ化合物**27**が得られた。**27**はアミノ基とカルボニル基とのトランスアンニュラー作用によって過塩素酸塩**28**を与える。また，**23**及び**26**は無水酢酸によってアセテート**29**及び**30**を生成し，**20**, **21**及び**22**はMeOH中KOH（**20**及び**21**）又はMeONa(**22**)処理によってメタノール付加物**31**及び**32**を与えた。



16, X＝NCH_3

18, X＝NPh

20, X＝$NCOCH_3$ 熱力学的不安定型

21, X＝$NCOCH_3$ 熱力学的安定型

22, X＝O

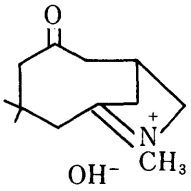
23a, X＝NCH_3

24, X＝NPh

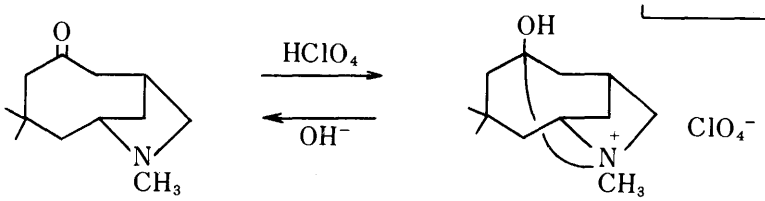
25, X＝$NCOCH_3$

26, X＝O

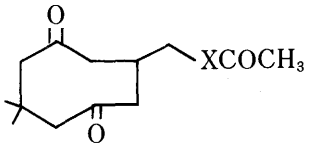
23b



23c

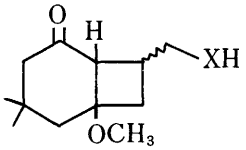


27　　28



29, X＝NCH_3

30, X＝O



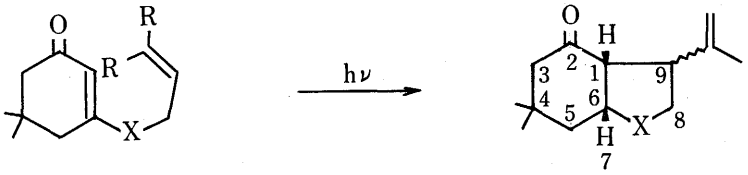
31, X＝$NCOCH_3$

32, X＝O

3）3-ジメチルアリルオキシ-及び3-ジメチルアリルアミノ-2-シクロヘキセン-1-オンの光反応成績体7-オキサ-及び7-アザ-ビシクロ[4.3.0]ノナン-2-オン誘導体の構造

3-アリルオキシ及び3-アリルアミノ系のアリル末端にジメチル基を置換させた3-(3-methyl-2-butenyloxy)(13)及び3-(N, 3-dimethyl-2-butenylamino)(11)-5, 5-dimethyl-2-cyclohexen-1-oneの光照射においては前述とは全く異なったタイプの光成績体が得られた。すなわち13を光照射したところcross

付加体は得られず7-オキサビシクロ[4.3.0]ノナン-2-オン誘導体**33**が得られた。この反応は分子内エン反応に基づくものと考えられる。この反応において**13**のアリル位メチル基より**33**の6位への水素移動を重水素を用いる実験によって証明した。すなわち**34**を光照射して得られる**35**において6位へ重水素が完全に取り込まれていることがNMRスペクトルによって判明した。



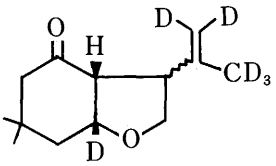
11, X＝NCH_3, R＝CH_3

13, X＝O, R＝CH_3

34, X＝O, R＝CD_3

36, X＝NCH_3

33, X＝O

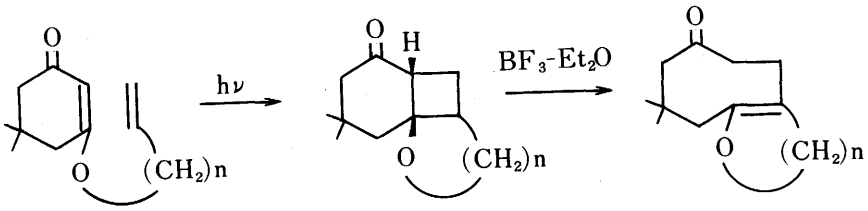


35

同様に**11**についても光照射したところ，7-アザビシクロ[4.3.0]ノナン-2-オン誘導体**36**が得られた。

4）3-(3-ブテニルオキシ)-及び3-（4-ペンテニルオキシ)-2-シクロヘキセン-1-オンの光反応成績体2-オキサビシクロ-[3.2.0]ヘプタン及び-[4.2.0]オクタン誘導体の構造と反応

3-アリルオキシ-2-シクロヘキセン-1-オン(12)のホモローグである。1,6-及び1,7-ジエンの3-(3-butenyloxy)(14)-及び3-(4-pentenyloxy)(15)-5,5-dimethyl-2-cyclohexene-1-oneの光照射をおこな



14, n＝2

15, n＝3

37, n＝2

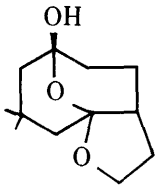
38, n＝3

39, n＝2

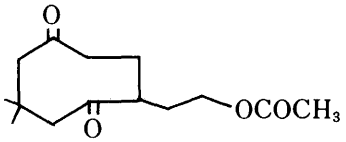
40, n＝3

ったところオレフィン同士がparallelに$2_\pi+2_\pi$の環化付加反応を起こした2-オキサビシクロ-[3.2.0]ヘプタン(37)及び-[4.2.0]オクタン誘導体(38)がそれぞれ得られた。

これら光成績体の構造は**37**及び**38**をBF_3-Et_2Oで処理することによりそれぞれエノールエーテル**39**及び**40**に導き決定した。また**37**及び**39**はH_2Oと加熱することによりトリシクロ化合物**41**を与え，**41**は無水酢酸によってアセテート**42**を生成した。



41



42

論文の審査結果の要旨

本論文は3-アルケニルアミノ（又はオキシ)-2-シクロヘキセン-1-オンの光化学的閉環反応を研究したもので1,5-ジエンである3-アリルアミノ（又はオキシ)-2-シクロヘキセン-1-オンは二つのオレフィンがcross付加した閉環体2-アザ（又はオキシ）ビシクロ[2.1.1]ヘキサン誘導体を，そして1,6-ジエンである3-(3-ブテニルオキシ)-及び1,7-ジエンである3-(4-ペンテニルオキシ)-2-シクロヘキセン-1-オンはparallel付加した閉環体2-オキサビシクロ[3.2.0]ヘプタン及び2-オキサビシクロ[4.2.0]オクタン誘導体をそれぞれ与えることを明らかにすると共にこの反応の立体化学，反応機構に考察を加えたものである。この光閉環反応によって得られた成績体は他の方法では得られない小員環の複素環化合物であり，これらの化学的性質をも併せて明らかにした。

これらの研究結果は学位論文に値するものと認める。