OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	シクロブタ［b］インドール類の合成と反応に関する研究
Author(s)	大野, 一教
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33368
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

【2】

氏名・(本籍)	大野一教（おおのかずのり）
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 6020 号
学位授与の日付	昭和 58 年 3 月 25 日
学位授与の要件	薬学研究科 薬品化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	シクロブタ[b]インドール類の合成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 岩田 宙造 教授 北川 勲

論文内容の要旨

緒　言

シクロブタン誘導体は反応性に富むばかりでなく，反応の位置及び方向の選択性が高く，かつ立体の制御も可能なことから，最近合成中間体として広く利用されている[1]。

著者はインドールの有効利用に関して，シクロブタ[b]インドールに着目し，その合成法と合成化学的利用について研究を行った。以下これらの概略について述べる。

1-Benzoylindole類とオレフィンの光[2＋2]付加環化反応[2]

先ずシクロブタ[b]インドール類の合成法について述べる。

1-Benzoylindole及び2位あるいは3位に置換基を有する種々の1-benzoylindole類とvinyl acetateのbenzene溶液をacetophenone共存下光照射すると，*endo*-1-acetoxy-及び*exo*-1-acetoxy-1, 2, 2a, 7b-tetrahydro-3H-cyclobut[b]indole類がほぼ1：1の割合で得られた。これらの構造は各種スペクトルデータ並びに化学的挙動より決定した。

同様に種々の1-benzoylindole類とmethyl acrylateのbenzene溶液を光照射するとmethyl *endo*-及び*exo*-1, 2, 2a, 7b-tetrahydro-3H-cyclobut[b]indole-1-carboxylate類及びmethyl 1, 2, 2a, 7b-tetrahydro-3H-cyclobut[b]indole-2-carboxylate類が得られた。これらの構造は各種スペクトルデータ並びに化学的変換により決定した。

次に，ここで得られたシクロブタ[b]インドール類の合成化学的利用について検討した。

1, 2, 2a, 7b-Tetrahydro-3H-cyclobut[b]indol-1-one類の反応[3]

1-Benzoylindole類とvinyl acetateとの光付加体より容易に誘導できるシクロブタノン体

をアルカリで処理するとインドリン-2-酢酸類が，また過酸酸化によりγ-ラクトン体が得られた。更に，シクロブタノン体をオキシム化した後Beckmann開裂を行うと，インドール-2-アセトニトリル類が得られた。

2a, 7b-Dihydro-3H-cyclobut [b] indole類の合成及び1H-1-benzazepine類への環変換反応[4]

1-Benzoylindoleとmethyl acrylateとの光付加体をアルカリ加水分解した後，$Pb(OAc)_4$による酸化的脱炭酸反応に付すことにより2a, 7b-dihydro-3H-cyclobut [b] indoleを得た。次に$LiAlH_4$で還元し，種々のアシル化剤あるいはbenzyl bromideと処理することにより，3位の置換基の変換を行った。

次にこれらの熱異性化反応を検討した。すなわち，2a, 7b-dihydro-3H-cyclobut [b] indole類を加熱すると対応する1H-1-benzazepineが得られた。この反応では，3位の置換基の種類により開環温度に顕著な差が認められた。

またこの反応をAg(I)触媒存在下で検討したところ，無触媒の場合に比べ開環温度が著しく低下することがわかった。

次に，1H-1-benzazepine類の反応を検討した。

1-Benzoyl-及び1-pivaloyl-1H-1-benzazepineをそれぞれ300—310℃，270℃で加熱すると，対応する1-naphthylamine誘導体が得られた。

また，1-benzoyl-及び1-isobutyryl-1H-1-benzazepineをTHF中光照射すると，分子内で閉環が起こり対応する2a, 7b-dihydro-3H-cyclobut [b] indole類が得られた。

結　論

光［2＋2］付加環化反応によるシクロブタ[b]インドール類の合成及び合成化学的利用に関する研究を行い，以下1～3）の知見を得た。

1）種々の1-benzoylindole類とvinyl acetate及びmethyl acrylateとの光［2＋2］付加環化反応を検討し，シクロブタン環形成の際の付加の配向性及び立体化学を明らかにした。

2）1, 2, 2a, 7b-Tetrahydro-3H-cyclobut [b] indol-1-one類の環開裂反応を利用し，インドール環にC_2 unitを導入することができた。

3）2a, 7b-Dihydro-3H-cyclobut [b] indole類の一般合成法を確立し，さらにこれらの熱分解及びAg(I)存在下での熱分解反応により1H-1-benzazepine類への環変換反応に成功し，併せて，これらの性質を明らかにした。

参考文献

1）W. Oppolzer, *Synthesis*, **1978**, 793; R. F. Newton and S. M. Roberts, *Tetrahedron*, **36**, 2163 (1980); S. M. Ali, T. V. Lee, and S. M. Roberts, *Synthesis*, **1977**, 155.

2）M. Ikeda, K. Ohno, S. Mohri, M. Takahashi, and Y. Tamura, to be published.

3）M. Ikeda, T. Uno, K. Homma, K. Ohno, and Y. Tamura, *Synth. Commun.*, **10**, 437 (1980)

4）M. Ikeda, K. Ohno, T. Uno, and Y. Tamura, *Tetrahedron Lett*, **21**, 3403 (1980);

M. Ikeda, K. Ohno, M. Takahashi, T. Uno, Y. Tamura, and M. Kido, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1982**, 741.

論文の審査結果の要旨

シクロブタン誘導体は反応性に富むばかりでなく，反応の位置及び方向の選択性が高く，かつ立体制御も可能であることから，最近，合成中間体としての利用が広く研究されつつある。大野君は複素環化学領域に於てこのシクロブタン誘導体を利用することに着目し，シクロブタ[b]インドールの合成法とその合成化学的利用について研究を行った。その結果，1-ベンゾイルインドール類とオレフィンの光［2＋2］付加環化反応によるシクロブタ[b]インドールの優れた一般合成法を確立すると共に，合成化学的利用としてインドール環の2位への炭素側鎖の導入法及び1H-1-ベンツアゼピン類への環変換反応に成功した。

以上本論文は学位論文として十分価値あるものと認めた。