

Title	0-シリルケテンアセタールのシリル基転移反応を用いる有機合成反応
Author(s)	安田, 均
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34717
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 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)	安 田 均
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	第 6 8 5 2 号
学位授与の日付	昭 和 60 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	〇-シリルケテンアセタールのシリル基転移反応を用いる有機合成 反応
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 論

〇-シリルケテンアセタールは Reformatsky 型の C-C 結合形成反応および活性水素を有する化合物(アルコール, アミン等)のシリル化反応等の重要な反応剤として用いられている。これらの反応は, 不安定なエステルのエノール型から安定なケト型に戻ろうとする際に, 反応基質に対してシリル基の転移を伴う反応で, 最近, シリル基転移(silyl transfer)反応と呼ばれる様になった。

著者は, 有機合成化学における〇-シリルケテンアセタールのシリル基転移反応の拡張と応用を目標として, 本研究に着手した。

本 論

第 1 章: 〇-シリルケテンアセタールが活性水素の優れたシリル化剤になることを応用し, methyl isobutyrate とジクロロシラン類から新規シリレン化剤, bis(1-methoxy-2-methyl-1-propenyloxy) silane 誘導体を合成した。特に, bis(1-methoxy-2-methyl-1-propenyloxy) dimethylsilane と分子内 1,2-, 1,3- および 1,4- 位に二つの活性水素を有する化合物との反応は, 中性条件下 容易に進行し好収率でシリレン体を与えた。この反応は, 副生成物が低沸点のエステルのみであり, 簡便な操作で行えるという特長を有していることが分った。

ケトンと〇-シリルケテンアセタール, 1-methoxy-1-propenyloxytrimethylsilane との反応では, テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオリドを存在させると, シリル基転移反応を起して, ケトンからトリメチルシリルエノールエーテルを収率良く与えるという新しい改良合成法を見出した。このシリルエノール化反応は, 中性に近い条件下 定量的に進行し, 副生成物は低沸点の methyl propionate のみ

という特長を有することから、シリルエノールエーテル体をin situで、ケトンのone-potアセタール化反応に用いることができた。

第2章：O-シリルケテンアセタールは、一般にアルデヒド、ケトンおよび α 、 β -不飽和カルボニル化合物と、そのままでは反応しないものとされ、Lewis酸を用いることによって、初めて付加反応を起こすことが向山等により報告された。一方、著者は溶媒として、アセトニトリルを用いると、触媒を必要とせず、O-シリルケテンアセタールがカルボニル化合物と容易に反応し、酸素原子のシリル化された1,2-および1,4-付加体を一挙に、収率良く与えることを見出した。この中性条件下での1,2-付加反応を α 位にchiralityを有する2,3-O-isopropylidene-D (およびL)-glyceraldehydesに応用したところ、高いジアステレオ面選択性で、1,2-不斉誘起を経たanti- β -シロキシエステル体が得られることが分かった。この反応を光学活性なペントース類の合成に応用した。また、この1,4-付加反応で得られたO-シリル1,4-付加体に、続いて種々の親電子体を反応させると、位置選択的に対応する2-置換、3-(alkoxycarbonyl) alkanonesが得られた。この一連の反応をジャスモノイド類の合成に応用した。

第3章：Pummerer転位反応は、スルホキシドから α -置換スルフィドを得る非常に有用な反応である。極く最近、幾つかのシリル化剤がスルホキシドとのPummerer型の転位反応に用いられているが、何れの場合にも、 α -置換スルフィドを与えず、 α 、 β -不飽和スルフィドを優先的に与えている。著者は、シリル化剤である、O-シリルケテンアセタール、1-methoxy-1-vinyloxy-t-butyl-dimethylsilaneとスルホキシドとの反応で、触媒量のヨウ化亜鉛の存在下シリル基転移を起して、 α -シロキシスルフィドを優先的に与えることを見出した。この反応は、Pummerer型の転位反応に用いられたシリル化剤の最初の例である。

結 論

O-シリルケテンアセタールのシリル基転移反応を応用し、以下の様な興味ある反応や反応剤を見出すことができた。

1) 分子内に二つの活性水素を有する化合物の両官能基を、中性条件下一挙にシリル基で架橋保護する新しいシリレン化剤を見出した。また、ケトンとの反応では、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオリドを存在させると、ケトンからシリルエノールエーテルが収率良く得られることを見出した。2) アセトニトリル溶媒として用い、カルボニル化合物と反応させると、O-シリル化された1,2-および1,4-付加体が収率良く得られることを見出し、これらの反応をペントースおよびジャスモノイド類の合成に応用した。3) スルホキシドとはPummerer型転位反応を起こして、一挙に α -シロキシスルフィドを与えることを見出した。

論文の審査結果の要旨

O-シリルケテンアセタールは従来Reformatsky型炭素-炭素結合生成反応、活性水素を有するア

ルコール、アミンなどのシリル化反応などの優れた反応剤となることが知られていた。安田君はこのO-シリルケテンアセタールの反応性をさらに広く解明する目的で研究を行ない、本化合物が、分子内に2ヶの活性水素を有する化合物のシリレン化反応、ケトンのシリルエノール化反応、カルボニル化合物に対する1,2-付加反応、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物に対する1,4-付加反応など合成化学上有用な反応を行うことを明らかにした。

安田君はさらにO-シリルケテンアセタールがスルホキンド類と反応して α -シロキシスルフィドを与えることを見出したが、この反応はPummerer型の転位反応に用いられたシリル化剤の最初の例として興味深い。

以上の安田君の研究はO-シリルケテンアセタールが有機合成化学上重要な反応を行うことを明らかにしたもので学位論文に値するものと認める。