

Title	ヘテロホモフタル酸無水物の合成と反応に関する研究
Author(s)	津越, 光喜
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/35811
DOI	
rights	
Note	

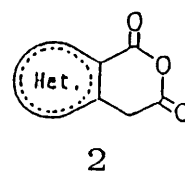
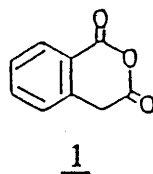
Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名・(本籍)	津越光喜
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 7531 号
学位授与の日付	昭和 62 年 2 月 10 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	ヘテロホモフタル酸無水物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 岩田 宙造 教授 北川 勲 教授 枅井雅一郎

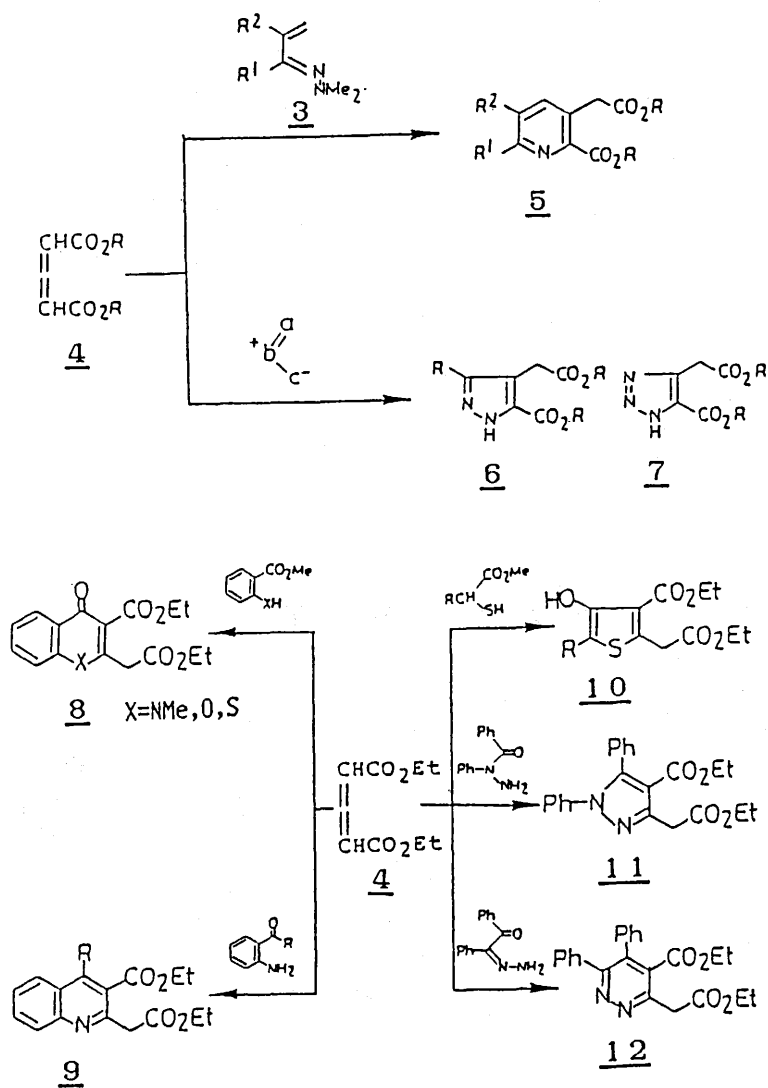
論文内容の要旨

ホモフタル酸無水物(1)は、カルボニル化合物、イミン、アミン、ジアゾニウム化合物、オレフィン、アセチレンなどと反応し、イソクマリン、イソキノリノン、フタラジンなどの多種の複素環化合物やペリヒドロキシ芳香族化合物を与えることが報告され

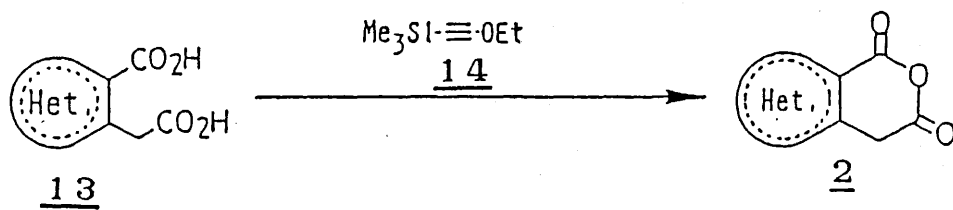


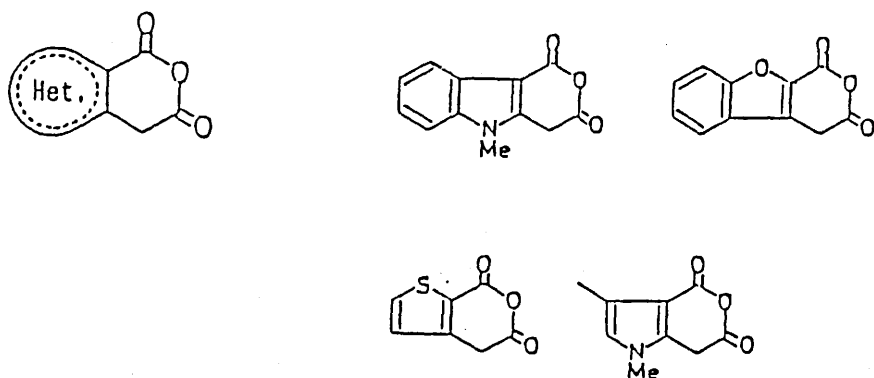
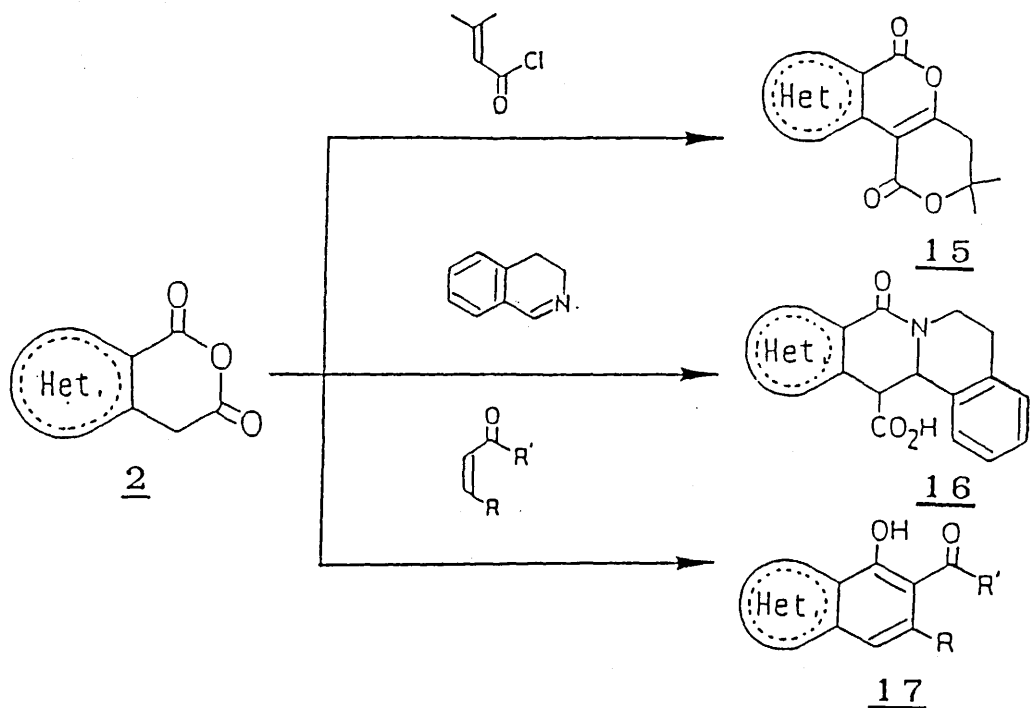
ており、これら成績体の多くは、アルカロイドなど薬理活性を有する有用な化合物に導かれることが知られている。これらの反応で、ホモフタル酸無水物(1)の代わりにそのベンゼン環を複素環に置き換えたヘテロホモフタル酸無水物(2)を出発原料として用いると、上述した反応成績体のベンゼン環が複素環となった化合物が得られると考えられ、メディシナルケミストリーの面からも極めて興味深いことと思われるがそのような研究は未だ明らかにされていない。このような研究を行うためには先ず、ヘテロホモフタル酸無水物(2)の合成が必要であるが、現在までに 2 としては、複素環がインドール、ピラゾールなどの限られた無水物しか合成されておらず、又、それらの反応についても、インドールジカルボン酸無水物とアミンやアシル化剤との反応、ピラゾールジカルボン酸無水物とアミンとの反応が知られているのみである。そこで著者は、2 の一般合成法を確立すると共に、それらの反応性を明らかにする目的で本研究に着手し、以下に述べるような研究成果を上げることができた。まず、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物と N, N-dimethylhydrazine より合成した 1-azadiene(3)と 1, 3-dialkoxy carbonylallene (4)との Diels-Alder 反応、4 とジアゾアルカンやアジドとの 1, 3-双極子環状付加反応及び 4 と分子内に求核的官能基と親電子的官能基を合わせ持つ化合物との Michael 反応をそれぞれ利用する 3 種のへ

テロホモフタル酸エステル (5-12) の一般合成法を確立した。



さらに、これらの方法で得られたヘテロホモフタル酸(13)を trimethylsilylethoxyacetylene(14)を用いる酸無水物化法で酸無水物とした。





つづいて、代表的なヘテロホモフタル酸無水物について、無水酢酸や β, β -dimethylacryloyl chloride などのアシル化剤との反応、典型的な環状イミンである 3, 4-dihydroisoquinoline との熱環状付加反応並びに、オレフィン、アセチレンとの塩基存在下の環状付加反応の研究を行い、新規複素環化合物 (15-17) の合成法を確立した。

論文の審査結果の要旨

津越光喜君の研究はホモフタル酸無水物のベンゼン環を複素環に置き換えたヘテロホモフタル酸無水物の一般合成法の確立と、本無水物を用いる環状付加反応に関するものである。

同君はまず 1, 3 - dialkoxycarbonylallene の Diels - Alder 反応, 1, 3 - 双極子付加反応及び Michael 反応によるヘテロホモフタル酸の一般合成法を確立し, 得られたヘテロホモフタル酸が trimethylsilylethoxyacetylene で容易に対応するヘテロホモフタル酸無水物に導き得ることを明らかにした。

次いで, 代表的なヘテロホモフタル酸無水物についてアシル化剤との反応, イミノ化合物との熱環状付加反応, オレフィン, アセチレンとの塩基存在下の環状付加反応を行い, これらの反応によって医薬品化学の面から極めて興味ある多数の新規複素環化合物が合成できることを明らかにした。

津越君の以上の研究は医薬品化学ならびに, 有機合成化学の領域で貢献するところ大で学位論文として価値あるものと認めた。