

Title	不飽和アミノ化合物の転位と分子内環化反応に関する研究
Author(s)	真壁, 芳樹
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36467">https://hdl.handle.net/11094/36467</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	ま	か	よ	き
	真	壁	芳	樹
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8707	号	
学位授与の日付	平成元年	3月	24日	
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	不飽和アミノ化合物の転位と分子内環化反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	村橋 俊一		
	(副査) 教授	近松 啓明	教授	畑田 耕一
			助教授	細川 隆弘

## 論文内容の要旨

不飽和アミノ化合物の合成とその変換反応は生理活性な含窒素化合物の合成に極めて有用である。本論文は遷移金属錯体を用いた不飽和アミノ化合物の新しい変換反応の開発研究の成果をまとめたものである。

第一章では、不飽和アミノ化合物変換反応の意義、目的と本研究の概要について述べている。

第二章では、零価パラジウム触媒によるN-アリルエナミンの3-アザ-コーブ転位の結果について述べている。3-アザ-コーブ転位は基質の合成が容易であり、新たな炭素-炭素結合を形成させながら様々なイミンやその関連化合物が合成できる非常に有用な反応である。この転位反応は厳しい反応条件を必要としていたが、零価パラジウム錯体触媒と触媒量の酸を加えることにより、温和な条件下で進行することを見いだした。 $\delta, \epsilon$ -不飽和イミンはパラジウム・酸触媒により、アリルアミンとカルボニル化合物から直接合成できるようになった。 $\delta, \epsilon$ -不飽和イミンを加水分解すると $\gamma, \delta$ -不飽和カルボニル化合物が効率よく得られる。本反応を用いて天竺葵や柑橘系の香気成分の合成を行った。本反応は、N-アリルエナミンのプロトン化により生成するアンモニウム塩に零価パラジウムが酸化的付加し、生成する-アリル錯体と系中に生成するエナミンとの反応によるものである。

第三章では、一価ロジウム触媒によるジアリルアミンの異性化と環化反応について述べている。二つの異なったアリル基をもつジアリルアミンは一価ロジウム触媒により、一方のアリル基の二重結合が異性化したN-アリルエナミンが生成した。3-アザ-コーブ転位が起こると、 $\delta, \epsilon$ -不飽和イミンが得られる。また、種々のジアリルアミンを、THF中一価ロジウム触媒によりピリジンやピロール前駆体として有用なN, N-ジエナミンに効率よく変換させることに成功した。更に、ジアリルアミンを一価ロジウム触媒存在下無溶媒で反応させると環化したピリジン体が、N-アリルアリアルアミンからはキノリン体が

得られることを見いだした。この反応はピリジナルカロイド等の芳香族含窒素ヘテロ環化合物合成に有用である。

第四章では、二価銅塩による $\delta, \epsilon$ -不飽和アミンの分子内環化反応について述べている。 $\delta, \epsilon$ -不飽和アミンは3-アザコープ転位生成物である $\delta, \epsilon$ -不飽和イミンの選択的還元により容易に得られる。この $\delta, \epsilon$ -不飽和アミンの二価銅塩による3-置換ピペリジン体への分子内環化反応の開発に成功した。本反応では銅塩の陰イオンを3位に選択的に導入できる。この反応は分子内環化によるピペリジン体の選択的合成の数少ない例であり、ピペリジナルカロイドやその関連物質の合成的手法として有用である。

第五章では、二価パラジウム触媒によるアルケニルジオールの分子内環化反応について述べている。アルケニルジオールは二価パラジウム触媒存在下分子内環化反応を起こし、昆虫フェロモンや海洋天然物の基本骨格となるピンクロアセタルを得る。この反応をして、わずか三段階による南部マツクイムシ *Dendroctonus frontalis* の性誘引フェロモンの合成に成功した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、遷移金属錯体触媒を用いることにより不飽和アミノ化合物の転位反応と分子内環化反応を開発し、多様な含窒素化合物の合成法を提供したものである。

著者はまず、零価パラジウム錯体触媒と微量の酸を用いることにより、200℃の高温を要していた3-アザコープ転位を温和な条件下で行なうことに成功している。この反応機構を解明すると共に、カルボニル化合物から一段階で $\delta, \epsilon$ -不飽和イミンを合成する方法を確立している。この反応は炭素-炭素結合形成反応として、鎖状アミン化合物や $\gamma, \delta$ -不飽和カルボニル化合物の合成に極めて有用である。次に、一価ロジウム錯体触媒を用いるジアリルアミンの異性化反応と環化反応を開発し、有用なN, N-ジエナミン体、ピリジン体、キノリン体の合成を行なっている。また、二価銅塩を用いることにより $\delta, \epsilon$ -不飽和アミンの分子内環化反応を行ない、アルカロイドの前駆体である3-置換ピペリジンを選択的に合成している。さらに、二価パラジウム触媒によるアルケニルジオールの分子内環化反応の開発を行ない、南部マツクイムシの性誘引フェロモンであるフロンタリンの短段階合成を行なっている。

以上の結果は、遷移金属錯体触媒を用いるアミノ化合物の変換反応を開発し、種々の生理活性物質を合成したもので、有機合成の分野に大きく寄与するものであり、博士論文として価値あるものと認める。