



Title	3-アセチルトロポロンにおけるアセチル基の位置的特性を利用する複素環縮合トロポノイド化合物の合成
Author(s)	金, 鐘天
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36840
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	きん 金	しょう 鍾	てん 天
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	第	9 0 2 5	号
学位授与の日付	平 成	2 年 3 月 19 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-アセチルトロポロンにおけるアセチル基の位置的特性を利用する複素環縮合トロポノイド化合物の合成		
論 文 審 査 委 員	(主査)		
	教 授	村 田 一 郎	
	(副査)		
	教 授	三 角 荘 一	教 授 小 田 雅 司

論 文 内 容 の 要 旨

3-イソプロペニルトロポロン(1)にSchmidt反応を適用すると一段階で3-アセチルトロポロン(2)が生成する。(2)の水酸基はメチル化されアセチルメトキシトロポロン(3)を生成し、チオニルクロライドによってアセチルクロロトロポロン(4)を生成する。(2)とベンズアルデヒドを作用させると3-シンナモイルトロポロン(5)を生成する。(2)はSchmidt反応によって3-アセトアミドトロポロン(6)を生成し、(6)は加水分解して3-アミノトロポロン(7)を与える。(2)はPTT試薬と反応して3-(2-ブロモアセチル)トロポロン(8)を生成する。

(2)およびその誘導体(3)、(4)、(5)、(6)はいずれも2個以上の求核的原子団を含む試薬と反応して容易に複素環縮合トロポノイド化合物を与える。(2)と(3)にヒトラジンを作用させると容易に閉環して3-メチル-1,8-ジヒドロシクロヘプタピラゾール-8-オン(9)を生成する。(4)とヒドラジンを作用させると主に転移生成物であるフトラジノンを与える。(2)および(3)とセミカルバジド、チオセミカルバジド、アミノグアニジン等を作用させると主に(9)を生成する。(3)とグアニジンおよびアミジン類を作用させると2-アミノシクロヘプタイミタゾール(10)および2-アミノシクロヘプタピリミジン類(11)を生成する。(3)とヒドロキシルアミンとの反応ではシクロヘプタイソオキサゾール類(12)およびベンズオキサジン(13)が生成した。(5)とフェニルヒトラジンあるいはヒドロキシルアミンを作用させるとピラゾール環やオキサゾール環を縮合したトロポノ誘導体を得る。(2)、ベンズアルデヒド、オルトギ酸メチル、過塩素酸の混合物を加熱すると2-アリル-4,9-ジヒドロシクロヘプタ〔b〕ピラン-4,9-ジオン類(14)が得られる。(6)をPPAと脱水縮合させるかあるいは(7)をオルトエステル、塩化アシルと反応させるとシクロヘプタオキサゾール類(15)が得られる。(2)とo-アミノベンズアルデヒドを作用させると複素環側鎖を持つ3-(2-キノリル)

トロポロン類(16)が生成し、(8)とチオ尿素、チオアシド類との反応によって3-(4-チアゾリル)トロポロン類(17)が生成する。

ピラゾール環を含む化合物のUVは大体同じだが(10 π 共役系の寄与)、イソオキサゾールやオキサゾール環を含む化合物のUVは異なっている。NMRスペクトルはトロポロンに比べ七員環上でのプロトンの化学シフトは低磁場シフトしているし、又酸性中では中性より低磁場シフトしていた。MSスペクトルにおける開裂は脱カルボニル基が特徴的であった。

論文の審査結果の要旨

種々の複素環の縮合したトロポノイド化合物は、その合成法のみならず、構造物性、さらには生理活性の面でも大きな興味をもたれる化合物群である。これらの化合物は従来2-位にOCH₃、OTs、Clなどをもついわゆる活性トロポノイドを原料として合成されているが、金君は3-位にアセチル基をもつトロポロンおよびその誘導体は、さらに反応中心が増すため良好な複素環合成の中間体となり得る点に着目して研究を行なった。

このため、金君は6,6-ジメチルフルベンより出発して3-イソプロペニルトロポロンを得たのちSchmidt反応によって3-アセチルトロポロンを高収率で合成する道を拓き、これを原料としてピラゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、 γ -ピロンなどの複素環を縮合した多くのトロポノイド化合物の合成に成功した。この合成研究途上、例えば3-アセチル-2-クロルトロポロンとヒドラジンの反応で7員環骨格が6員環に転位することを見出し、その反応機構を明かにした。また、3-アセチルトロポロンより得られる3-(2-ブロモアセチル)トロポロンを原料としてキノリン、チアゾールを置換基としてもつトロポロンの合成も行ったが、この中で3-[2-(4-メトキシアニリノ)-4-チアゾリル]トロポロンは強い消炎作用をもつことが明かとなった。

得られた複素環縮合トロポノイド化合物の紫外スペクトルおよび¹H-, ¹³C-NMRスペクトルを詳細に検討し、イソオキサゾール環の縮環形式の異なる二種のトロポロン類の大きな物性の相違は、二つの環にまたがる10 π 共役系の寄与の大小によることを明かにした。

このように金君は複素環縮合トロポノイド化合物の合成を、3-アセチルトロポロンの特性を巧みに利用して達成し、生成物の性質を明かにした。これらの結果はトロポノイド化学のみならず、複素環化学にも大きく貢献するものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。