



Title	Synthetic studies on lignans and related compounds by cyanohydrin-promoted conjugate addition-aldol reaction
Author(s)	大菊, 鋼
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38425">https://hdl.handle.net/11094/38425</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 href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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	大 菊 鋼
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 4 7 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 12 月 15 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Synthetic studies on lignans and related compounds by cyanohydrin-promoted conjugate addition-aldol reaction (シアノヒドリンによって誘起される共役付加-アルドール反応 によるリグナンおよびその関連化合物の合成研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 楠 本 正 一 (副査) 教 授 富 岡 清 教 授 井 畑 敏 一 教 授 小 田 雅 司

### 論 文 内 容 の 要 旨

リグナン類は多様な骨格として天然に存在し、それらは抗腫瘍活性や抗炎症作用等の興味ある生物活性を有するものとして、注目を集めている。本研究はリグナン骨格を包括的且つ効率的に合成するための手法を確立することを目的として、行なったものである。

本目的を達成するために、まず、リグナン類の生合成経路を考慮して、鍵中間体 (1) をデザインするとともに、1 を経由するリグナン類の包括的合成戦略を立案した。

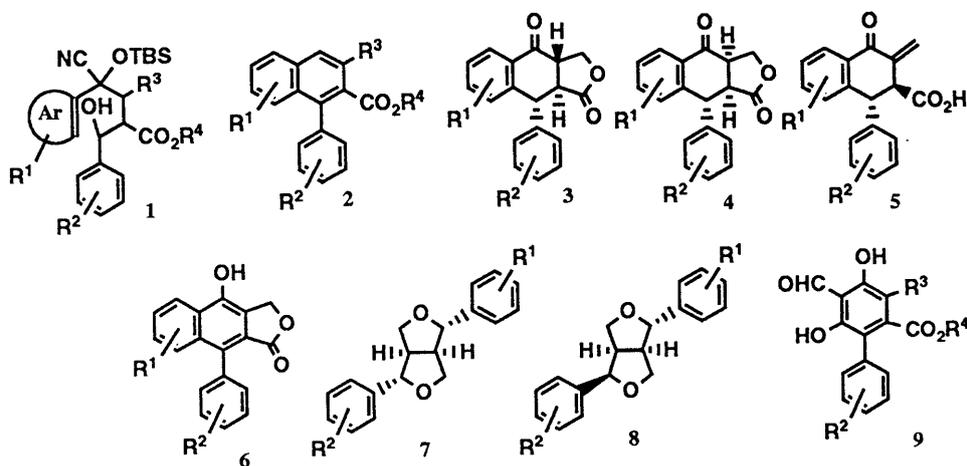
次に、合成戦略を実現するために、1の合成法について検討した。その結果、シアノヒドリン誘導体を用いる共役付加-アルドール反応による1の効率的且つ立体選択的合成法を確立した。

さらに、合成戦略に基づき各種リグナン類の合成を検討し、以下の知見を得た。

- i) 1-アリールナフタレンリグナン (2) の2段階合成法を確立した。本法は1が有する CN基および TBSO基を脱離基として用いる新しい概念に基づくものである。
- ii) 3種類のアリールテトラリンリグナン (3-5) を1から2工程で、それぞれ選択的に合成することができた。
- iii) 鍵中間体 [1 ( $R^3=H$ )] から4-ヒドロキシアリールナフタレンリグナンラクトン (6) の3工程合成法を見出した。本法は芳香化およびラクトン化反応を一挙に行なう効率的合成法である。
- iv) 1の4連続不斉中心の立体化学を制御することによって、diequatorial型フロフランリグナン (7) の立体選択的合成に成功した。
- v) 1の1位の立体化学の反転法を見出し、axial-equatorial型フロフランリグナン (8) の立体選択的合成に成功した。
- vi) 1 ( $Ar=3\text{-furyl}$ ) を用いる非対称多置換ビアリール類の新規合成法を開発した。本法はフラン環をヒドロキシル基およびホルミル基を有するオレフィン等価体として用いる新しい概念に基づくものである。

以上のように、本研究において、著者は鍵中間体 (1) の効率的且つ立体選択的合成法を確立すると共に、1から各種リグナン骨格を包括的に構築する新規手法を確立した。本研究で得られた知見はリグナン類の合成のみならず、各

種の有機化合物の合成に適用可能なものと思われる。



### 論文審査の結果の要旨

大菊君は生合成機構に基づく考察から、3成分の連続的な縮合反応によって得られる共通の鍵中間体を経てリグナン類の5種の基本骨格すべてを短段階で合成する全く新しい効率的な一般法を完成させた。

さらに同君はこの考えを適用して従来は合成が困難であった多置換ビフェニル類の合成法にも発展させた。

これらの成果は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。