



Title	Synthesis of 2-Substituted 2-Cyclopentenones by [3 + 2] - Annulation between Allylidenephosphoranes and Glyoxals
Author(s)	Islam, Mohammad Saiful
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39933
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、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	イسلام モハマド セイフル Islam Mohammad Saiful
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 3 2 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 8 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科有機化学専攻
学 位 論 文 名	Synthesis of 2-Substituted 2-Cyclopentenones by [3 + 2] - Annulation between Allylidenephosphoranes and Glyoxals (アリリデンホスホランとグリオキサールの [3 + 2] アヌレーシ ョンによる 2-置換 2-シクロペンテノン類の合成)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 植田 育男 (副査) 教 授 井畑 敏一 教 授 高橋 成年

論 文 内 容 の 要 旨

シクロペンテノン環は天然物やプロスタグランジンの基本骨格として多く含まれているため、その合成法に関する研究がこれまで活発に行われてきた。今回、3-エトキシカルボニル-2-プロベニリデントリフェニルホスホランと4-クロロフェニルグリオキサールとの反応を行ったところ、2-(4'-クロロフェニル)-5-エトキシカルボニル-2-シクロペンテン-1-オンと6-(4'-クロロフェニル)-3-エトキシ-2,4-ヘキサジエン酸エチルがそれぞれ4%, 29%の収率で得られた。そこで本反応に興味をもち、本反応の有用性を検討することを目的に本研究を開始した。以下に本研究の概要を述べる。

まずホスホランとグリオキサールなどの二官能性化合物を合成し、本反応の一般性を確かめるため種々のホスホランとグリオキサールとの反応を検討した。その結果、本反応は高い γ 選択性で進行し、2-置換2-シクロペンテノンが生成することを明らかにした。中でも2位にメチル基やフェニル基をもつホスホランとの反応では、多置換シクロペンテノンを一段階で合成することに成功した。また、ホスホランと α -ジケトンとの反応ではシクロペンタジエノールが生成していることがわかり、このことからシクロペンテノン環形成のメカニズムについて詳細に検討することができた。すなわち、本反応は二つの鍵反応、 γ 位でのアルキル化および分子内 Wittig 反応を起こして進行し、2-置換ホスホランからはシクロペンタジエノールを与え、無置換ホスホランについてはさらに水素イオン (H^+ or H^-) シフトを起こしてシクロペンテノン環が形成されることを明らかにした。

また本反応の応用の一つとして天然物であるシスジャスモンの合成を試みた。市販の3-ヘキシ-1-オールを出発原料に合成したグリオキサールと3-エトキシカルボニル-2-プロベニリデントリフェニルホスホランとを反応させて2-置換シクロペンテノンを合成した。これをリチウム塩-ジメチルスルホキシド系を用いて脱エトキシカルボニル化し、続いてメチルマグネシウムブロミドによるメチル化およびクロム酸酸化を経てデヒドロジャスモンを合成した。これをリンドラー触媒で還元し目的のシスジャスモンを合成することができた。以下に本研究で得られた結果を示す。

1. 3-エトキシカルボニル-2-プロベニリデントリフェニルホスホランと種々のグリオキサールとの反応を行うと高い γ 選択性で反応は進行し、2-置換2-シクロペンテノンが一段階で合成できることを明らかにした。
2. 本反応は二つの鍵反応、 γ 位でのアルキル化および分子内 Wittig 反応を経て中間体シクロペンタジエノールを生成した後、無置換ホスホランは水素イオン (H^+ or H^-) シフトが起こりシクロペンテノンが生成しているこ

とを明らかにした。

3. 本反応の応用の一つとして天然物であるシスジャスモンを合成することにも成功した。

論文審査の結果の要旨

イスラム Md.セイフル君はアリリデンホスホランとグリオキサール1水和物との $[3+2]$ -アヌレーション反応を利用して2-置換2-シクロペンテノン-1-オン類を位置選択に合成する方法を確立するとともに、その生成機構も明らかにした。これらの結果は関連領域の合成化学の発展に寄与するところも大きく、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。