



| | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title | ルイス酸存在下でのホスファイトとカルボニル化合物のアルブゾブ型反応：イソベンゾフランの生成と反応を中心に |
| Author(s) | 山名, 賢治 |
| Citation | 大阪大学, 1998, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/40853 |
| 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 | 山名 賢治 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 第13646号 |
| 学位授与年月日 | 平成10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 | ルイス酸存在下でのホスファイトとカルボニル化合物のアルブゾブ型反応—イソベンゾフランの生成と反応を中心に— |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 井畠 敏一 |
| | (副査) 教授 小田 雅司 教授 中筋 一弘 教授 植田 育男 |

論文内容の要旨

アルブゾブ型の反応は有機合成上有用であり、種々のリン酸エステル基を有する生理活性物質の合成に利用されてきた。過去に報告してきた例によると本反応はホスファイトとハロゲン化物との反応がほとんどである。本研究では触媒としてルイス酸を用いることによりホスファイトとカルボニル化合物においてアルブゾブ型反応を進行させることを試みた。当初、基質となるカルボニル化合物として α -フタルアルデヒドを選択し、ルイス酸をカルボニル基に配位させ、カルボニル炭素の活性を高めればホスファイトは α -フタルアルデヒドを攻撃し、イソベンゾフランを発生させることができると考えた。その結果、1位にジアルコキシホスホリル基を有する新規なイソベンゾフランを合成させることに成功した。これはイソベンゾフランの発生過程でアルブゾブ型の反応が起こっていることを示唆している。そして本反応におけるイソベンゾフラン生成の最適条件、生成機構、律速段階の検討を行うと同時にオルト位のアシル基の効果についても検討した。アシル基がケトン基の場合はイソベンゾフランが生成し、カルボキシル基、エステル基の場合は3位にジアルコキシホスホリル基を有するフタリドが生成した。また、本反応は他のカルボニル化合物を基質に用いても進行するのではないかと考え、ベンズアルデヒドを基質に用いて反応を行った。その結果、 α -ヒドロキシホスホナートが生成した。このことからベンズアルデヒドを基質に用いても同様のアルブゾブ型の反応が起こることが明らかになった。またさらなる合成的応用として、 α, β -不飽和カルボニル化合物を基質に用いて反応を行った。その結果、ベンザルアセトフェノン、ベンザルアセトン、フェニルプロペニルケトンを基質に用いた場合、1,4付加が起こりホスファイトの付加体が得られた。またシンナムアルデヒドを用いた場合には1,2、1,4付加の競争反応が起こると予想したが、1,2付加体のみが得られた。この結果からアルデヒド基を有する α, β -不飽和カルボニル化合物を基質に用いた場合は1,2付加が起こり、ケトン基を有する α, β -不飽和カルボニル化合物を基質に用いると1,4付加が起こることが明らかになった。いずれにしてもルイス酸存在下では同様のアルブゾブ型の反応が起こることが明らかになった。また、これらの反応の律速段階の検討を行った。いずれの反応においても反応系中に求核性の高いヨウ化物イオンを存在させることにより収率の向上が見られたことから、これらの反応においてはハロゲン化物イオンがホスファイトのアルキル基を攻撃する反応が律速段階となっていると考えられる。

本研究では上述したようにルイス酸を用いることにより種々のカルボニル化合物とホスファイトとのアルブゾブ型の反応を起こすことに成功した。

論文審査の結果の要旨

山名賢治君はルイス酸触媒存在下での種々のアルデヒドとフォスホイトとのアルブゾブ型反応について研究を行い、ホスフォリル基を持つ新規化合物合成反応の開発と反応機構的研究を行った。その結果、1位にジアルコキシホスホリル基をもつイソベンゾフラン誘導体や α -ヒドロキシホスホナート等の有機合成上重要な化合物を合成した。よって、博士論文として十分価値あるものと認める。