



Title	アリリデンホスホランを用いる多置換シクロペンタジエンの合成とその応用
Author(s)	姫田, 雄一郎
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3080039
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	姫 田 雄 一 郎 <small>ひめ だ ゆう いち ろう</small>
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 5 5 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 1 0 月 5 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	アリリデンホスホランを用いる多置換シクロペンタジエンの 合成とその応用
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 植 田 育 男 (副査) 教 授 小 田 雅 司 教 授 富 岡 清 助教授 高 橋 成 年

論 文 内 容 の 要 旨

炭素5員環化合物は天然物に広く分布し、有用な生理活性物質が多い。5員環形成反応のなかで、[3 + 2] 環化反応は置換基の導入しやすい利点があるが、3炭素ユニットの設計と反応の位置選択性の制御が重要となる。一方、アリリデンホスホランはホスホランに炭素2重結合が共役しているため、リン原子の α 位および γ 位に2つの求核中心を有している。しかし、その位置選択性は、置換様式や求電子試剤の種類により異なることが報告されている。そこで本研究では、アリリデンホスホランの特異な反応性に着目し、その求核反応の位置選択性を調べ制御することにより、これを3炭素ユニットとする新しい [3 + 2] 環化反応を検討した。

安定イリドの3-エトキシカルボニル-2-置換-2-プロピリデントリフェニルホスホランを原料として選び、まずそのアルキル化反応の位置選択性を調べた。ヨウ化メチルと反応させると γ -メチル体のみを生成し、高い γ 選択性を示すことが明らかになった。そこで、 α -ハロケトンとの反応を行ったところ、塩化メチレン-飽和重曹水の2層溶液中室温で攪拌させるだけの極めて緩和な条件で環化反応が進行し、これまで合成困難であった多置換シクロペンタジエンが位置選択的にしかも収率よく生成することを見いだした。さらに、2位置換基としてエトキシ基を導入したホスホランと α -プロモケトンを0.6当量の炭酸セシウム存在下反応させると、対応する2-エトキシシクロペンタジエンが収率よく生成した。これは温和な条件で加水分解され、定量的にシクロペンテノンを与えたことから、2段階で置換シクロペンテノンを合成することが可能となった。また、シクロペンテノンは2-メチルホスホランに α -ハロチオエステルを反応させることにより4-エチルチオシクロペンタジエンを得、これを加水分解しても得られることがわかった。この [3 + 2] 環化反応の機構に関しては、 γ 位でアルキル化された中間体ホスホニウム塩が単離されたことから、ホスホランの γ 位でアルキル化後、分子内 Wittig 反応が進行してシクロペンタジエンを生成することが明らかとなった。

つぎに、アリリデンホスホランと1,2-ジアシルエチレンの反応について検討した。この反応では、シクロヘキサジエンとシクロペンタジエンの2種の生成が考えられるが、後者のみが選択的に生成し、5員環形成が優先することを明らかにした。得られたシクロペンタジエンの多くは、2重結合の移動した2つの異性体の混合物であったが、2-エトキ

シホスホランから出発すると加水分解を経て、最終的に単一の多置換シクロペンテノンを高選択的に収率よく得られることを見いだした。

また、アリリデンホスホランを用いる [3 + 2] 環化反応を利用して、(±)ーメチレノマイシン A および (±)ーデヒドロジャスモン酸メチルの合成を行った。さらに、これまで殆ど研究されていなかった多置換シクロペンタジエンの分子内 Diels—Alder 反応を検討し、高い立体、配向および位置選択性が達成できることを示した。

論文審査の結果の要旨

姫田雄一郎君は、これまで合成困難とされていた多官能性多置換シクロペンタジエン類をアリリデンホスホランと α ーハロカルボニル化合物等を炭素源として、[3 + 2] 環化反応を利用して位置選択的に合成する方法を確立した。これらの結果は炭素5員環化合物、特にシクロペンタジエニルアニオンを利用する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。