

論文審査の結果の要旨

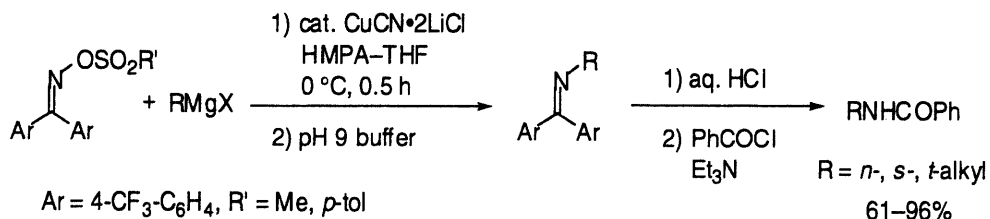
氏名 筒井 啓徳

本論文は、オキシム誘導体の窒素原子上での置換反応を利用する第一級アミンおよび含窒素環状化合物の合成法を開発した結果について、二章にわたって述べたものである。

第一章では、ベンゾフェノンO-スルホニルオキシム誘導体と有機金属試薬の反応により、第一級アミンを合成する方法について述べている。

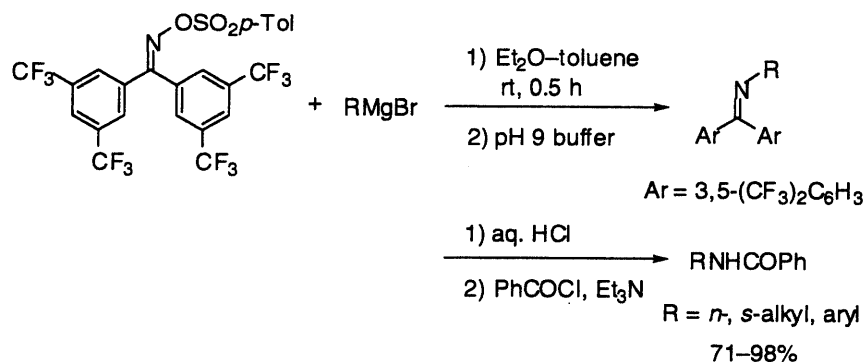
窒素求電子剤と炭素求核剤の反応は求電子的アミノ化法とよばれるが、現在広く用いられている求核的アミノ化法とは対照的に、これまで報告されている求電子的アミノ化法は安全性に問題があり、また反応の一般性にも乏しく、第一級アミンの実用的な合成法とは言えなかった。著者は、トリフルオロメチル基で置換されたベンゾフェノンO-スルホニルオキシムをアミノ化剤として選び、有機金属試薬との反応によって新しい求電子的アミノ化法を開発した。

即ち、触媒量のシアン化第一銅塩化リチウム錯体(CuCN・2LiCl)の存在下、4,4'-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾフェノン O-メチルスルホニルオキシムにアルキルGrignard試薬を反応させることにより、第一級および第二級アルキル基を有する脂肪族第一級アミンが高収率で合成できることを見出した。さらに本反応が、求核的アミノ化法では困難とされる第三級アルキル基を有するアミンの合成にも適用できることを示した。



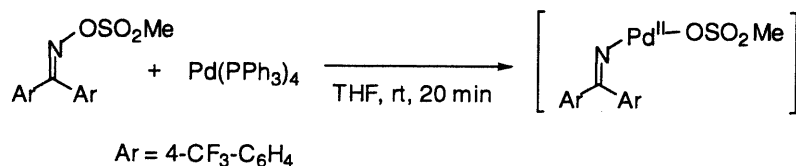
また、前述の方法でもアリールGrignard試薬の反応によるアニリン誘導体の

合成は困難であったが、用いるオキシムを3,3',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゾフェノンO-p-トリルスルホニルオキシムとすることによって、Grignard試薬との反応が銅触媒を用いることなく進行し、脂肪族第一級アミンだけでなくアニリン誘導体も高収率で合成できることを明らかにした。



第二章では、パラジウム触媒を用いる不飽和ケトンO-pentaフルオロベンゾイルオキシム誘導体の分子内Mizoroki-Heck型反応により、含窒素ヘテロ環化合物を合成する方法について述べている。

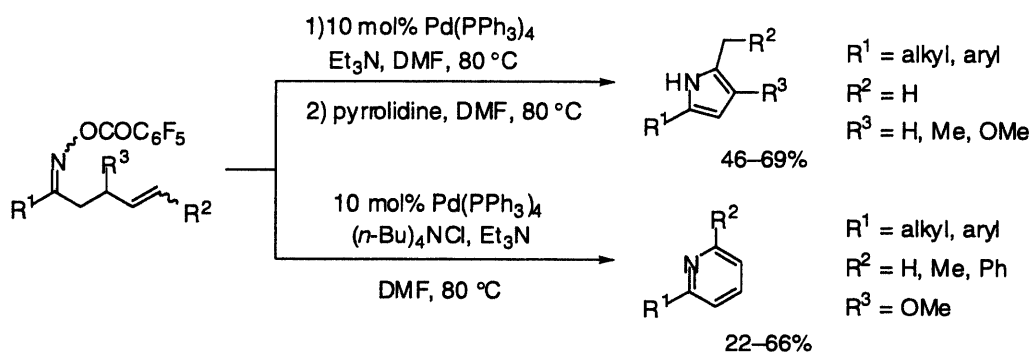
著者は、前出の4,4'-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾフェノンO-メチルスルホニルオキシムにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を作用させると、O-スルホニルオキシムが0価パラジウム化合物に酸化的付加し、アルキリデンアミノパラジウム(II)種が生成することを見出した。こうしたオキシム誘導体の低原子価遷移金属化合物への酸化的付加は、これまで報告されていなかったものである。



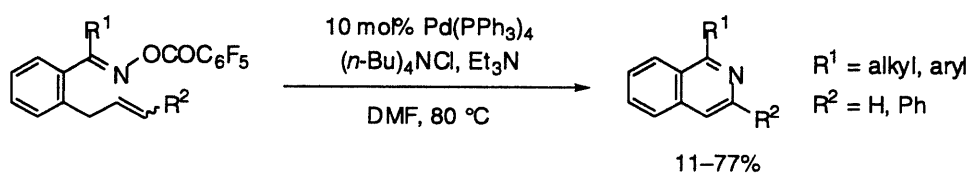
ここで著者は、生じるアルキリデンアミノパラジウム(II)種を合成反応に利用し、分子内に不飽和結合を有するオキシム誘導体のMizoroki-Heck型反応によって、種々の含窒素環状化合物の合成に成功した。即ち、 γ, δ -不飽和ケトンO-pentaフルオロベンゾイルオキシム誘導体を触媒量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)で処理すると、Beckmann転位を起こすことなく分子

内環化反応が進行し、様々な二および三置換ピロール誘導体が好収率で合成できることを明らかにした。

また、 β 位にメトキシ基を有する同様のオキシム誘導体とパラジウム触媒の環化反応では、上述の方法によってピロール誘導体が生成するのに対し、塩化テトラブチルアンモニウムを共存させることにより6-エンド型環化が優先的に進行し、ピリジン誘導体が良好な収率で得られることを見出した。



さらに、パラジウム触媒による同様の分子内環化反応は、*o*-アリルアセトフェノンオキシム誘導体からも進行し、イソキノリン誘導体の合成にも適用できることを示した。



以上述べたように、オキシム誘導体と有機金属試薬による求電子的アミノ化反応、およびオキシム誘導体のパラジウム触媒による含窒素ヘテロ環形成反応に関する本研究業績は、有機合成化学の分野に貢献するところ大である。なお、本研究は林雄二郎、市川智子、奈良坂紘一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行ったもので、論文提出者の寄与は十分であると判断される。従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。