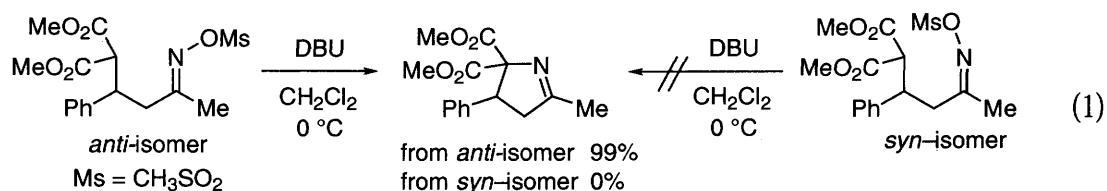


論文審査の結果の要旨

氏名 吉田 将之

本論文は、オキシム窒素原子上での置換反応を開発した結果について、四章にわたって述べたものである。

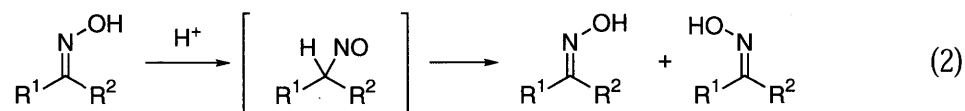
従来、オキシムは Beckmann 転位や Neber 反応などを起こし易く、オキシム窒素原子上で置換形式の反応を行った例はほとんど報告されていなかったが、最近当研究室では、この型式の求核置換反応が収率良く進行することを見出している。



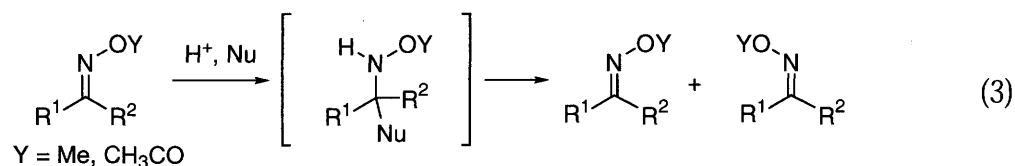
しかし、この反応では *syn* 体のオキシムを望みの環化体へと変換することはできない。そこで筆者は、オキシムを異性化させながら環化反応を行わせれば、この問題を解決できると考え研究を行っている。

第一章ではオキシム類の異性化について述べている。オキシム自身は酸性条件下で容易に異性化するが、オキシム酸素原子上を置換したオキシム誘導体の異性化についてはこれまでほとんど報告例がなかった。そこでオキシム類の異性化について検討を行った結果、次のようなオキシム誘導体が異性化する条件を見出している。

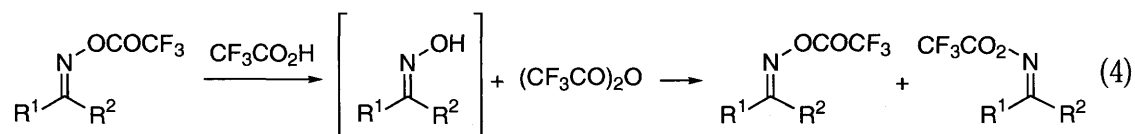
オキシム自身は、トリフルオロメタンスルホン酸のように求核性の低い酸を作用させるだけで容易に異性化する。



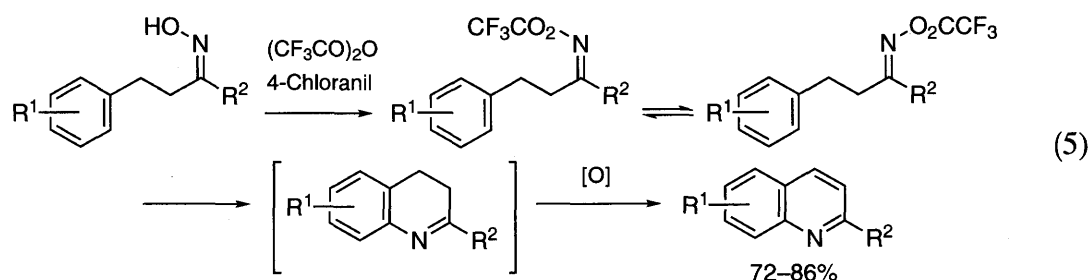
一方、酸素原子上が置換されている *O*-アルキルオキシム誘導体や *O*-アセチルオキシム誘導体は、求核性の低い酸を作用させただけでは異性化しない。しかし、反応系中に求核剤が共存する場合は異性化することを見出した。この異性化はオキシムの二重結合のプロトン化と求核剤の付加脱離によって進行している。



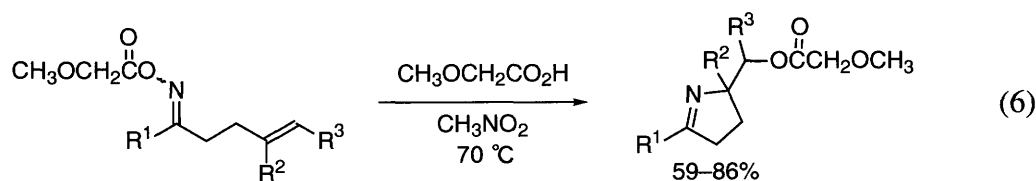
また、*O*-トリフルオロアセチルオキシムのような活性なアシル基をもつオキシム類は、上述した付加脱離機構以外にも、アシル基交換によって生じるオキシムの段階で異性化が起こることも明らかにしている。



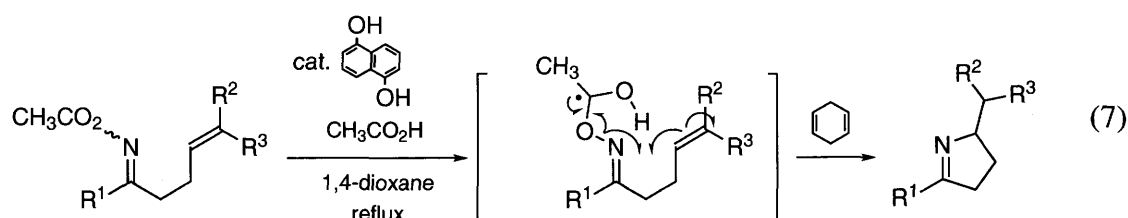
第二章では、オキシムの *syn-anti* 異性化を伴うオキシム窒素原子上での求核置換反応の開発について述べている。第一章で見出したオキシムの異性化条件に基づき、 β -アリールケトンオキシムにトリフルオロ酢酸無水物を作用させると、オキシムの異性化を伴いながら、フェニル基が求核種となりオキシム窒素原子上で求核置換反応が進行することを明らかにした。生じたジヒドロキノリンは同時に加えた 4-クロラニルで酸化され、オキシムの両異性体からキノリン誘導体が収率良く合成できる。



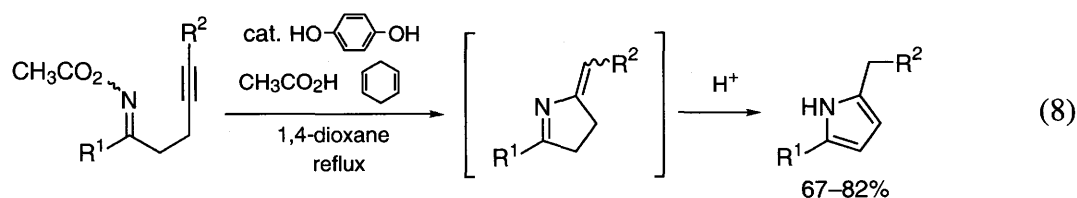
また、フェニル基に代わって、分子内求核部位としてオレフィン部位を有する γ,δ -不飽和ケトン *O*-メトキシアセチルオキシム誘導体にメトキシ酢酸を作用させると、5員環イミン類が得られることを見出している。



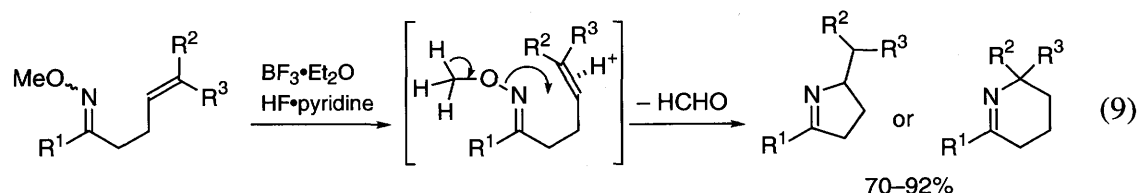
第三章ではオキシムの一電子還元によるラジカル環化反応について述べている。上述の研究過程において、*O*-アセチルオキシムに酢酸を加えて加熱すると、オキシム酸素-窒素結合の均等開裂によるラジカル環化反応が起こることに気付いた。この知見に基づき、*O*-アセチルオキシムに触媒量の 1,5-ナフタレンジオール、酢酸、1,4-シクロヘキサジエンを添加すると、触媒的なラジカル環化反応が起こり、ジヒドロピロール誘導体が収率良く得られることを明らかにしている。



さらに、ラジカル受容部位としてアセチレン部位を持つオキシム誘導体を同様に反応させると、生じるアルキリデンジヒドロピロールが酸によって異性化して、ピロール誘導体を与える。



第四章では酸素-窒素結合の開裂を伴うオキシム窒素原子のオレフィンへの付加反応について述べている。O-メチルオキシム誘導体を三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体と触媒量のピリジンフッ化水素酸塩で処理すると、オキシム酸素-窒素結合の開裂を伴うオキシム窒素原子の分子内オレフィンへの求核攻撃が起き、収率良く5-6員環の環状イミンが得られることを見出した。通常、オキシム窒素原子がオレフィン部位に求核攻撃を行うとニトロンが生成するが、この反応では酸素-窒素結合が開裂し、環状イミンを得ることができる。



このように、筆者は O-置換オキシム誘導体の異性化条件を見出すとともに、オキシム窒素原子上での置換型式の反応により、キノリン類、ジヒドロピロール類、ピロール類、テトラヒドロピリジン類といった、様々な骨格を持つ含窒素環状化合物の簡便かつ実践的な合成法を開発している。

以上述べたように、オキシム窒素原子上での置換反応による含窒素環状化合物の新しい合成法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、本研究は北村充、奈良坂紘一との共同研究であるが、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。