

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	扇谷 忠明
主 論 文 題 目 :				
置換基の有する誘起効果を利用した有用物質の化学的研究				
(内容の要旨)				
<p>2-ブロモ-1-アルケン類は、ビニルリチウム試薬やビニル Grignard 試薬の前駆体として用いられる他、Pd や Ni 等の遷移金属を利用した C-C カップリング反応やラジカル反応の基質として、更にはα-ハロケトン前駆体として用いられる有用な中間体である。本研究において、NaOAc、NaOPiv、DBU 等による温和な塩基性条件下にて3位に O-アリール基や O-アシル基を有する 1,2-ジブロモアルカンが選択的脱離反応を起こし2-ブロモ-1-アルケンへと誘導される反応を見出した。なお、本脱離反応は、3位の酸素官能基の有する電子吸引効果が2位の水素原子の酸性度を向上させることに起因するものと考えられる。さらに、本選択的脱離反応を活用し、以下の天然物合成研究を行った。</p>				
1. Tremetone 類の全合成				
12-Hydroxy-tremetone は <i>Helichrysum stoechs</i> より単離された天然物であり、近年ミエロペルオキシダーゼ阻害作用を有することが確認された。2,3-dihydro-2-vinylbenzofuran を出発物質とし、本脱離反応を利用して 12-hydroxy-tremetone 及びその周辺化合物のラセミ体全合成を達成した。				
2. Tuliparin B の全合成				
Tuliparin B は、 <i>Tulipa gesneriana</i> の球根から単離された最もシンプルな α -メチレン- γ -ラク톤の一種である。上述の選択的脱離反応を鍵反応として用い、市販原料より5段階で tuliparin B の全合成を達成した。				
3. Tanikolide の全合成				
Tanikolide は、マダガスカル Tanikeli 島より採取されたシアノバクテリア <i>Lyngbia majuscula</i> から単離された抗菌活性を有するラクトン型化合物である。本反応を鍵反応として利用し、光学活性な tanikolide の全合成を達成した。				
4. Eranthin の合成研究				
Eranthin は、 <i>Eranthis hiemalis</i> より単離された benzoxepin 骨格を有する γ -ピロンである。上記選択的脱離反応を利用し、eranthin の合成を進めて行く上で、オレフィン部位のジブロモ化反応の際にトリヒドロキシベンゼン部位のブロモ化反応が優先することが問題となった。そこで、トリヒドロキシベンゼン部位の求核性の低下を目的とし、フェノール性水酸基の電子吸引性保護基としてトリフルオロメタンスルホニル基の活用を考え、温和な条件によるトリフルオロメタンスルホニル基の脱保護反応を見出した。トリフルオロメタンスルホニル基をトリヒドロキシベンゼン部位のフェノール性水酸基に導入することによりオレフィン部位の選択的ブロモ化反応に成功した。更に上述の選択的脱離反応を利用し、eranthin 合成の重要中間体である 2,5-dihydro-1-benzoxepin 誘導体の合成を達成した。				