

氏名(本籍)	田 隣 忠 国 (東京都)
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	博 乙 第 3 5 2 号
学位授与年月日	昭 和 62 年 1 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	The Preparation and The Reaction of $\beta$ -(1-Imidazolyl) enones $\beta$ -(1-イミダゾリル)エノン類の合成と反応
主 査	筑波大学教授 理学博士 表 美 守
副 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授 理学博士 柿 澤 寛

## 論 文 の 要 旨

$\beta$ -(1-イミダゾリル) エノンは、N-アシルイミダゾールの共役同族体の構造を持ち、 $\beta$ -アミノエノンとも、また、 $\beta$ -アリアルエノンとも考えることができ、多様の反応性が期待される。本論文は $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノン類の合成法と、物理的および化学的性質を明らかにしたものである。

(1)  $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノン類の合成  $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノンは一種の $\beta$ -アミノエノンと考えられるが、 $\beta$ -アミノエノンの一般合成法では合成できない。著者は各種合成法を検討した結果、次の三方法を確立した。すなわち、出発物質としてそれぞれ $\beta$ -クロロエノン(方法A)、共役イノン(方法B)、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジプロモケトン(方法C)を用い、塩基の存在下でイミダゾールを作用させることにより、種々の置換基を持つ $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノンを高収率で位置選択的に合成することができた。

(2) 計算による構造解析と反応性予測  $\beta$ -位にベンゼン環を持つ場合、イミダゾール環とベンゼン環はエノンと同一平面上にはなく、ねじれていること、求核試薬との反応では $\beta$ -炭素よりもカルボニル炭素の方が反応性大であることを予見した。

(3)  $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノン類の物理的性質 核磁気共鳴、赤外吸収スペクトルの測

定から $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノンの最安定形はE-s-ZまたはZ-s-Z構造であること、また質量スペクトルの測定から分子イオンが安定である他特徴ある分解イオンが同定されることを明らかにした。

(4) 求核試薬との反応 求核試薬として、アルコール類、フェノール類、チオール類、アミン類を用い、 $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノンと反応させたところ、予想通りイミダゾールが脱離して $\beta$ -置換エノンを得た。さらにイミダゾリウム塩(メチオダイド)にすることで反応性が向上することも確めた。ヒドロキシルアミンとの反応ではイソオキサゾールを、尿素との反応ではピリミジノンを得た。さらにこれらの反応を発展させ、イボテン酸誘導体、ウラシル、シトシン等の新合成法を確立した。また、有機金属試薬との反応では、1, 2-付加と1, 4-付加の反応性を明らかにした。

(5)  $\beta$ ,  $\beta$ -ジ(1-イミダゾリル) エノン類の合成と反応 前記の合成法を応用して $\beta$ ,  $\beta$ -ジ(1-イミダゾリル) エノンを合成し、求核試薬との反応を検討した。

以上、 $\beta$ -(1-イミダゾリル) エノンおよびその塩(メチオダイド)は取扱い容易で、 $\beta$ -置換エノンおよび複素環合成の合成中間体として有用であること、さらに、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジ(1-ベンズイミダゾリル) エノンはアシルケテン誘導体合成に有用であることがわかった。

## 審 査 の 要 旨

イミダゾールはアミノ酸であるヒスチジンの複素環部分で、加水分解酵素の活性部位で重要な役割を果たしている。一方、 $\beta$ -アミノエノンは有機合成の基礎原料として有用である。著者はこれらを一つの構造に結びつけた表題の化合物の研究が少ないことに着目し、合成と反応にわたる膨大な実験を行い、新分野を開拓したもので、複素環合成、位置選択的有機合成の分野に貢献するところ大である。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。