

氏 名 (本 籍)	たか	はし	さとる	覚 (愛知県)
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	博	甲	第 107 号	
学 位 授 与 年 月 日	昭	和	56 年 3 月 25 日	
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当			
審 査 研 究 科	化学研究科	化学専攻		
学 位 論 文 題 目	Total Synthesis of Annonene. (アノネンの全合成)			
主 査	筑波大学教授	理学博士	柿 澤	寛
副 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	原 田	馨
副 査	筑波大学助教授	理学博士	鹿 島	長 次

論 文 の 要 旨

クレロダン骨格を有するジテルペン類は近年多くの植物から発見されており、昆虫の摂食忌避作用などを初めとする顕著な生理作用を持った一群の物質群を形成している。これらの物質は生合生的にはラブタン型ジテルペン前駆体からメチル基および水素原子の移動をとまなう骨格転位と多様な酸化反応によって生成したと考えられているが、全合成はなされていなかった。本論文はテルペン類全合成の方法に関する基礎研究とクレロダン骨格をもつ天然物アノネンの全合成に関するものであり実験の結果と考察が3章にわたって記載されている。

第一章は多環テルペン類を合成するために必要なアネレーションに関するものであり、同一分子内にケトン基とエチレン基をもつ物質をニトロロンに誘導し、分子内双極付加反応によって新しい炭素環を形成させると共に官能基を導入する方法が検討されている。その結果、 α -一位にプロペニル側鎖を有するシクロヘキサノン単体は単純な付加反応を起さずオキサジン核を有する物質に変化するが、ブテニル以上の長い炭素鎖を有するケトンは分子内 1, 3-双極付加反応を起し新しい炭素環が形成された。特にブテニルシクロヘキサノンは二種類の付加方向のうち一方のみに選択的に付加することが見出された。著者はこの選択性を利用してブテニルシクロペンタノンからホルミルヒドロアズレンを合成している。この方法は植物界に広く分布しているアズレン型セスキテルペノイドの全合成に利用することが出来ると考えられる。

第二章にはクレロダン骨格を有するジテルペンであるアノネンの全合成が述べられている。アノ

ネンは4個の不斉炭素原子がすべてB環に集中しているため、B環を立体選択的に形成させる必要があるが、さらにB環は原子団が立体的に混み合っているため官能基の導入が困難であることが予想される。著者は各種の合成経路を検討し、分子内クライゼン転位反応によって立体特異的に官能基を導入すると共にB環のすべての置換基を一挙に導入する合成計画のもとに実験をおこなっている。すなわちメチルシクロヘキサジオンから誘導されたオクタリンのビニールエーテルからこの方法によってアノネンの脂環部分を合成し、さらにクライゼン転位によって生じたアルデヒド基にフラン環を結合させてノルアノネンに相当する中間体を得ている。この中間体にカルボキシル基を導入すればハードウイキン酸が生成することになるが、前駆体であるアルデヒドは酸化に著しく抵抗した。そこでウィテッチ反応と強塩基による転位反応によって天然物と同一のアノネンの全合成を完成させている。またクライゼン転位反応によって生成した上記の中間体が多くの特ルペン類の重要な合成中間体になると考え著者はアニシル基を結合させたのち酸による環化反応によってヒドロクリセン誘導体を得ている。この物質は核間にトランスに配向した3個のメチル基をもっておりフェルネン型トリテルペン全合成のための重要な中間体であると考えられる。

第三章にはアスカマイシンの構造決定と全合成に関する研究が述べられている。アスカマイシンはシクロペンタンジオンおよびシクロヘキシル基の外に4-ヒドロキシー-5, 6-エポキシシクロヘキセノンの特殊な環構造を有しているがこの部分の立体配置は不明であった。著者は絶対配置の決定されているキナ酸から出発して構造決定および全合成に必要な α -エポキシ-と β -エポキシシクロヘキサジオール誘導体の立体選択的合成を完成させている。

審 査 の 要 旨

クレロダン型ジテルペン類は植物界に広く分布し特異な生理作用を有する物質であるため、化学的にこれを全合成しようとする試みが多くの研究グループによってなされ、現在までに多数の研究が報告されているが、いずれも未解決に終わっている。これは主としてクレロダン型テルペンのB環に不斉炭素原子が集中しているため、この環の構築が困難なことに帰因している。著者はテルペン類の炭素環を形成させる新しい方法を確立したのち、クレロダン型ジテルペンであるアノネンのB環のすべての置換基をクライゼン転位反応によって立体特異的に導入するという方法を用いてこの合成に初めて成功している。またこの合成の途中に得られた中間体はジテルペン以外的高级テルペン類の合成にも有用であることを明らかにした。これらの成果は著者の緻密な実験の解析と独創的な実験計画に基づくものであり高く評価される。

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。