

【24】

氏 名 (本 籍)	かとうあきら	藤 明 良 (福岡県)
学 位 の 種 類	理 学	博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 137 号	
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 57 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	Studies on the Properties and Reactions of 1-Aryl-2(1H)-pyrimidinones (1-アリール-2(1H)-ピリミジノン類の性質及び反応についての研究)	
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	理学博士 大 饗 茂
副 査	筑波大学助教授	理学博士 鹿 島 長 次

論 文 の 要 旨

本論文は、1-アリール-2(1H)-ピリミジノン類の新合成法を確立し、それらの構造と性質を解明して新知見を得、さらに進んでそれらを用いて種々の新反応を見出した成果をまとめたものである。

ピリミジノン類は、窒素2原子を含む6員複素環の化合物で、核酸塩基に似ている点でも興味深いものである。核酸塩基の糖が結合している1位にベンゼン環のようなアリール基を入れたもので、4位と6位に異なる置換基をもつ1-アリール-2(1H)-ピリミジノンの合成を位置選択的に行う方法を検討し、 β -アミノエノンとイソシアナートとから目的の非対称2(1H)-ピリミジノン類を合成できることを見出した。

1-アリール-2(1H)-ピリミジノン類はアリール環とピリミジノン環が単結合で結ばれているので、立体障害があるとこの単結合の周囲の回転が妨げられ、右周りと左周りの光学異性が現れると考えられる。核磁気共鳴スペクトルの結果、1-アリール-4,6-ジメチル-2(1H)-ピリミジノンでは、ピリミジノン環とアリール環が直交していることがわかり、エネルギー計算の結果もこれを支持した。

そこで光学分割を試み、光学活性をもつ2(1H)-ピリミジノン類を単離することに成功した。光学活性体のラセミ化の活性化エネルギーは30~34 kcal/molと測定された。

1-アリール-2(1H)-ピリミジノン類の反応を検討するに先立ち、電子密度の計算から2位、

4位, 6位の炭素原子が求核試薬の攻撃を受け易いことを予想した。また, 比較のため2(1H)-ピリミジンチオン類の反応も検討した。求核試薬としてはアミン類, ヒドロキシルアミン, グリニャール試薬, 有機リチウム試薬, 水素化ホウ素ナトリウム, 水素化アルミニウムリチウムについて実験した。

その結果, 2(1H)-ピリミジンチオン類と一級アミンからアミノピリミジン類を合成する方法, 2(1H)-ピリミジンチオンとヒドロキシルアミンからアミノピリミジン-1-オキソド類を合成する方法, 2(1H)-ピリミジノンとヒドロキシルアミンからイソオキサゾール類を合成する方法, グリニャール試薬や有機リチウム試薬との反応で, ジヒドロ-2(1H)-ピリミジノンを位置選択的に合成する方法, 水素化ホウ素ナトリウムや水素化アルミニウムリチウムとの反応で, ジヒドロ-2(1H)-ピリミジノンおよびテトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンを選択的に合成する方法を確立した。このようにして得られる3種の2(1H)-ピリミジノン還元体はさらに次の合成に展開される。

すなわち, 3, 6-ジヒドロ-2(1H)-ピリミジノンはヒドロキシルアミンで開環してオキシムとなる。テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンは水素化アルミニウムリチウムでジアミンに変わる。テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンは亜硝酸ナトリウムで3-ニトロソ化合物に変わることが明らかとなった。

また, ラネーニッケルを用いる脱硫により, 2(1H)-ピリミジンチオンからは1, 2-ジヒドロピリミジンが, 3, 4-ジヒドロ-2(1H)-ピリミジンチオンからは1, 4-ジヒドロピリミジンが, そして, 3, 6-ジヒドロ-2(1H)-ピリミジンチオンからは1, 6-ジヒドロピリミジンが得られた。これらはジヒドロピリミジンの選択的合成法となる。

この他, 光化学反応についても検討し, 2-オキソ-1, 3-ジアザビシクロ[2, 2, 0,]ヘキセ-5-エンの生成を見出した。

審 査 の 要 旨

核酸塩基と似た化合物を用いて, 核酸塩基の場合研究が困難で明らかにされていない回転障害の問題を明らかにした着想と, 光学分割に見せた実験技術がまず注目される。

次に, 複素環化学の分野で, ほとんど手をつけられていなかった1-アリアル-2(1H)-ピリミジノンを中心として, その合成および, 反応の展開に見せた努力は非常に高く評価できる。一つの例として, 本論文で確立した合成反応を大きく区わけしても10種を越え, 合成された新化合物は160を越える。

複素環化学の分野では, 複素環の合成とそれを利用する合成反応の二つの方向があるが, 本論文では, その両方にわたる新分野が開拓されているといえる。とくに, ピリミジノンの選択的還元体やジアミンの合成は位置選択的合成化学の立場からも評価できる。著者は, さきに参考論文として

示したものを合わせて15を越える報文を発表しており、複素環化学の分野に貢献している。
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。