

宮田 興子 (Okiko MIYATA)

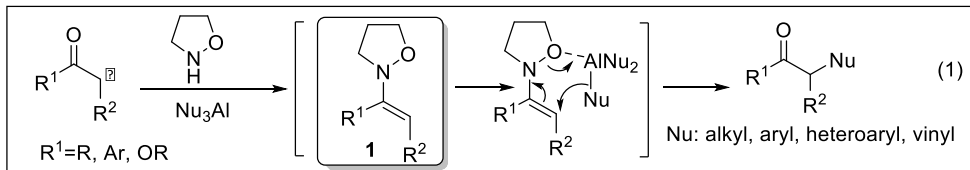
神戸薬科大学 (Kobe Pharmaceutical University)

複数のヘテロ原子をもつ官能基は、結合開裂および結合形成反応に特徴的な挙動を示すことが期待できる。連続する窒素-酸素結合により創り出される有機合成反応の開発および複数の塩素-炭素結合が関与する有機合成反応の開発とともに医薬品創製に必要とされる多官能性鎖状化合物やヘテロ環化合物類の効率的合成法の開発研究を行った。以下にそれらの成果を紹介する。

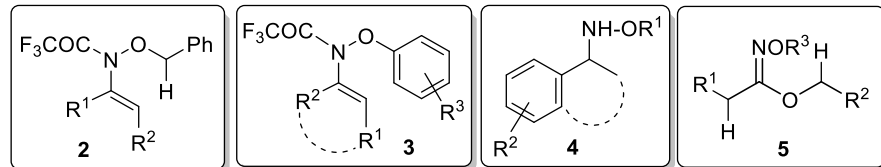
### (1) 窒素-酸素結合を活用する新反応の開発とその応用

窒素-酸素結合を有する官能基が関与する様々な新規結合形成反応を開発した。エナミンを経由するカルボニルの $\alpha$ 位への官能基化は、通常は求電子剤を用いて行われるが、本手法のみでの $\alpha$ 位官能基化は導入できる置換基の種類に限界がある。イソキサゾリジンから得られる*N*-アルコキシエナミン **1** に着目して、カルボニルの $\alpha$ 位に求核種を導入することに成功した。さらにカルボン酸誘導体の極性転換

反応にも成功し、不斉反応へ展開した (式1)。本手法の開発により、有機合成における反応



選択の幅を広げることが可能となった。また、*N*-ベンジロキシエナミド **2** を用いる *t*-アルキルアミド類の効率的



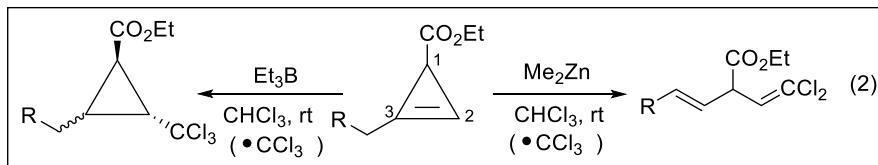
合成法、*N*-(アリアルオキシ)エナミド **3** が関与するベンゾフラン類の簡便合成法、*N*-(ベンジル)アルコキシアミン **4** のドミノ型反応による各種置換含窒素ヘテロ環化合物類の合成法、さらにヒドロキシム酸エステル **5** を用いる2-ヒドロキシオキシムエーテル類合成の開発にも成功したので紹介する。

### (2) 複数のハロゲン-炭素結合を活用する新反応の開発とその応用

複数の塩素原子をもつトリクロロメチルグループは、有用なC1炭素源の一つである。ラジカル開始剤としてトリエチルボランを用いるとクロホルムから室温で容易にトリクロロメチルラジカルが発生

することを見出した。さらに、このラジカルは、環歪みのあるシクロプロペンへ容易に付加することも明らかにした。

これに対して、ジメチル亜鉛を用いた反応では、ラジカルの付加-転位-開環反応が進行することを見出した (式2)。



付加体の位置選択的開環反応にも成功し、反応性に富む鎖状化合物群の合成を行うことができた (式3)。

本研究は、神戸薬科大学薬品化学研究室で行われたものであり、この研究に導いていただきました恩師二宮一彌先生、内藤猛章先生に深く感謝いたします。また、献身的に研究に取り組んでいただいたスタッフおよび学生諸氏にお礼を申し上げます。