

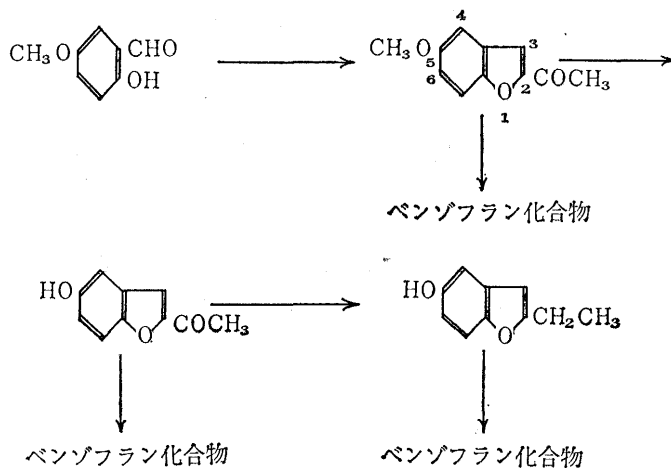
氏 名	中 西 輝 雄
	なか にし てる お
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 285 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 9 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ベンゾフラン化合物の合成に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 小野寺幸之進 教授 深海 浩 教授 緒方浩一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はベンゾフランに属する新しい化合物を系統的に数多く合成するとともに、合成途上に起こる転位反応の機構を論考した結果をまとめたものである。

ベンゾフラン化合物の合成にはベンゼン誘導体の閉環によるフラン環形成の反応経路を利用するのが普通であるが、その方法はフラン環の閉環による結合位置によって3種類に分類できる。本研究では、つぎに示す経路を最も多く用いた。



この反応経路および他の反応を用いて新しいベンゾフラン化合物約120種類を合成した。

ベンゾフランのアシル化反応では、フリーデル・クラフツ反応は通常用いられる条件では重合反応を起こすので、適用例は少なかった。そこで本反応の再検討を行なった結果、ベンゾフラン環上の置換基の性質および位置とアシル化の位置との間に規則性があることが明らかとなった。これら反応の追跡にはガス

クロマトグラフィーが有効に利用できることを明らかにした。

フリース転位は合成化学上広く用いられる方法であるが、その反応機構と転位生成物については、問題が残されている。ベンゾフラン誘導体についての従来の研究では、転位生成物はただ一種類であるとされていた。これらの問題を検討するため、2-エチル-5-アセチルオキシベンゾフラン、2-エチル-5-アニソイルオキシベンゾフラン、および2-エチル-5-ベンジルオキシベンゾフランを用いて、ニトロベンゼン中でのフリース転位をしらべた。

その結果によると転位はいずれもベンゾフラン環の4位、6位および3位に起こり、生成比は出発物質および反応条件によって異なる。アセチル基の転位は室温下でも進行し、4位、6位、3位への転位生成比は1:1:1であった。アニソイル基の場合には、室温下の反応では4位:6位:3位転位生成比は1:2:25を示し、この比は反応温度、時間によって変動を示す。ベンゾイル基の場合には高温下では4位、6位生成物が増加し、3位生成物が減少した。

さらに4位:6位転位生成物比についてみると、アセチル基では、常に1を示しアニソイル基およびベンゾイル基では4位<6位という結果を示した。なおこの理由についての理論的考察を行なうとともに、フリース転位の反応機構は、上記の実験結果からみて、分子間転位であると推論している。

さらにこれらの合成的に得たベンゾフラン化合物の生理作用を追求した。これらの化合物のうちには、5'-AMPデアミナーゼ、アデノシンデアミナーゼに対して阻害作用を示すものがあって、その作用と置換基の構造との間に相関性が認められる結果が得られた。

論文審査の結果の要旨

ベンゾフランはロテノン、キサントトキシンなど植物界に広く分布する一群の物質の骨核を形成するもので、この物質群に属する化合物には生理作用の面からの興味が期待される。

著者は未知のベンゾフラン化合物を合成し、その生理作用をしらべるため約120種類の新物質を合成した。

その合成法について検討した結果、従来、適用されることが少なかったフリーデル・クラフツ反応を用いることに成功するとともに、置換位置に関する規則性を明らかにしている。

さらにベンゾフラン化合物のフリース転位を詳細に検討して置換基の種類の差による生成物の量的関係を究明するとともに、フリース転位の反応機構は分子間反応であることを立証した。

なお、これらの合成したベンゾフラン化合物の生化学的作用について系統的な試験を行なって新知見を得ている。

このように本研究は新しいベンゾフラン化合物を多数合成するとともに、その途上に合成化学的に価値ある新知見を得ており、またこれらベンゾフラン化合物の生化学的作用の一面をも明らかにしたもので、有機生物化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。