




論文審査結果の要旨

報告番号	甲 創 第 78 号	氏 名	堀 越 拳
審査委員	主 査	大 高 章	
	副 査	難 波 康 祐	
	副 査	佐 野 茂 樹	

学位論文題目

アレニルエステルおよび3-イミノアクリル酸エステルのアザ-マイケル付加反応を
 起点とする多置換ピロールの合成研究

審査結果の要旨

堀越拳氏は、多置換ピロール誘導体の効率的な新規合成法を開発するため、アレン
 およびケテンイミンといった集積二重結合の反応性に着目し、アレニルエステルおよ
 び3-イミノアクリル酸エステルに対するアミン類のアザ-マイケル付加反応と、それに
 続く分子内環化反応について詳細に検討を加えた。はじめに、ケテンのホーナー・ワ
 ズワース・エモンズ反応から容易に合成可能なアレニルエステルと2-アミノ酢酸メチ
 ル塩酸塩のアザ-マイケル付加反応をトリエチルアミンの存在下に行うと、アザ-マイ
 ケル付加体が良好な収率で生成した。次に、アザ-マイケル付加体にDBUを加え90℃に
 加温するとディークマン反応が進行し、2,3,4-ならびに2,3,5-三置換ピロールが得ら
 れることを見出した。一方、3-イミノアクリル酸エステルとジベンジルアミンのアザ-
 マイケル付加反応は0℃にて、短時間かつ高収率で進行することが明らかとなった。
 続く強塩基存在下の分子内環化反応で生成した1,3-ジヒドロ-2H-2-ピロロンをシリル
 化条件に付すと、3-イミノアクリル酸エステルから3工程で1,2,3,5-四置換ピロール
 が得られた。そこで、各工程での単離精製操作を行うことなく、5分間隔で試薬を順
 次加えたところ、1,2,3,5-四置換ピロールの効率的な3工程、ワンポット合成が達成
 された。

したがって、堀越拳氏の本論文は様々な生物活性が期待される多置換ピロール誘導
 体の合成に関する注目すべき重要な新知見を含んでおり、博士論文に値する優れた研
 究成果である。