

【204】

氏名	内本喜一郎 うちもと き いちろう
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第72号
学位授与の日付	昭和39年9月29日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	イリドミルメシンの合成
論文調査委員	(主査) 教授 宍戸圭一 教授 小田良平 教授 野崎 一

論文内容の要旨

第1章は序論である。アルゼンチン産のアリが分泌する抗菌、殺虫性を示す掲題物質は、我国のマタタビの有効成分と同じものであることが判明したが、著者は本化合物が応用の途あることを予想し、工業的合成の方法を考究した訳である。

第2章は2, 5・ジ置換シクロペンタノンの合成に関するものである。工業的可能性を考慮して、出発原料としてはアジピン酸エステルを用いるが、これをデイクマン縮合によりシクロペンタノン体に変える。これをアルキル化して2, 5・ジ置換体とするが、その反応機構について考察し、アルコールを系外に排出して平衡反応を移動させることにより、好収量を挙げ得ることを見出している。この手法により新化合物を含む多数のシクロペンタノン誘導体を製取し、その性質を調べている。

さらに本手法による時は、次の中間体オキシシクロペンチルプロピオン酸を合成するに当たり、各段階の化合物を一々分離精製することなく一挙に操作し得ることを認めた。なおこの反応において、イリドミルメシン用の中間体メチル・オキシシクロペンチルプロピオン酸において、メチル基とカルボキシエチル基とは立体化学的にトランス位を占めるべきことを推論しているが、結局本合成の成功により、その誤まりでないことを立証した。

第3章はシクロペンタノン誘導体の還元について研究したところを記述したものである。第2章のオキシ体をアルコールに還元してラクトン体となす試みにより、上述のトランス構造を確立しているが、この間シス体等をも合成し、赤外線吸収スペクトルなどの数値を得て、後の研究の資料に当てている。

第4章以下はトランス・アルファ・(2・オキシメチル・3・メチルシクロペンチル)プロピオン酸ラクトン、すなわち目的物の合成について記述したものである。

上述第2章のオキシ化合物のケトン位にヒドロキシメチル基を導入するものであるが、本化合物においては立体特異性合成を行なわなければならないところに困難がある。先ずウィットイヒ反応によりメトキシメチレン体を合成する方法を試みている。しかしこの方法によると、生成物をヒドロキシメチル体にし

た時、ラクトンとしてトランス体を与えるので、イリドミルメシンの異性体ができることを認めた。

第5章はイリドミルメシン本体の合成に関するものである。上記オキソ化合物に前章とは異なったウィットヒ反応を試み、先ずメチレン体を作り、これをハイドロボレーションにかけている。該反応が反マルコウニコフ、シス付加をすることに着目し、その生成物を酸化して、ヒドロキシメチル体に行っているが、これによりシス・ラクトン体、すなわちイリドミルメシンができることを示した。本化合物はネコに対し特有の生理作用を示すので、合成に誤りがないことは明らかであるが、さらに酸化によりネペタリン酸に導びいて天然物より得られるものと同定して、その正確なことを示している。

第6章は同じくオキソ化合物をダルザン反応にかけて目的物を得ようとした試みについて記したものである。しかし、中間体グリシド酸が位置障害を受けるため、正規の脱炭酸反応を受けないことを見出している。グリシド酸のこの例は、従来知られなかったものであるが、本化合物にあってはその構造より考証して、推論し得べきことを述べている。

論文審査の結果の要旨

イリドミルメシンとはアルゼンチン産のアリが分泌する抗菌、殺虫性化合物であると同時にマタタビ植物が示す刺激興奮、ネコに対する反応を起こさせる成分である。その化学構造は数年前確立され、合成も一、二の発表があるが、著者は本化合物の応用途の開かれるべきことを推定し、工業的可能性を考慮しつつこの新合成法を案出したものである。

先ず従来既知の2, 5・ジ置換シクロペンタノン合成に関しても、その反応機構を深く考察することにより、化学平衡を移動させることを思い付き、アルコールを共沸的に除去する手法をみ出して好収量を挙げるに成功している。本手法による時は、次の段階に移るにあたり、一々中間生成物を取り出し精製する要ないことを認め、また立体化学的にも本法により目的を達することを明らかにしている。

さらに著者は本化合物製取の困難なる一面、立体特異性合成に取り組み、ヒドロキシメチル基導入に当たって数種の方法を試み、ハイドロボレーションを利用することによって成功、生成物がネコに対して有効なこと、減成生成物も天然物に一致することなどで、これを確かめている。

他の導入法によっては異性体を生成することも認めたが、これは異なった生理作用を示すので、利用面から見てまたおもしろい点がある。

これ等研究に当たって著者は関連する各種化合物について基礎的に種々の検討を加えているが、いずれも有用な数値を提供したものである。

すなわち本研究は学術上、工業上寄与するところがすくなくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。