

【237】

氏名	近 藤 聖 こん どう きよし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 84 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 22 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	カ ー ボ ン 酸 誘 導 体 の 合 成 及 び 反 応 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主査) 教授 穴戸圭一 教授 野崎 一 教授 小田良平

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は5章22節よりなっている。

第1章序論では構造の研究を行なうに至った背景について詳しく説明している。

第2章は10-ヒドロキシトランス-2-デセン酸およびその同族体の合成について述べたものである。第1節は、まず、この酸の生化学的意味について概説し、次に本研究で試みた合成経路の概略を述べている。第2節では、標記の酸の合成中間体、8-ヒドロキシオクタナールを2つの経路で合成している。その一つはテトラヒドロフルフリールアルコールより出発し、15段階を経て、このアルデヒドに至るものである。他の一つは、ウンデシレン酸より出発し、10段階を経てこのアルデヒドに至る方法である。次に、このアルデヒドとマロン酸との縮合により、目的とする酸の合成に成功している。第3節では、7-ヒドロキシ-ヘプタナールとマロン酸との縮合で、天然品より1つ炭素数の少ない9-ヒドロキシトランス-2-ノン酸を合成している。さらに本節では、末端不飽和ケト酸は強アルカリ処理によって、末端二重結合が転移することを証明している。第4節では、天然品より炭素数が1つ多い11-ヒドロキシトランス-2-ウンデセン酸が、全く同様の経路によって合成出来ると記載している。第5節では、天然品より炭素数が2つ多い12-ヒドロキシトランス-2-ドデセン酸をウンデシレン酸より得ている。酢酸ウンデセノールに四塩化炭素をラジカル付加させて後、加水分解と脱塩化水素反応を同時に行なって目的の酸を合成している。第6節では、本論文の合成法と、他の研究者達の合成法とを比較検討し、それぞれの特徴、今後の改良などについて論じている。

第3章は、8-オキソ-6-オクテン酸エステル合成について述べたものである。まず、第1節で、チオクト酸の構造、および合成法について概説し、8-オキソ-6-オクテン酸エステルがやはり、チオクト酸合成の有用な中間体となり得ることを示している。第2節は、2-アリーールシクロヘキサノンから上記のアルデヒドエステルに至る合成法を詳述している。このヘキサノン誘導体に過酢酸酸化、アルカリ処理、過ヨウ素酸処理を行なって、6-ヒドロキシ-8-オキソ-カプリル酸を得、さらに、アルコール中で酸処理する

ことによって目的とする不飽和アルデヒド-エステルに導いている。第3節は、6-オクテン酸エステルを二酸化セレンで酸化して、標記のアルデヒドエステルに導く合成法を記載したものである。第4節は、8,8-ジメトキシ-6-ケト-カプリル酸エステルを還元後、酸処理して目的の不飽和アルデヒドエステルに導く合成法について記載している。第5節は、合成の試みが、不成功に終わった経路8種について略記したものである。第6節では、このアルデヒド-エステルをチオクト酸合成の中間体として用いることの利点、欠点について論じている。

第4章は、ベタ・フォルミル-クロトン酸エステルの合成と反応について記載している。特殊なテルペンではこのエステルが生合成の前駆物質、あるいは合成中間体となり得る可能性があること、さらに、このエステルがスイカ果汁と非常によく似た香りをもっていることなどを第1節で述べている。第2節は、標記エステルの合成中間体となるガンマ・ブロム・ベタ・メチル・クロトン酸エステルの合成を臭素化剤二種を用いて行なった結果について述べている。第3節では、前節で得たガンマ、ブロム体をビリジニウム塩に変え、バラ・ニトロソジメチルアニリンとの縮合でニロン体に導き、酸で分解して、目的とする不飽和アルデヒドエステルを純度よく、高収率で合成している。この方法でエステルのアルコール残基を変えて、5種のエステルを合成している。第4節では、ベタ・フォルミル・クロトン酸とそのエステルの立体構造を決定している。まず上述のエステルの酸化生成物の検討と、その誘導体の汙紙クロマトグラフィーなどのデータから、その二重結合がトランス構造であることを証明している。次に、このアルデヒドエステルは加水分解して遊離のカルボン酸に戻すと、二重結合はトランス構造からシス構造に移り、ガンマ・ラクトールに変わることを赤外吸収その他の測定によって明らかにしている。第5節では、標記のエステルとグリニャー化合物との反応では、主生成物としてアルデヒドのみを攻撃した1,2-付加体が得られることを種々の実験事実によって証明している。第6節は、合成した5種のエステルの香気を比較検討し、エチルエステルがスイカ果汁の香気に最も近いこと、さらに、このエステルを合成香料として利用する場合に注意すべき点などについて論じている。

第5章は、トランス-2-フェニルシクロプロパンカルボン酸の部分不整合成について述べたものである。第1節では、多数の不成合成反応の中で、プレログ、クラムの規則が適用できない例について略記し、続いて、標記のカルボン酸を不整合成の対象として選んだ理由を詳しく述べている。第2節は、ベタ・ベンゾイル・プロピオン酸の光学活性エステルより出発し、還元、塩素化、塩基による閉環反応等の段階を経ると、光学活性なトランス-2-フェニルシクロプロパンカルボン酸が得られることを示している。次に、反応中間体のヒドロキシーエステルを得る段階では不整還元が起っていないことを証明し、さらに、最後の閉環反応では、縮合助剤、溶媒を変えて、合計11種の反応条件下で生成物の旋光性と実験条件との関係を検討している。第3節では、実験条件の微妙な相異が、生成物の旋光性を左右する様子を詳しく調べるために、鉱油、またはケロシンの存在する反応系での閉環反応、少量の水が存在する反応系での閉環反応など、計9種の異なる反応条件下での実験を試みている。第4節では、前2,3節で得られた結果について考察している。すなわち、この閉環反応においては、プレログ、クラムの一般則が全く適用できないことを証明し、次に、反応が異なれば、同じ光学活性アルコールでも不整誘起効果にかなりのちがいが認められることを明らかにしている。さらに、反応系に微量の水が存在すれば、生成物の旋光度絶対値が著し

く増大すること、また、エステルの種類によっては、対イオンの相異や微量の水の存在が生成物の旋光符号、つまり反応の立体経路を支配することなどを明らかにしている。この様に、実験条件のわずかなちがいが全く異なった不整誘起効果をもたらすために、この反応では従来の経験的理論に代る新しい理論が必要であると論じている。

論文審査の結果の要旨

本研究は数種カルボン酸誘導体の合成および反応について行なったものであるが、先ずミツバチ王乳中の成分 10-ヒドロキシトランス-2-デセン酸の合成を試みている。この酸は本研究完成の少し前にその構造決定が完成したが、本研究は温和な条件下、好収量で高純度製品を得るに成功し、該酸がトランス体であることを確立したものである。この間、強アルカリ性で不飽和ケト酸の還元を行なうと、二重結合の移動があることを見出だし、従来の文献に訂正を要するもの多いことを指摘している。

8-オキソ-6-オクテン酸はチオクト酸合成の中間体となり得ると考がえられる未知化合物であったが、その合成法を案出し、またベタ・フォルミル・クロトン酸エステルの新しい合成法の確立、その立体構造の決定、合成中間体としての有用性の調査、その香気の検討など多様な研究を行なっている。すなわち、温和な反応条件下に高純度の本酸を得、トランス体であることを決定、加水分解によりシス体に移ることを証明し、グリニャー反応により1, 2付加体を与えることを認めて、ポリイソプレノイド合成への応用用途を開き、スイカ様香気がエステル同族体の違いにより変化する有様を記載している。

カルボン酸誘導体における不整合成については、立体経路がプレログ・クラムの経験則に合わない例を示して、不整誘起反応、反応溶媒などの効果に関する論議のほかに、交雑物対イオンその他、従来知られなかった立体効果を明らかにしている。

これを要するに本研究は、工業上、学術上、貢献するところがすくなくなく、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。