

氏名	杉 田 利 夫 すぎ た とし お
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 8 号
学位授与の日付	昭 和 35 年 3 月 23 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	農学研究科農芸化学専攻
学位論文題目	Novel Synthesis of Chrysanthemumdicarboxylic Acid (第二菊酸の新合成)
	(主査)
論文調査委員	教授 中島 稔 教授 三井 哲夫 教授 満田 久輝

論 文 内 容 の 要 旨

除虫菊の有効成分は pyrethrin-I, II および cinerin-I, II の4成分の混合物であって、そのすぐれた速効性は主としてII類によるものである。本論文はII類の構成成分である第二菊酸の新合成法に関する研究をまとめたものであって5章からなっている。

第1章は緒論で、現在までの除虫菊有効成分の化学的研究の展望と本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、共役ジェン・カルボン酸類の付加反応について研究している。 $\alpha\delta$ -Dimethylsorbic acid を Pd-BaSO₄ 触媒のもとで1モル当量だけ水素添加すると、2個の二重結合のうち優先的に $\gamma\delta$ 二重結合に水素付加がおこり $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid が得られた。また methyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate を過安息香酸で酸化すると methyl $\gamma\delta$ -epoxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoate が得られた。さらに α -methyl-cis, cis-muconic acid を冷80%硫酸で処理するか、あるいは水と煮沸すると $\gamma\delta$ 二重結合がラクトン環形成に関与したラクトンが得られる。以上の実験例からわかるように、これらの酸の2個の二重結合はその反応性が異なっており、 $\alpha\beta$ 二重結合より $\gamma\delta$ 二重結合の反応性がはるかに大きい。このような2個の二重結合の反応性の相異を電子論的に説明した。

第3章では、methyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate に diazoacetate を付加させて第二菊酸を合成した従来の方法を検討し、この理論的考察を第2章で得た実験結果と組み合わせることにより、methyl α -methylmuconate に dimethyldiazomethane を作用させると $\gamma\delta$ 二重結合に優先的に付加がおこり第二菊酸が得られることを理論的に導き出した。

第4章では、第二菊酸の新合成法の出発物質である α -methylmuconic acid の新合成法について述べている。o-Cresol を過酢酸で酸化し、 α -methyl-cis, cis-muconic acid を得、この cis, cis 酸をラクトン化した後、環開裂を行なって cis, trans 酸を合成し、さらに cis, trans 酸をアルカリで処理すると trans, trans 酸が得られた。

〔主論文公表誌〕

Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Vol. 38 (1960), No. 1

〔参考論文〕

なし