

氏 名	中 村 浩 一 なか むら こう いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 712 号
学位授与の日付	昭 和 56 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	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	New Reactions of Peroxy Esters and Their Synthetic Applications (ペルオキシエステル類の新規な反応及びその合成的応用)

論文調査委員 (主 査) 教 授 松 浦 輝 男 教 授 吉 田 善 一 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ペルオキシエステル類の新規反応とその合成化学的応用について研究した結果をまとめたもので、序章および本論7章からなる。

序章では、有機過酸化物、特に本研究の背景としてペルオキシエステル類の反応を概観し、本研究の結果を簡単にまとめている。

第1章では、4-アルキル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール類の酸素酸化で容易かつ選択的に得られるペルオキシ-p-キノール類のアシル化による定量的に生成するペルオキシキノールエステル類をジメチルホルムアミド (DMF) 中カリウム *t*-ブトキシド (*t*-BuOK) と -60℃以下で反応させた結果、好収率でp-キノキシ酢酸誘導体に転位することを見出している。

第2章では、*t*-ブチルペルオキシエステル類と *t*-BuOK との DMF 中における反応を研究し、ペルオキシエステル類のカルボニル基の α -位にカルバニオンが生成する系ではアルコキシ酢酸誘導体への転位が一般的に起こることを見出し、その他の生成物の構造解析から、その転位反応に対し、ペルオキシ結合のホモリシスを含む機構を論じている。

第3章では、ペルオキシ-p-キノール類の 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸エステルと *t*-BuOK および一電子酸化剤との反応を研究し、いずれの場合にもキノキシラジカルに由来する生成物の得られることを見出し、ペルオキシエステル類のカルボニル基の α -位炭素上に遊離電子対乃至不對電子を生ずる条件下では-60℃以下でもペルオキシ結合がホモリシスを受けることを明らかにしている。その結果は、上述のペルオキシエステル類の塩基触媒転位反応機構に傍証を与えている。

第4章では、4-アリールおよび4-*t*-ブチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール類より得られるペルオキシ-o-キノール類のアシル化反応を研究した結果、ペルオキシ-p-キノールエステル類と異なり、ペルオキシ-o-キノールエステル類は-20℃以下でも不安定で、2-アシロキシ-5, 6-エポキシ-3-シクロヘキセノン誘導体 および 4-アシロキシ-5, 6-エポキシ-2-シクロヘキセノン誘導体の混合物を好収率で与

え、かつ生成物比が反応溶媒の誘電率と相関性を示すことを見出している。その結果に対して、ペルオキシ結合のホモリシスに於けるジエノン環 π -電子系の加速効果とイオン性遷移状態の関与を推論している。

第5章では、4-ヒドロペルオキシ-2,5-シクロヘキサジエノン類（ペルオキシ-p-キノール類）の酸触媒反応を研究した結果、シクロヘキサジエノン環のカルボニル基が容易にプロトン化される基質は酸触媒反応を受けにくい、環のカルボニル基のプロトン化が阻害される基質については、ペルオキシ部位のプロトン化により主としてキノキシカチオン中間体を生じ、反応経路が基質の置換様式に依存する生成物が好収率で得られることを見出している。即ち、4-t-ブチルおよび4-ベンジルを除く2,4,6-トリアルキル-p-キノキシカチオンは容易に環開裂し、4-オキサ-2-シクロペンテノン誘導体が、一方4位にt-ブチル基、ベンジル基、ないし置換フェル基を有するキノキシカチオンはp-ベンゾキノン類が、それぞれ得られることを見出し、これらの反応に合理的解釈を与えている。

第6章では、2,4,6-トリアルキル-4-アセチルペルオキシ-2,5-シクロヘキサジエノン類（ペルオキシ-p-キノールアセタート類）と無水トリフルオロ酢酸との反応を研究した結果、2-トリフルオロアセチルメチリデンオキシセピン-5-オン誘導体が好収率で得られることを見出し、この反応に合理的解釈を与えている。更にこの生成物に求核試薬を作用させ、4-オキサ-2-シクロペンテノン誘導体が好収率で得られることを見出している。

第7章では、2,6-ジ-t-ブチル-p-ペルオキシキノールアセタート類の酸触媒反応で容易に得られる5-アシルメチル-2,5-ジ-t-ブチル-4-オキサ-2-シクロペンテノン類の塩基触媒反応を研究し、t-BuOKを含むt-ブチルアルコール中加温すると3-アルキル-2,5-ジ-t-ブチル-2,4-シクロペンタジエノン類が、室温以下の反応ではビシクロ[3.2.1]-1,6-ジ-t-ブチル-8-オキサ-オクタン-3,7-ジオン類がそれぞれ好収率で得られることを見出している。前者の結果は4-アルキル-2,6-ジ-t-ブチルフェノール類の酸素酸化を経由するシクロペンタジエノン誘導体の簡便な新規合成法を提供している。

論文審査の結果の要旨

ペルオキシエステル類はラジカル反応の開始剤としてよく用いられるが、その反応は過酸化物の化学の中でも比較的未開拓である。本論文の著者はこの点に着目し、フェノール類の接触酸素酸化で容易に得られるペルオキシキノール類のエステルを原料としてペルオキシエステルの新しい反応の開拓を試みた。これらのペルオキシエステルと関連化合物の塩基および酸触媒反応を詳しく研究し、反応機構的にも合成化学的にも興味のあるいくつかの新反応を見出した。その主なる成果はつぎのようにまとめられる。

1. 4-アルキル-2,6-ジ-t-ブチルフェノールから得られるペルオキシ-p-キノールのエステルをジメチルホルムアミド中塩基と処理すると、好収率でp-キノキシ酢酸誘導体に転位することを見出した。また、t-ブチルペルオキシエステル類が同じ反応条件でt-ブトキシ酢酸誘導体に転位することを見出し、この種の転位反応がカルボニル基の α 位に水素をもつペルオキシエステルに一般的な反応であることを示し、この転位反応に対してペルオキシ結合のラジカル開裂を含む機構を提出した。さらにペルオキシ-p-

キノール類の3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸エステルと塩基および一電子酸化剤との反応で、いずれの場合もキノキシラジカルに由来する生成物が得られるという上記のラジカル機構を支持する結果を得た。一方4-置換ペルオキシ-*o*-キノール類のエステルは極めて不安定で、それらが生成する反応条件下ペルオキシ結合のラジカル開裂を起すことを示した。

2. ペルオキシ-*p*-キノール類およびその酢酸エステルを酸触媒と反応させると、ペルオキシ基のプロトン化に起因するキノキシカチオン中間体が生成し、4位の置換基に依存して、環開裂に由来する5-アシルメチル-4-オキサ-2-シクロペンテノン誘導体が生成するか、あるいは4位の置換基が脱離して *p*-ベンゾキノン体が生成することを明らかにした。またペルオキシ-*p*-キノールの酢酸エステルと無水トリフルオロ酢酸との反応で、2-トリフルオロアセチルメチリデンオキセピン-5-オンが得られることを示した。

3. 上記の反応で得られた生成物から出発して若干の新規な合成反応を行った。即ち、5-アシルメチル-4-オキサ-2-シクロペンテノン誘導体を塩基と反応させると、加温下ではトリ置換2, 4-シクロペンタジエノン類が、低温ではビスクロ [3.2.1]-8-オキサオクタン-3, 7-ジオン類が生成することを見出した。

以上を要するに、本論文はフェノール類から容易に得られるペルオキシキノール類のエステルを有効に利用し、合成化学的に興味のあるペルオキシエステルの新規反応を開発したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文を工学博士の学位論文として価値あるものと認める。