

|         |                                                                                                                      |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名     | 大 林 道 夫<br>おお ばやし みち お                                                                                               |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                                                              |
| 学位記番号   | 工 博 第 649 号                                                                                                          |
| 学位授与の日付 | 昭 和 55 年 3 月 24 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  | HIGHLY SELECTIVE SYNTHESSES OF OLEFINS BY<br>MEANS OF NEW ORGANOMETALLIC<br>REAGENTS<br>(新しい有機金属反応剤を用いる高選択的オレフィン合成法) |

|        |                                            |
|--------|--------------------------------------------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>教 授 野 崎 一 教 授 河 西 三 省 教 授 安 藤 貞 一 |
|--------|--------------------------------------------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機ホウ素，ケイ素，銅化合物を利用するオレフィン類，とくに三置換エテン体の立体選択的合成に関するもので，著者の開発した新手法につき論述しており5章より成っている。

第一章は緒論及び全篇を通じての総括である。まず研究の背景と動機とが述べてあり，ついで研究結果の要旨ならびに著者の新知見が簡単にまとめられている。次章以下の各章ではそれぞれ1種ずつ，計4種類の新しい合成反応の開発とその応用とが論じられる。いずれもホウ素，ケイ素，銅などの有機金属化合物の特性を活用した高選択的なオレフィン合成を達成したものであり有機合成上有効に利用できる新反応であることを強調している。

第二章では 2-ブromo-6-リチオピリジンとトリアルキルボランとの反応におけるピリジン環開裂，ならびにジエンニトリル及びエンニトリルの選択的合成への応用を述べている。すなわち 2, 6-ジブromoピリジンのエーテル溶液に $-65 \sim -70^{\circ}\text{C}$ でブチルリチウムを作用させると 2-ブromo-6-リチオピリジンが生成する。これに $-60^{\circ}\text{C}$ でトリアルキルボランを加えるとリチウム (6-ブromo-2-ピリジル) トリアルキルボレートが生成する。室温まで上げるとこのボレートはアルキル化を伴ないピリジン環の開裂をおこし，立体選択的に 5-アルキル-5-ジアルキルボリル-2(Z), 4(E)-ペンタジエンニトリルを与える。この中間体を酢酸でプロトノリシスすることにより 5-アルキル-2(Z), 4(E)-ペンタジエンニトリルが立体選択的に生成する。さらに同じ中間体を水酸化ナトリウム水溶液で処理すると 5, 5-ジアルキル-4-ペンテンニトリルが生じるし，また一方水酸化ナトリウム水溶液を加え，ただちにヨウ素処理を行うと 5, 5-ジアルキル-2(Z), 4-ペンタジエンニトリルが得られることを示している。これらの反応はすべて収率も良好で合成法としての価値がある。

第三章では 1, 2-二置換エテニルシランの位置及び立体選択的合成について述べている。すなわちアルキル銅のエーテル溶液にトリメチルシリルエチンを加えるとその三重結合への反応が位置及び立体選択的に進行し，1-トリメチルシリル-1(Z)-アルケニル銅が得られる。これに種々の求電子剤を作用させると立

体保持で容易に反応しそれぞれ対応する 1, 2-二置換エテニルシランが立体選択的に好収率で得られることを見いだしている。

第四章では 2-トリメチルシリル-2, 3-ジアルキルオキシランの異性化による  $\alpha$ -トリメチルシリルケトンの合成について述べている。すなわち上記オキシランにヨウ化水素酸を作用させることによりまずヨードヒドリンを位置及び立体選択的に生成させる。ついでこれにブチルリチウム 1 当量を作用させることにより  $\alpha$ -トリメチルシリルケトンが好収率で得られることが示してある。また同じオキシランを直接にヨウ化マグネシウムで異性化させケトン体へ導く場合、ジアステレオマーの反応性には顕著な差異のあることを認めている。さらにこれらの転位反応の機構についても若干の考察を加えている。

第五章では  $\alpha$ -トリアルキルシリルケトンとアルキルリチウムとの反応による立体選択的三置換エテン体の合成とその応用を述べている。すなわち 5-トリメチルシリル-4-デカノンの THF 溶液に  $-78^{\circ}\text{C}$  でメチルリチウムを作用させると付加体が生成する。これにカリウム *t*-ブトキシドを加えるとシン脱離がおこり 4-メチル-4(E)-デセンが立体選択的に生成する。一方酸性条件 (酢酸-酢酸ナトリウム) のもとではアンチ脱離体 4-メチル-4(Z)-デセンが選択的に得られることを示している。つまりひとつの前駆体から E, Z 両方の三置換エテン体を合成することに成功している。

以上有機ケイ素化合物の諸反応に関する研究から得られた知見の応用を企図し、ある種のシンクイ虫から単離された性誘引物質をとりあげた。すなわち (2Z, 6Z)-7-メチル-3-プロピル-2, 6-デカジエン-1-オールの高選択的合成を企画し、満足すべき成果を得ている。

### 論文審査の結果の要旨

最近昆虫の生理や行動を支配する化学物質が相ついで単離され構造が決定されている。これらホルモン、フェロモンなどの生理活性物質にはオレフィン構造を含むものが多く、しかもその立体配置が活性を決定する重要な因子であることが示されている。したがって穏和な条件でしかも高い位置、立体、及び官能基選択性をもって進行する新規オレフィン合成法の開発が現代有機合成の課題のひとつとしてますます重要度を加えつつある。著者の研究は本領域にホウ素、ケイ素、銅などの有機金属反応剤を導入して合成的応用の面でいくつかの新知見を加えたものであって業績を要約するとつぎのようになる。

(1) 2, 6-ジプロモピリジンから簡単に誘導できるリチウム (6-プロモ-2-ピリジル) トリアルキルボラートがアルキル化を伴ってピリジン環の開裂をおこし、5-アルキル-5-ジアルキルボリル-2(Z), 4(E)-ペンタジエンニトリルを与えるという新事実を見いだした。この中間体から 5-アルキル-2(Z), 4(E)-ペンタジエンニトリルや 5, 5-ジアルキル-2(Z), 4-ペンタジエンニトリルなどを簡単かつ好収率で合成することに成功した。これらニトリル類は在来法ではいずれも合成困難なものばかりである。

(2) 三置換エテン体の立体選択的な合成のための重要な前駆体として 1, 2-二置換エテニルシランをはじめとりあげた。そして 1-トリメチルシリル-1(Z)-アルケニル銅あるいは対応するクプラートと種々の求電子剤との反応を利用してこれを合成し、一般的でしかも立体選択的な合成法を確立した。

(3) 2-トリメチルシリル-2, 3-ジアルキルオキシランの異性化により、 $\alpha$ -トリメチルシリルケトンの合成に成功した。そしてこれもまた三置換エテン体合成のための重要な合成中間体となることを示した。従

来合成法がきわめてすくなかった  $\alpha$ -シリルケトンの簡便かつ一般的合成法を確立した点価値あるものといえる。

(4) 上記反応で得た  $\alpha$ -シリルケトンにアルキルリチウムを作用させるとカルボニル基への付加体が生成する。これを酸または塩基で処理することにより、同一の前駆体からそれぞれ(Z)もしくは(E)配置をもつ三置換エテン体に高選択的に誘導できることを示した。

(5) 以上の成果をもとにして天然物テトラホモネロールの立体選択的合成をおこない満足すべき成果を得た。

要するにこの論文に収められた新知見はホウ素、ケイ素、及び銅などの有機金属化合物の反応特性を詳細に検討し、得られた新事実をたくみに利用してオレフィンの高選択的合成に役立てたものであって、環境汚染のおそれのない反応剤の開発という観点からも成功を収めており学術上はもとより実際上にも寄与するところが少なくない。

よって、本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。