

氏 名	堀 中 章 男
	ほり なか あき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 388 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 49 年 9 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 合 成 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Some Aspects of Cycloolefin Chemistry—Utilization to Sesquiterpene Synthesis and Reactions with Singlet Oxygen (環状オレフィンの化学—セスキテルペン合成と一重項酸素反応への応用)
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

この論文は、環状オレフィンに対する励起一重項酸素の反応と環状セスキテルペンの合成という観点から、環状オレフィンの化学における若干の研究成果をまとめたもので、緒論、本論10章と総括からなっている。

緒論においては、天然有機化合物の合成には立体特異的構成と生合成経路を再現するいわゆる生合成型合成があることを述べ、さらに光増感酸素化反応の活性種である一重項酸素を用いて酸素官能基を基質に導入することにより生合成型合成を行ないうること、また環状オレフィンに対する基礎的な研究がセスキテルペン合成に新しい手段を与えうることを指摘している。

第1章では二環性のカジナン型セスキテルペンであるジヒドロカジノールの立体特異的合成について述べている。即ち、モノテルペンのプレゴンにビニルメチルケトンを縮合させ、生成物を接触還元、環化、バーチ還元後メチル基を導入してジヒドロカジノールの2種のエピマーを合成し、旋光分散法などを用いて合成反応の立体化学を確認している。

第2章では、カダリン型セスキテルペン合成の中間物質になりうる6-メチルヘキサヒドロ-1,4-ナフトキノン合成し、そのシストランス異性化や接触還元に対する挙動をヘキサヒドロ-1,4-ナフトキノンおよびその6,7-ジヒドロ体の場合と比較して、立体化学的に興味ある二三の知見を得ている。

つぎに天然物から出発するテルペン類の部分合成の試みとして、第3-4章ではゲルマクロンとフキノンの光増感酸素化が、第5-6章ではプレゴンとフキノンおよびこれらのジヒドロ体の塩基触媒自動酸化が述べられている。即ち第3章では10員環セスキテルペンであるゲルマクロンの光増感酸素化を行ない、還元後モノアルコールを得ている。このものを酸触媒により二環性セスキテルペンへ誘導する試みもなされたが、純粋な生成物の単離は不成功に終わっている。

第4章ではフキの花茎や葉のセスキテルペン成分であるフキノンの光増感酸素化を行ない、還元後主生成物のベタシトロン以外にベタシトロンメチルエーテル、環状過酸化物、2種のケトールを単離し構造を

決定している。上の環状過酸化物の酸処理—還元によりペタシトロンとアンヒドロペタシトロンに導いている。また他の結果と合せてエキソ二重結合をもつエノン系に対し一重項酸素は β 位を優先的に攻撃することを認めている。同一植物に含まれるペタシトロンが得られたことから、植物体内でも同種の反応が起こるという可能性を指摘している。

第5章ではプレゴンとフキノンの塩基性自動酸化で、エノン系の α 位に酸素が攻撃して生じた水酸基の配位の異なる一対の α -ケトールを、ジヒドロプレゴンとジヒドロフキノンは α -ケトール、ヒドロキシジオスフェノールおよび開裂生成物を単離し、それぞれ構造決定を行なっている。またこれらの反応における溶媒効果を調べ、生成物分布が溶媒の性質によって顕著に変わることを認めている。

第6章ではフキノンとジヒドロフキノンの塩基性自動酸化で得た上述の α -ケトールの立体化学的研究を行なっている。これら α -ケトールの熱あるいは塩基処理によってそれぞれ2ないし3種の異性体を単離している。これらの異性体についてシフト剤を用いる核磁気共鳴スペクトルや旋光分散法により配座解析を行ない、これら異性体が配座異性体であると推論している。

第7—10章では一重項酸素の反応の基本的問題として、環状オレフィンに対する反応性について系統的な研究を実施している。まず第7章では、1,5-シクロオクタジエンの光増感酸素化を行ない、還元後2,5-シクロオクタジェノールと4-ヒドロキシ-5-シクロオクテノンを得、後者が一次反応生成物であるヒドロペルオキシドの渡環反応で生成したと結論している。ついで第8章では同種の渡環反応の可能性のある種々の環状非共役ジエン類について光増感酸素化を行なっているが、これらの殆んどは通常のエン型反応でアリルヒドロペルオキシドのみを与えることを明らかにしている。

第9章では5, 6, 7, 8, 10, 12員環のシクロアルケンの光増感酸素化を行ない、一重項酸素に対する相対反応性を調べた結果、反応性が環の大きさに顕著に依存することを認め、これらの差が主として出発物質におけるアリル水素の立体配座によるほか二重結合のひずみにもよることを指摘している。

第10章では1-アリールシクロアルケン類の光増感酸素化における生成物と反応性を研究している。1-フェニルシクロアルケンからは2-フェニルシクロアルケノールが選択的に生成すること、一般に環の大きさによる反応性の差は単純なシクロアルケンの場合と同じ傾向を示すこと、二重結合における電子密度の大小により反応の型が変わる可能性のあることなどを認めている。

最後に総括に本研究の結果がまとめられている。

論文審査の結果の要旨

環状セスキテルペンの合成は、それらの構造の多様性のゆえに合成化学的に注目される分野の一つであるが、合成のアプローチには大別して立体特異的な合成と生合成過程を再現するいわゆる生合成型合成の二つがある。著者は、これらのアプローチによって数種の環状セスキテルペンの合成を行なうとともに、環状セスキテルペン合成における酸素官能基導入方法の開発を目的として各種環状オレフィンに対する一重項酸素の反応の系統的な基礎研究を実施した。主なる成果を要約するとつぎのとおりである。

1. (+)-プレゴンから出発してジヒドロカジノールの2種のエピマーの立体特異的合成を行なった。これは、カジナン型セスキテルペンの合成経路の立体化学を明らかにした最初の例である。

2. 二三の天然セスキテルペンの一重項酸素との反応を研究し、たとえばフキの成分であるフキノンから出発して同一植物に含まれるペタシトロンの生合成型合成ができることを示した。

3. フキノン、プレゴンおよびこれらのジヒドロ体の塩基触媒自動酸化による α -ケトール生成物を含む種々の新しいテルペン化合物を得た。この研究において、フキノンおよびジヒドロフキノンから得られた α -ケトール体の2種の各エピマーが熱あるいは塩基処理によって2ないし3種の異性体を与えることを見出し、これらが今まで殆んど例を見ない安定な立体配座異性体であると結論しているのは注目に価する。

4. 非共役の環状ジエンをはじめとする環状オレフィンに対する一重項酸素の反応を系統的に研究し、1,5-シクロオクタジエンで特異な渡環反応が起こること、また一連の1-フェニルシクロアルケンから位置特異的反応によって2-フェニルシクロアルケノールが選択的に合成できることなどを見出した。さらにシクロアルケン類の一重項酸素に対する反応性が環の大きさにより顕著な影響をうけることを明らかにし、これらの反応性の差が主として出発物質の立体配座に支配されると示唆している。

以上要するに、本論文は収められた諸研究は、環状オレフィンの化学特に一重項酸素との反応に関し多くの知見を提供するとともに、環状セスキテルペン合成にいくつかの有力な手段を加えたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。