

氏 名	勝 島 健 夫 かつ しま たけ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 689 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 11 月 25 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	Studies on Synthesis and Reactions of Some Strained Cage Compounds (歪のある数種のカゴ型化合物の合成と反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 河 西 三 省 教 授 野 崎 一 教 授 安 藤 貞 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は歪を有する新規カゴ型化合物を合成し、その顕著な化学的反応性を調査するとともに、その反応性を利用した新規置換カゴ型化合物への変換に関するもので、得られた合成化学的ないし反応論の見地からの新知見をまとめており、7章よりなっている。

第一章は緒論及び総括であり、本研究の背景と目的とが述べてあり、ついで各章での結果の要約が記述されている。

第二章においては、3, 5-デヒドロノルアイシアン（ペンタシクロ [5.3.1.0.^{2,6}0.^{3,6}0^{4,9}] ウンデカン）およびノルアイシアン（テトラシクロ [5.3.1.0.^{2,6}0^{4,9}] ウンデカン）の合成について述べている。すなわち、2, 4-ジブロモホモアダマンタンをヘキサメチルリン酸トリアミド中 180℃ に加熱すると転位を伴って 2 当量の臭化水素が脱離し、トリシクロ [5.3.1.0.^{4,9}] ウンデカ-2,5-ジエンが生成すること、およびこのジエンは系内に相互作用し易い位置に 2 個の二重結合を有しているため光照射により、容易に分子内 [2+2] 環化付加を起こし、分子内にビシクロ [2.1.0] ペンタン部分を含む 3, 5-デヒドロノルアイシアンを与えることを示している。また、C-H 結合定数の測定からこの化合物は母体ビシクロペンタンと同程度の高い反応性を有することを推測し、実際に接触水素添加により選択的にノルアイシアンを合成し得ることを示してこのことを確かめている。

第三章では 3, 5-デヒドロノルアイシアンの銀(I)イオンによる転位反応について述べている。すなわち、母体のビシクロ [2.1.0] ペンタンは銀(I)イオンに対して不活性であるとされているが、デヒドロノルアイシアンは銀(I)イオンにより、容易に 2, 4-エテノノルアダマンタンに異性化することを見出している。また配置異性体である 2 種のトシレートに加酢酸分解による 3-ノルアイシルカチオンの挙動を調査することにより、銀(I)イオンによる異性化反応においては、系の有する歪エネルギーとともに適当な立体配置とが重要な要素となることを明らかにしている。

第四章においては、3, 5-デヒドロノルアイシアンのオキシメタル化反応について述べている。すなわ

ち、オキシ水銀化反応では新規置換ノルアイシアン系化合物を位置および立体選択的に合成することに成功している。またタリウムおよび鉛の塩によるオキシメタル化反応も行い、これらの反応機構について詳細に検討した結果、1,3-架橋した金属イオン中間体の介在を示唆する実験事実を見いだしている。これはピシクロ [2.1.0] ペンタン系では初めての例である。

第五章では3,5-デヒドロノルアイシアンのハロゲン化反応について述べている。ピシクロ [2.1.0] ペンタン系のハロゲン化反応の立体化学については今まで不明であったが、この化合物のハロゲン化反応によりその立体化学が明らかにされた。すなわち、イオン反応では反応種の最初の攻撃は正面から立体保持で起こり、一方ラジカル反応ではこれとは対照的に側面から立体反転を伴って起こることを見いだしている。

第六章では5種類あるモノデヒドロホモアダマンタンのうち未知の2,11-デヒドロホモアダマンタンの合成について述べている。すなわち、トリシクロ [5.3.1.0^{4,9}] ウンデカ-2,5-ジエンを臭素化した後熱処理することにより、2,11-ジブロモホモアダマンタ-4-エンを収率よく製取し、このジブロミドまたはこのものの接触水素添加によって得られる飽和ジブロミドをウルツ型カップリング反応にかけ、収率よく2,11-デヒドロホモアダマンタ-4-エンおよび2,11-デヒドロホモアダマンタンを合成することに成功している。

第七章においては分子内に四員環を有する唯一のデヒドロホモアダマンタンである新規2,5-デヒドロホモアダマンタンの合成について述べている。すなわち、2,4-デヒドロホモアダマンタンを酢酸中N-ブロモコハク酸イミドと反応させ、ついで還元、酸化を行ってエンド-2-ブロモホモアダマンタ-4-オンを選択的に得ている。これを塩基処理により分子内環化反応を行った後、ウォルフ・キシュナー還元により2,5-デヒドロホモアダマンタンを効率よく合成している。

論文審査の結果の要旨

アダマンタンに代表されるカゴ型化合物に関しては、その特徴的構造および薬物学的性質から多くの研究がある。一方、系内に三員環、四員環を有する歪化合物は物理有機化学的にみて興味があるばかりでなく、その特異な化学的性質のため合成化学的にも有用な化合物である。著者はこの顕著な化学反応性に着目し、新規カゴ型化合物の効率的合成を目指して、系内に小員環を含むカゴ型化合物の合成ならびにその反応について研究を行った。得られた成果を要約すると次のようになる。

(1) 分子内光環化反応により系内にピシクロ [2.1.0] ペンタン部分を含む新規カゴ型化合物、3,5-デヒドロノルアイシアンを選択的かつ好収率に合成することに成功した。この化合物は高い反応性およびカゴ型化合物としての特徴的構造を有していることから、ピシクロ [2.1.0] ペンタン系の反応性ならびに立体化学を研究するうえでの好適なモデル化合物となる。

(2) 母体ピシクロ [2.1.0] ペンタンは銀(I)イオンに対して不活性であるとされていたが、上記3,5-デヒドロノルアイシアンにおいては銀(I)イオンとの反応で新形式の転位反応が起こることを見だし、さらにこの転位反応の要因を実験的に明らかにした。

(3) 3,5-デヒドロノルアイシアンのオキシメタル化反応により位置ならびに立体選択的に新規置換カ

ゴ型化合物を合成した。その際ビシクロ [2. 1. 0] ペンタン系のオキシメタル化反応 では初めて 1, 3-架橋金属イオン中間体の介在を示唆する実験事実を見いだした。

(4) 3, 5-デヒドロノルアイシアンとハロゲンとの反応を調査して、従来不明であった ビシクロ [2. 1. 0] ペンタンに対する反応種の初期攻撃における立体化学を初めて明らかにした。これによれば、ラジカル反応とイオン反応とでは反応種の最初の攻撃方向が全く相反する。

(5) 系内にビニルシクロプロパン、シクロプロパン、シクロブタンのうちのいずれか一個を含む新規デヒドロホモアダマンタンを容易かつ効率よく合成することに成功した。さらにこれらデヒドロホモアダマンタンが新規置換カゴ型化合物の有用な前駆体となる可能性を明らかにした。

以上本論文に収められた諸研究は、歪のある数種の新規カゴ型化合物の合成ならびにそれらの顕著な反応性を利用した新規置換カゴ型化合物への変換の方法を明らかにして、カゴ型化合物の化学に著しく貢献したばかりでなく、それらの反応の詳細な検討を通して新しい実験事実を発見し、有機反応ならびに構造化学の分野に貴重な貢献をもたらしたもので、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。