

氏 名	今 川 雄 之 いま がわ たけ し
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 688 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Chemistry of Polycyclic Compounds (多環式化合物の化学に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 河 西 三 省 教 授 野 崎 一 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は天然有機化合物中にしばしば見いだされる多環式化合物の合成および構造に関する研究結果をまとめたもので、序論と8節に分れた5章の本論とよりなっている。

序論では脂環式化合物、特に多環式化合物が有機化学における構造と反応に関する理論を検証するに有効な情報源となりうることに着目し、その研究の果たす役割を指摘し、その方針に基いて若干の多環式化合物の合成に関する事項を前半に、それらによって得られた化合物の構造化学的研究を後半に、各章の要約が述べられているとともに、著者の得た新知見の要約が記載されている。

第1章第1節では1,3-ブタジエン類とクマリン酸との熱反応で一挙に3-トリシクロ [3,2,1,0 (2,7)] オクテン-2,4-ジカルボン酸が生成することを見だし、連続した二段階の逆電子要求型ジールス・アルダー反応によるものであるという結論を得るとともに、本反応が現段階において上述の多環系を構成するもっとも有利な方法であることを示した。

第2節では1,3-ジエン類とクマリン酸メチルエステルとの反応について記載し、この際第1節に示した三環式化合物のほかにテトラヒドロクマリンが生成する事実を明らかにし、1,3-ジエン類の置換様式によりクマリン酸メチルが親ジエン剤として挙動するか、ジエンとして働くかの比率が異なること、およびこの反応の位置特異性 (Regiospecificity) について論及している。

第3節ではクマリン酸メチルエステルとフルベン類との反応を調査し、理論的に可能な多数の組合せのうち、ただ一種の反応のみが生起するという事実を、生成物の構造より確立している。

第2章はアンヒドロクロラルウレタンと通称される化合物に特有の炭素-窒素二重結合の親電子性をジールス・アルダー反応に応用した結果を記述したもので、第1節ではアンヒドロクロラルウレタンと各種ジエンとのジールス・アルダー反応の結果、テトラヒドロピリジンが容易に生成し、その際エキソ置換体が優先する事実を明らかにするとともに、第2節ではそれら生成物を利用した δ -アミノ酸誘導体の新規合成法を見いだしている。

第3節は多環式化合物における立体的相互作用を検証するモデルとして、ビジクロ [3. 3. 1] ノナン系化合物をとりあげ、特に C-3, C-7 間の渡環相互作用に着目して、7-メチレンビジクロ [3. 3. 1] ノナン-3-オンの各種条件下の水素添加反応を検討し、生成するアルコールに立体特異性を見いだすとともに、さらにこれらアルコールの配座解析を行っている。

第4章では光増感によるシクロアルケン励起体に対してプロトン性溶媒の付加するいわゆる光極性付加反応に応用限界を探究する目的でシクロヘキセンカルボン酸エステル、同ジエステルならびにシス-およびトランス-8-オキサビジクロ [4. 3. 0] ノネン-3についての反応の比較検討の結果を記述し、生成物の解析より反応機構の推定を行っている。

第5章は前章で得られた8-オキサビジクロ [4. 3. 0] ノナン-3-オールについてのより詳細な構造研究について記述したもので、第1節ではシス体アルコールについてその立体異性体をそれぞれ立体特異的に合成し、得られた標準品と光化学反応による生成物との比較同定を行うとともに、プロトン核磁気共鳴法、とくにシフト試薬を用いる手法を駆使して、これら異性体の優先配座を決定した結果を述べている。同じく第2節はトランス体について第1節と同じ手法を用いた結果を記載したもので、これら二節を通じてビジクロ [4. 3. 0] ノナン系において8位のメチレンを酸素原子で置換しても、各種還元反応に対し立体化学的にはほとんど差異のない事実を明らかにし、さらにこの際シフト試薬が水酸基とエーテル酸素との両方にほぼ等価に配位していることを実験的に証明した。

論文審査の結果の要旨

多環式化合物は有機化合物の構造と反応に関する理論を検証する有効なモデルとなりうることは、幾多の例が示すところであるが、本論文はこの点に注目しつつある種の複雑な多環式化合物を一段階で合成する手段を開発すること、さらに数種の多環式化合物の化学的挙動について検討したもので、得られた成果の主なものは次のようである。

(1) 2-ピロン類のうちクマリン酸およびそのエステルと1,3-ジエンとの反応によって、一挙にトリシクロ [3. 2. 1. 0 (2,7)] オクテン-3誘導体を得られることを見だし、本法は例えばセスキテルペン的一种イシワロン合成への道を開くものであり、さらにこの反応が二段逆電子要求型ジールス・アルダー反応によるものであることを明らかにした。

(2) クマリン酸エステルの反応では、そのほかにテトラヒドロクマリン誘導体も生成する。これは2-ピロン類の5, 6位の二重結合が親ジエン成分として挙動した最初の例であり、この位置特異性 REGIOSPECIFICITY が理論的計算より予想される結果とよい一致をしめすことを見いだした。

(3) アンヒドロクロラルウレタンの炭素・窒素二重結合を親ジエン成分とする1,3-ジエンの反応をはじめて実施し、3-トリクロロメチル-2-アザビジクロ [2. 2. 1] ヘプテンあるいは2-トリクロロメチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジンが極めて収率よく、かつ立体特異的に得られることを見だし、これが共役系の最大重なりによって説明できることを示した。上記生成物は水素化、脱ハロゲン化水素、オゾン化の一連の反応により容易に δ -アミノ酸誘導体に転換可能であって、例えば抗生物質アミジノマイシン合成への道を開いた。

(4) 7-メチレンビシクロ [3.3.1] ノナン-3-オンの各種条件下の還元反応より、立体特異的に α -置換体を得るとともに、得られたアルコール異性体の NMR による構造研究の結果は配座解析の結果とよい一致をしめしている。また 8-オキサビシクロ [4.3.0] ノネン-3 の光極性付加反応により得られるアルコール異性体についても、別途合成の標品との比較同定によりその構造、ならびに配座の決定を行った。この際、従来水酸基酸素とエーテルの酸素に対する Eu イオンの配位力は水酸基酸素の方が大きいことが、実験的裏付けなく通説となっていたが、シクロヘキサノールとテトラヒドロフラン 1:1 の混合物に対する Eu イオンの分子間競争反応を検討して、アルコールのカルビニールプロトンとエーテルの α -水素とのシフト傾向が殆んど同じであるという新事実をつきとめ、これらの型式の化合物に関しては水酸基とエーテルの酸素に対する Eu イオンの配位力には殆ど差のないことを実証し、通説を打破することに成功している。

これを要するに本論文は複雑な多環式化合物の一段階合成法を見いだすとともに、新規シクロ付加反応を開発し、脂環式化合物への立体特異的官能基導入法を見いだし、さらに数種の多環式化合物の優先立体配座の決定に成功したものであって、学術上、工業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。