

氏 名	成瀬三喜男 なるせ み き お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 361 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 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 SYNTHETIC APPLICATIONS OF THE LITHIUM TRIALKYLALKYNYLBORATES (リチウムトリアルキルアルキニルボレートの有機合成への応用に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 庄 野 達 哉 教 授 河 西 三 省

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、トリアルキルほう素とリチオアルキンとの反応によって得られるリチウムトリアルキルアルキニルボレートが、種々の親電子試剤に対し、それぞれ興味深い新反応を営むことを見だし、これを有機合成に応用することを目的として行なった二三の研究をとりまとめたもので、4章より成っている。

第一章は緒論および研究概要であり、まず著者が研究を始めた時点での歴史的背景と研究の動機、目的とが述べてある。ついで各章研究結果の要旨、ならびにそれを通じて著者がリチウムトリアルキルアルキニルボレートの化学に関し得たところの新知見が簡単にまとめられている。

第二章ではリチウムトリアルキルアルキニルボレートと塩化アセチルとの反応がとりあげられている。生成する 2-オキサ-3-ボロレン導誘体を酸化して α , β -不飽和ケトンを製取する新方法を開発し、これについて詳しく述べてある。このほう素 5 員環化合物は通常用いられるアルカリ性過酸化水素、トリメチルアミノオキシド及び酸素によっては全く酸化されないか、または良好な結果を与えない。しかし著者は無水クロム酸（ジョーンズ反応剤）により良好な収率が得られることを見だししている。またオキサボロレンの異常な安定性は主としてほう素原子のまわりの立体障害によるものであるが、二次的には、酸素原子の孤立電子対がほう素原子の空の p 軌道と共役し安定化されているためである。これを反応性および各種スペクトルの検討から結論している。本章の新合成反応は、末端アセチレンを出発物質として、その 1 位をジアルキル化し、2 位をアシル化するとともにアセチレン結合をオレフィン結合にかえて α , β -不飽和ケトンを得るという意味がある。

第三章はリチウムトリアルキルアルキニルボレートとメタンスルフィニルクロリドとの反応に関するものである。まず生成する β -スルフィニルビニルボランを熱分解すると、内部アセチレンが得られ、1-アルキンの 1 位炭素のアルキル化が達成できる。ボレート錯体とメタンスルフィニルクロリドとを反応させると、メタンスルフィニル基はアセチレンの 2 位と結合し、1 位にトリアルキルほう素のアルキル基が一つ転移した形の β -スルフィニルビニルボランが得られる。その硫黄、ほう素両ヘテロ原子はシス位を占め

る。これはスペクトル的にも確認されているが、熱分解によって内部アセチレンが高収率で得られるのはそのためである。つぎに本反応においてトリアルキルほう素の各アルキル基の転移傾向を検討している。通常は転移しないといわれている 2,3-ジメチル-2-ブチル基 (テキシル基), B-アルキル-9-ボラビシクロ [3・3・1] ノナン (B-アルキル-9-BBN) におけるシクロオクチル基などをとりあげている。その結果テキシル基も他のアルキル基と同様に転移すること, B-アルキル-9-BBN ではシクロオクチル基がむしろ選択的に転移することを確認している。この異常な転移傾向は反応における立体因子によって説明されている。なお合成の面からみると, トリアルキルほう素がオレフィンのハイドロボレーションによって容易に得られることを考え合わせると, オレフィンの還元的アルキニル化による内部アセチレン合成という意味を持つものといえる。

第四章ではリチウムトリアルキルアルキニルボレートとオキシランとの反応をとりあげている。生成する環状ボレートは有用な中間体であって γ -ヒドロキシケトン合成やホモアリルアルコール型トリ置換エチレンの立体選択的合成に役立つばかりか, テトラ置換エチレンの合成にも利用できることを明らかにしている。上記環状ボレートをアルカリ性過酸化水素で酸化すると, γ -ヒドロキシケトンが得られる。ジ置換オキシランの一例としてとりあげたシクロヘキセンオキシドの場合にはボレート錯体とオキシランとの反応が遅い。そのため副反応としてリチオアルキンとオキシランの反応した生成物が得られている。このような例外はあるが一般に, モノ置換オキシランやエチレンオキシドとの反応では高収率で γ -ヒドロキシケトンが得られている。一方環状中間体を酢酸で分解するとホモアリルアルコール型のトリ置換エチレンが立体選択的に高収率で得られる。フェニルアセチレンより導いたボレート錯体とエチルオキシランとを反応させた場合には, (Z), (E) 両異性体の混合物が得られている。この例外を除けばトリ置換エチレンはほぼ 100% の立体選択性で (E) 型が得られている。つぎに環状ボレートをヨウ素・水酸化ナトリウムで処理すると, アルキル基がさらにひとつ転移したかたちのテトラ置換エチレンが得られることを見いだしている。さらに, リチオアセチレン・エチレンジアミン錯体とトリヘキシルほう素とから導いたボレート錯体を用い, ジヒドロジャスモンの合成に成功している。

著者はこれらリチウムトリアルキルアルキニルボレートの反応以外に, トリアルキルほう素のラジカル反応を利用する不飽和シクロプロパン型化合物との反応もあわせて研究している。ここでは酸素触媒を用いてジフェニルシクロプロペノンとトリアルキルほう素との反応でインデノン誘導体を得られており, メチレンシクロプロパンからは, 光照射, 加熱または酸素触媒下における反応でシクロブテン誘導体を得られることを見いだしている。

論文審査の結果の要旨

有機ほう素化合物を合成に利用することは近年世界的な注目を集めている。著者の研究は安定な四配位ほう素化合物であるリチウムトリアルキルアルキニルボレートについて新規に発見したいくつかの合成反応に関するもので, 成果のおもなものを列挙するとつぎのようになる。

(1) リチウムトリアルキルアルキニルボレートと塩化アセチルとの反応により 5 員環エノールボリネートが生成することを見いだした。このほう素化合物は炭素・ほう素結合を切るため普通に用いられる反応

剤によっては容易に酸化されない。その原因を解明するとともに、このほう素化合物がクロム酸酸化によって、 α , β -不飽和ケトンを良好な収率で与えることを発見、有力な合成手段となることを示した。

(2) 上記ボレート錯体がメタンスルフィニルクロリドと反応して β -メタンスルフィニルビニルボランを収率よく生じることを発見した。このほう素化合物においてはメタンスルフィニル基とジアルキルボリル基が互いにシス位にあることを証明し、かつ加熱によって容易に両者脱離して内部アセチレンを与えることを示した。

(3) 上記ボレート錯体の β -アセチレン炭素がモノ置換オキシランの3位炭素と選択的に結合し、6員環ボレートを与えることを発見した。著者はまずこの環状ボレートを過酸化水素・水酸化ナトリウム系で酸化することにより γ -ヒドロキシケトンを得た。ついで酢酸との反応によりホモアリルアルコール型のトリ置換エチレンを立体選択的に得ることに成功した。最後により素・水酸化ナトリウムで処理することによりテトラ置換エチレンを得ることに成功した。これらの新合成反応の開発のほか、ここに得られた γ -ヒドロキシケトンを経過酸化したのち環化することにより、シクロペンテノン骨格を持つ天然物を合成する道を開いた。

(4) ジフェニルシクロプロペノンやメチレンシクロプロパンはひずみのかかった炭素・炭素二重結合を分子内に持つためにその反応性が注目される。これらとトリアルキルほう素との反応を酸素などラジカル反応開始剤の共存下に検討した。それぞれ、インデノン誘導体、シクロブテン誘導体を得ることに成功している。

要するに本論文に収められた諸研究はいずれも有機ほう素化合物を用いる有機合成の分野において基本的な意義のある新知見をもたらしたものである。現にこの領域がますます活発な進歩を続けている現状を考え合わせると、今後の発展の基礎を築いたという意味において学術上、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。