

氏 名	伊 藤 修 いとう おさむ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1345号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 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	Syntheses and Reactions of Several Kinds of Cyclic Organic Compounds (二, 三の環状有機化合物の合成と反応)

論文調査委員 (主 査) 教 授 市 川 克 彦 教 授 岡 本 邦 男 教 授 岡 野 正 弥

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は二, 三の環状有機化合物の合成, 性質, 反応について研究した結果をまとめたもので, 内容概要と2編14章の本論からなっている。

第1編は1, 1-ジアシルシクロプロパン類の合成とその反応, ならびにこの合成法における出発原料であるオレフィンのオキシ水銀化合物に関して行った研究結果について述べている。

第1章では, 各種オレフィンのオキシ水銀化合物と β -ジケトンに酸触媒の存在下に反応させ, 水銀を含んだアルキル, アラルキル基を活性メチレン基に導入し, この中間生成物を各種の条件下で脱水銀することにより1, 1-ジアシルシクロプロパン類が合成できることを述べている。従来のシクロプロパン合成法によってはこの化合物の合成が困難であったが, 上記の方法により入手容易な原料を用いて各種の1, 1-ジアシルシクロプロパンを合成することが可能となった。この方法はスピロ型化合物, たとえば6, 6-ジメチルスピロ[2.5]オクタン-4, 8-ジオンの合成にも適用できる(第2章)。

本合成法の特長はオレフィンと水銀塩の付加により容易に合成されるオキシ水銀化合物を出発原料に用いる点にあるが, この化合物の反応について詳細な研究を行っている。

第3章では各種オレフィンのオキシ水銀化合物と芳香族化合物の反応速度と反応系の酸度関数の関係を研究し, この反応はオキシ水銀化合物から生成する mercurinium ion を中間体とする反応であると結論している。第4章では, ほぼ対応する条件下で行われる三級アルコールの分析法のデニジェ反応とオキシ水銀化反応の関係を明らかにし, また第5章では, オキシ水銀化は通常マルコウニコウ則に従った生成物を与えるが, 水銀塩のイオン性の増大はアンチマルコウニコウ型生成物を増加させ, この原因が上記 mercurinium ion の安定性を増すことにあると説明している。

オキシ水銀化に関連して, 第6章では四酢酸鉛とアネトールの反応を研究し, 特異な経過を経て反応が進行することを速度実験から明らかにしている。すなわち, 両者を混合すると極めて速やかに付加生成物が生じ, この付加物が一次反応で最終酸化生成物を与えることを見出し, この付加物がオキシ水銀化合物に対応するオキシ鉛化合物であろうと推論している。

第7章では、1, 1-ジアシルシクロプロパンならびにその合成中間体である水銀をふくむアルキル基を置換基として有する β -ジケトンの紫外ならびに赤外吸収スペクトルについて研究した結果を記している。

第8章では、1, 1-ジアシルシクロプロパンを含む各種置換 β -ジケトン類の濃硫酸中における挙動を紫外吸収測定により検討し、活性メチレン基における置換基の種類により、すなわち、直鎖アルキル、分岐アルキル、プロペニル-アセチルアセトン、1, 1-ジアシルシクロプロパンがそれぞれ特異な反応経過を示すことを明らかにしている。

第9章では、1, 1-ジアシル-2-アリールシクロプロパンのアルコール性水酸化カリウムによる脱アセチル化の速度を測定し、アリール基における置換基の影響がハメット則に従うことを示した。また低温では熱力学的に不安定なシス型生成物が得られることから機構を決定し、シクロプロパン環を通じる電子効果に方向性があることを結論している。

第10章では、前章で得た熱力学的に不安定なシス-1-アセチル-2-フェニルシクロプロパンの塩基によるトランス体への異性化速度を検討し、シクロプロピルメチンプロトン引き抜きによるカルボアニオンの生成が律速であると結論している。第11章では、前章の結論を確認するため、塩基触媒による重水素置換の速度実験と量子化学的計算によって、この化合物のシクロプロパン環の1位水素は、シス位の場合にくらべトランス位の場合の方が酸性度が格段に高いことを示した。

第2編は、第1編で得た 1, 1-ジアシルシクロプロパンを含む 1, 3-ジケトンの還元生成物である 1, 3-グリコールの誘導体に関する研究結果である。

第12章では、1, 3-グリコールから得られる6員環環状オルトエステル開環の立体化学が水では保持、塩酸などでは反転であって、6員環アセトクソニウムイオンを経る反応として説明し、さらにこのイオンの安定な塩の単離にも成功している。第13章では、ジケトンの還元における試薬と立体化学の関係を、第14章では、1, 3-グリコールの塩素化反応における三員環の影響を研究し、炭素骨格の異性化と反応の立体特異性に及ぼす塩素化試薬の影響を研究した結果を述べている。

論文審査の結果の要旨

シクロプロパンの化学が、合成、理論いずれの見地からも興味をもたれ広汎な研究の対象となっているのは周知である。その合成については各種の方法が知られているが、いずれにも適用限界があり、たとえば 1, 1-ジアシルシクロプロパンは在来のものであっても収率よく合成することが困難であった。本論文はこの化合物を全く新しい方法で合成することに成功し、また得られた生成物ならびに関連する中間化合物の反応などについて研究した結果をまとめたもので、得られた成果の主なものは以下の通りである。

1. 酢酸中でオレフィンに水銀塩を付加させて得られるアセトキシ水銀化合物を酸触媒の下で β -ジケトンと反応させ、水銀を含むアルキル、アラルキル基を活性メチレンに導入し、この生成物を各種の条件で脱水銀することにより 1, 1-ジアシルシクロプロパン類が好収率で合成できることを示した。入手容易な原料を用い、反応操作も簡単な新合成法であり、またスピロ型三員環を含む β -ジケトンの合成も可能であって適用範囲も広い。

2. 中間原料であるオキシ水銀化合物の諸反応について重要な知見を得ている。たとえば、各種の酸度関数をもつ溶液中で芳香族化合物との反応の速度を測定した結果、活性中間体として架橋構造の mercurinium ion を推定したが、数年後 Olah らによる NMR 研究の結果から実証された。

3. 1, 1-ジアシルシクロプロパンならびに関連する置換 β -ジケトン類の化学的性質について興味深い知見を得ている。1, 1-ジアシルシクロプロパンの塩基による脱アセチル化を低温で行えば熱力学的に不安定なシス型生成物が得られ、そのトランス型への異性化速度実験の結果から、シクロプロピルメチンプロトンの引抜きによるカルボアニオンの生成が律速であると結論し、従来問題とされてきたこの種のアシルシクロプロピルカルボアニオンの存否について解答を与えた。さらに重水素交換速度実験の結果、1-アセチル-2-アリールシクロプロパンにおけるシクロプロパン環の1位水素の酸性度は、アリール基に対しシス位の場合よりトランス位の場合の方が格段に大きいことを明らかにしているが、これは注目すべき結果といえよう。

4. β -ジケトンの還元によって得られる 1,3-グリコールの立体異性体を分離、構造確認を行い、オルト酢酸エステルとの反応により6員環環状オルトエステルとし、その水、塩酸などによる開環の立体化学を研究した結果、水では完全な立体配置保持、塩酸などでは完全な反転生成物が得られることを明らかにし、6員環アセトクソニウムイオンを経る機構で説明し、さらにそれらカチオンの安定な塩を単離、確認を行ったことは興味深い。また、1, 1-ジアシルシクロプロパンの還元により得られる 1, 3-グリコールの各種試薬による塩素化反応について研究し、炭素陽イオンと三員環の相互作用による立体特異性の低下、炭素骨格の異性化と塩素化試薬の関係を明らかにした点も重要である。

以上を要するに本論文は、在来の方法では得ることが困難であった 1, 1-ジアシルシクロプロパン類の新合成法を確立すると共にその化学的特性を明らかにし、また関連する化合物の反応について多くの新知見を得たもので、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。