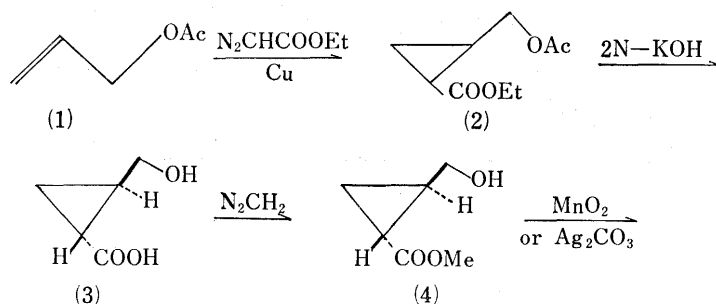


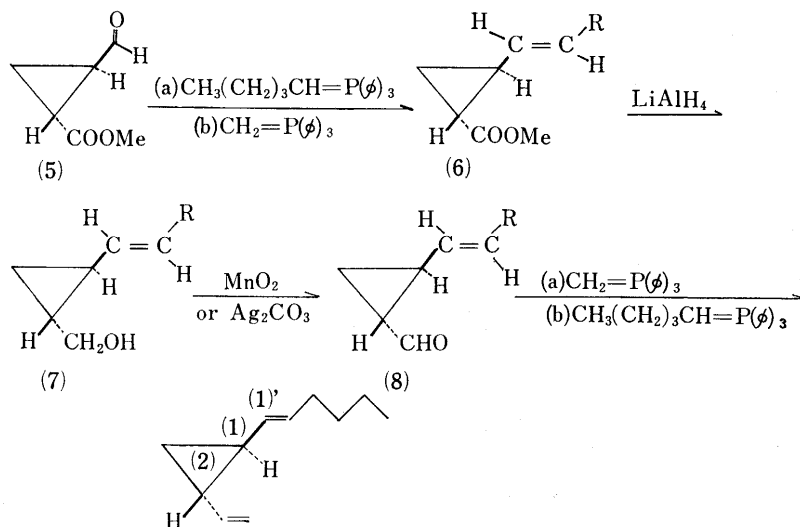
氏 名	梶 原 忠 彦
	かじ わら ただ ひこ
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 133 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 7 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	SYNTHESIS AND THERMAL ISOMERIZATION OF DICTYOPTERENE A AND THE RELATED COMPOUNDS (ディクティオプテレンA及び類縁化合物の合成と熱異性化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 野 稔 教 授 三 井 哲 夫 教 授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は (±)-ディクティオプテレンAの立体選択的合成法を開発し、さらに興味ある類縁化合物を合成するとともに、これら置換シクロプロパノイドの熱異性化、生合成機構、構造と香りの関係についての研究をまとめたものである。

〔I〕 (±)-ディクティオプテレンA (I) の合成：海藻 DICTYOPTERIS の一成分で “Ocean smell” をもつ (+)-(R:R)-トランス-1-(トランス-1'-ヘキセニル)-2-ビニルシクロプロパンのラセミ体 (I) を図示のようにして立体選択的に好収率で合成した。特に著者は炭酸銀とベンゼン共沸混合物を利用する方法により共存するエステル基を変化させることなく、シクロプロピルカルビノール(4)を酸化し高収率で短時間に相当するアルデヒド(5)に変えることを発見した。又(5)の Wittig 反応により C₁, C₂ の側鎖を付加するに当って、それぞれ(a), (b)の異なった2つの経路で目的の (I) に導いている。即ち(a)法により先にペンテニル基を、後にビニル基を付加する方法では純度95%の (±)-シス体を生じるが、その逆の(b)法で収率80%で (±)-トランス体即ち (I) が純度98%以上の選択性でえられることを明らかにした。





(I); ± ディクティオプテレン A

(a, b) 両法によってえられた (±)-トランス体は天然のディクティオプテレン A の物理恒数, IR, NMR および MAS と完全に一致している。

〔II〕 類縁化合物の合成: シス-(II), トランス-1-ビニル-2-イソブテニルシクロプロパン (III) とシス-(IV), トランス-1-ヘキセニル-2-イソブテニルシクロプロパン (V) は, シス-, トランス-第一菊酸メチルを LiAlH_4 還元して相当するクリサンセモールとし, ついでこのものを酸化してそれぞれ相当するアルデヒドに導き (I) と同じ合成法でそれぞれ (I) の同族体 (II, III, IV, V) を高収率でえている。シス-1-ビニル-2-アセチルシクロプロパン (VI) は 2-シスブテンジオールを 4-クロル-シス-2-ブテノールとし, 次にアセト酢酸エチルと縮合させ, 加水分解, 脱炭酸させて 1-ヒドロキシ-2-エン-6-オンをえ, このものを痕跡の酸の存在下に蒸溜して (VI) をえた。以上の (II~VI) は全て元素分析, IR, NMR および MAS によって構造を確認している。

〔III〕 香りと構造: 以上の方法で合成した (I~VI) の化合物について立体構造と香りの関係を比較検討している。

〔IV〕 生合成機構: 海藻 *DICTYOPTERIS* (アミグサ目) の精油中の成分を理論有機化学的に関連づけることにより, 生体内でディクティオプテレンの光学活性シクロプロパン環は酵素によって制御され高級不飽和脂肪酸の光化学的ジ- π メタン転位によって導入された次に炭化水素に分解するとの示唆を与えた。

〔V〕 熱異性化: ジビニルシクロプロパン (VII) の熱による 7 員環への変成機構を解明するためのモデル実験結果と立体化学, 及び電子論の見地より (VII) からの 7 員環形成には **electronic factor** だけでなく **steric factor** も非常に大きく影響することを明らかにし, Woodward Hoffmann 則はあくまで **selection rule** であると結論している。

論文審査の結果の要旨

シクロプロパン環を含む化合物はその特異な化学構造と生理作用の故に、有機化学者の研究の対象となってきた。しかし置換シクロプロパノイドの化学を研究するためには、合成が容易でかなりの量を供給する方法が要求されるが満足すべき方法がなかったためこの分野の有機化学的、生化学的研究を進めるのが困難な実状である。

著者は“Ocean smell”を有する新しい炭化水素である(±)-ディクティオプテレンAをアリルアセテートを出発物質として改良された酸化法、Wittig 反応等により立体選択的に容易に高収率で合成しうる新しい方法を開発した。また有機化学的、生化学的さらに香料化学的にも興味ある類縁化合物を合成する方法も開発した。これにより置換シクロプロパノイド化学の研究が容易となった。さらにジビニルシクロプロパノイドの7員環への熱異性化の機構に新しい知見を与えると共にジビニルシクロプロパンの酸素同族体の熱異性化に於て新事実も明らかにし、ビニルシクロプロパノイドの熱異性化の“*No mechanism pathways*”の解明に大きな手がかりを与えた。又光化学的転位によるディクティオプテレンの生合成機構をも示唆した。

このように本研究は置換シクロプロパノイドの合成法を開発するとともに、その熱異性化と、生合成機構及び立体構造と香りの関係を究明したものであって有機化学、生化学及び香料化学の進展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。