

氏 名	室 井 元 雄 むろ い もと お
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 166 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 48 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	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the asymmetric Synthesis with Ylid (イリドを用いる不整合に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教授 中 島 稔 教授 小野寺幸之進 教授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

イリドとはカルバニオンが高い正荷電をもつヘテロ原子に直接結合している化合物で、一般式 $\bar{C}-\overset{+}{X}$ ($X=P, N, As, Sb, S, Se$) で示されるものである。

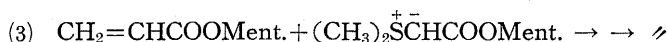
本論文は P および S イリドによる不整合を試み、さらに文献未知の安定ビスーイリドの合成とその反応性を検討した研究成果をとりまとめたものである。

(1) P イリドによるジメチル酒石酸の不整合

ピルビン酸の(−)メンチルエステルをトリメチルホスファイトへ氷冷下で滴下し、0°C で1時間、20°C で8時間反応させた後、カセイソーダで処理して(−)ジメチル酒石酸を得た。そしてこの化合物の絶対配置を決定するために、この酸のメゾ体とラセミ体を合成し、さらにラセミ体を光学分割して、絶対配置既知の(+)-(S)-シトラマル酸との ORD 曲線を比較することにより(−)ジメチル酒石酸が (S : S) 配置をもつことを決定した。

(2) ジメチルスルフラニリデン酢酸エステルによる不整合

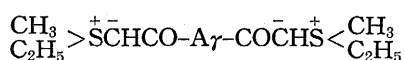
イリドとしてエチルおよびメンチルの2種のエステルのSイリドをそれぞれの臭化塩より調製し、つぎの組合せにより、これらのイリドとアクリル酸のメチルおよびメンチルエステルとの反応を行なった。



その結果、生成物のシクロプロパン誘導体の $[\alpha]_{350}^{25}$ の値は (1)−2.9°, (2)+3.6°, (3)+0.4° であった。

(3) ビスースルホニウムイリドの合成と反応

スルホニウム塩をアルカリで処理することによって3種類の安定なスルホニウムイリドを合成した。



A₇: (I) p-C₆H₄⁻, (II) p-C₆H₄-O-C₆H₄⁻, (III) p-C₆H₄-C₆H₄⁻

イリドの生成は IR, NMR, UV スペクトルにより確認し, このイリドとメジチルオキシド, イソシアネート, カルコンなどとの反応を検討した。

(4) 光学活性イリドの合成と反応

(III) の臭化塩にブロムカンファスルホン酸の銀塩を加え, スルホニウムのブロムカンファスルホン酸塩とし, 分別再結晶の後, 過塩素酸塩とした。これをカセイソーダで処理すると $[\alpha]_D^{25} = -13.4^\circ$ (DMSO) の光学活性ビスイリドが得られた。このイリドを用いて光学活性のシクロプロパン誘導体を合成した。

論文審査の結果の要旨

イリドという術語は1944年 Wittig によって初めて使用されたが, この化合物はカルバニオンが高い正荷電をもつヘテロ原子に直接結合している興味ある構造をもつため, 近年イリドに関する研究が盛んに行なわれるようになった。イリドに対する大きな興味の一つは「新しいイリドの合成」であり, 他は「イリド特有の反応の応用」であろう。

著者はPイリドによる(+)ジメチル酒石酸の不整合成を行ない, その絶対配置が(S:S)配置をもつことを証明し, その反応機構を考察した。ついでジメチルスルフラニリデン酢酸の2種のエステルをSイリドを用いて, シクロプロパン誘導体の不整合成を行ない, この反応の遷移状態における自由エネルギー差の加成性について興味ある知見を得ている。

著者はさらに安定なビススルホニウムイリドを合成して, その光学分割に初めて成功した。そしてこの光学活性イリドを用いて Michael 型反応を行ない, イリドの不整が遷移状態においても存続し得ることを明らかにした。

このように本研究はイリド特有の反応を利用して不整合成を行ない, あるいは安定な光学活性のビススルホニウムイリドの合成に成功するなど有機合成化学の分野に貢献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。