

【202】

氏 名	鳥 居 滋 とり い しげる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 7 0 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 9 月 29 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	ジャスモンおよび関連化合物の合成に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 宍 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平 教 授 野 崎 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はシクロペンテノン系化合物，特にトランスジャスモン，ジヒドロジャスモンおよびその関連化合物と，それらの中間体となるラクトン誘導体などの合成研究の結果を述べたものであって，序論，総括を含む8章からなっている。

第1章序論においてはシクロペンテノン誘導体が日常生活に関係深いものであることを述べ，合せて研究の方向とその成果の概要をまとめている。

第2章は多種ジアルキルケトンとコハク酸ジエチルとをカリウム第三級ブトオキシドの存在下で縮合して生ずるストッペ半エステルの性質と，これより誘導される酸無水物および二塩基酸などのクラトン化を検討した結果を記載したものである。

このようなストッペ半エステルはアルキリデン体とアルケニル体の混ったものであることを明らかにしているが，これを蒸留すると次第に酸無水物および二塩基酸になり，同時にアルキリデン体はアルケニル体に異性化することを見出している。こうして得られるストッペ半エステル，酸無水物 および 二塩基酸は，いずれも酢酸水溶液中で臭化水素の作用によりラクトン化し，好収率でパラコン酸に変わることを認めている。これらのパラコン酸の中には文献未記載のものが多数含まれている。

第3章には前章のガンマ，ガンマ・ジアルキルパラコン酸にポリリン酸を働かせて 2, 3-ジアルキルシクロペンテノン体にする結果が記載してある。該反応により，脱炭酸と脱水閉環とが同時に起こってシクロペンテノン体が好収率で得られるが，このとき副生する酸無水物および二塩基酸は再びラクトン化してパラコン酸に変え，これにポリリン酸を作用させてシクロペンテノン体に変えている。このようにしてジヒドロジャスモンを80%以上の収率で合成することに成功したことが述べてあり，あわせてパラコン酸のポリリン酸による脱水閉環機構に関する考察を記載している。

第4章では前章の 2, 3-ジアルキルシクロペン体を水素添加して得られる シクロペンタン誘導体を不飽和イソオスマンおよびノルオスマンに変えることに依り，キンモクセイの香気成分オスマン関連化合物の

構造と芳香との関係を検討した処を記したものである。

2-イソプロピル-3-メチル-2-シクロペンテノン-1 を水素添加して2-イソプロピル-3-メチルシクロペンタノン-1 に変え、これにヨウ化メチルマグネシウムを作用させると相当するカルピノールに変わる。このものを脱水すると、3-ジメチル-2-イソプロピルシクロペンテンが生ずるが、この物質はオスマンに似たテルペン系の芳香があり、その香気はやや弱い香質はよくっており、したがって二重結合の導入は香質の改善に役立つと述べている。同様にして1-エチル-2, 3-ジメチルシクロペンタンをも合成しているが、この化合物ではほとんどオスマン様の香りをとどめていないことを認め、イソプロピル基がオスマンの香りと関係深いと推論している。

第5章にはベータ、ベータ・ジアルキルグリシド酸エチルとマロン酸エチルとを縮合させたときに起こるエポキシ環の開裂の方向について検討した処が記してある。この反応においてマロン酸エチル陰イオンは撰択的にグリシド酸のアルファ位を攻撃することを認め、その縮合生成物はガンマ、ガンマ・ジアルキル・アルファ、ベータ・ジカルベトキシブチロラクトンであり、これらをさらに加水分解、脱炭酸することにより、相当するパラコン酸に導くことができることを明らかにしている。

第6章には前章に述べている新しいパラコン酸の合成法を応用して不飽和側鎖を有するガンマ・アルケニル・ガンマ・メチルパラコン酸およびガンマ・アルケニル・ガンマ・メチルブチロラクトンを合成した結果が記載されている。従来の方法では該パラコン酸類の不飽和体は一般に合成できなかったものである。またアリルアセトンおよびトランス-5-オクテン-2-オンを使って上述の縮合を行ない、相当するグリシド酸エチル、ラクトンジエステルおよびガンマ・メチル・ガンマ・(トランス-3-ヘキセニル)パラコン酸を得ている。これらのガンマ・アルケニル・ガンマ・メチルパラコン酸を熱分解して相当するブチロラクトンと不飽和酸を合成している。このとき側鎖の二重結合の移動は起こらないことをも確かめている。

第7章には前章のガンマ・アルケニル-ガンマ・メチルパラコン酸および相当するブチロラクトンから2-アルケニル-3-メチル-2-シクロペンテノン-1 を合成した結果が記されている。

側鎖に二重結合のあるパラコン酸やラクトン体を臭素化して二重結合を保護したのち、これにポリリン酸を作用させたジブロム体を亜鉛で脱臭素させることにより相当する2-アルケニル-3-メチル-2-シクロペンテノン-1 を得ている。このようにしてトランス-ジャスモン およびアリルレトロンのごとき化合物を新しい方法で合成している。

第8章は以上を総括したものである。

論文審査の結果の要旨

香料界の女王と称せられるジャスモンの合成は従来、二、三の報告があるが、著者の研究はこの工業的成立を目ざしたものであり、あわせて類縁物質、キンモクセイの香気成分オスマン様物質の合成ならびにこれ等の香気と、化学構造との関係を明らかにしようと試みたものである。

著者はまずジャスモンの骨格をなすシクロペンテン体が、従来の方法とは異なり、入手容易なパラコン酸から合成できようと考え、多種ケトン体とコハク酸エステルとのストッペ縮合を行ない、新化合物多数を含む一連の該ラクトン体を得て、その性情を検討している。このラクトン体にポリリン酸を働かせ

て、シクロペンテノン体を得て、考えが正しかったことを証明しているが、ジヒドロジャスモンにおいては80%以上の好収率で合成するに成功している。

この間、ポリリン酸による脱水閉環機構に関する考察、キンモクセイの香気成分オスマン関連物質の構造と芳香との関係をも検討し、香料合成に一つの指針を与えている。

著者はさらに、シクロペンテノン体の側鎖に不飽和結合のある時は、前記のストツベ縮合では都合の悪いことを認め、グリシド酸にマロン酸エステルを反応させる方法を開発している。本反応において、マロン酸がグリシド酸中のエポキシ環のいずれに置換するかは、従来の文献では予見し得なかったのであるが、著者はこれがアルファ位置換であることを明らかにし、さらにこれよりパラコン酸に導びき得ることを示している。従来、側鎖に不飽和結合を有するパラコン酸は知られていなかったもので、この方法は興味ある知見を与えたと言えよう。

この不飽和パラコン酸よりトランス・ジャスモンその他の合成にも成功している。

これ等研究によって得られた知見は学術上、工業上寄与するところがすくなくない。よってこの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。