

氏 名	山 口 良 平 やま ぐち りよう へい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 420 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 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 Chemistry of Homoadamantanes and Related Compounds (ホモアダマンタン類及び関連化合物の化学に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 河 西 三 省 教 授 野 崎 一 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は脂肪族多環式化合物のうち、いわゆるカゴ型化合物に属するホモアダマンタンをとりあげ、構造化学及び反応化学の見地からその化学的挙動を調査するとともに、それに関連した研究結果をまとめたもので五章よりなっている。

第一章は序論及び総括であり、ホモアダマンタンを典型的カゴ型化合物であるアダマンタンと対比して現在までに判明している物理的及び化学的性質の相異を述べるとともに、アダマンタンと比較してホモアダマンタンの化学的挙動の研究が著しく立ち遅れていることを指摘し、その必要性の大なることを挙げている。ついで各章での結果が要約され記述されている。

第二章においては、4-ホモアダマンテンに対して光極性付加反応を実施し、このような比較的堅固な骨格を有する三環性オレフィンに対しても光極性付加反応が生起することを見出したことについて述べている。これは三環性オレフィンに対する光極性付加反応の最初の例である。さらにこの反応の中間体と考えられる 4-ホモアダマンチルカチオンの挙動を、脱アミノ化及びすでに報告されている加溶媒分解によって生じたカチオンの挙動と、生成物の種類の分布を通じて比較検討した結果、光極性付加反応では振動励起状態にあるとともにねじれた立体配座をもつカーボカチオンが生成するという従来の仮説に対して、初めて実験的根拠を与えるものと結論している。また本反応において三員環をふくんだ化合物、すなわち 2,4-デヒドロホモアダマンタンに異性化することが見出されているが、この種の異性化反応は光極性反応では初めての例である。

第三章においては前章にも記載されたひずみをもった 2,4-デヒドロホモアダマンタンの有利な合成法について記載している。この化合物の合成に関してはすでに一例が知られているが、収率および選択性が悪く、より効率の良い合成法が望まれる。まず第二章で述べた光極性付加反応を拡張して、親核性の弱いプロトン源を用いることにより、かなりの収率で目的化合物が得られたことが述べられている。ついでホモアダマンタン・ヒドラゾンを種々の酸化剤で酸化して発生させたカルベン種の分子内挿入反応によっ

て、目的化合物が良好な選択性をもって得られることを見出した。さらにこの反応に対する種々の効果、すなわち温度効果、触媒効果、及びプロトン源の有無の効果について詳細な検討を加え、カルベン活性種の立体配座が反応温度によって変化することがこの選択性の最も大きい原因であることを結論している。このことは分子内カルベン挿入反応における立体電子的効果の重要性を改めて認識させるものである。また第二章で述べている結果と併せて、ホモアダマンタンのエチレン橋がかなりの可撓性を有していることを示唆しており、理論的な予測と一致している。

第四章では、2,4-デヒドロホモアダマンタンの三員環を開裂させることにより、種々の新規カゴ型化合物を合成することについて述べてある。まず第一節では、ラジカル反応条件下で反応を行うことにより、骨格変換を伴うことなく、2,4-ジ置換ホモアダマンタン誘導体を得、ついでこれより通常の化学的変換を行なうと、種々の新規置換ホモアダマンタン誘導体が高収率、かつ立体選択的に得られることが述べてある。さらに、2-ブロモ-4-ホモアダマンタンの加水分解の際に、反応条件によっては含三員環アルコール誘導体も生成しうることから、ホモアダマンタン骨格をもった新規ホモアリル型カチオンの存在について論じている。第二節ではカチオン反応条件下で三員環の開裂を試み、別のトリシクロウンデカン系に骨格変換することを見出したことが述べてある。ホモアダマンタン骨格を有するカーボカチオンのかくの如き転位は初めての例であり、複雑な系が一段階で生成することは合成化学的に有意義である。以上第四章では、ホモアダマンタン骨格に組み込まれた三員環を開裂させる際、ラジカル反応条件下では骨格が保持されるが、カチオン反応条件下では骨格転位の起きる可能性を示し、アダマンタン系の場合とは相異なることを明らかにした。

第五章では、まず種々の脂肪族多環式アルコールをヘキサメチルリン酸トリアミドと反応させることにより、簡単に、かつ良好な収率で相当するオレフィンが得られることを述べ、特にカゴ型オレフィンの合成に対して有効であることを認めている。ついで、立体化学的に脱水し得ないアルコールでは、テトラメチルリン酸ジアミドエステル生成、ジメチルアミノ基への置換、及び還元反応が起きることを明らかにするとともに、アルコール脱水反応の中間体として想定されていたテトラメチルリン酸ジアミドエステルを初めて単離した。さらにベンジル型アルコールとの反応を検討し、種々の生成物がすべてテトラメチルリン酸ジアミドエステルを中間に経過しているとすれば無理なく説明できることを結論している。

論文審査の結果の要旨

典型的カゴ型化合物であるアダマンタンに対しては、その顕著な有機化学的、物理化学的ならびに薬学的性質から多大の研究がなされてきた。しかしながらその骨格内に二重結合を安定な状態で導入することは立体化学的に不可能である。一方その同族体であるホモアダマンタンには容易に二重結合を導入でき、アダマンタンによっては不可能な化学的情報が期待されるとともに、トリシクロウンデカン系では最もアダマンタン構造に近い化合物としての興味がある。従来その橋頭位については多くの報告があるが、橋位に関する研究は極めて少ない。著者はこの点に着目し、橋位に官能基をもつホモアダマンタン類に対して研究を行ない、構造化学、反応化学両面にわたって極めて独創的かつ興味深い結論を得ている。得られた成果を列挙するとつぎのようになる。

(1) 脂環式オレフィンに対する光極性付加反応では、従来振動励起状態にあり、しかもねじれた立体配座をもつカーボカチオンが生成すると仮定されていたが、その実験的証拠は不満足なものであった。著者は比較的堅固な骨格をもつ 4-ホモアダマンテンを対象とし、脱アミノ化及び加溶媒分解の結果と比較し、特に反応生成物の相異により、上記の仮定の実験証拠を初めて明らかにした。この際見出された二重結合の三員環への転位は光極性付加反応では初めての例である。

(2) 分子内カルベン挿入反応によって脂肪族多環式化合物の骨格内に三員環を導入する場合、従来は主として Bamford-Stevens 反応が用いられてきたが、比較的高い温度を必要とする。一方、分子内カルベン挿入反応では、カルベン活性種の立体配座が生成物の比率に影響を及ぼすことが仮定されてきた。著者は低温で 4-ホモアダマンタノン・ヒドラゾンを酸化する方法で生じたカルベン分子内挿入反応では、二重結合の生成を抑え、選択的に 2,4-デヒドロホモアダマンタンが得られることを見出し、さらにこの選択性がカルベンの立体配座の温度依存性によるものであることを明らかにした。分子内カルベン挿入反応において温度依存性が見出された初めての例である。

(3) 2,4-デヒドロホモアダマンタンをラジカル反応条件下に開裂させ、ついで通常の化学変換を行なって、立体選択的に高収率で種々の新規置換ホモアダマンタン誘導体の合成に成功した。これらの化合物はホモアダマンタンの研究において重要な基礎となるものである。例えば、ホモアダマンタン骨格を有する新規ホモアリルカチオンの存在の証拠が得られている。一方、カチオン反応条件下では骨格転位が起こり、別のトリシクロウンデカン系が生成することを明らかにした。この系については報告は一例しかなく、しかもその合成には多段階を必要とすることを考慮すると、本法は合成化学的に有意義である。

(4) 脂環式アルコール及びベンジル型アルコールとヘキサメチルリン酸トリアミドとの反応では、脱水、リン酸エステル化、置換、還元などの反応がおこることを明らかにした。これらはすべて中間体としてテトラメチルリン酸ジアミドエステルを経由していることを立証した。本法により本研究の基礎となる 4-ホモアダマンテンが極めて高収率、高純度で得られている。

以上本論文に収められた諸研究は、主としてホモアダマンタン類を対象として種々の角度から検討を加え、その化学的挙動を明らかにして有機反応及び構造化学の分野に貴重な貢献をもたらした。

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。