

氏 名	沢 田 誠 二
	さわ だ せい じ
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 282 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 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	Studies on the Simmons-Smith Reaction (シモンズ・スミス反応の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 野 稔 教 授 小 野 寺 幸 之 進 教 授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

シモンズ・スミス反応はヨードメチレンと金属亜鉛とから調製する試薬 (I) にオレフィンを作用させ、相当するシクロプロパン化合物を得るのに有用な方法であるが、(I) の組成、活性種および反応機構については不明な点が多く、また収率も高いとは言い難い。

不斉合成は反応機構解明のための有力な手段の一つである。

本研究は (イ) 同反応の立体選択性に着目して不斉合成による反応機構の解明と (ロ) 同反応の改良を行なったものである。

(イ) — (1)。試薬 (I) に α , β および β , γ — 不飽和酸の (—) — メンチルエステル類を作用させて相当するシクロプロパン酸 (II) へ導くと、桂皮酸エステル (III) からの (II) 以外はすべての場合に (+) — (1S, 2S) の光学異性体が過剰に得られた。2 — シクロヘキセニルアセテートに対する (I) の反応からは相当するシクロアルコールのシス体のみを得たことより、同反応の立体経路は (I) とオレフィンとの錯体化の後カルベン様メチレンがシソイド配座の二重結合へ立体障害の小さい面から付加すると推論した。(III) ではベンゼン環までの π — 電子共鳴により上記の配座を取り得ないため (—) — (1R, 2R) 体を優先すると結論した。

(イ) — (2)。(I) に (—) — メントールを反応させ生ずる別の試薬 (IV) にアカイラルなオレフィンを作用させても不斉誘起されることより (IV) はカイラリターを含む (—) — メントキシヨードメチル亜鉛であると結論した。上記の反応は全て三中心の一段階メチレン付加反応説を支持する。

(ロ)。同反応で亜鉛の代りにエチルヨー化亜鉛を使って反応性の著しい増加を認めた。この活性種はエチルヨードメチル亜鉛の単体で、機構は上記反応と同じであると推論した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

シクロプロパン化合物 (I) はピレトリンをはじめ天然界に興味ある生理活性物質として存在している

が、また近年特に物理化学的研究の対象としても興味を持たれている。シモンズ・スミス反応は有機亜鉛試薬(Ⅱ)とオレフィンとから相当する(Ⅰ)を得る合成法として有用であるがその組成や反応機構については不明な点が多く、収率も高いとはいえない。

本研究は(イ)、(Ⅱ)によってはじめて不斉合成を行ない、それに基づいて反応機構を解明したものと(ロ)、同反応の著しい改良とを行なったものである。

(イ)―(1)。著者は(Ⅱ)に α 、 β ―および β 、 γ ―不飽和酸の(―)ーメンチルエステル類を反応させ相当する(Ⅰ)を得、すべての場合に不斉合成が起ることを発見し、さらに(Ⅱ)とエステルカルボニルとの錯体化が反応中で重要な作用をすることを実証し、この反応の立体反応機構を解明した。

(イ)―(2)。著者は(Ⅱ)に(―)ーメントールを作用させ別の活性種(Ⅲ)を得、これにアカイラルなオレフィン類を反応させ不斉誘起を認めたことより(Ⅲ)はカイラリターを含むシクロプロパン化試薬であることを実証した。以上の事実はすべて三中心の一段階メチレン付加反応であるという著者の考えを支持するものである。

(ロ)。著者は亜鉛の代りにエチルヨード 亜鉛を用いて同反応を改良した。この改良法は操作が安全となり反応時間も短縮され、かつ収率も高く、画期的なものである。

このように本研究は有機化学の分野において学問的に大きい貢献をしたものである。

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。