

氏 名	坂 田 元 三
	さか た げん ぞう
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 60 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 40 年 6 月 22 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	Elliptone の合成に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 中 島 稔 教授 三井哲夫 教授 大野 稔

論 文 内 容 の 要 旨

Elliptone (I) は熱帯産のマメ科植物に属するデリスの根から単離され、その主成分 rotenone と同じ chromano-chromanone 骨格を有することから rotenoids と総称されている。現在までに16種の rotenoids が単離されたが、全合成されたものはわずかに3種に過ぎない。著者はこれまでの rotenoids の合成法を詳細に検討改良して、ついに elliptone の全合成に成功した。本論文はその成果を4章にわたって論述したものである。

(1) Methyl 2-cyanomethyl-4, 5-dimethoxyphenoxyacetate (II) の合成

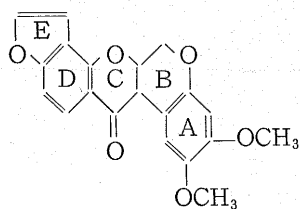
Rotenoids の合成に不可欠なこのニトリル (II) の合成法を改良した。すなわち中間物質 3,4-dimethoxy-phenol は methyl vanillin の過酢酸酸化により、cyanomethyl 基の導入には従来の azlactone 法よりも rhodanine 法が収率も高く、操作の点でもすぐれていることを見つけた。

(2) 4-Hydroxy-coumaran (III) の合成

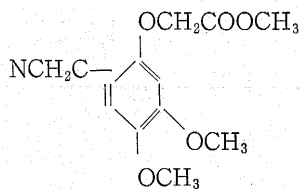
Dihydro-elliptic acid の合成に必要な 4-hydroxy-coumaran (III) はまだ文献に記載されていない新化合物であるので、この合成法を研究し、まず 4-methyl-7-hydroxy-coumarine から、4-hydroxy-coumaran-3-one を合成し、これを還元して目的とする 4-hydroxy-coumaran の合成に成功した。

(3) Elliptone の合成

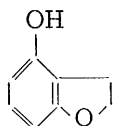
4-Hydroxy-coumaran (III) とニトリル (II) との Hoesch 縮合反応により dihydro-elliptic acid を合成し、無水酢酸処理により環縮合して dihydro-dehydro-elliptone の合成に成功した。一方 7-hydroxy-6', 7'-dimethoxy-chromeno-chromone (IV) を作り、これを formyl 化後、ethyl bromomalonate と反応させて 5'-carbethoxy-dehydro-elliptone を得、加水分解後脱炭酸して dehydro-elliptone を合成、さらにこれを NaBH₄ で還元し、続く oppenauer 酸化によって elliptone の全合成を完成した。本物質は天然(-)-elliptone のラセミ体であることを赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルにより確認した。



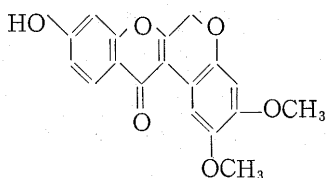
(I)



(II)



(III)



(IV)

論文審査の結果の要旨

デリス根は古くから魚毒として知られ、また陸虫菊、タバコとならんで天然殺虫剤として広く用いられてきたものである。その有効成分としては rotenone をはじめ多くの近縁化合物が知られているが、いずれも複雑な化学構造を有するため現在までに全合成されたものは3種類に過ぎない。著者は19段階という数多い合成階梯を経てようやく elliptone の全合成に成功したのである。著者の合成法の特色は elliptone^e が微量成分であるため中継物質を用いず全過程を化学的に合成したこと、およびこれまでの合成法と異なり、まず chromeno-chromone 骨格を合成した後に E 環を合成したことである。その他全合成に必要な化合物の合成法を詳しく研究し多くのすぐれた改良法を見つけている。

このように本研究は有機化学ならびに農薬化学に貢献するところきわめて大きい。

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。