



Title	STUDIES ON THE SYNTHETIC REACTIONS VIA SILYL ETHERS
Author(s)	柳, 日馨
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1580
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	柳 日 馨
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 2 6 5 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	シリルエーテル類を利用する合成化学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 園 田 昇 (副査) 教 授 竹 本 喜 一 教 授 大 河 原 六 郎 教 授 笠 井 暢 民 教 授 大 平 愛 信 教 授 桜 井 洸 教 授 阿 河 利 男 教 授 林 晃 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は酸素—ケイ素結合を有する有機ケイ素化合物であるシリルエーテル類を利用した新しい合成反応の開発を目的として行なった研究の結果をまとめたものであり、緒論と4章より成っている。

緒論では、エノール、シクロプロパノール等の不安定基質の合成化学的等価基質として、対応するシリルエーテル誘導体を用いることの重要性について述べ、本研究の目的と意義を明らかにするとともにその位置づけを行なっている。

第1章では、 β -ジケトン類のジメチルジシアノシランによる新しいシリル化の方法および本方法による種々のカルボニル化合物のシリルエーテル誘導体への変換について述べている。

第2章では、エノールシリルエーテルの亜鉛カルベノイド試薬との反応を詳細に検討した結果について記述し、この反応系において見出したシクロプロピルシリルエーテルを高選択的に得るための条件を示している。

第3章では第2章において検討した反応系で、シクロプロピルシリルエーテルのアリル型異性体への異性化反応が一般性をもって起こることを明らかにしている。さらにこの異性化反応は系中で副生するヨウ化亜鉛により引き起こされることを示すとともに反応論的考察を加えている。ついで本反応の合成化学的応用を検討し、合成化学的に重要な2-メチレンシクロアルカノール、4-スピロアルカノールのシリルエーテル誘導体を選択的に得るための条件を示している。

第4章では第2章において一般的合成法の確立が示された上記シクロプロピルシリルエーテルについてその合成化学的有用性を示している。すなわち、活性化された酸ハライドとの反応によるシクロプロピルエステルへの変換、塩基性条件下シクロプロピル環の開環を経るケトンの炭素鎖延長への利

用, さらに酢酸水銀, 4 フッ化ホウ素酸銀等の金属塩との反応によるカルボニル基の β 位における結合生成といった, ケイ素基の脱離を伴う特徴ある変換反応を見出し, これらの有機合成への応用の可能性を示している。

最後に本研究の成果について総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は有機ケイ素化合物におけるケイ素の特性に着目し, エノール, シクロプロパノールなどの不安定基質をシリル化により合成化学的に等価な安定基質に変換し, それを利用する新しい種々の合成方法を提示したものである。

すなわち, 種々のカルボニル化合物をエノールシリルエーテルに変換する効果的な方法を確立し, さらに本法により合成されたエノールシリルエーテルと亜鉛カルベノイド試薬との反応によりシクロプロピルシリルエーテルを高選択的に合成する方法を示している。また, シクロプロピルシリルエーテルのアリル型異性体への異性化反応を見出し, 2-メチレンシクロアルカノール類およびこれより誘導される4-スピロアルカノール類の新規合成法を確立するとともにそれらの反応の機構を明らかにしている。

さらに合成されたシクロプロピルシリルエーテルを原料とするケトン類の新しい合成法を確立し, それらの反応について多くの知見を明らかにしている。

以上のように本研究はケイ素の特性を合成反応にとり入れることにより新しい種々の有用な合成法を確立するとともに, その基礎となる反応についての解明を行なったものであり合成化学上寄与するところが多い。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。