

Title	フラン誘導体の反応について
Author(s)	秦, 美輝
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28255
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【24】

氏名・(本籍)	秦 美 輝 はた よし てる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7 0 号
学位授与の日付	昭 和 34 年 12 月 17 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 有 機 化 学 専 攻 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
学位論文題目	フ ラ ン 誘 導 体 の 反 応 に つ い て
論文審査委員	(主 査) 教 授 村 上 増 雄 (副 査) 教 授 中 川 正 澄 教 授 湯 川 泰 秀 教 授 金 子 武 夫

論 文 内 容 の 要 旨

2,5-ジメトキシ-2,5-ジヒドロフランカルボン酸メチルエステルは含水アルコール中で加水分解を行なえばジヒドロフラン環の開環したジオキソ化合物をあたえることは以前より知られていたが、これを水中で酸と処理すると容易に脱炭酸をおこして β -ホルミルプロピオン酸をあたえた。2,5-ジメトキシテトラヒドロフランカルボン酸エステルではこの如き脱炭酸反応が見られないため、この脱炭酸反応のおこるためには 3, 4 位に 2 重結合の存在することの必要性を予想し、2,5,5-トリメトキシ-2,5-ジヒドロフランカルボン酸エステル、及びこれの還元生成物を合成し開環反応を試みて上の予想がこの場合にも正しいことをたしかめた。次にこの 3, 4 位にハロゲン、水酸基、メトキシハイポハライドの置換した 2, 5-ジメトキシテトラヒドロフランカルボン酸メチルエステルを合成し、これらの化合物の開環反応をたしかめた。

その結果、3, 4 位に 1 つ又は 2 つのハロゲン原子の結合しているテトラヒドロフラン核は容易に開環せず、酸の水溶液と強く加熱すれば脱炭酸を起して、 α -ハロクロトラク톤をあたえることがわかった。これに反し、3, 4 位が水素によって飽和された化合物や水酸基の結合したテトラヒドロフラン核では容易に酸によって開環してジオキソ化合物をあたえる。

この開環反応の一般的傾向は 2,5-ジメトキシテトラヒドロフランの種々の誘導体にも見られることがわかった。

最後にフラン又はフランカルボン酸エステルより 2,5-ジメトキシ-2,5-ジヒドロ誘導体を合成する際に、2 種の異性体の存在することを発見し、そのため電解酸化反応によるメトキシ基の 2, 5 位付加はシス、トランス付加の等量混合で進んでいることを明らかにした。又フリルアクリル酸エステルの電解酸化ではフラン核の 2, 5 位にメトキシ基の結合することをたしかめ、メトキシ基の付加の時の立体関係を考察するきっかけをえた。

論文の審査結果の要旨

秦美輝君のフラン誘導体の反応について、の研究は次の3点において新しい事実を発見している。

(i) Dialkoxydihydrofuran carboxylic acid ester を水溶液中で鉍酸と加熱すると容易に脱炭酸を起して開環し好収量で β -Formyl propionic acid を生じる。(ii) Furan又はFuroic acid から電解酸化によって Dialkoxydihydrofuran 又は Dialkoxydihydrofuroic acid を合成するとき2種類の立体異性体の生じることをdihalogen 誘導体又は酸アミドとして実証した。(iii) 2,5-Dialkoxy tetrahydrofuroic acid は酸性にて容易にその furan核を開裂して dioxo 酸をあたえることは多くの研究者によって知られているが、この tetrahydrofuran 核の3及び4の位置に更に塩素や臭素の如きハロゲン原子の置換した化合物では核は非常に安定となり、鉍酸と加熱しても環開裂反応を起さない。

第1の新反応の発見は、工業的に安価な原料である Furfural から有機合成に利用することが極めて容易であるアルデヒド、カルボキシルの2つの作用基を両端に有するC4個のアルデヒド酸を合成することであり、このアルデヒド酸を用いて各方面への合成への利用が可能である。すなわち、原料の Furfural から有機化合物合成の新しい道を拓いたものとして重要なものである。

第2は furan 核を白金電極を用いて電解酸化する場合に furan 核の2, 5位置に導入される2つのメトキシ基が単純な cis 付加のみで進むのではなく cis, trans 付加の両者の混合で進むことを示したものである。一般に接触還元、電解還元ではその金属表面での反応が cis 付加のみで進むことが知られているため広く研究されていない電解酸化においても単純な cis 付加のみが考えられて来た。

本研究で電解酸化反応では金属表面での反応が cis, trans 両付加で進むことがわかりその酸化機構に新しい知見を加えた。

第3は、村上、妹尾法の α -Ketoglutaric acid 合成の際、微量ながら副生する halogen 誘導体の性質を明らかにしたもので、この酸の合成法及びその精製法に有力な指示をあたえている。又この研究から3又は4位に1個又は2個のハロゲンの結合している 2,5-dimethoxytetrahydrofuran 核の開環はハロゲンの結合していない化合物に比して非常に困難になることが示されたのであるが、アセタール結合を有するこの dialkoxyfuran 核が塩素や臭素の導入によって何故このように安定になるか従来の電子説的考察では十分に理解できない。すなわちこの新しい性質は将来に有機反応の因子に新しいものを暗示していると考えられる。

以上の秦君の研究は博士の学位論文として十分価値あるものと認める。