The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	双環式複素環化合物の合成とその開環反応に関する基礎的研究
Author(s)	野市, 勇喜雄
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29409
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【24】

氏名・(本籍)	野市勇喜雄（のいち ゆきお）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 1294 号
学位授与の日付	昭和42年11月21日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	**双環式複素環化合物の合成とその開環反応に関する基礎的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 守谷 一郎 (副査) 教授 中崎 昌雄　教授 結城 平明　教授 又賀 昇 教授 大塚斉之助　教授 大竹 伝雄　教授 寺西士一郎 教授 片山 俊　教授 笛野 高之

論文内容の要旨

フラン誘導体は天然に広く分布しており，しかも，その特異な化学構造から有機合成の原料として注目を集めている。

このフラン誘導体に，最近の新しい反応試剤であるカルベンを付加させれば，従来にない新しい有機合成中間体の生成が期待されるので，これらの反応を研究することはフラン誘導体を出発原料とする有機合成工業の発展のために極めて興味深く，かつ重要である。すなわち，生成物として期待される双環式複素環化合物は，カルベンがフランの二重結合に付加した構造をもつ結果，環拡大すればピラン誘導体を与え，また開環すれば新しい構造の開環生成物が期待される。しかし，フラン誘導体へのカルベンの付加反応，およびその付加生成物の開環反応についての研究は極めて少ない。

さらに，これらの付加反応の研究を通じて，フラン骨核の有するジエン性，芳香族性，あるいはビニル・エーテル性がカルベンの反応に，どのような影響を示すかを検討することは，フラン環の化学反応性およびカルベンの化学の面に新しい有益な知見を与えるものと期待される。

本論文は各種フラン誘導体へのカルベンの付加反応を研究し，フラン環の化学反応性を検討すると同時に，付加生成物である双環式複素環化合物の開環反応を相織的かつ系統的に研究することを目的としたものである。

本論文は緒言および本論3編および結論よりなっている。緒言では本研究の目的および研究分野で占める位置について概説した。第1編では各種フラン誘導体と各種カルベンとの付加反応について研究した。まず，緒言においてはフラン環へのカルベンの付加反応における特に注目すべき問題点を明らかにした。

第1章ではメトキシカルボニルカルベンのフラン誘導体への付加反応について検討した。すなわち，このカルベンはフラン環の置換基のない二重結合に選択的に付加するが，得られた付加生成物は

いずれも開環しやすく，（ただし，ベンゾフランへの付加生成物は安定）反応生成物の多くは付加生成物が更に開環して生成したジエンカルボン酸誘導体であることを明らかにした。第2章では銅触媒で生成したメチレンの付加を検討し，2—メチルフランの付加の際にはメチル基の誘起効果に支配され，メチル基のついた二重結合に1.5倍多く付加することを明らかにした。第3章では前2章の結果を総括して，2—メチルフランへの付加の際には，メトキシカルボニルカルベンはメチル基の立体障害によって付加の方向が支配され，また，メチレンの付加の際にはメチル基の誘起効果が付加の方向を支配することを明らかにした。

第2編では，フルフラールへのカルベンの付加反応を検討した。その結果，カルベンは二重結合に付加せずにカルボニル基をまず攻撃するが，その際，銅触媒を用いると四員環中間体を経由すると言う機構を提唱した。まず，緒言ではフルフラールへのカルベンの付加反応における問題点を述べた。第1章では銅触媒で生成したメトキシカルボニルカルベンが二重結合に付加せず，カルボニル基を攻撃して，2，4—置換1，3—ジオキソランを生成することを明らかにした。第2章ではメトキシカルボニルカルベンより反応性の高いメチレンを用いても二重結合への付加は認められなかった。しかも，カルボニル基を攻撃して，2，4—置換1，3—ジオキソランのほかに，従来この種反応において，その生成を認められていなかった4，5—置換1，3—ジオキソランが生成することを明らかにした。更に2，4—置換体と4，5—置換体の生成比率がメチレンの生成条件で著しく異なることを見いだした。第2章では上述の結果を更に詳細に検討する目的をもって，別種アルデヒドを用いて研究した。ベンズアルデヒドとメチレンの反応ではフルフラールの際とほぼ同じ結果が得られたが，クロトンアルデヒドと銅触媒で生成したメチレンの反応では2，4—置換1，3—ジオキソランのみが得られ，4，5—置換体は認められなかった。第4章では以上の実験事実に基づいて，1，3—ジオキソランの生成機構について，新たに四員環中間体説を提唱した。すなわち，銅触媒を用いて生成したカルベンは銅との錯体を生成し，この錯体がカルボニル基に付加して，四員環中間体を生成する。次に，この四員環中間体が分解するとき2種類の1，3—双極子が生成することが期待される。そして，それぞれの中間体にもう1分子のカルボニル分子が付加して，2，4—置換，および4，5—置換1，3—ジオキソランを与えるとすれば実験事実のすべてを合理的に説明できることを明らかにした。第3編では以上の研究で得られた双環式複素環化合物の酸開裂反応について詳細に検討した。まず，緒言では三員環を含む双環式化合物の酸接触開裂反応の一般例から，第1編において得られた6—メトキシカルボニル—2—オキサ—ビシクロ〔3．1．0〕—$\triangle^3$—ヘキセンの開裂反応の特異性について述べ，この開裂反応の研究の目的を明らかにした。第1章では2—オキサ—ビシクロ〔3．1．0〕—$\triangle^3$—ヘキセンの酸開裂反応を検討した。すなわち，この反応では，まず五員環が開裂してシクロプロパノール中間体を経由して各種の生成物を与えることを明らかにした。第2章では2，5—ジメチル体の開環反応を検討した。この場合は唯一の生成物として2，3，5—トリメチルフランが得られ，第1章の結果と生成物の点で異なった結果が得られた。しかし，この生成物もまた，第1章の例と同じ開環機構を経て生成するものであって，三員環がまず開環して生成したものではないことを明らかにした。

第3章では以上の結果を総括討論し，更に6—メトキシカルボニル置換体の酸接触開裂反応につい

て論じ，この反応の際にはプロトンの付加はビニル・エーテルの二重結合でなくカルボニル基にまずおこり，そのため三員環がまず開裂するとすればその開環生成体を合理的に説明できるとした。結論においては上記の結果を総括した。

論文の審査結果の要旨

本論文はフラン誘導体へのカルベンの付加反応と，その付加生成物の開環反応に関する基礎的研究をまとめたものである。まずフラン誘導体へのカルベンの付加反応によって，従来合成の困難であった化合物の新しい合成法を発見し，さらに付加反応の方向性に及ぼす置換基の効果について新しい知見を得ている。ついでフラン環の側鎖にカルボニル基をもつ化合物では，フラン環の二重結合よりは，むしろカルボニル基の方が反応性が高いことを認め，その生成機構に対して合理的な結論を得ている。最後に双環式複素環化合物の開裂反応を検討して酸接触反応では，フラン環の開裂が優先し，熱的開裂反応では三員環開裂が優先することを明らかにしている。これらの研究成果の特徴は有機化学の分野でフラン誘導体からの新しい化合物の合成反応の道を開いた点にある。