

Title	酸触媒を用いるスピロ化合物の合成
Author(s)	野島, 正朋
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29752
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	野 島 正 朋 の じま まさ とも
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 6 9 6 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	酸触媒を用いるスピロ化合物の合成
論文審査委員	(主査) 教授 戸倉仁一郎 (副査) 教授 堤 繁 教授 小森 三郎 教授 阿河 利男 教授 大平 愛信

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は環状オレフィンより酸触媒を用いて新しい方法によってスピロ化合物を合成しようとする研究である。

この反応は従来複雑な過程が必要であったスピロ化合物の合成を、炭素陽イオン転位によって一挙に異なる炭素骨格をもった原料からスピロ化合物が生成する点で有機合成化学上大へん有利である。また天然スピロ化合物、たとえばカミグレンの生合成機構に関連して、生成機構に興味もたれる。

環状オレフィン、たとえば、シクロヘキセンと酸触媒との反応で、(1)生成するスピロ化合物の置換基の立体特異性 (2)酸強度の違いによる生成過程およびその生成物の変化 (3)ならびにスピロ化合物の平衡および生成反応速度の関係を検討した。

得られた研究結果は次の通りである。

- (1) シクロヘキセンおよびシクロヘキシルシクロヘキセンと塩化アルミニウムとの反応を行ない、2-メチルスピロ〔5・5〕ウンデカンが高収率で得られる。
- (2) 異性体であるビスクロ〔5・4・0〕ウンデセン(1,7)および1-シクロペンチルシクロヘキセンと塩化アルミニウムとの反応を行ない、環元生成物であるスピロ〔5・5〕ウンデカンが生成することを見出した。
- (3) ビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン(1,7)および1-シクロペンチルシクロヘキセンの過塩素酸存在下酢酸中での反応で、スピロ〔5・5〕ウンデカー1-イルアセテートおよびスピロ〔5・5〕ウンデカー2-イルアセテートが生成することが分った。この反応においてその生成物の経時変化を追跡し、スピロ〔5・5〕ウンデカー1-イルアセテートはこの系で不安定で、安定なスピロ〔5・5〕ウンデカー2-イルアセテートに転位することが明らかになった。
- (4) 1-(Δ^4 -ペンテニル)シクロヘキサノールのブレンステッド酸存在下酢酸中での反応は環形成

反応をともなって、選択的にスピロ〔5・5〕ウンデカー2-イルアセテートが生成することを見出した。この反応において、p-トルエンスルホン酸や過塩素酸を酸触媒として用いたが、その酸強度の違いがその反応の過程および生成物を決定することを見出した。

以上の研究結果にみるごとく、オレフィンからの酸触媒存在下の転位で有利にスピロ化合物の合成を行なうことができる。

論文の審査結果の要旨

本論文は工業薬品、医薬、香料等の原料として用途のあるスピロ化合物の合成に関するものであって、従来の方法とは異なる新方法の開発とその理論的解明を目的としたのである。二つの炭素環が一個の炭素原子を共有することによって構成されるスピロ化合物は、これまで環状化合物とその不飽和側鎖の縮合反応によって合成された。本論文では、環状オレフィンを直接酸触媒の作用によって対応するスピロ化合物を合成することを成功したものであって、塩化アルミニウム、過塩素酸等の存在のもとにシクロヘキセンから双環状炭素陽イオンを生成させ、これをそのまま陽イオン転位によって目的物を収量よく得ることができる。

また、この方法によるスピロ化合物の生成機構について、種々の中間体を經由することを明らかにしているだけでなく、置換基の立体特性、酸強度の影響、炭素陽イオンの平衡、スピロ化合物生成の反応速度と生成物の組成変化等の諸関係を詳細に検討している。

これらはまた天然スピロ化合物の生合成の機作についても示唆するところが多い。

このように本論文は工業上また学術上貢献するところが大きであって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。