



Title	ポリフェノール類のアルキレン化および関連化合物の合成に関する研究
Author(s)	藤田, 治重
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31375
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

氏 名・(本籍)	藤 田 治 雄
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 5 2 3 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 2 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	ポリフェノール類のアルキレン化および関連化合物の 合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 阿 河 利 男 (副査) 教 授 園 田 昇 教 授 大河原六郎 教 授 笠井 暢民 教 授 竹本 喜一 教 授 桜井 洸 教 授 林 晃一郎 教 授 戸倉仁一郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、最近香料、農薬、医薬分野への需要が世界的に増加している芳香族エーテル化合物類のうち、特に香料や医薬関連化合物中最も多く見られるメチレンジオキシ、これを拡大したエチレンジオキシ誘導体およびプロペニル置換メチルエーテル類の合成についての基礎および応用研究の進展に資する目的としておこなった。メチレンジオキシおよびエチレンジオキシ環の合成とプロペニル置換ポリフェノールメチルエーテル類の合成に関する研究の成果を述べたものでその内容は緒言と本文 3 編および結語からなっている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概略を述べた。

第 1 編では、メチレンジオキシ環の経済的な合成法を開発するため、モノおよびポリフェノール類のメチレン化を検討した。すなわち、アリル置換カテコール類と塩化メチレンとの反応で溶媒として DMF および DMSO、触媒として酸化銅 (II)、青銅および酸化ニッケル (II) がそれぞれすぐれていることを明らかにするとともに、本反応の発展として、無触媒反応系で A、B 両法によるポリフェノール類のメチレン化を行ない、基質とメチレン化剤を徐々に反応させる B 法がすぐれたメチレン化法であることを見出し、さらにフェノール類に適用し好結果が得られることを明らかにした。

第 2 編では、前編において得られた知見をポリフェノール類のエチレン化に適用した。すなわち、ピロガロールと塩化エチレンとの反応で DMF, DMSO, 酸化銅 (II), 青銅などが好結果を与えること、およびポリフェノール類のエチレン化で B 法の有効性を示すとともに、さらにアリル置換ポリフェノール類にも支障なく適用できる方法であることを明らかにした。

第 3 編では、天然精油中に存在する 3 種のプロペニル置換ポリフェノールメチルエーテル類の合成

について述べた。著者の案出した合成行程により、従来合成困難であった 2,4-ジメトキシ-1-プロペニルベンゼン、2,4,5-トリメトキシ-1-プロペニルベンゼンおよび 2,3,4-トリメトキシ-1-プロペニルベンゼンを好収率で合成し、本合成物はその 90% 程がトランス体であることを認めた。

結語は本論文の総括で、一連の反応を通して、モノおよびポリフェノール類のアルキレン化法として、またプロペニル置換ポリフェノールメチルエーテル類の合成法として期待できる方法であることを明らかにした以上の結果をまとめて述べた。

論文の審査結果の要旨

芳香族メチレンジオキシ誘導体は、古くから医薬、農薬および香料などの重要な原料として広く賞用されてきたが、近年に至りそれらの急激な世界的需要の増大とともに、安価かつ容易に入手できるカテコール類からの新合成法の確立が強く求められるようになってきた。

本論文は、まずアリル置換フェノールおよびカテコール類のメチレン化反応を塩化メチレン-触媒-極性非プロトン溶媒という漸新な系で試み、触媒が酸化銅(Ⅱ)、青銅および酸化ニッケル、極性非プロトン溶媒が DMF および DMSO のときに従来法ではみられなかった高収率でメチレンジオキシ誘導体が合成されることを明らかにしている。ついで、本新合成法を多種類のフェノール類のエチレン化に適用するとともに本法の経済的合成法としての有用性を明らかにしている。

以上のように、本研究は学術的にも、工学的にも寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。