



Title	金属を用いるテルペノイド合成
Author(s)	芥川, 進
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31992
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

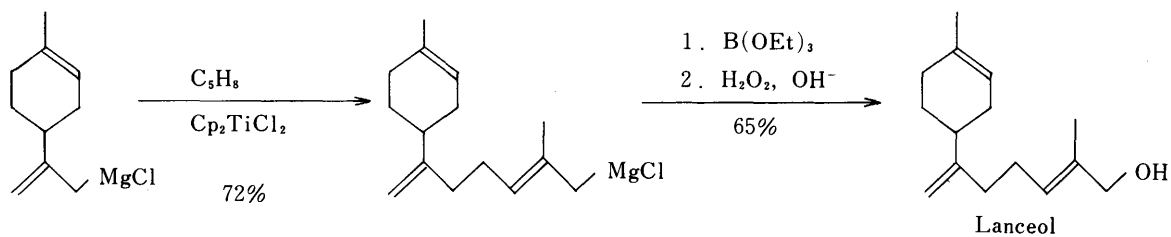
[47]

氏名・(本籍)	芥川進
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4100 号
学位授与の日付	昭和 52 年 12 月 8 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	金属を用いるテルペノイド合成
論文審査委員	(主査) 教授 大塚齊之助 (副査) 教授 結城 平明 教授 寺西士一郎 教授 萩原 信衛 教授 中村 晃 助教授 近松 啓明 助教授 村橋 俊一

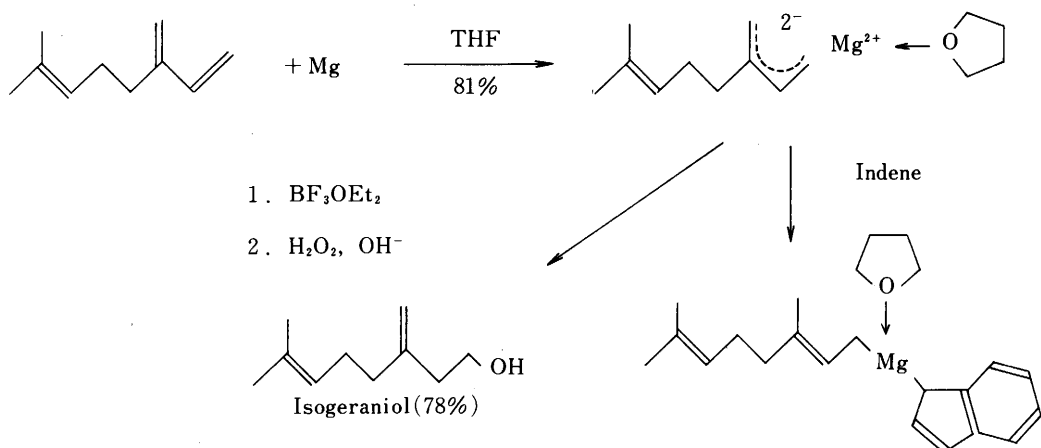
論文内容の要旨

イソプレンからテルペノイドの合成は有機合成化学における大きな目標の一つである。近年有機金属化学は急速な進歩をとげ、その結果を有機合成に応用しようとする試みがひろくおこなわれており、従来の手法では困難であった選択的反応を可能としつつある。筆者はイソプレンおよびミルセンを用いて有機金属による反応を試みて、香料あるいは医薬品中間体として有用な天然テルペノイドの合成が高収率でおこなわれる新反応を見出した。

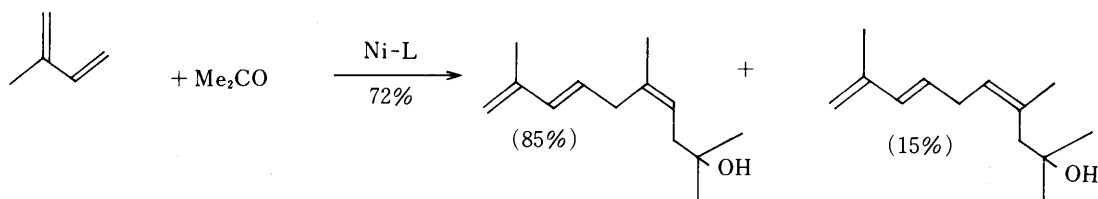
チタニウム触媒によってアリルグリニャー試薬とイソプレンが60~80%の収率で選択的に反応し、イソプレン単位の増えたグリニャー試薬を得た。これは天然セスキテルペノイドの合成に応用された。



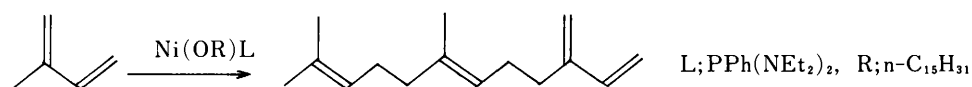
ミルセンとマグネシウムより“エンジイルマグネシウム”と考えられる有機マグネシウム化合物を得た。このものは次に示すように有機および有機金属合成上有用な反応性を示す。



イソプレンとケトンの反応がニッケル錯体で接触的におこなわれ、3級アルコールが得られた。グリニャーのような反応が触媒により一段階でおこなわれたものである。



ニッケル錯体触媒によるイソプレンのオリゴメリーゼーションでβ-トランス-ファルネセンが52%の収率で得られた。



β-トランス-ファルネセンより酢酸ファルネシル、ファルネシルアセトンおよびイソフィトールをそれぞれ72%、65%および63%の収率で合成した。またこのものはパラジウム錯体で“尾一尾二量化”し、生成物を水素添加することでスクワラン（収率90%）を与えた。

論文の審査結果の要旨

本論文は金属ないしその錯体を用いることによって選択性の高いテルペノイド合成法を確立した結果をまとめたものである。まず、イソプレンのアリルグリニャールへの挿入においてチタン化合物を用いることによってこれまでに見られない位置特異性を可能にした。また、ミルセンと金属マグネシウムとの反応から選択的にミルセンマグネシウムを作り、その高い反応性を利用して新しい有機マグネシウム合成化学の一分野を開いた。次にブタジエンの二量化と同時にケトンと反応させて第3級アル

コールを一段で合成することがニッケル錯体を触媒とすることによって可能であることを示した。最後に、ニッケル触媒によって天然のトランス- β -ファルネセンをイソプレンから一挙に合成し得ることを見出した。以上の新合成法はテルペノイド化学の発展に寄与する重要な成果である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。