



Title	[m. n. 2] プロペランの骨格変換に関する研究
Author(s)	酒井, 康夫
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33150">https://hdl.handle.net/11094/33150</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	酒井康夫
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5359 号
学位授与の日付	昭和 56 年 6 月 1 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	[m. n. 2] プロペランの骨格変換に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 園田 昇 教授 松田 治和 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民

### 論文内容の要旨

本論文はシクロブタン環を一つ以上含む [m. n. 2] プロペランを合成化学上有用な出発物質としてとらえ、その骨格転位を用いることにより、多脂環化合物の化学において重要な意味をもつ種々の新規炭素骨格に効率よく変換することを目的としておこなわれたものであり、その内容は緒言と本論 2 章および結語からなっている。

緒言では本研究の目的と意義およびその内容についての概略を述べている。

第 1 章では [n. 3. 2] プロペランの他の多脂環骨格への変換について述べている。即ち、第 1 節では双環性エノンとオレフィンとの光環化付加の立体化学に関する興味ある事実を明らかにしている。第 2 節では [n. 3. 2] プロペラノンの Baeyer-Villiger 酸化によってえられるプロペラ- $\delta$ -ラクトンのシクロブチル-シクロプロピルカルビニル転位を用いるジスピロ- $\alpha$ -ラクトンへの変換をおこなっている。第 3 節では [n. 3. 2] プロペラニルトシレートのアセトリシスをおこない、シクロブタン結合の 1,2-移動によって、1,7-位をメチレンブリヂしたノルボルナン誘導体が高収率でえられることを見い出している。第 4 節では、上記の知見に基づきトリシクロデカンの一一種である [3. 3. 2] プロペランからアグマンタンへの異性化とその転位経路について明らかにしている。

第 2 章では [n. 2. 2] プロペランの他の多脂環骨格への変換について述べている。即ち第 1 節では [n. 2. 2] プロペランカルボン酸の四酢酸鉛による酸化的脱炭酸を用いるビシクロ [n. 2. 2] 橋頭位アルケン等の興味ある多脂環骨格の合成について記述している。第 2 節では、ビシクロ [n. 2. 2] 橋頭位アルケンの物性として  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル、橋頭位塩化物のソルボリシスおよび酢酸の親電子付加反応を取り上げ、リングサイズおよび橋頭位置換基の効果について検討している。第 3 節では、

[3.2.2], [4.2.2] プロペランカルボン酸と2当量の四酢酸鉛との反応によって、橋頭位ジ置換ビシクロ[n.2.2]アルカンが簡便に合成できることを見い出している。第4節では、ビシクロ[6.2.2]ドデセンアセテートの気相熱分解により、三種の高歪み橋頭位ジエンの合成に成功している。

結語では、以上の研究成果をまとめて述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、容易に合成される[m.n.2]プロペランの選択的な骨格変換により、理論的にも合成的にも多大の関心がもたれているさまざまの新規多脂環炭素骨格を効果的に合成することを目的としたものである。

すなわち、[n.3.2]プロペランからは、漸新的なシクロブチル-シクロプロピルカルビニル型転位、シクロブチルカルビニル-シクロペンチル型転位および1,2-アルキル移動により、ジスピロ- $\gamma$ -ラクトン、1,7-ポリメチレン-ノルボルナンおよびアダマンタンなどの興味ある多脂環骨格の合成法を確立するとともに、それらの転位機構について明らかにしている。また、[n.3.2]プロペランの環縮小によって容易にえられる[n.2.2]プロペランからはBredt法則に関連して注目されているビシクロ[n.2.2]橋頭位アルケンおよびジエンなどの新規合成法を確立するとともに、それら高歪みアルケンの構造と物性の相互関係を明らかにしている。

以上の結果は、資源の有限性に関連して石油中に多量含まれている多脂環化合物の高付加価値物質への転換という緊急課題に重要な知見を与えるもので、学術的にも、工業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。