Osaka University Knowledge Archive

Title	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF NEW SYNTHETIC REACTIONS USING β－STANNYL CARBONYL COMPOUNDS
Author(s)	中平, 博之
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37281
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【6】

氏名・(本籍)	中平博之（なかひらひろゆき）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 9721 号
学位授与の日付	平成3年3月26日
学位授与の要件	工学研究科 応用精密化学専攻 学位規則第5条1項該当
学位論文題目	STUDIES ON THE DEVELOPMENT OF NEW SYNTHETIC REACTIONS USING β－STANNYL CARBONYL COMPOUNDS **(β－スズ置換カルボニル化合物を用いる新規合成反応の開発に関する研究)**
論文審査委員	(主査) 教授 園田 昇　教授 松田 治和　教授 村井 眞二 教授 大城 芳樹　教授 竹本 喜一　教授 笠井 暢民 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は，これまでに合成化学的にはほとんど利用されていなかったβ－スタニルカルボニル化合物に注目し，その反応特性を利用した新しい合成反応を開発することを目的として行なった研究の成果をまとめたもので，緒論，本論三章および総括より構成されている。本論文の概要は以下の通りである。

緒論では，本研究の背景と目的，ならびに研究成果の概要について述べている。

第一章では，β－トリクロロスタニルケトンおよびβ－トリクロロスタニルアルデヒドの合成について述べている。すなわち，(1)シロキシシクロプロパンに対する四塩化スズによるシクロプロパン環の開環反応，(2)二塩化スズ二水和物とトリメチルクロロシランの組み合わせによるエノンおよびエナールに対するヒドロトリクロロスタニル化反応の二方法により，各種のβ－トリクロロスタニルケトンおよびβ－トリクロロスタニルアルデヒドを合成できることを明らかにしている。さらに，スズ上での選択的な置換反応により，対応するβ－トリアルキルスタニルカルボニル化合物が合成できることを示している。

第二章では，β－トリクロロスタニルケトンおよびβ－トリクロロスタニルアルデヒドにアミン類を作用させることにより，極めて温和な条件下で脱ヒドロスタニル化が進行することを明らかにしている。この反応に基づきα－メチレンケトンおよびα－メチレンアルデヒドの新合成法を開発している。

第三章では，β－スタニルケトンを出発基質とするβ－リチオケトンエノラートの発生法について検討を行ない，これを利用する新しい炭素－炭素結合生成反応を開発している。すなわちβ－トリブチルスタニルケトンのリチウムエノラート体にn－ブチルリチウムを作用させることにより，β－リチオケトンエノラートが発生することを見い出し，さらに配位構造を有するβ－ジクロロブチルスタニルケトンとn－ブチルリチウムとの反応により，アリルリチウム型のβ－リチオケトンエノラートが位置選択

的に発生することを明らかにしている。またこれらリチウム種と親電子試薬との反応によりカルボニル基のβ位に極性反転型の炭素－炭素結合生成を行なう方法，およびβ，α位に異なる置換基を連続的に導入する方法を確立している。

総括では，β－スタニルカルボニル化合物を用いた新規合成反応について得られた知見をまとめ，本研究の意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

有機スズ化合物を利用する合成化学は，スズ原子の特徴的な反応挙動の解明によりユニークな合成法が開発されつつあり，注目されるところである。

本研究は，β－スズ置換カルボニル化合物を用いる新規合成反応の開発を目的として行なった研究の成果をまとめたもので，本研究により得られた成果を要約すると次のとおりである。

1）シロキシシクロプロパンと四塩化スズとの反応によるシクロプロパン環の開環反応，または二塩化スズ二水和物とトリメチルクロロシランの組み合わせによるエノンおよびエナールに対するヒドロスタニル化反応により，各種のβ－トリクロロスタニルケトンおよびβ－トリクロロスタニルアルデヒドが合成できることを明らかにしている。さらに，スズ上での選択的な置換反応によりβ－トリアルキルスタニルケトンおよびアルデヒドへの変換が可能なことを見い出している。

2）β－トリクロロスタニルケトンおよびβ－トリクロロスタニルアルデヒドに対してアミン類を作用させることにより，極めて温和な条件下で脱ヒドロスタニル化が進行することを明らかにすると共に，シロキシシクロプロパンからのα－メチレンケトンおよびアルデヒドの新合成法を開発している。

3）β－トリブチルスタニルケトンのリチウムエノラート体にn－ブチルリチウムを作用させることにより，β－リチオケトンエノラートを発生させることができることを明らかにし，また，配位構造を有するβ－ジクロロブチルスタニルケトンとn－ブチルリチウムの反応により，位置選択的にアリルリチウム型のβ－リチオケトンエノラートを発生させることに成功している。さらに，このジアニオンを用い，カルボニル基のβ位に極性反転型の炭素－炭素結合生成を行なう方法，およびβ，α位に異なる置換基を連続的に導入する方法を開発している。

以上の成果は，β－スズ置換カルボニル化合物の効率的な合成法を確立すると共に，その有機合成への応用について重要な知見を与えるものであり，有機金属化学および有機合成化学の発展に貢献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。