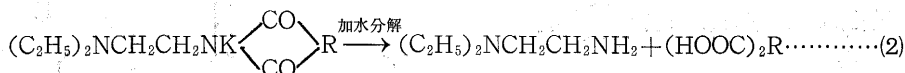
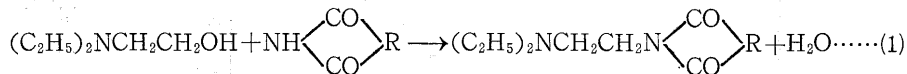


【 19 】

氏名	尾形 強 おがた つよし
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第83号
学位授与の日付	昭和39年9月29日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Reaction of 2-(Diethylamino)-ethanol with Imides (2-(ジエチルアミノ)-エタノールと酸イミド類の反応)
論文調査委員	(主査) 教授 後藤良造 教授 田中正三 教授 国近三吾 教授 大杉治郎

論文内容の要旨

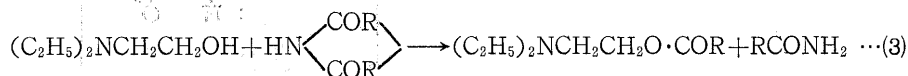
2-(ジエチルアミノ)エタノールと二塩基酸イミド類とを加熱すると、容易に脱水して縮合体が高収率で生成する。さらに、この縮合体を酸あるいは水酸化アルカリで加水分解すると、N, N-ジエチルエレンジアミンがえられる。



したがって、この反応は、アミノアルコールの水酸基をアミノ基で置換する目的に利用され、N, N-ジ置換アルキレンジアミンの便利な合成法である。

(1)式に示す反応において、アミノアルコールの反応性については、これまで比較的良好に研究されているが、酸イミド類の反応性については、系統的な研究が全くなされていない。

著者は、この反応における各種酸イミド類の反応性を検討して、二塩基性イミド類と一塩基酸イミド類とは全く異なった反応結果を示すことを見出した。すなわち、二塩基酸イミドでは、(1)式に示したように、脱水縮合反応が進行するが、一塩基酸イミド類では、(1)式の反応は全く認められず、(3)式に示すように、相当するアミノアルコールのエステルとアミドとが高収率で生成する。



著者は、互に化学構造の類似する上記の酸イミド類が、同一試薬に対して全く異なった反応性を示す点に注目し、この反応性の相違が如何なる原因によるものであるかを検討して、新しい反応機構の説明を試みた。著者によって新たに見出された実験事実と、これまで報告された関連する実験事実とをもとにして考察した結果、次のような結論を得た。

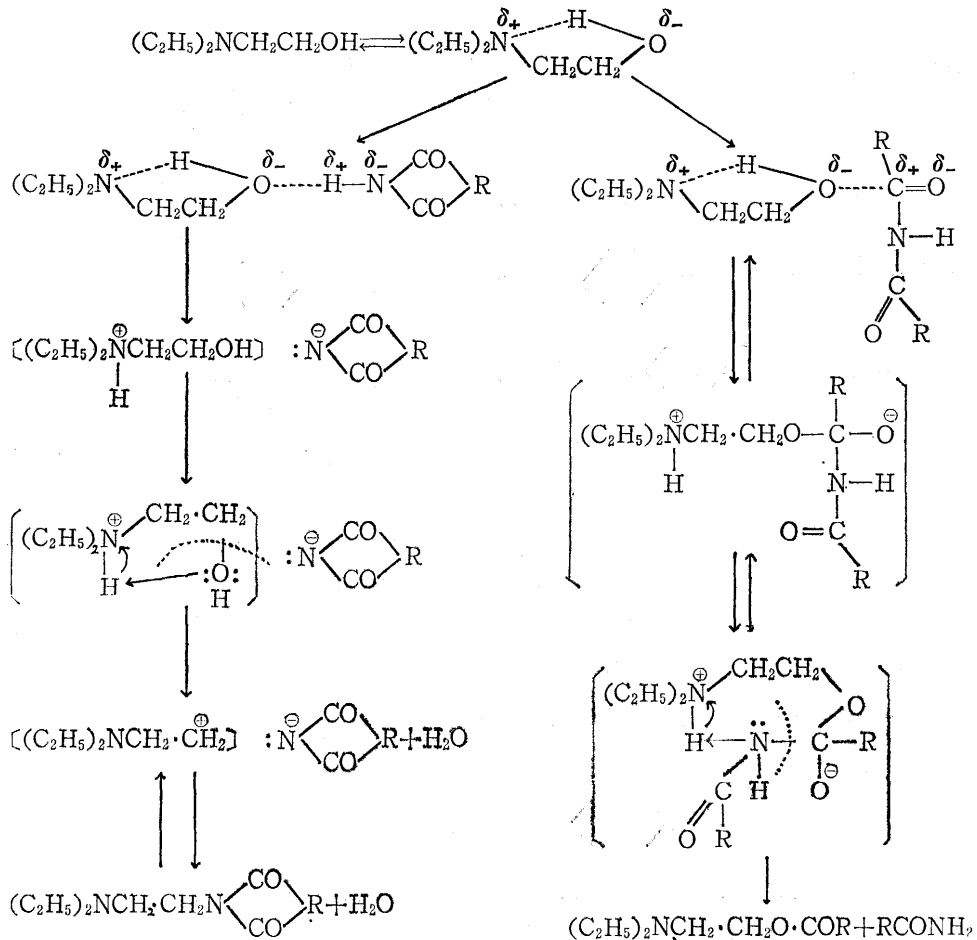
1) (1)式および(3)式に示した反応において、アミノアルコールのアミノ基は、水酸基の活性化に寄与している。

2) (3)式の反応において非対称一塩基酸イミド類を使用すると、立体障害の少ない場合は、強酸の方のアシル基のところを優先的に切れて、アミノアルコールのアシル化に寄与する。

3) 二塩基酸イミド類との反応では、カルボニル炭素に対するアミノアルコールの背後からの求核的な攻撃が、立体的に妨げられるために不可能となり、その結果、比較的プロトンとして脱離し易いイミノ炭素との脱水縮合反応が進行する。

以上の結果を総合して、2-(ジエチルアミノ)エタノールと酸イミド類との反応機構は、次のようであることを提唱した。

反 応 機 構



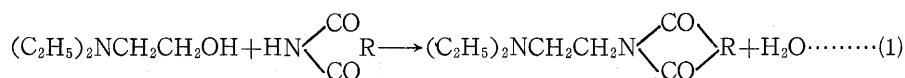
反 応 (1) 式

反 応 (3) 式

参考論文のその1と2とは、主論文の先駆をなすもので、 β -ジェチルアミノエタノールと各種酸イミド類およびその類似化合物との反応の限界を検討したものであり、その3、その4およびその5は、いずれも成分分析に関するもので、クレオソート油を高圧下で水素添加した際の生成油、清酒成分中のアミン類および脱脂大豆利用酒中の高分子化合物のおおの成分検索である。その6は、6-オキシフラバノンの合成に関するものである。

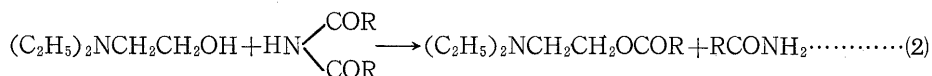
論文審査の結果の要旨

2-(ジェチルアミノ)エタノールと二塩基酸イミド類とを加熱すると、容易に脱水して縮合体が高収率で生成する。この反応におけるアミノアルコールの反応性

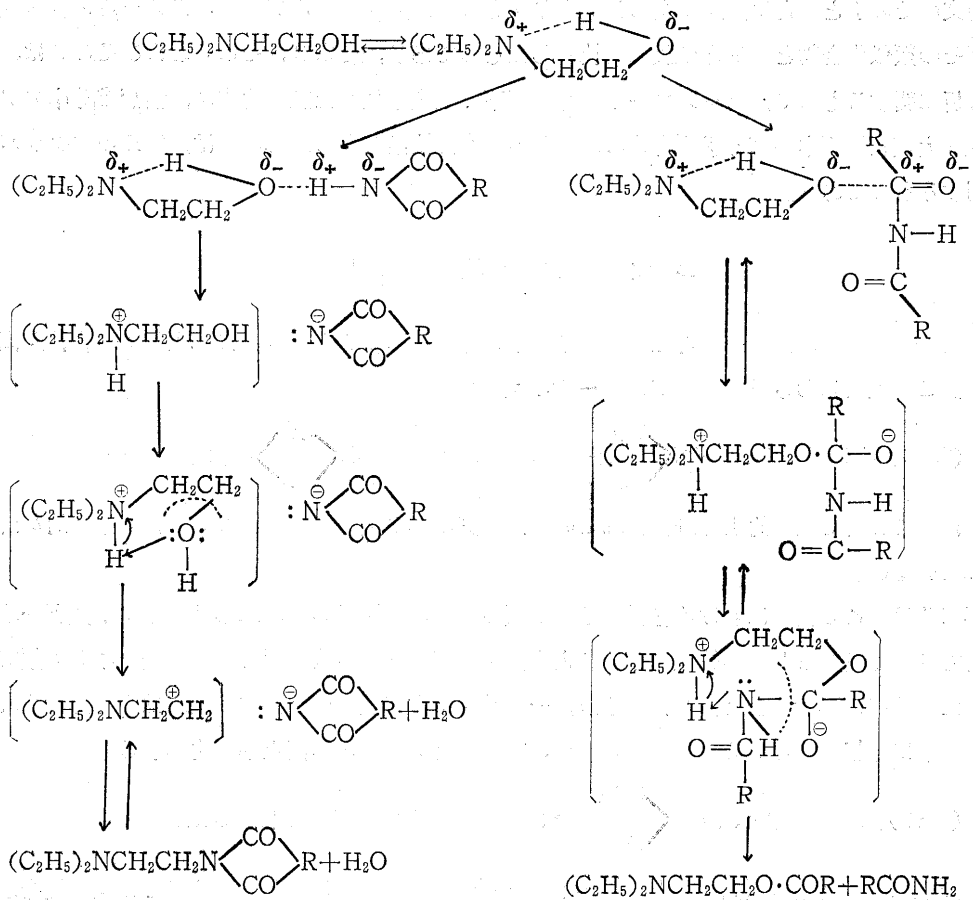


に関しては、これまで比較的良好に研究されているが、酸イミド類の反応性については、系統的な研究が全くなされていない。

著者尾形強は、この反応における各種酸イミド類の反応性を検討して、二塩基酸イミド類と一塩基酸イミド類とは全く異なった反応結果を示すことを見出している。すなわち、二塩基酸イミド類では、(1)式に示したように、脱水縮合反応を行なうが、一塩基酸イミド類では、(1)式の反応は全く認められず、(2)式に示すように、相当するアミノアルコールのエステルとアミドとが高収率で生成する。



著者は、互に化学構造の類似する上記の酸イミド類が、同一試薬に対して全く異なった反応性を示す点に注目し、この反応性の相違が如何なる原因によるものであるかを検討して、興味のある新しい反応機構を提出している。



反 応 (1) 式

反 応 (2) 式

参考論文の6編はいずれも興味のあるものであるが、特にその1と2とは、β-ジエチルアミノエタノールと各種酸イミド類およびその類似化合物との反応限界を検討したものであって、主論文の基礎を造り上げた重要なものである。

要するに、著者尾形強は、2-(ジエチルアミノ)エタノールと各種酸イミド類との未知の反応について基礎研究を行ない、この分野に貴重な知見を加え、有機反応機構研究の発展に寄与貢献するところが少なくない。また、主論文・参考論文を通じて、著者が有機化学、特に反応機構論について豊富な知識と優れた研究能力とをもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。