

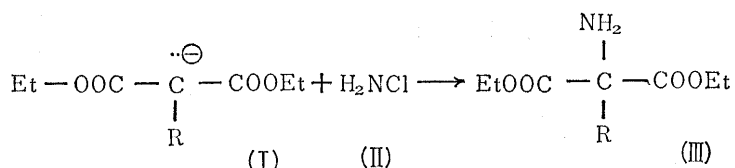
氏名 堀池道郎
ほり いけ みち お
 学位の種類 農学博士
 学位記番号 農博第121号
 学位授与の日付 昭和46年1月23日
 学位授与の要件 学位規則第5条第1項該当
 研究科・専攻 農学研究科農芸化学専攻
 学位論文題目 **STUDIES ON REACTION OF CHLORAMINE**
 (クロラミンの反応に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 大野 稔 教授 三井哲夫 教授 深海 浩

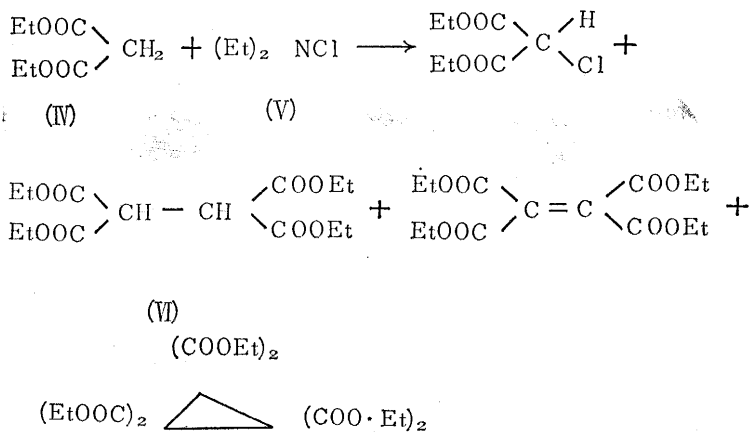
論文内容の要旨

本論文はクロラミン(II)をもちいたミノマロン酸エステル類の新しい合成法を開発し、その生成機構を明らかにした結果をまとめたものである。

置換マロン酸エチルのカルバニオン(I)にクロラミン-エーテル溶液およびモルホリンを加えて、一定条件下に反応させて相当するアミノマロン酸エステル類(III)を高収率で合成した。

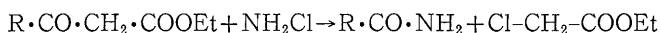
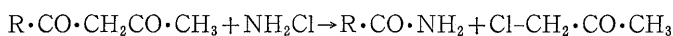


この際ジェチルクロラミン(V)を用いると主としてマロン酸エチル(VI)の2量体化がおり、中間体がクロルマロン酸エチルであることを確認した。

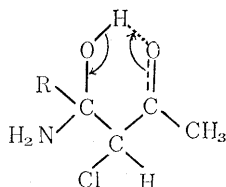


その他いくつかのカルバニオンとの反応の結果から本反応は生じたカルバニオンの SP²-orbital-overlap によって出来たエノレート型二重結合へのラジカル付加をし、引き続いてイオン反応機構で生成物を与えるものと考えた。

このことについては、ケト-エノール平衡が存在する β-ジケトンや β-ケトエステルに (II) を作用させれば、そのエノール型と反応して、相当するクロルアミネート化合物が生成するものと推察し、実際ケト-エノール平衡がエノール側に大きく傾いているアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンおよびアセトアセテート、ベンゾイルアセテートのカルバニオンに (II) を反応させること、C—C 結合の開裂を伴って相当するアミドと塩化物がえられたことにより前述の反応機構の正しいことを証明した。



C—C 結合の開裂は図に示したように分子内水素結合を含む協奏反応機構によるもので、分子内水素結合の困難である Cyclic-β-diketone との反応では C—C 結合の開裂はおこらずクロール化合物のみがえられた。



さらに反応溶液にラジカル捕そく剤を加えることにより反応は阻害されたことから、本反応がラジカル機構で進むことを確認した。

論文審査の結果の要旨

クロラミン (II) は用いる試薬や反応条件によって反応機構や生成物がかわると云う興味ある特性を有しているが、体系的な研究はおこなわれていなかった。

著者はクロラミン類 (II, V) の反応性を体系づけることと、アミノ化試薬として利用発展させることを目的として、置換マロン酸エステル類のカルバニオン (I) と (II) との反応によりアミノマロン酸エステル類 (III) を容易に高収率で合成する新方法を開発した。この方法は α-アミノ酸合成の一方法であった従来のアミノマロン酸エステル法に代わる新しい実用的価値のある合成法である。

さらに反応機構を追求して、本反応がエノール型二重結合への (II) のラジカル付加で進むことを明らかにした。即ちケト-エノール平衡の存在する β-ケトエステルや β-ジケトンとの反応からアミドと塩化物をとりだし、その反応機構を確認して又 (II) がアミノ基源として容易に利用出来ることを明らかにした。

以上のように本論文は (II) によるアミノマロン酸エステル (III) の実用的な新合成法を開発したことと、(II) が容易にラジカル分裂をおこしてアミノ化合物の合成に利用できることを明らかにしたものであって、有機化学、合成化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。