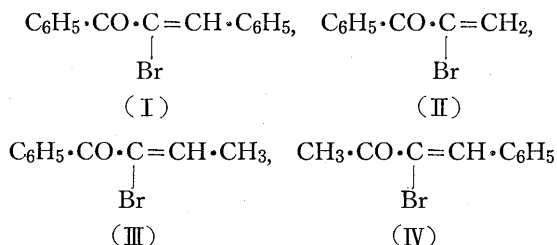


氏 名	猪 川 宏 美 いの かわ ひろ み
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 60 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 39 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	α -ブロム- α, β 不飽和ケトン類とアミン類との反応

論文調査委員 (主 査)
教 授 後 藤 良 造 教 授 大 杉 治 郎 教 授 国 近 三 吾

論 文 内 容 の 要 旨

α -ブロム- α, β -不飽和ケトン類とアミン類との反応について、過去に報告されたものは、 α -ブロムベンザルアセトフェノン (I) および α -ブロムベンザルアセトン (IV) とベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、ピペリジンおよびイソキノリンとの反応である。これらの場合、第一アミンとの反応生成物においては、塩酸を作用させてつねに α -クロル- β -アミノケント (VI) および β -クロル- α -アミノケント (VII) の両種が得られている。著者が α -ブロムビニルフェニルケトン (II) とメチルアミン CH_3NH_2 との反応を行なわせ、生成物に塩酸を作用させたところ、 α -クロル- β -メチルアミノプロピオフェノンのみが得られ、他に生成可能な β -クロル- α -メチルアミノプロピオフェノンは得られなかった。この事実を解明するために、著者は数種の α -ブロム- α, β -不飽和ケント類、すなわち、 α -ブロムベンザルアセトフェノン (I)、 α -ブロムビニルフェニルケント (II)、 α -ブロムクロトノフェノン (III) および α -ブロムベンザルアセトン (IV)、とメチルアミンおよびジメチルアミン $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ との反応を行なわせて生成物を詳細に検索し、これらの反応の機構を検討した。



主論文その1は、前記4種類の α -ブロム- α, β -不飽和ケント類に対するメチルアミンの作用について、主論文その2は、これらケトン類に対するジメチルアミンの作用について、それぞれの実験結果をまとめたものであり、主論文その3は、これらの実験結果にもとづき、 α -ブロム- α, β -不飽和ケント類とアミン類との反応機構について論じたものである。

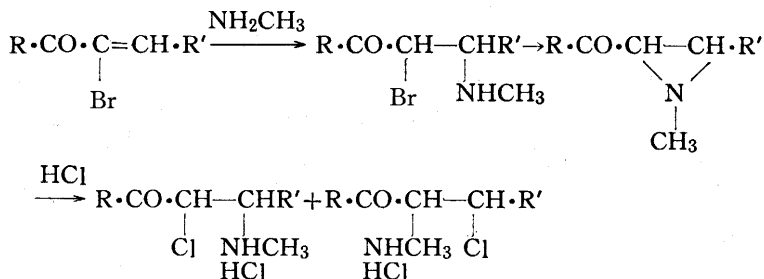
主論文その1およびその2での実験結果、特にそれらの生成物の収率をまとめて表に示すところのよう
 であって、この表からつぎの結論を得て、新しい反応機構を確立した。

反 応 生 成 物 の 収 率

α -ブロム- α , β -不飽和ケトン		メチルアミンとの反応				ジメチルアミンとの反応	
$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \\ \text{Br} \end{array}$		CH_3NH_2				$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{NH}$	
R	R'	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \quad \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (V) %	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{NHCH}_3 \\ \quad \\ \text{HCl} \end{array}$ (VI) %	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \quad \\ \text{NHCH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{HCl} \end{array}$ (VII) %	VI/VII	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{HCl} \end{array}$ %	$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{R}' \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ %
C ₆ H ₅	H	30	30	0	∞	75	42
C ₆ H ₅	CH ₃	68	48	20	2.4	73	24
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	57	19	38	0.5	56	—
CH ₃	C ₆ H ₅	36	6	30	0.2	11	—

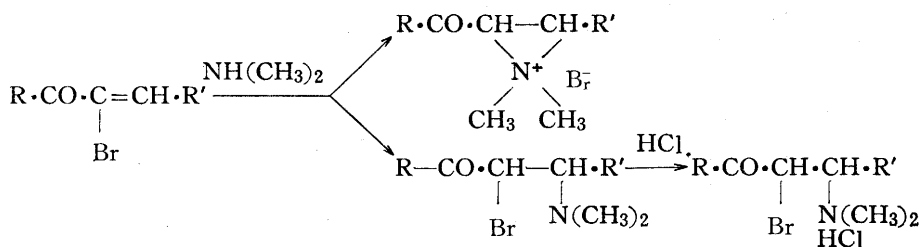
すなわち、

i) (I)~(IV) とメチルアミンとの反応は、



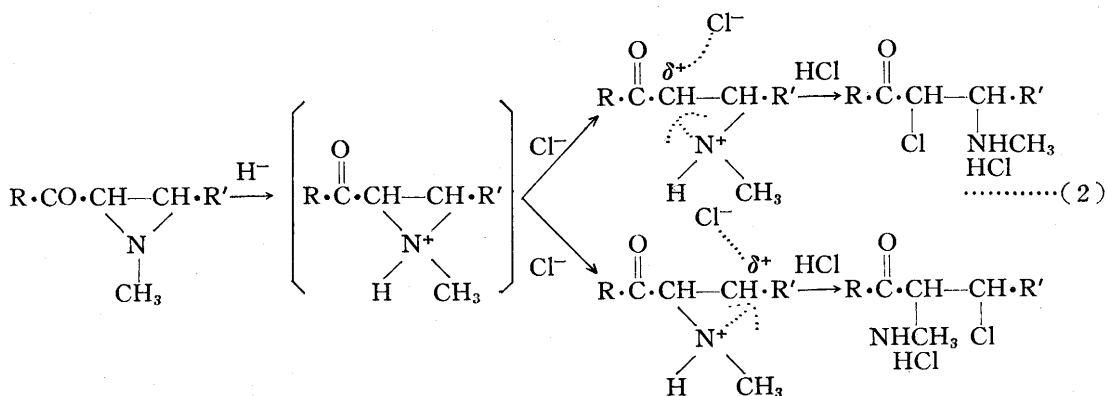
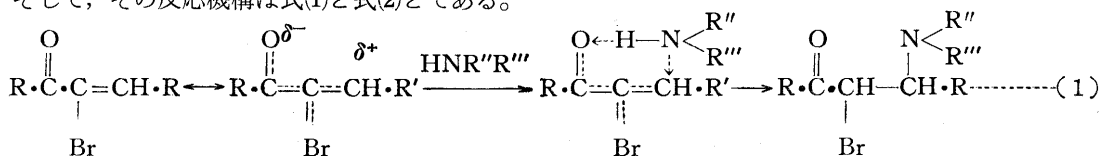
であって、 α -ブロム- α , β -不飽和ケトンの β -炭素原子へのアミンの付加反応は、 $\text{II} < \text{III} < \text{I} < \text{IV}$ の順に困難になり、 α - β -エチレンイミノケトン(V)の塩酸による開環反応によって得られる(VI)と(VII)との収率比 VI/VII の値は $\text{II} > \text{III} > \text{I} > \text{IV}$ の順に小となる。

ii) (I)~(IV) とジメチルアミンとの反応は、



である

そして、その反応機構は式(1)と式(2)とである。



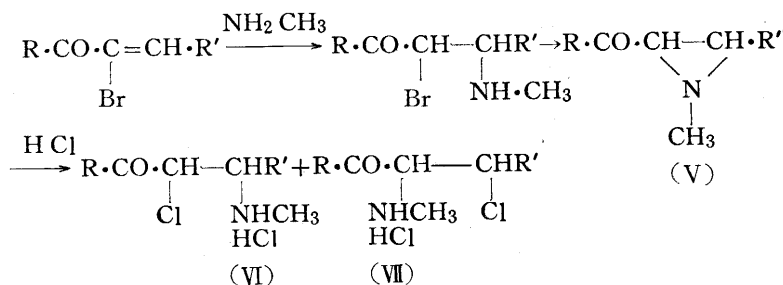
参考論文その1およびその2は、ともに主論文の前駆をなすもので、主論文の出発物質に必要な α -ブロムビニルフェニルケトンと β -ジメチルアミノ- β -フェニルプロピオフェノンとの合成に関するものである。

り、その3は、2,4-ジニトロフルベンゼンとアミン類との呈色反応に関するもので、このものが、第1第2および第3アミンの判別に使用し得ることを確認したものである。なお、参考論文その4は、前三者とその趣を異にし、アセチルホルモインおよびベンゾイルホルモインの赤外線吸収スペクトルによる構造決定であって、有機構造化学の面に興味のある結論を提出したものである。

論文審査の結果の要旨

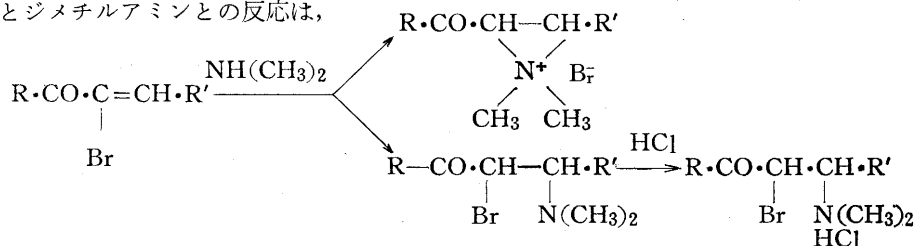
著者は α -ブロムビニルフェニルケトン $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ (II) とメチルアミン CH_3NH_2 との反応を行なわせ、その生成物に塩酸を作用させたところ、予期に反して、生成可能な β -クロル- α -メチルアミノプロピオフェノン $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NHCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ が得られず、 α -クロル- β -メチルアミノプロピオフェノン $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2\text{NHCH}_3$ のみが得られることを見出した。そこで、この実験事実を解明するために、数種の α -ブロム- α ・ β -不飽和ケトン類、すなわち、 α -ブロムベンザルアセトフェノン $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Br})=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (I), α -ブロムビニルフェニルケトン (II), α -ブロムクロトノフェノン $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Br})=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ (III) および α -ブロムベンザルアセトン $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Br})=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (IV) とメチルアミンおよびジメチルアミン $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ との反応を行なわせて各種の生成物を単離し、これらを精細に検討している。その結果、重要な興味のあるつぎのような結論を得、これらの実験結果を基盤にして新しい反応機構を提唱している。

i) (I)~(IV)とメチルアミンとの反応は、



であって、 α -ブロム- α ・ β -不飽和ケトンの β -炭素原子へのアミンの付加反応は、 $\text{II} < \text{III} < \text{I} < \text{IV}$ の順に困難になり、 α ・ β -エチレンイミノケトン(V)の塩酸による開環反応によって得られる(VI)と(VII)との収率比VI/VIIの値は、 $\text{II} > \text{III} > \text{I} > \text{IV}$ の順に小となる、

ii) (I)~(IV)とジメチルアミンとの反応は、



である。

また参考論文4編のうち2編は主論文の前駆をなすものであり、他の2編は、アミン類の呈色反応とホルモイン類の構造化学に関する研究とで、いずれも興味のあるものである。

要するに、著者猪川宏美は、 α -ブロム- α ・ β -不飽和ケント類とアミン類との反応について、過去に報告された実験を精細に検討し、今日まで不明確であった点を解明することに成功し、興味ある実験結果とともに新しい反応機構を提唱したのであって、反応有機化学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、著者が有機化学について豊富な知識とすぐ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。