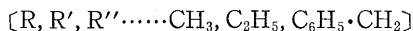
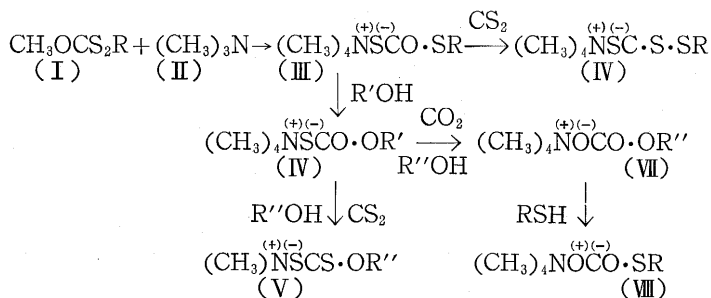


氏 名	吉 田 弘 よし だ ひろし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 275 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 7 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	キサントゲン酸エステルと第三アミンとの反応に関する研究

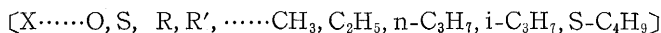
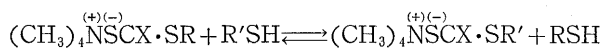
論文調査委員 (主 査)
教 授 後 藤 良 造 教 授 国 近 三 吾 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

主論文第1部においては、各種類のチオ炭酸第四アンモニウム塩 (Ⅲ～Ⅷ) の合成およびその反応、特に合成について検討している。今日までモノアルキルチオ炭酸の金属塩は、多く知られているが、第四アンモニウム塩については僅かに二、三の報告があるにとどまっている。申請者はキサントゲン酸エステル (Ⅰ) とトリメチルアミン (Ⅱ) とから得られる第四アンモニウム塩 (Ⅲ) を出発物質として次式にしたがう新しい方法により新規の各種の第四アンモニウム塩 (Ⅲ～Ⅷ) を合成している。つぎに、これらのア



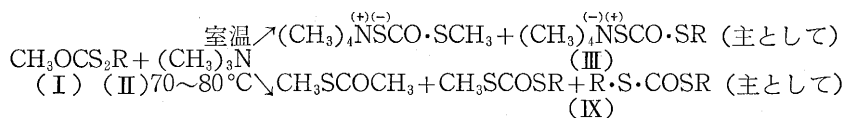
ンモニウム塩の相互間の反応を検討し、たがいに逆反応が可能であり、また同じ構造のアンモニウム塩について次式のようなRおよびR'基の交換反応の平衡も成立することを新しく見出している。さらに、反応の平衡定数をもとめることによって、モノアルキルチオ炭酸イオン ($\text{SCX}\cdot\text{SR}$) の塩基度



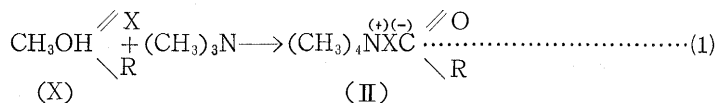
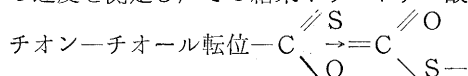
がこの反応に大きく効いていることを明確にしている。

主論文第2部においては、キサントゲン酸エステル (Ⅰ) と第三アミン (Ⅱ) との反応機構に重点を置き、これを詳細に検討している。この反応を室温 (25°C) で行なうと、第四アンモニウム塩が主として得られ

るのに対し、70~80°C に加熱すると、第四アンモニウム塩の生成は少量で、主としてジチオール炭酸エステルが得られることを確認し、次の3つの反応が重なって進んでいることを明らかにしている。すなわ



ち、1)キサントゲン酸エステル(I)が第三アミン(II)をアルキル化し、第四アンモニウム塩(III)が得られる反応、2)(I)が、生成した第四アンモニウム塩(III)と反応してジチオール炭酸エステル $\text{RCO}\cdot\text{SR}$ (IX)が生成する反応、3)(I)またはジチオール炭酸エステルと第四アンモニウム塩とのエステル交換反応である。また、各種のメチルキサントゲン酸エステル ((X), $\text{X}\cdots\cdots\text{S}$, $\text{R}\cdots\cdots\text{SR}$) およびチオノ安息香酸メチルエステル ((X) $\text{X}\cdots\cdots\text{S}$, $\text{R}\cdots\cdots\text{C}_6\text{H}_5$) とトリメチルアミン(II)との第四アンモニウム生成反応(1式)の速度を測定し、その結果キサントゲン酸エステルが反応性に富むのは、S—R基の電子求引効果および



による活性化エネルギーの減少 [$\text{X}\cdots\cdots\text{O}$, S , $\text{R}\cdots\cdots\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-\text{POCH}_3$, SCH_3] のためであることを明確にしている。さらに、メチルキサントゲン酸メチルエステル ((X) $\text{X}\cdots\cdots\text{S}$, $\text{R}\cdots\cdots\text{SCH}_3$) とトリメチルアミン(II)との反応速度をジメチルホルムアミド(DMF)中で測定し、ジチオール炭酸ジメチルエステルへ転位する反応速度の方が、ジチオ炭酸第四アンモニウム塩(III~VIII)の生成する反応速度より約5倍大きいことを認めている。その他種々のチオールエステルと第四アンモニウム塩とのDMF中での反応を行ないエステル交換反応の機構などを推論している。

参考論文その1からその6までは、キサントゲン酸エステルと第三アミンとの反応に関する研究であって、その1では、メチルキサントゲン酸エステルとトリエチルアミンとの反応を0°~25°Cで行ない、生成してきた第四アンモニウム塩の構造を決定し、その2では、キサントゲン酸エステルのジチオール炭酸エステルへの転位反応、その3では、S-アリアルキサントゲン酸エステルとトリエチルアミンとの反応を加熱下で行ない、その4では、アンモニウム塩 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^{(+)(-)}\text{SCOSR}$ とチオールエステル RSCOSR' との交換反応を、その5では、S-アリアルキサントゲン酸エステルとトリエチルアミンとの反応を、さらにその6では、種々のキサントゲン酸エステルと第三アミンとのベンゼン中での反応速度を測定している。その7では、塩化ベンゾイルと2-(ジエチルアミノ)エタノールとから安息香酸エステルの生成機構を検討し、その8では、塩化ベンゾイルと二置換エタノールアミンとの反応を、その9では、スチレン—ジニルベンゼン系ポプコン重合とその重合機構とを論じ、その10と11とでは、スピロ環状オルトエステルの $\text{BF}_3\cdot\text{O}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ による開環反応を行なってその生成物の検討と環の切断位置とを推定し、さらに、その12では、新しい不飽和糖の合成とそのベンジルカプタン付加生成物の構造とを検討している。

論文審査の結果の要旨

最近有機イオウ化合物の研究が盛んに行なわれ出し、その酸素化合物との反応性や構造の比較検討がなされている。キサントゲン酸エステル $\text{ROCS}_2\text{R}'$ の熱分解反応(Chugay反応)では、今日まで可成りの研究が行なわれてきて、これらがチオカルボニルをふくまないエステル ROCOR' , ROCOOR' などよりも反応性が大きいことが知られている。しかし、その他の反応についてはほとんど研究がなされていない。申請者は、キサントゲン酸エステルと第三アミンとの反応に重点を置き、それらの反応生成物の検討および反応速度の測定から、その反応機構にまでおよんで詳細な研究を行なった。

主論文第1部においては、キサントゲン酸エステルとトリメチルアミンとから得られる第四アンモニウム塩を出発物質として、6個の新化合物の合成に成功してその構造を明確にし、主論文第2部においては、キサントゲン酸エステルと第三アミンとの反応を詳細に検討し、反応温度差によって、生成してくる物質が異なることを見出してその生成機構に新しい解釈を加えた。すなわち、各種の誘導体の反応速度を測定して、キサントゲン酸エステルが、1) 第三アミンをアルキル化して第四アンモニウム塩が得られる反応と、2) それが、生成した第四アンモニウム塩と反応して、ジチオール炭酸エステルを生成する反応と、さらに、3) それまたはジチオール炭酸エステルと第四アンモニウム塩とのエステル交換が行なわれる反応とが複雑に起こるものであることを提唱した。その他にも興味のある数々の成果を提出している。

参考論文は、その1からその6まで主論文の前駆をなすものであり、その7、その6は塩化ベンゾイルの種々の反応性に関するものを、その10と11とは、スピロ環状オルトエステルの開環反応に関するものであり、その9は重合反応、その12は不飽和糖の合成に関するものであって、いずれも興味深いものである。

要するに、申請者吉田弘は取り扱いの困難な有機イオウ化合物の基礎反応の研究を行ない、数々の興味ある貴重な知見をこの分野に加え、この研究領域の発展に寄与するところが少なくない。また、主論文、参考論文を通じて申請者が有機化合物の合成ならびに反応機構に豊富な知識と優れた研究能力とをもち、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。