

Title	2-アシルアミドエタノールのN→Oアシル転位
Author(s)	鈴木, 茂夫
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30037
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【38】

氏名・(本籍)	すず 鈴	き 木	しげ 茂	お 夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	1909	号	
学位授与の日付	昭	和	45年3月20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	2-アシルアミドエタノールのN→Oアシル転位			
論文審査委員	(主査) 教授	石丸 寿保		
	(副査) 教授	金子 武夫	教授	湯川 泰秀

論 文 内 容 の 要 旨

天然物有機あるいはポリペプチド化学においてよくみられる反応のひとつである2-アミノエタノールのN-アシル体の鉍酸によるN→Oアシル転位についてその反応速度を次のアミノエタノールについて求めた。イソ(ノル)エフェドリン, β -フェニルセリンアミド, クロラムフェニコール, 2-アミノシクロヘキサノール。速度の測定はすべて90%水性ジオキサン中で行ない、未反応の塩酸のみをアルカリで滴定することによって行なった。

この反応は生成物がエピメル化する経路としない経路があり、直鎖系の2-アセトアミドエタノールのN-メチル体でエピメル化するのが一般的であることが知られているが、脂環式の2-アセトアミドシクロヘキサノールのN-メチル体はエピメル化しないことが見出され反応速度の測定からも証明された。1つのアミノエタノールの系でジアステレオマーが存在する場合は、中間体のシス位の立体障害のために threo 系が erythro 系より速くなるが、その比の変化は、原系において水酸基と2一位の置換基の間に水素結合などの相互作用がある場合とない場合でかなりのひらきがあることを述べた。反応速度を種々の系で比較した結果、速度を支配しているのは上の置換基の電子的影響よりもむしろそれらにより、水酸基とアシルアミド基の二面体角の大小によっていることを示唆した。そのほか2-アミノシクロヘキサノールについて、転位速度と中間体類似化合物である4,5-シクロヘキサノ-1,3-オキサゾリジノ-2-オンの加水分解速度を比較するなど立体化学的考察を加えた。

論文の審査結果の要旨

隣接した炭素原子 (C_1, C_2) にアミノ基、水酸基をもつ 2-アミノエタノール類は、生理的に重要なものが多い。 C_1, C_2 が不斉炭素である場合、ラセミ体で 2 種類の立体異性体 (threo, erythro) が存在するが、従来 2-アミノエタノール類の立体配置の決定は、甚だ困難なことであった。

鈴木君の論文は、2-アシルアミドエタノール類の強酸による $N \rightarrow O$ アシル転位反応をイソエフェドリン系、クロラムフェニコール系、 β -フェニルセリン系、2-アミノシクロヘキサノール系などの立体異性体について研究したものである。

イソエフェドリン系やエフェドリン系では、相対する立体異性体間ではほぼ同一の結果が得られ、フェニル基とメチル基の交換の影響はほとんどみられなかった。クロラムフェニコールで代表される 2-アミノ-1.3-プロパンジオール系や β -フェニルセリン系では、 $k_2 \text{ threo} / k_2 \text{ erythro} = 3$ であり、エフェドリン系の C_3 のメチル基をカルボン酸エステル、カルボン酸アミド、オキシメチルなどに変えても立体異性体間の速度比が変わらないことは、 $N \rightarrow O$ アシル転位反応に、隣接する置換基の水素結合が影響をもつという興味ある事実を見出した。

さらに開環系では、保持、反転を問わず threo 系が erythro 系より一般に数倍早いことを確認し、 $N \rightarrow O$ アシル転位速度が立体異性体間の threo, erythro の決定に有力な方法であることを示唆している。

一方、 C_1-C_2 の自由回転を拘束されている閉環系の 2-アミノシクロヘキサノール系では、開環系とは逆に転位速度は、 $\text{cis(threo)} > \text{trans(erythro)}$ であり、かつ N -アルキル化合物でも $N \rightarrow O$ アシル転位反応が保持機構のみで進むという重要な事実を見出した。

以上鈴木君の論文は、2-アシルアミドエタノール類の $N \rightarrow O$ アシル転位反応の研究で、種々の新事実を見出し、また保持、反転の反応機構および立体配置と立体配座についても考察を行ない、エフェドリン系、イソエフェドリン系、オキシアミノ酸系、クロラムフェニコール系、シクロヘキサノール系などの立体化学に、寄与するところが大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。