



Title	速度同位体効果による求核置換反応の研究
Author(s)	山高, 博
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24465
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

速度同位体効果による求核置換反応の研究

山 高 博

速度同位体効果による求核置換反応の研究

目 次

第一章 緒論と研究の概要 ——(1)

第二章 ネオフィルおよびネオペンチルエステル
の加成分解反応における同位体効果
——(13)

第三章 置換ネオフィルエステルの加成分解反
応における同位体効果
——(39)

第四章 Menschutkin 型反応における同位体効果
——(49)

第一章 緒論と研究の概要

反応機構の研究が、有機化学の学問体系のすぐ重要な柱であることは云うまでもない。未知の反応が、どのような経路、どのような過程でどんな生成物を生ずるかということが、先見的に予測できることがその最終目標である。云々換えれば、それは反応性を明らかにすることである。そのための一つの方法として、数多くの実験データからある経験則を導き出る、データを整理する方法がある。現在反応機構研究の有力な手段となっている直線自由エネルギー関係則はこれに相当する。もう一つの方法は、反応性を支配する遷移状態の構造を理論的に予想し、これは実験的に推定して、原系と遷移状態の比較により、反応性を明らかにする方法である。理論的予想と1つは古くから Leffler,¹ Hammond² の仮説、さらには最近の Thornton³, Harrisら⁴ の予測則があり、実験的方法と2つは速度同位体効果が有効である。Leffler, Hammondの仮説は、ほぼ同じ時期に提出され、時と1 = Leffler-Hammond postulateと呼ばれるが、その内容は全く同じではない。Hammondは、不安定の中間体を生成する反応の遷移状態が中間体に似てゐると考え、Lefflerはもっと一般的に、反応性の高い反応の遷移状態が原系に近いことを予測している。一方、これらの考え方方が直観的であり、また Hammondの仮説は不安定中間体を生成する反応に

が適用されるべきものであるのに対して、Thornton や Harris は S_N2 の遷移状態構造に関する数学的方法によって予測則を導いた。彼らの考え方によれば、求核種の求核性を高めるようす、あるいは脱離基の脱離能を上げるような摂動は、 S_N2 の遷移状態をより reactant-like になると予測される。しかしながら、これららの理論的予測の方法はいずれも未だ仮説の域を出ず、実験的に確めていく必要がある。

湯川研究室では、この二つの方法の一方と 1. 代表的な直線自由エネルギー一関係則である Hammett 則。他の一方と 2. は速度同位体効果を有機反応の研究の柱と 1. きた。⁵ 本論文では、この内の同位体効果による研究について述べ、最後に両者の関連について触れる。

速度同位体効果が反応機構を研究する有力な方法であることはよく知られている。⁶ 万物の原素と遷移状態との間で、同位体ご標識した元素に関する振動数が変化するとときに同位体効果が現われ、遷移状態ごの振動数が大きく減少するとときに、大きな値が観測される。したがって、同位体効果の有無から注目していける元素に関する結合状態の変化の有無を知ることができ、さらにはその値の大ささから遷移状態構造の違いを推定することが可能である。

現在、炭素の同位体効果が最も成果を上げているのは転位反応の分野である。特に転位が脱離基の崩壊と協奏的に起こるのか、あるいは段階的に起こっているのかを判定するには、転位基の同位体効果

がほとんど決定的情報を提供する。これらに同位体効果の測定されている転位反応は以下のとおりである。

反応	化合物	$\text{F}_2 = 11 - 1 - {}^{14}\text{C}$ 同位体効果
Hofmann 転位	$N\text{-フロルベンズアミド}^a$	1.046
	$N\text{-ブロムベンズアミド}^b$	1.044
Curtius 転位	ベンズアゾド ^{b)}	1.042
	ベニゾイルヒドロキサリ酸	1.032
Lorzen 転位	カリウム ^{b)}	
Wolff 転位	1-(1-ナフチル)-3-ジアツ ^{c)}	1.015
	2-フロハノン ^{b)}	
Beckmann 転位	アセトフェノニオキシル ^{d)}	1.018 ~ 1.026
Wolff 転位	ジアツアセトフェノン ^{d)}	1.00
Schmidt 転位	アセトフェノン ^{e)}	1.00
^{a)} 文献7 ^{b)} 文献8 ^{c)} 文献9 ^{d)} 文献10 ^{e)} 文献11.		

その結果、始めの六つの反応は協奏的にすすんでおり、後の二つの場合には転位段階が律速段階ではないことが明らかである。ここにあげた反応の内の八ヶ九ヶにはつづけて、転位基だけではなく転位原末、転位終末、さらには脱離基の同位体効果も測定されており、それによって転位段階の遷移状態に関する知見が得られてゐる。

加成分解反応につづいて、律速段階ごの隣接基の関与の有無を知ることに重要な問題があるが、この場合にも転位反応の際に用いた手法は有効である。

近々、エーリールアルキル系の加溶媒分解反応における、律速段階の隣接フェニル基のへ型由来があるか否かと、これらことが議論のために打っていった。¹²湯川らは、この反応で隣接フェニル基の炭素同位体効果を測定し、エーフェニルエチル)シレートの加ギ酸分解、カトリフルオロ酢酸分解、エー(エーテル)エチル)シレートの加酢酸分解、カギ酸分解、およびカトリフルオロ酢酸分解反応で正の同位体効果を観測し、隣接基由来の問題に決着をつけた。¹³この反応はフェノニウム中間体を含む複数個のイオン対を経て進行し、溶媒、置換基等の影響によって各イオニン対の重要性が微妙に変化すると考えられており、その後の興味はこのイオニン対の化学の方に移ってきていた。

本研究が対象とするこの置換反応の分野においでも、今述べた加溶媒分解反応を含めて種々の反応で水素の二次同位体効果を中心とした多くのデータが蓄積されてきている。中でもアーモンド水素二次同位体効果は、反応が S_N1 であるか S_N2 であるかといった機構の区別をするための有力な判断材料となつており、最近はこれらに進んで、その大きさを多段階反応の律速段階の決定に利用しようとする方向にきている。¹⁴この目的のための基本仮定の適否には問題がありながら、一つの興味ある発展であると思われる。

一方、炭素の同位体効果は、炭素が有機化合物の骨格を形成する重要な元素であるにもかかわらず、その測定の困難さのために報告されている例は

多くはない。その中で求核置換反応の α -炭素効果は、 $S_{N}1$ が小さい、 $S_{N}2$ は大きな値が観測されており、重水素効果と同様に構造の区別を利用することができると言えられている。例えば、2-クロル-2-メチルプロパンの加水分解反応では、 $k^{18}/k^{14} = 1.03$ 、ヨウ化メチルとビリジンとの反応では、 $k^{12}/k^{14} = 1.14$ の値が報告されている。^{15, 16} また、パラ置換ベンジルクロライドの加水分解反応の反応中心炭素同位体効果は、Q, H, CH₃, CH₃O の各置換体につき $k^{12}/k^{14} = 1.071, 1.064, 1.057, 1.034$ であり、このことは置換基が電子供与基によるにつれて、構造が $S_{N}2$ から $S_{N}1$ へ変化したことを見出している。

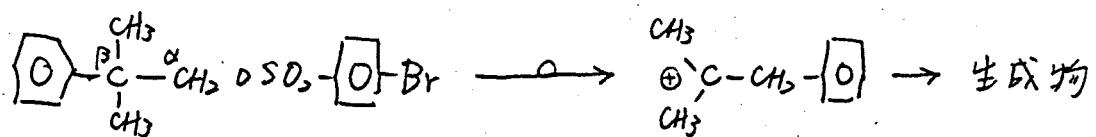
先に述べたように、より大きな同位体効果は遷移状態のより大幅な振動数の減少を意味しており、結合の開裂のみが起こる $S_{N}1$ の方が、結合の開裂と生成とが同時に起こる $S_{N}2$ よりも α -炭素に因する振動数の減少が顕著であると予想されるにもかかわらず、このように $S_{N}2$ がより大きな同位体効果を得られていることは奇妙に思われる。これにつけて以下のようないくつかの理由が挙げられていく。即ち、 $S_{N}2$ では外からの求核攻撃が反応の driving force であるのに對して、 $S_{N}1$ では α -炭素上に生成しきる陽電荷を分散し、安定化をせることが反応を起こす原因である。この分子内の安定化が α -炭素に因する 'additional bonding' と作用し、振動数を増加させ、同位体効果を小さくする。¹⁸ 上の例では、

β -位の二つのメチル基、あるいはアリール基の共役などによる安定化が同位体効果を小さくしている要因である。この説明が正しければ、実際には反応構構だけではなく反応基質の構造や反応溶媒の性質も同位体効果の大ささに影響をもつと予想されるが、この点に图12は測定データが少ないので明らかに至っていない。

置換反応の同位体効果の中でも意味深いデータは、Bendersらによて報告されているヨウ化メチル- ^{14}C といくつかの求核種とのSN2反応での ^{14}C 効果である。その大ささはSN2に通常観測される $k_{12}/k_{14} = 1.09 \sim 1.14$ 程度のものであるが、活性化エネルギーと同位体効果との間に相関性が認められる。即ち、より求核性の低い塩基との反応でより大きな同位体効果が得られていく。残念ながら、Bendersらのデータは測定温度、反応溶媒等の条件が一定でないために厳密な結論は得られないが、このことは反応性と遷移状態との因果関係を炭素同位体効果を用いて調べることの可能性を示すものである。遷移状態構造の予測則というように、一連の反応と遷移状態が反応性によって影響をうけるのであれば、反応性に対する運動を反応中心から離れた位置の置換基変化に限定することによって、遷移状態構造の変化を反応中心炭素同位体効果によって検出できることが期待される。本論文の第三章、むらびに第四章で述べる研究は、このことを念頭におって行ったものである。

研究の概要

第二章 隣接基團とを伴つてすすむ加溶媒分解反応
(k_A solvolysis) の遷移状態に関する詳細可知見を得たために、ネオフィルエステルのこの反応につけて隣接フェニル基、 α -炭素、 β -炭素、および α -重水素同位体効果を測定した。その結果、酢酸、ト

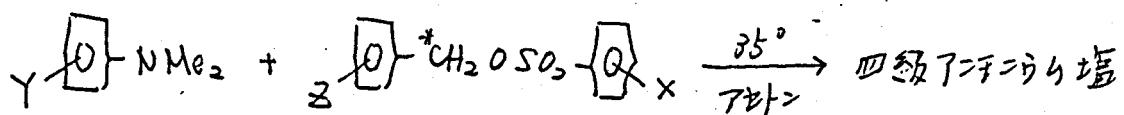


リフルオロ酢酸中で正のフェニル-1位炭素効果が観測され、この反応が二段階速度論のデータから典型的な k_A 反応であると考えられてきたことの妥当性が裏づけられた。 S_N2 に匹敵する大いなる α -炭素効果(両溶媒中で $k_{12}/k_{14} = 1.093, 1.141$)と小なり β -炭素効果(共に $k_{12}/k_{14} = 1.014$)、および中程度の α -重水素効果($k_H/k_D = 1.214, 1.235$; D_2 当り)の値から k_A 反応の遷移状態につけて議論した。この結果を基礎とし次に、律速段階での隣接メチル基團との有無が現在物理有機化学者の興味の的となつてゐるネオペンチルエステルの加溶媒分解反応につけて、同位体効果による研究を行つた。この反応に関することは、速度論、生成物の立体化学、重水素同位体効果等による研究が既に行われてゐるが、これも決定的結論を得るに致つてゐない。その結

果、酢酸中ジメチル基の同位体効果が観測され、また α -一炭素、 α -重水素効果もネオフィル系との値とよく似た値を示し、この反応がよく反応であることが疑問の余地なく結論された。一方、トリフルオロ酢酸中ジメチル基の効果が観測されず、機構の違いが暗示された。 α -炭素、 α -重水素の結果とともに、考えられる機構について議論した。

第三章 第二章で明らかにつけたネオフィルエステルの加成分解反応の遷移状態が反応性によってうける影響を明らかにするために、置換ネオフィルエステルについて α -炭素およびフェニル-1位炭素の効果を調べた。反応性に対する摂動を反応中心から立体的に離れた位置での置換基変化に限定することと、同位体効果の大さきの厳密な比較が可能である。その結果、 α -炭素効果、フェニル-1位炭素効果とも置換基によって値が変化し、しかもその変化の方向は逆方向であった。このことから、隣接フェニル基上の電子求引基は遷移状態を product-like にする; Ph-C₆H₄結合次数を増加させ C₆O結合次数を減少させる、と結論された。

第四章 ネオフィルエステルの加成分解反応の一連の成果が得られたので、著者は、これらに三つの位置の置換基変化が可能で、遷移状態予測則および同位体効果の理論計算との対応が容易な典型的な SN₂ 反応につけて同位体効果を測定した。



同位体効果の総は、置換基活性に応じて興味ある変化を示した。特に注目すべきことは、今まで理論的にはその可能性が示唆されてはいたが²² 実験的に見つかっていなかつた。炭素同位体効果のベル型の変化が始め観測されたことである(図.1)。それ以外

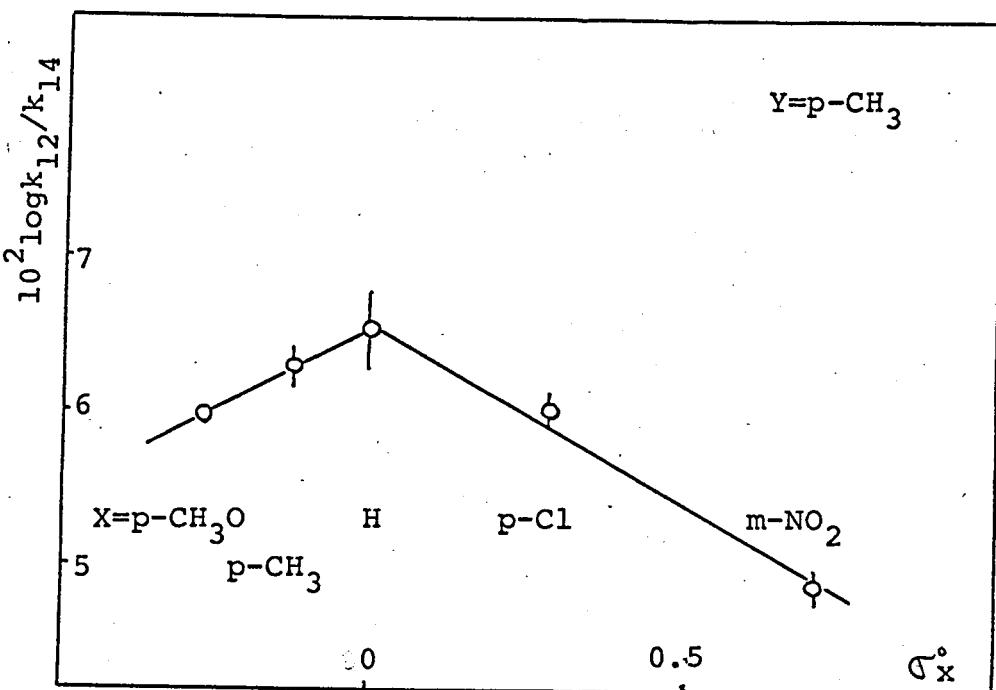


Fig. 1 Plot of Isotope Effects vs Substituent Constants for the Menschutkin type Reaction

の結果をまとめると次のようになる。(1)ベル型の変化の極大点がオニの置換基によって移動する。(2)極大点はX(Y)の電子求引基によって、Y(X)の電子求引

基側へ移動する。(3) 移動の程度は Y 基化の度が X 基化よりも大きい。(4) Y を電子求引基にしたときの変化は Y を電子求引基にした場合と見かけ上同一である。これらの実験事実から次のことが結論された。(1) 遷移状態構造は置換基によって確かに変化しており、(2) その方向は、脱離基および求核種上の電子求引基は遷移状態を各々 reactant-like よりび product-like にするという Thornton, Harris⁴ の予測と一致している。(3) 中心原子上の置換基変化による傾向は Harris らの予測と一致している。この他、反応中心炭素同位体効果の値が遷移状態との二つの反応性結合の力定数の比に大きく依存していることがわかった。最後に、同位体効果から得られた結論と Hammett 则の結果とを比較考察した。

このように本研究の結果、炭素の速度同位体効果が遷移状態の構造ならびに構造変化を調べる有効な方法であることが明らかになり、同時に Thornton や特に Harris らの遷移状態構造予測則の正当性が確認された。

なお、この研究、特にオミニカルおよびオクタエチルアルミニウムの議論を展開するために不可欠である、精度の高い同位体効果を測定する技術は、湯川研究室 R グループの長年の努力によって確立されたものであることを付記しておきたい。

References

- 1) J. E. Leffer, Science, 117, 340(1953).
- 2) G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 77, 334(1955).
- 3) E. R. Thornton, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2915(1967).
- 4) J. A. Harris and J. L. Kurz, J. Amer. Chem. Soc., 92, 349
(1970). 東京化学会刊 (1974), 第4章, 第5章参照。
- 5) ハメット引. 遠藤同位体効果について. 湯川義秀編, 「理論有機化学(反応論)」
- 6) 同位体効果に関する代表的な総説は下記のものがある。
- 6a) L. Melander, Isotope Effects on Reaction Rates, Ronald Press, New York, N. Y., 1960.
- 6b) E. A. Halevi, Prog. Phys. Org. Chem., 1, 109(1963).
- 6c) F. H. Westheimer, Chem. Rev., 61, 265(1961).
- 6d) C. J. Collins, N. S. Bowman ed., "Isotope Effects in Chemical Reactions", Van Nostrand Co., New York, N. Y., 1970.
- 6e) M. Wolfsberg, Accounts Chem. Res., 5, 225(1972).
- 6f) S. E. Scheppelle, Chem. Rev., 72, 511(1972).
- 7) T. Imamoto, S.-G. Kim, Y. Tsuno, and Y. Yukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2776(1971).
- 8) A. Fry, Chapter 6 in ref 6d).
- 9) 湯川. 金. 川上. 宇都, 東大表
- 10) Y. Yukawa and T. Ibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 802(1969).
- 11) 湯川. 島田, 東大表
- 12) この問題に関する. 以下の文献を参照されたい。
- 12a) 守谷一郎, 藤原有機反応機構工, 「加成・脱離反応」 東京化学会刊 (1966).
- 12b) J. E. Nordlander and W. G. Deadman, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1590(1968).
- 13) (a)Y. Yukawa, T. Ando, K. Token, M. Kawada, and s.-G. Kim, Tetrahedron Letters, 2367(1969). (b)Y. Yukawa, T. Ando, M. Kawada, K. Token, and S.-G.Kim, *ibid.*, 2847(1971).
- 14) V. J. Shiner,Jr., Chapter 2 in ref 6d).
- 15) (a)M. L. Bender and G. J. Buist, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4304(1958). (b)J. Bron and J. B. Stothers, Can. J. Chem., 46, 1825(1968).

- 16) M. L. Bender and D. F. Foeg, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5649 (1957).
- 17) A. Fry, p379, Chapter 6 in ref 6d).
- 18) (a)A. Fry, Pure Appl. Chem., 8, 409(1964). (b)J. B. Stothers and A. N. Bourns, Can. J. Chem., 38, 923(1960).
- 19) G. J. Buist and M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4308 (1958).
- 20) (a)S. Winstein, B. K. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber, and J. Corse, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1113(1952). (b) R. Heck and S. Winstein, *ibid.*, 79, 3432(1957).
- 21) (a)J. E. Nordlander, S. P. Jindal, P. von R. Schleyer, R. C. Fort,Jr., J. J. Harper, and R. D. Nicholas, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4475(1966). (b)W. G. Dauben and J. L. Chitwood, *ibid.*, 90, 6876(1968). (c)W. M. Schubert and W. L. Henson, *ibid.*, 93, 6299(1971).
- 22) L. B. Sims, A. Fry, L. T. Netherton, J. C. Wilson, K. D. Reppond, and S. W. Crook, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1364(1972).

第二章 ネオフィルおよびネオベンチルエスチル の加溶媒分解反応における同位体効果

コーアリールアルキル系の加溶媒分解反応における隣接アリール基團との問題は、non-classical 中間体の論争と関連して多くの有機化学者の興味を集め、これまでに20年余り膨大な研究が行われてきた。反応の律速段階での隣接基團との有無を調べるには、反応速度の解析、立体化学的方法等、種々の手段がある。生成物の立体化学による方法はある場合には有効であるが、律速段階とは必ずしも結びつかない弱みがあり、隣接基團には伴う速度加速を見積る方法は比較する基準反応の選定に任意性がある。このことはexo-エノルボニル系に関するBrownの研究に如実に示されている。またHammett則による方法はしばしば非常に有効であるが、場合により置換基の導入が不可能であったり、機構の変化を伴う。これらに対する速度同位体効果、特に隣接基の効果は、得られる情報が直接的で、同位体置換による機構の変化を考慮する必要があるといふ特徴をもち、隣接基團との検出のすぐれた手法である。

湯川らはコーアリールエチル系の加溶媒分解反応につきコアリール-1位の¹⁴C同位体効果を測定し、過程の遷移状態に関する重要な知見を得た。最も簡単なコーアリールアルキル系であるコーフェニルエチルエスチルは、溶媒の種類に応じて k_5 と k_6

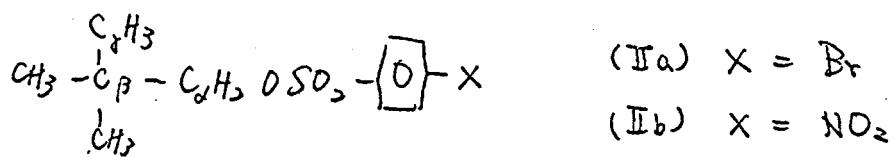
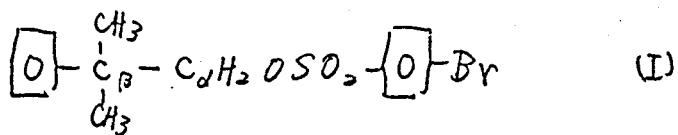
の二つの過程が反応が進行する。酢酸中における k_1 は約 25% であり、これを反映して同位体効果は 0.5% であったが、主と $1 \pm k_2$ 過程が反応が進行するギ酸、およびトリフルオロ酢酸中では 2~4% の正の値を示した。フェニル基に電子供与基を導入した $\alpha-(p\text{-アミニル})\text{エチルエステル}$ は酢酸中でも主と $1 \pm k_2$ 過程が進行するが、この系の同位体効果も 2~4% であった。このような正の値は k_2 過程の律速段階の遷移状態におけるアリール-1位炭素と α -炭素との直接の相互作用の存在を示している。

同じ基質の種々の位置の同位体効果を測定することは反応機構研究の有力な手段であると考えられるので、 k_2 過程の遷移状態に関するさらには詳しい知見を得るためにには、他の位置の測定が望ましい。しかし、 α -アリールエチル系は、ラジカル対復帰の存在が速度データの解釈を複雑にする、また標識位置のスクランブリングをもたらすために最適の系ではない。一方、典型的な k_2 反応と考えられているネオフタル系の加溶媒分解反応では、ラジカル対復帰が観測されないため、測定された同位体効果はそのまま隣接基團との素過程の遷移状態を反映する。そこでフェニル-1位、 α および β -位標識ネオフタルブロシレートを合成し、加酢酸分解、加トリフルオロ酢酸分解反応における速度同位体効果を測定した。また、 α -重水素効果もあわせて測定した。ついで現在、律速段階の隣接基團との有無が有機化学者の注目を集めているネオペンチルエステルの加酢酸

分解、加トリフルオロ酢酸分解反応における α 、 β 炭素効果および α -二重結合同位体効果を測定した。これらの結果から各々の反応機構につけて考察した。

結果と考察

フェニル-1位炭素、 α および β 炭素をもつ標識したネオフィルブロシレート(I)は、各々炭素源と ^{14}C 安息香酸(フェニル-1- ^{14}C)、シアニ化カリウム- ^{14}C 、および安息香酸(ク- ^{14}C)を用いて透岸の方法で合成した。 α および β 炭素を標識したネオペニチルエステル(II)は、炭酸バリウム- ^{14}C およびヨウ化メチル- ^{14}C から合成した。同位体効果は、前述

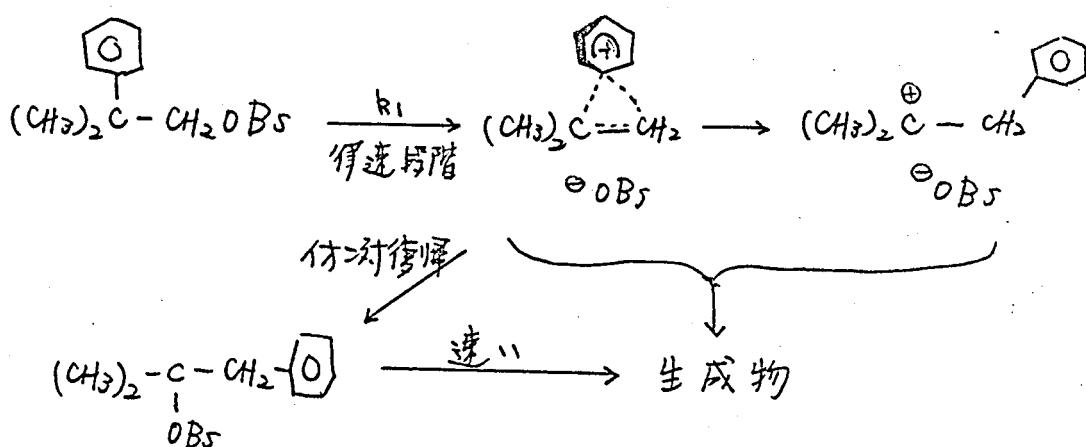


の反応率ごとに未反応エ斯特ルを回収精製後、その比放射能を測定し、(I)式に従って計算した。ここで X は反応率、 A_0 、 A_x は各々反応率 0 、 X の回収エ斯特ルの比放射能である。得られた結果を表Ⅰ、Ⅱに示した。

$$\log A_x = \log A_0 - (1 - k_{14}/k_{12}) \log (1 - X) \quad (\text{II})$$

ネオフィルエステルの反応

ネオフィルエステルの加溶媒分解反応は、既に Winstein によつて生成物の分析、置換基効果、塩効果等が詳しく述べられ、イオニ化とフェニル基の転位といふ協奏的に起こる典型的な反応である。乙アリールエチル系の加溶媒分解反応等の如く過程のモデル反応にはると考えられてゐる。⁴⁾



酢酸、トリフルオロ酢酸で観測された正のフェニル-1位炭素同位体効果は、この反応が k₁₂ 反応であるといふ速報論による結論を裏づけてゐる。d-

Table I. Isotope Effects for Solvolysis of Neophyl Broxylate

	CH ₃ COOH, 75 °C	CF ₃ COOH, 0 °C
10 ⁵ k ₁ , sec ⁻¹	6.99 ± 0.04 ^{a)}	7.62 ± 0.07
k ₁₂ /k ₁₄ , Ph-1	1.023 ± 0.001	1.035 ± 0.001
k ₁₂ /k ₁₄ , α	1.093 ± 0.003	1.141 ± 0.001
k ₁₂ /k ₁₄ , β	1.014 ± 0.001	1.014 ± 0.001
k _H /k _D , α (per D ₂)	1.214 ± 0.002	1.247 ± 0.008

a) standard deviation, s

Table II. Deuterium Isotope Effects for k_{Δ} Solvolysis
of 2-Arylalkyl Esters

Compound	Solvent (°C)	$(k_H/k_D)_{\alpha}^{d)}$	$(k_H/k_D)_{\beta}^{d)}$
$C_6H_5CH_2CH_2OTs^a)$	HCOOH (75.25)	1.17	1.00
$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2OTs^b)$	CH_3COOH (75)	1.18	1.00
	HCOOH (50)	1.20	0.97
$2,4-(CH_3O)_2C_6H_5CH_2CH_2OBS^c)$	HCOOH (25)	1.23	
	HCOOH (20)	1.24	

a) ref 11 b) ref 5(a) c) ref 5(b) d) per D₂

重水素効果は、兩溶媒とも D₂ 当り 1.20 余り²、
これまでに 2-アリールエチル系が報告されていふ
値と同程度の大さきである(表II)。α-D 効果は S_N
Z では小さく通常 1.00 附近があり、Limiting S_NI
では大きく、スルボン酸エステルの場合に D₁ 当り 1.22
程度であるから、^{6,7} k_{α} の値は兩者の中间に位する。
ニ小ト対 1 2 今回初めて測定された α-炭素効果は、
1.09 - 1.14 & ¹⁴C 効果に 1 2 は相当に大きい。α-光
効果は S_NI では小さく 1.03 程度、S_NZ では 1.09 - 1.
14 の大きさの値が報告されており、⁸ 本反応の値は S_NZ
の値に匹敵する。このようほ中程度の α-D
効果と大きい α-C 効果は、 k_{α} 反応に特有の遷移
状態構造に由来するはずである。

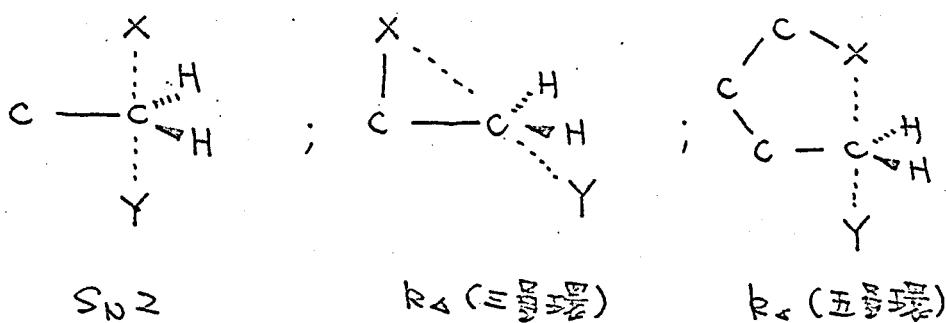
速度論的には一分子反応であるが、得速度階段が隣
接フェニル基の求核電子云がある点でこの反応は S_NZ
に似ており、このことが大きい α-光効果の原因で
ある。一方、S_NZ の α-D 効果が小さのは、
遷移状態での面外変角振動が求核種によつて阻害さ
れ、その振動数が増加するためと考えられてゐる。⁶

Table III. α -D₂ Isotope Effects for k_{Δ} Reaction

Compound	Solvent	Temp., °C	k_H/k_D , (per D ₂)
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ CH ₂ OBS	CH ₃ COOH	75	1.214
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ CH ₂ OMns ^{a)}	CF ₃ COOH	70	1.210
CH ₃ OC(CH ₃) ₂ CH ₂ ONS ^{a)}	CH ₃ COOH	85	1.088
CH ₃ OCH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH ₂ OBS ^{b)}	96% EtOH	40.5	1.00

a) ref 9, OMns is 6-methyl-2-naphthalenesulfonate.. b) ref 10

したがって、 k_{Δ} 反応の場合にも求核原子の存在は α -水素に因する変角振動を増加させ、 α -D効果を Limiting の値から減少させるはずであるが、 実際にはその程度は通常の S_NZ に較べずっと小さい。 この原因と 1 つ先ず考えられることは、 S_NZ と k_{Δ} 反応の遷移状態における立体構造の違いである。 即



ち、 S_NZ における求核種は脱離基の背面から、 求核種 - C_α - 脱離基の作る直線が C_αH₂ 平面と直交するよう分子形で接近するのに對し、 この k_{Δ} 反応では求核種がともと分子内の β -炭素上にあるため、 遷移状態での立体配座は S_NZ の場合とは異なっているであろう。 このためには、 この k_{Δ} 反応では遷移状態での面外変角振動が S_NZ の場合難阻害されず、 大きな α -D 効

果を示したと考えよことができる。この可能性を調べるために、最近出版によつて、 β 位にフェニル基をもつた化合物の加成・分解反応の α -D効果が測定された。⁹ この化合物は五員環では六員環の遷移状態を通るため、 β N₂と類似の立体配座をとりこれが可能である。結果は表Ⅲに示した。表からわかるように、 α -D効果は炭素とフェニル基が β 位から α 位に変わつてもほとんど変化しないから、上述の可能性は否定された。眞の原因は、炭素とフェニル基の低い求核性と溶媒の高いイオニ化能のために、 α -炭素に炭素は“loosely bound”で遷移状態を通ることはないかと思われる。より求核性の高いCH₃O基が炭素とする反応で小さな値が得られていることは、この考え方には矛盾しない。

β -D効果は小の値を示した。これはエーテル系で β -D効果が1.00であるとの对照的である(表Ⅰ)。 β -D効果が観測されなかつたことは、遷移状態が β -炭素に炭素とする結合状態に変化が生じて、ことの証拠と考えられてきたが、炭素効果の結果はそれを否定し、何らかの変化が起こつてることを示してゐる。おそらく p -C₆H₅結合の部分開裂が生じてることであろう。Hartmannらは、糖の仮想的な平衡反応における、同位体で置換した原子が平衡の兩状態に集積する比率、分配率(fractionation factor)を計算して1.13。¹² データを使って、CH₃^{*}CH₂CH₃ + $\triangle \rightleftharpoons$ CH₃CH₂CH₃ + \triangle^* なる平衡反応の分配率を算出すると、0.988となる。

った。このことは、 β -¹⁴Cより直鎖のメチレンを好んでおり、 k_A 反応の遷移状態が三員環に近似であるとすれば Ph-C₆H₅ 結合の部分開裂を考慮して $k_B/k_A = 1.024$ 程度の同位体効果を説明することができるのである。しかししながら、原系の(I)の β -炭素は通常のアルキル炭素ではなくベンジル位炭素であり、遷移状態は通常のシクロプロパン環ではない。また、同様の計算を行えば、この反応の β -D 同位体効果は 1.072 程度の値を示さなければならぬが、これはネオフィルエステルと類似の遷移状態構造を通じて考へられる2-アリールエチル系で、 $k_H/k_D = 1.00$ であった事実と一致しない。

ともあれ、正の β -¹⁴C 効果は遷移状態の Ph-C₆H₅ 結合の伸縮あるいは変角に対応しているおり、他の位置での同位体効果と共に k_A 反応の特徴的な遷移状態構造を反映している。

同位体効果に及ぼす溶媒の影響を見てみると、全体的にトリフルオロ酢酸中の方が大きいものの、測定温度の違いを考慮すれば各位置につき基本的には相違なく、兩溶媒中の構造の変化は認められないと。しかし、 α -炭素効果だけは、同位体効果の温度依存性を考慮しておもむろにトリフルオロ酢酸中の方が大きい。同位体効果がトリフルオロ酢酸中より他の溶媒中よりも大きいことは、かなり一般的に見られる傾向である。その原因は溶媒によって遷移状態構造が変化するためか、あるいは單にカチオン部分への求核的溶媒和の程度が異なるためであろうが、今

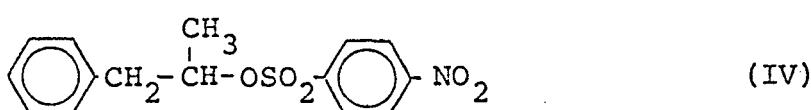
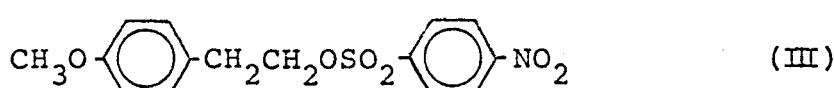
後に残された興味ある問題である。

各位置の同位体効果の値と、最近松田らによつて測定された α -（タ-アニシル）エチル）シレート（III）、1-フェニル-2-プロピルノシレート（IV）との値と比較した（表IV）。(I) の加溶媒分解反応の速度は、イオニ化の段階をその多く反映しているが、(III) ではイオニ対復帰があるために速度定数はイオニ化の段階とその次の段階の両方に關係していると考えられ、二つの反応を比較する際には、 k_f/k_i のもつ意味の違いを考慮する必要がある。Hurry はイオニ対の存在する反応の同位体効果を、イオニ化の同位体効果 F_i/F^* と分配の同位体効果 F/F^* に分離して解説し、イオニ対復帰の存在が同位体効果の大きさに影響を与える

Table IV: Carbon-14 Isotope Effects for k_{Δ} Solvolysis of 2-Arylalkyl Esters

Solvent	Compound (T, °C)	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}^{14}\text{C}$	$\alpha-\text{C}^{14}\text{C}$	$\beta-\text{C}^{14}\text{C}$
CH_3COOH	I (75)	1.023	1.093	1.014
	III ^{a)} (60)	1.028		
HCOOH	III ^{b)} (30)	1.022	1.095	1.009
	IV ^{b)} (25)	1.020	1.042	1.011
CF_3COOH	I (0)	1.035	1.141	1.014
	III ^{a)} (0)	1.039		

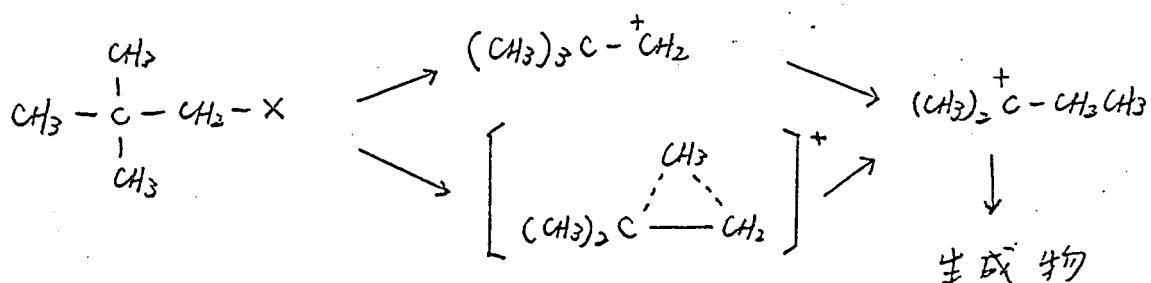
a) ref 13 b) ref 14



ことを示した。¹³ この考え方をこの系に適用すれば、 $k_{12}/k_{14} \cdot F_{12}/F_{14}$ が表わされる(Ⅲ)の同位体効果は(I)の場合の k_{12}/k_{14} と異なつていいものはない。實際には、反応半減が他の場合と異なつて二级であるために小さな値を与えたと考えられる(IV)のメー炭素効果、および溶媒効果をうけている(I)のトリフルオロ酢酸中でのメー炭素効果を除けば、全てのエステルにフリコ同位体効果の値はよく似ており、イオニ対復帰の有無など反応機構の微妙な違いはあるものの、ネオフィルエステルの反応が他の k_4 反応の良いモデルであることが裏づけられた。

ネオペンチルエステルの反応

ネオペンチルエステルの加溶媒分解反応がたゞ反応であるか否かは、現在物理有機化学者の大半が興味を集めている。加溶媒分解反応の条件下では、エステルに対する溶媒の求核攻撃は起りえないのと、反応は Me 基の隣接基團によって進むが、单なるイオン化の後に、Me 基の転位が起こるかのいずれかである。事實、生成物は全て転位したセアミルカチオンに由来する化合物である。この反応の機構



に因りこの二つを速度論的方法、生成物の立体化学および重水素同位体効果によつて研究をへてきました。先ず、ネオペニチルエステルのエチルエステルに対する速度比が、エタノール中¹⁵の 5.6×10^{-4} から酢酸、ギ酸となることによつて増加し、 k_4 反応を促進すると言えられておりトリフルオロ酢酸中¹⁶には 160 と大きいこと、および β -炭素上のアルキル基の立体的高さが増すと加酢酸分解速度が速くなることが、 k_4 機構の証拠と言えられており¹⁵⁻¹⁷(表V, VI)。

Table V Relative Rates of Ethyl and Neopentyl Tosylate at 75°C^{a)}

	C_2H_5OH	CH_3COOH	$HCOOH$	CF_3COOH
CH_3CH_2OTs	356	9.2	226	6.4
$(CH_3)_3CCH_2OTs$	0.2	1.0	227	1018

a) ref 15

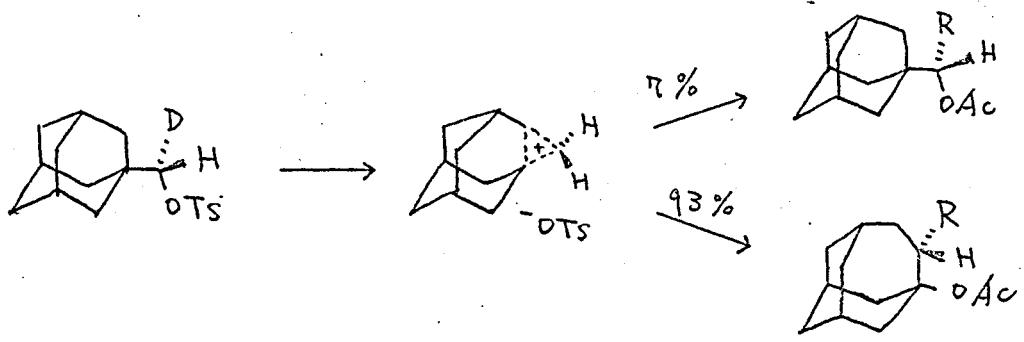
ネオペニチル系と類似の反応をすると
次らの如き
アダマンチル
カルビニルエステルの α -D₁置換による

光学活性体が加酢酸分解反応で完全に立体保持のアセテートを与えることから k_4 機構と矛盾しない。¹⁸これに對し、特殊なネオペニチル型化合物の場合¹⁷を

Table VI Relative Rates of Acetolysis of $RC(CH_3)_2-CH_2-OBs$ ^{a)}

R	Rel. Rate	R	Rel. Rate
CH_3	1.0	$i-C_4H_9$	4.1
C_2H_5	2.4	$i-C_3H_7$	7.1
$n-C_3H_7$	2.3	$s-C_4H_9$	7.9
$n-C_4H_9$	2.4	$t-C_4H_9$	34.0

a) ref 16



除けば β 位のアルキル置換による加速の程度は大きくなく、隣接基團を期待しなくてもイオニ化段階での k^* 値を酢酸中で -4.0 と仮定しても、純粹に極性効果の結果と見て理解できるとの指摘がある。¹⁹ トリフルオロ酢酸中のエチルエステルに対する比、160 倍、も同様に極性効果を説明できる。²⁰ 原系が立体的に安定があり、隣接基團をすることによって遷移状態の歪が増すために、隣接基團による遠位加速効果がより大きいと予想される。アダエンチルカルビニルエステルの方がネオペンテルエステルよりも酢酸中でわずかに速いことも、 k_A 機構と合へ入らない。¹⁹ 段階的機構の積極的な証拠と見て、加水分解およびかトリフルオロ酢酸分解反応で転位メチル基の重水素同位体効果が観測されなかったこと、 $k_H/k_D = 1.0$ 、が考えられていたが、²² この場合にも、転位しない二つの CD_3 基が適度の逆同位体効果をもつてば全体として $k_H/k_D = 1.0$ に付く可能性が指摘され、 k_A 機構を否定する決め手とはなり得ない。²³ このようにこれまでのいずれの方法も機構判別の強い証拠と考えられますが、この系での逆同位体効果を測定し、ネオブリルエステルの値と比較することによって明

確な結論が得られることが期待される。

表IVの酢酸中での α およびメチル基効果を表Iの酢酸中での値と比較してみると、転位基の値を別にすればよく似ており、ネオペンチルエステルの加酢酸分解反応がネオフルカルエ斯特と同じく k_1 機構ですすむことが示唆される。さらに転位メチル基の相当に大きな同位体効果は律速段階でのメチル基関与の存在を示しており、この反応は疑いの余地なく k_1 機構ですすんでいることが結論される。

これらに対し、トリフルオロ酢酸中では一メチル基効果が観測されず、酢酸中とは違う機構が考えられる。一炭素効果が温度の違いを考慮したこと、(I)のトリフルオロ酢酸中の値より小さくなることと同様である。一メチル基の効果から判断すれば、C₆-O結合開裂の段階が律速段階で、メチル基はその後に転位すると考えられる。しかしながら、イオン対の形ではあっても β 位に安定化に寄与する官能基を持たない草純の一級のアルキルカチオンが生成したという例はこれまでに多く、最終的な結論は全く

Table VII. Isotope Effects for Solvolysis of Neopentyl Esters

	IIa, CH ₃ COOH, 100 °C	IIb, CF ₃ COOH, 65 °C
$10^5 k_1, \text{sec}^{-1}$	2.82 ± 0.01	7.51 ± 0.06
$k_{12}/k_{14}, \alpha$	1.074 ± 0.002 ^{a)}	1.073 ± 0.002
$k_{12}/k_{14}, \gamma$	1.050 ± 0.001	1.001 ± 0.001
k_H/k_D	1.187 ± 0.001	1.190 ± 0.010

の同位体効果の値、すらびに他の実験結果が矛盾なく説明されるまで保留すべきかも知れない。

Δ_{H} 反応^aの α -炭素の同位体効果の値は小さく、例えば塩化ナトリウムの水分子解反応^bは $k_{12}/k_{14} = 1.027$ である。^{8a}されば、遷移状態^cの反応中^d炭素に対する共役等の安定化によつて^e α -炭素に関する振動数^fが増加するためと解釈されてゐる。²⁴ そうざあれば、反応中^gが二級、一級と変化することによってその振動数の増加の程度は小さくなり、同位体効果が大きくなることが予想される。残念ながら、一級はもちろん二級アルキルカチオンを生成する反応^gの^h同位体効果のデータはないが、一級カチオンの場合には 1.07 程度の^h効果はありうるであろう。一方、(II) のトリフルオロ酢酸中の α -重水素効果、 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.19$ は k_1 待遇の場合に考へられてゐる limit-ing value の $1/2$ は $1/3/4$ の値よりもいくらか小さいが、²⁵ 炭素効果と同様一級のアルキルカチオンを生成する反応^gの α -D 効果の大さきを判断することはむつかしい。硫酸中^g、完全に転位したエーテルカチオンからの生成物を与える m-プロピルカチオニカルトシレートに較べ、 α -D₂ エチルトシレートの硫酸中の反応は重水素の転位をほとんど伴はず²⁶ イオン対を経てすすむと推定される。この反応^gの α -D₂ 効果は 1.18 であり^{26, 27} (II) のトリフルオロ酢酸中の値とよく似てゐる。この程度の値が、一級カチオンを生成する反応^gの α -D 効果の典型的な値かとも知れない。あるいは、Schleyer が指摘したように、B 位に

オーブテル基のようす嵩高い基が存在することが、(II) のトリフルオロ酢酸中のメチル効果を通常の k_1 律達の値よりも小さくしている原因とも考えられる。²³

ともあれ、トリフルオロ酢酸は硫酸程ではないが強酸であり、 k_1 反応を促進する以上に k_2 過程（单なるイオニ化）を加速すると予想され、この溶媒中の (II) の反応がイオニ性を経て進行することはありうると考えられる。しかし、この機構に関する最終的了結論は、今後の他方向からの研究結果を待つて下されるべきであろう。

実験の部

(合成)

ネオフィルクロライド

ベンゼン 240g (3.08 mol) と濃硫酸 170g の混合液に、メタリルクロライド 100g (1.09 mol) を内部温度が 20~24 度に保つよう速度で約 4 時間滴下した。室温で一夜攪拌後、有機層を分離・洗浄したのち、乾燥・減圧蒸留した。

b.p. 110~111°/14 mm Hg, (文献値^{4cc} 95.1~95.2°/10 mm Hg)
132.5g (0.78 mol) 71.5%

ネオフィルアルコール

ネオフィルクロライドを Whitmore の方法²⁹ で Grignard 酸化して合成した。b.p. 115~120°/14 mm Hg, (文献値³⁰ 130~132°/30 mm Hg)

ネオフィルブロシレート

ネオフィルアルコールから Trippon 法³¹ で合成した。ベンゼン-リグロインから再結晶した。m.p. [81~81.5], (文献値^{4cc} [80.8~81.5])

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{17}O_3SBr$, C: 52.03, H: 4.64, S: 8.68, Br: 21.66, Found. C: 52.19, H: 4.68, S: 8.34, Br: 22.14

α -D₂ ネオフィルブロシレート

重水素化リチウムアルミニウムを用いて常法により合成した。m.p. [81~81.5]

Anal. Calcd. for $C_{16}H_{15}D_2O_3SBr$, C: 51.76, H: 5.15

S: 8.64, Br: 21.52, found. C: 51.91, H: 4.98, S: 8.90
Br: 21.21

ネオペンチルブロシレート

市販のネオペンチルアルコールから Tipson 法により合成した。リグロインより再結晶した。m.p. [69-70] (文献値¹⁶ [69-70])

Anal. Calcd. for $C_{11}H_{15}O_3SBr$, C: 43.01, H: 4.92, S: 10.44
Br: 26.01, Found. C: 42.73, H: 4.89, S: 10.73, Br: 26.19

ネオペンチル- α -ニトロベンゼンスルホネート

ベンゼン- m -ヘキサンから再結晶した。m.p. [113.9-114.5] (文献値¹⁹ [111.8-112.0])

Anal. Calcd. for $C_{11}H_{15}NO_5S$, C: 48.34, H: 5.83, N: 5.13
S: 11.73, Found. C: 48.09, H: 5.55, N: 5.15, S: 11.86

α -D₂ ネオペンチルブロシレート

m.p. [69.5-70.0]. Anal. Calcd. for $C_{11}H_{13}D_2O_3SBr$.
C: 42.73, H: 4.89, S: 10.37, Br: 25.84. Found. C: 42.64,
H: 4.94, S: 10.63, Br: 26.13

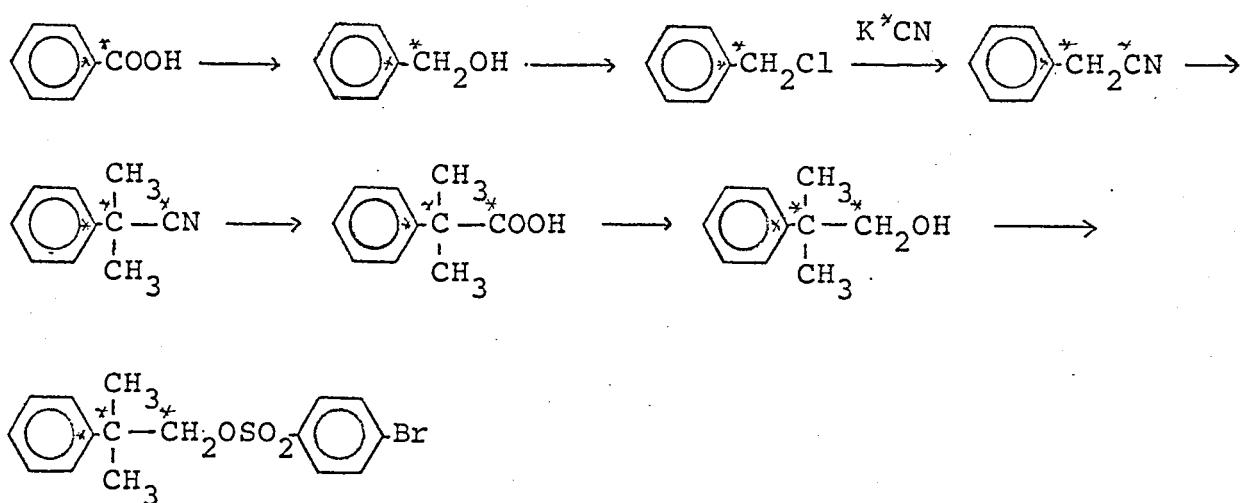
α -D₂ ネオペンチル- α -ニトロベンゼンスルホネート

セバリン酸ナトリウムとオニール- α -酸塩化物と、重水素化リチウムアルミニウムで還元して合成した。m.p. [113.5-114.2]

Anal. Calcd. for $C_{11}H_{13}D_2NO_5S$, C: 47.99, H: 5.49, N:
5.09, S: 11.65, Found. C: 47.93, H: 5.50, N: 5.04,
S: 11.77.

¹⁴C 標識ネオフィルエステルの合成

フェニル-1位、 α および β 炭素を¹⁴C 標識したネオフィルブロシレートは、当社の安息香酸($1\text{-}^{14}\text{C}$)、シアニ化カリウム-¹⁴C および安息香酸($\text{ケ-}^{14}\text{C}$)を源とし下記の経路で合成した。比放射能は約 4 mCi/mol である。



β -フェニルイソブチロニトリル

方法(A)。2l の三口フラスコに液体アミニアを 600ml たれ、これに硝酸セニ鉄の触媒下にナトリウム 21.8g (0.947 mol) を反応させた。フラスコをドライアイスバスで冷却し、ヨウ化メチル 120g (0.845 mol) とフェニルアセトニトリル 22.5g (0.188 mol) を 1 時間滴下した。さらにもう 1 時間攪拌した。 60g (1.10 mol) の塩化アミニウムを加えて反応を止めアミニアをとばしエーテルで抽出した。乾燥後、減圧蒸留した。b.p. $113\text{-}118^\circ/21\text{mmHg}$, (文献値³² $81\text{-}82^\circ/2.2\text{mmHg}$), 14.2g (0.098 mol) 52.3%

方法(B)。Tarako ら類似の方法で合成した。³³ DMSO, 100 ml にヨウ化メチル 60g (0.42 mol) とフェニルアセトニト

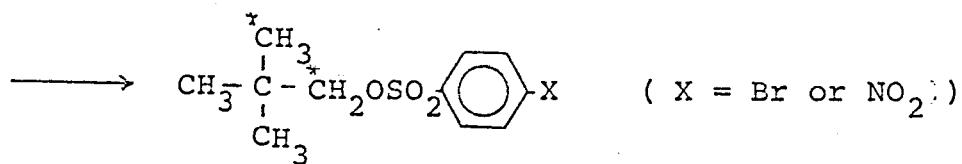
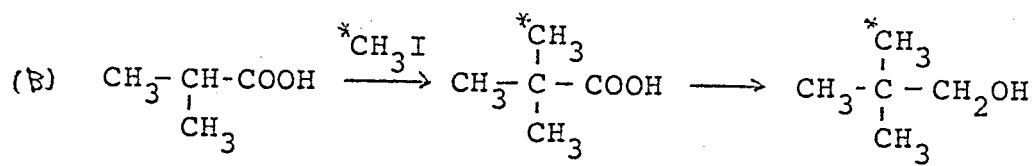
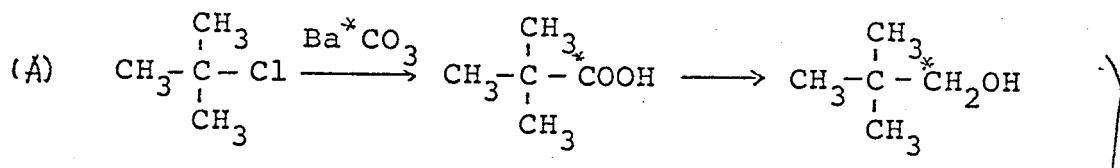
トリル 23.4g (0.20 mol) を入れ、ニホン 50% 水酸化ナトリウム水溶液 64g を、内部温度が 40-50°C に保つよう速やかに滴下した。ヨウ化メチルを 10g 加え、そのまま室温で一夜攪拌した。大量の水にかけ塩化メチレンに抽出した。乾燥後、減圧蒸留した。b.p. 88-90°/10mmHg, 28g (0.19 mol) 95%.

β-フェニルイソブチロニトリル

β-フェニルイソブチロニトリルを硫酸水溶液に加水分解すればニトロ、コ合成了。m.p. [79-79.5°]。（文献値²⁴, 77-78°）

¹⁴C 標識ネオペンチルエステルの合成

αおよびβ位を¹⁴C 標識したネオペンチルエステルは、炭酸バリウム-¹⁴C、ヨウ化メチル-¹⁴C を¹⁴C 源とし、2 種の方法（A）、（B）で合成した。



α - ^{14}C ピバリニ酸

塩化カーブチルと放射性炭酸ガスの Grignard 反応で合成した。³⁷ マグネシウム 1.90 g (0.078 mol) の無水エーテル 20 ml 溶液に塩化カーブチル 7.22 g (0.078 mol) の無水エーテル 55 ml 溶液を室温で反応させた。反応開始剤と 12 少量のヨウ素を用いた。生成した Grignard 試薬を真空ラインに接続した反応容器に入れる。液体窒素で冷却し排気した。別の容器に予め入れておいた炭酸バリウム- ^{14}C 3.0 g (0.0152 mol) に滴下ロートから濃硫酸 21 ml を徐々に滴下し、放射性炭酸ガスを発生させ、先の反応容器に導いた。液体窒素をはずし、室温で反応を完結させた。後処理を 12 蒸留した。 b.p. 150-155° (文献値³⁵ 92°/45 mm Hg)

γ - ^{14}C ピバリニ酸

イリ酪酸をメチル化して合成した。³⁸ デイリプロピルアミン 10.12 g (0.10 mol) の THF 90 ml 溶液を寒剤で冷し、これに n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 82.6 ml (0.10 mol) を 45 分で滴下した。イソ酪酸 3.52 g (0.04 mol) を 12 分で加え、50 °C に加温し、2 時間攪拌した。生成したミルク状の溶液にヨウ化メチル- ^{14}C 5.68 g (0.04 mol) を 10 分間で滴下し、1 時間反応させた。さらにヨウ化メチル 8.52 g を 2 回に分け加え、2 時間攪拌した。水を加えて溶解し、後処理を行った。 b.p. 113°/118 mm Hg.

(測定)

酢酸の精製

反応溶液の酢酸は、2 wt% の過コニカン酸カリウムを加え、

8時間還流後、蒸留したものを、ホウ酸トリアセテルで脱水
蒸留して精製した。

b.p. 118-118.5°, 楊因度 16.5°, 99.85%

トリフルオロ酢酸の精製

ネオフィルエステルの反応に用いたトリフルオロ酢酸は、
五醇化リニンから蒸留した (b.p. 71.5-72°), 1 wt% の無水トリフ
ルオロ酢酸を加えたものである。ネオペンチルエステルの反
応には、2 vol% の無水トリフルオロ酢酸と数時間還流後、
2回精留したの (b.p. 71.5-72°) に 1 wt% の無水トリフル
オロ酢酸を加えたのを使用した。

加酢酸分解反応

反応速度は、生成するアブロモベンゼンスルホン酸
を酢酸ソーダの酢酸溶液で塩とし、過剰の酢酸ソーダをメー
クフルベンゼイニを指示薬として過塩素酸の酢酸溶液で滴
定して測定した。過塩素酸溶液は、酸の水溶液を精製酢酸に
溶かし、計算量の無水酢酸を加えて調製した。その濃度はフ
タル酸水素カリウムを滴定して決めた。他の測定手順は、文
献中的方法²⁶と同様である。無限大反応後の滴定量と 1 つは
15~20 分減期後の値を用いたが、ネオペンチルエステルの
反応では反応液の着色のために精度の良い無限大の値が測定
できなかつたので、初濃度と滴定剤の濃度とから計算を求め
た。いずれの場合にも、速度プロットは相関係数 0.9997
以上の高い直線性を示した。

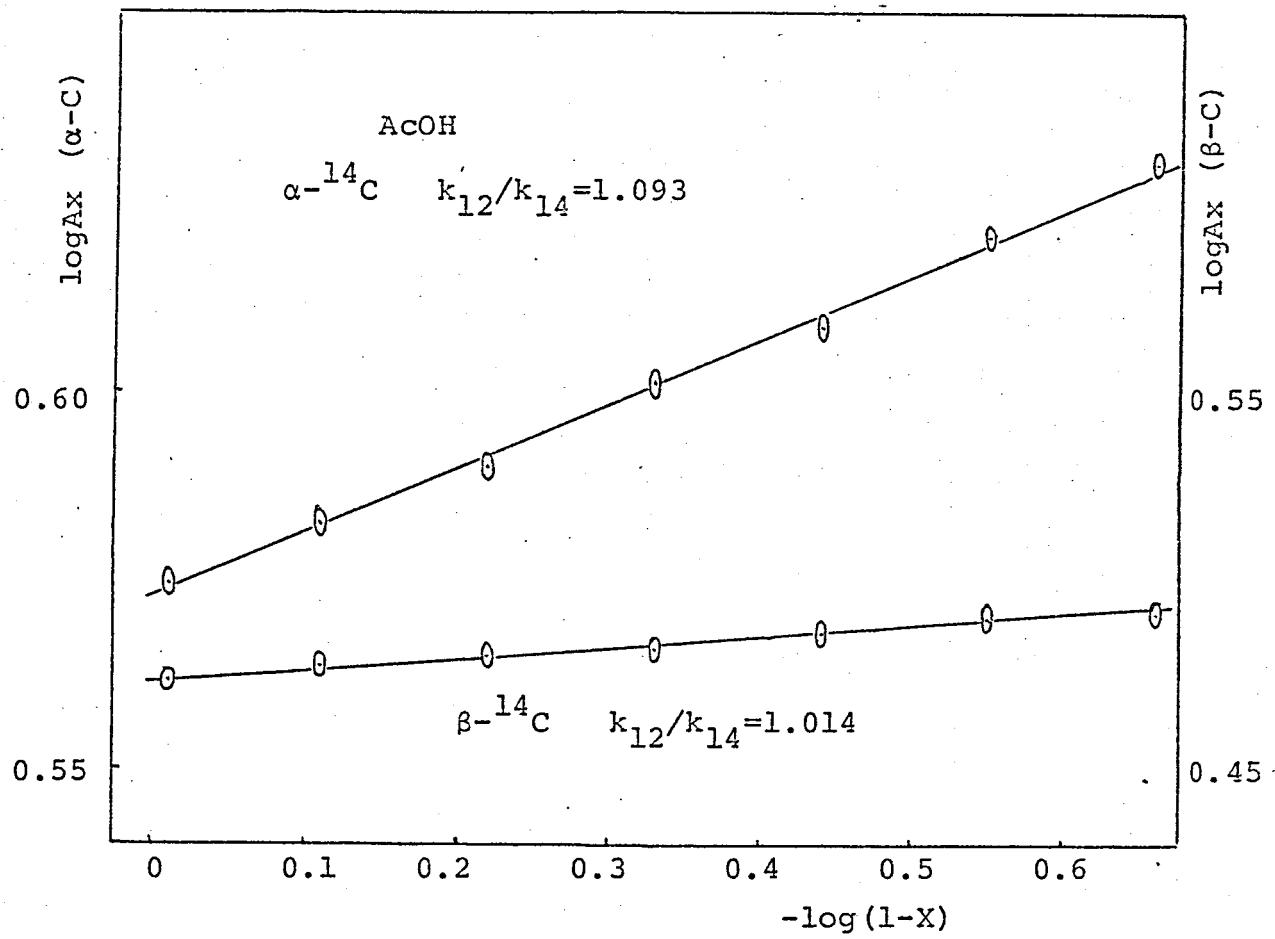
カルトリフルオロ酢酸分解反応

反応速度は、UVを用いて出発エステルの吸収、 $\lambda = 249$ 、および 243 nm の吸収強度の変化を追跡することにより測定した。初濃度はネオフィルエステル、ネオペニチルエステルがそれぞれ 0.02M 、 0.04M である。その他の方法は文献中の方法²¹と同様である。速度プロットは、相関係数 0.999 以上との直線性を示した。低温での測定には封管を用い、バッキ法を行った。

同位体効果の測定

0.05M のように ^{14}C 標識エステルを $150\mu\text{l}$ のメスフラスコに入れ、反応溶媒を満たす。よく振って溶かした後、各反応率の回収エステルが 100 mg 以上にるように計算した液量をピペットでより封管に封する。所定の温度の恒温槽で反応を行ひ、一定時間毎に封管をとり出し氷水で急冷して反応を停止する。封管を開け、5倍量の蒸留水に反応液を入れ一日冷蔵した。抽出した未反応エステルの結晶をグラスフィルターでロ過した。粗結晶を乾燥後、再結晶して比放射能測定用のサンプルとした。低温での反応の場合には、反応液をピペットで直接蒸留水にあけ、反応を停止した。

未反応の回収エステルを各反応率毎に $\sim 10\text{ mg}$ 精粹し、微量分析用酸化装置で酸化燃焼させ、放射性炭酸ガスとした。これをオニチャーバーに集め、タケダ理研TR-84M型振動容積計でオニチャーバーの気流を測定し、比放射能を求めた。この比放射能と反応率から計算式（本文参照）に従って同位体効果を計算した。代表的な結果を次に示した。各反応率の比放射能の値は二回以上の測定値の平均値である。



References and Footnotes

- 1) カラム分解反応における陽接基の付与における下記のものを参照された。
 1a) 宗行、多田「理論有機化学(精進編)」第3章、中川正澄編、化学同人(1974).
 1b) B. Capon, Quart. Rev., 45(1964).
 1c) C. J. Lancelot, D. J. Cram, and P. v. R. Schleyer, in "Carbonium Ion", G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y. 1972, Chapter 27.
- 2) H. C. Brown and E. N. Peters, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1927(1975).
- 3) (a) Y. Yukawa, T. Ando, K. Token, M. Kawada, and S.-G. Kim, Tetrahedron Letters, 2367(1969). (b) Y. Yukawa, T. Ando, M. Kawada, K. Token, and S.-G. Kim, *ibid.*, 847(1971).
- 4) (a) S. Winstein, B. K. Morse, E. Grunwald, K. C. Schreiber, and J. Corse, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1113(1952). (b) R. Heck and S. Winstein, *ibid.*, 79, 3432(1957). (c) A. H. Fainberg and S. Winstein, *ibid.*, 78, 2763(1956). (d) A. Diaz, I. Lazdins and S. Winstein, *ibid.*, 90, 6546(1968).
- 5) (a) W. H. Saunders, Jr. and R. Glaser, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3586(1960). (b) C. C. Lee and L. Noszko, Can. J. Chem., 44, 2491(1966).
- 6) A. Streitwieser, Jr., R. H. Jagow, R. C. Fahey, and S. Suzuki, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2326(1958).
- 7) (a) V. J. Shiner, Jr., M. W. Rapp, E. A. Halevi, and M. Wolfsberg, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7171(1968). (b) J. M. Harris, R. E. Hall, and P. v. R. Schleyer, *ibid.*, 93, 2551(1971).
- 8) (a) M. L. Bender and G. J. Buist, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4304(1958). (b) M. L. Bender and D. F. Hoeg, *ibid.*, 79, 5649(1957).
- 9) 山野・未発表
- 10) R. Eliason, M. Tomic, S. Borčić, and D. Sunko, Chem. Comm., 1968, 1490.

- 11) W. H. Saunders Jr., S. Ašperger, and D. H. Edison, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2421(1958).
- 12) S. R. Hartshorn and V. J. Shiner,Jr., J. Amer. Chem. Soc., 94, 1002(1972).
- 13) (a) B. L. Murr and M. F. Donnelly, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6686(1970). (b) B. L. Murr and M. F. Donnelly, *ibid.*, 92, 6688 (1970).
- 14) 松田.未発表
- 15) W. G. Dauben and J. L. Chitwood, J. Amer. Chem. Soc., 90, 6876(1968).
- 16) E. N. McElrath, R. M. Fritz, C. Brown, C. Y. Legall, and R. B. Duke, J. Org. Chem., 25, 2195(1960).
- 17) W. G. Dauben and J. L. Chitwood, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1624(1970).
- 18) S. H. Liggiero, R. Sustmann, and P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4571(1968).
- 19) J. E. Nortlander, S. P. Jindal, P. v. R. Schleyer, R. C. Fort,Jr., J. J. Harper, and R. D. Nicholas, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4475(1966).
- 20) 速度比 160 倍は Hammett-Taft 式 $\rho^* = -7.3$ に相当する。 $\text{Ac}-\text{RO}_2\text{C}$ の速度は AcO 分解 $\rho^* = -2.57$, カトリフルオロ酢酸分解 $\rho^* = -7.1$ で相違しているので $\rho^* = -7.3$, $\text{R}_2\text{C}-\text{RO}_2\text{C}$ のカトリフルオロ酢酸分解反応で $\rho^* = -7.3$ の値は充分可能性がある。
- 21) P. E. Peterson, R. E. Kelley,Jr., R. Belloli, and K. A. Sipp, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5169(1965).
- 22) (a) M. J. Blandamer and R. E. Robertson, Can. J. Chem., 42, 2137(1964). (b) W. M. Schubert and W. L. Henson, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6299(1971).
- 23) D. J. Raber, J. M. Harris, and P. v. R. Schleyer, in "Ions and Ionpairs in Organic Reactions", M. Szwarc, Ed., John Wiley and Sons, New York, N. Y., 1974, Chapter 3.
- 24) (a) J. B. Stothers and A. N. Bourns, Can. J. Chem., 38, 923 (1960). (b) A. Fry, Pure Appl. Chem., 8, 409(1964).
- 25) V. J. Shiner,Jr., in "Isotope Effects in Chemical Reactions", C. J. Collins, N. S. Bowman, Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, N. Y., 1970, Chapter 2.

- 26) P. C. Myhe and K. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5639 (1969).
- 27) P. C. Myhe and E. Evans, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5641 (1969).
- 28) T. W. Bently, S. H. Liggero, M. A. Imhoffo and P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 96, 1970 (1974).
- 29) F. C. Whitmore, C. A. Weingerber, and A. C. Shabica,Jr., J. Amer. Chem. Soc., 65, 1469(19-3).
- 30) E. F. J. Duynstee, E. Grunwald, and M. L. Kaplan, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5654(1960).
- 31) R. S. Tipson, J. Org. Chem., 9, 235(1944).
- 32) A. C. Cope, T. T. Foster, and P. H. Towle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3929(1949).
- 33) L. B. Taranko and R. H. Rerry,Jr., J. Org. Chem., 34, 226 (1969).
- 34) W. Baker, R. F. Cuotis, J. F. W. McOmie, L. W. Olive, and V. Rogers, J. Chem. Soc., 1958, 1007.
- 35) F. C. Whitmore and W. S. Forster, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2966(1942).
- 36) S. Winstein, C. Hauson, and E. Grunwald, J. Amer. Chem. Soc., 70, 812(1958).
- 37) (a) A. Murray and D. L. Williams, "Organic Syntkeses with Isotopes", Part I, p87, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y. 1958. (b) C. Baret and L. Pichat, Bull. chim. France, 18, 580(1951).
- 38) P. E. Pfeffer , L. S. Silbert, and J. Chirinko,Jr., J. Org. Chem., 37, 451(1972).

第三章 置換ネオフィルエステルの加溶媒分解反応 における同位体効果

前章ではネオフィルブロミレートの k_2 反応の達成度同位体効果による研究について述べた。この反応の遷移状態に関する詳細な知見を得るために、反応性と同位体効果との関係を調べることが有効であると考えられるので、いくつかの置換ネオフィルエステルの加酢酸分解反応について Ph-1, および α -炭素同位体効果を測定した。

結果と考察

Ph-1 位炭素、 α -炭素をもつ標識した置換ネオフィルエステルは、安息香酸(1- $\text{^14}\text{C}$)、シアニ化カリウム-1 $\text{^14}\text{C}$ を $\text{^14}\text{C}$ 源とし通常の方法により合成した。同位体効果の測定法は第二章と同様である。結果は表エト示した。

ごく最近、Shiner らは置換ネオフィルエステルの加溶媒分解反応の α -重水素同位体効果を測定し、その遷移状態構造の変化について検討している。¹彼らは遷移状態との二つの反応性結合、Ph-C α と C α -O、の結合次数の和が α -重水素効果の大きさを支配すると仮定し、O'Ferrall², Jencks³ のエネルギー等高線図を用いて実験事実を考察した結果、隣接フ

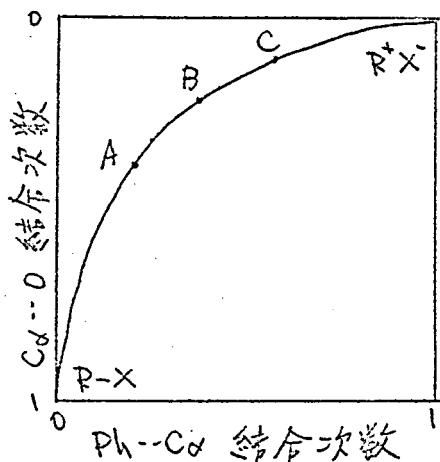
Table I. Solvolysis Rates and Isotope Effects for
Acetolysis of Neophyl p-Bromobenzenesulfonates

Ring substituent	Labelled position	Temp, °C	$10^5, \text{sec}^{-1}$	k_{12}/k_{14}
p-Br	Ph-1	100	15.9 ± 0.1	1.027 ± 0.001
		85	3.35 ± 0.01	1.030 ± 0.002
H	Ph-1	75	6.99 ± 0.04	1.023 ± 0.001
		100	15.9 ± 0.1	1.084 ± 0.002
p-Br	α	85	3.35 ± 0.01	1.088 ± 0.002
		75	6.99 ± 0.04	1.093 ± 0.003
$p\text{-CH}_3\text{O}^{\text{a)}$	α	50	11.8 ± 0.1	1.117 ± 0.009
		35	2.10 ± 0.01	1.121 ± 0.003

a) Value for the p-Toluenesulfonate

エニル基上の電子求引基は、無置换体との rate の遷移状態を之らに反応座標に沿つた later point に移動させると結論した(図.1)。しかししながら、 α -置

図.1 ネオフィルエステルの β -オキシ化段階の反応経路



実線はネオフィルエステルの β -オキシ化段階の反応経路、 R^+X^- は β -オキシ化段階の停止点を示す。A, B, C は各々、
 $p\text{-CH}_3\text{O}$, H, p-Br 置換体の遷移状態の位置を表わす。

水素効果のみに基いた結論にはあまりさへ残る。遷移状態に窓口より直接的に行情報を与える炭素同位体効果の、二つ以上の位置での変化を測定することによつて明確な結論が得られるものと期待される。表Ⅱに75°への外挿値を示した。p-CH₃O体ではブロシレートが不安定であるためにトシレートにつき測定を行つたが、隣接フェニル基上の置換基変化(X = p-CH₃O vs H)は脱離基変化(OTS vs OBS)に較べて20倍以上の速度効果を示すおり、脱離基の違いによる影響は無視される。⁴

置換基はPh-1位炭素およびメチル炭素効果の大きさに逆行する影響を及ぼす。即ち、電子供与性基はPh-1位炭素効果を減ずさせ、メチル炭素効果を増大させる。同じ反応につれて、p-Br, H, p-CH₃O体のPh-1位炭素同位体効果がFryらによつて測定されている。その値は40°Cで各々1.0407, 1.0306

Table II. Isotope Effects for Acetolysis of Neophyl p-Bromobenzenesulfonates at 75°C^{a)}

Ring substituent	Labelled position	k_{12}/k_{14}	Rel. rate
p-Br	Ph-1	1.032	0.167
H	Ph-1	1.023	1.00
p-Br	α	1.090	0.167
H	α	1.093	1.00
p-CH ₃ O ^{b)}	α	1.111	21.7

a) Calculated assuming a equation, $\log k_{12}/k_{14} = A + B/T$

b) Value for the p-Toluenesulfonate

1.0061 があり、 $p\text{-Br}$ 体と無置換体の値は、測定
温度の差を考慮すれば本実験の値とよく一致する。^{5a}
下得らけ電子供与基が遷移状態^{5b}の $\text{Ph}-\text{C}\alpha$, $\text{Ph}-\text{C}\beta$ 結合を強くし、即ち遷移状態を *tight* にするため
に、電子供与基が $\text{Ph}-1$ 位炭素同位体効果が小さく
なるという立場をとつてある。^{5c}しかし、 α -炭素効
果が置換基によつて $\text{Ph}-1$ 位炭素効果とは逆方向に
変化したこと理解するためには、遷移状態が單に
より *tight* になったと考えるよりは、以下に示すよ
うに遷移状態が主と α 反応座標に沿つて変化した
と考える方が自然である。

$p\text{-Br}$ 体が見られる $\text{Ph}-1$ 位炭素効果の正の温度
依存性（高温程、値が小くなる）は、原系から遷移状
態の間で $\text{Ph}-1$ 位炭素と $\text{C}\alpha$ との結合生成が起こる
のにかかるずく左体と $\text{Ph}-1$ 位炭素に関する
振動数が減少することを意味する。これは
遷移状態^{5b}の $\text{Ph}-\text{C}\beta$ 結合の部分開裂、およびベンゼ
ニ環内の芳香族性の崩壊のためと思われるが、その
程度の小ささ程、即ち遷移状態が *reactant-like* な
程、小さな同位体効果を示すと予想されるから、無
置換体に較べて大きな効果を示した $p\text{-Br}$ 体は反応
座標に沿つて *later* に遷移状態を通つてゐることに
なる。

α -炭素効果が $S_{\text{N}}\text{Z}$ の値に匹敵する程大きいこ
と、およびその温度依存性が $S_{\text{N}}\text{Z}$ に通常みられるよ
うに正であることは、 α -炭素に関する α はこの反応
が協奏的分子内求核置換反応と見なせることを示

1213。Simsら⁶は Sn_2 反応での α -炭素効果について理論計算を行ひ、遷移状態が二つの反応性結合に處する “対称” 時に同位体効果は極大値をとり、遷移状態が reactant-like であるかは product-like になると小さくなるという結果を得た。後に、これとは異なる計算結果も報告されてゐるが、⁷ Sims らの計算が示した現象は、第四章で示すように実験的に確認されてゐる。この原理をネオブリルエステルの反応に適用することは許されるであろう。この反応は通常の SN_2 を要する、律速段階の生成物が不安定なりオニ対であり、したがって本葉その遷移状態は product-like であると思われる。即ち、 $\text{Ph}-\text{C}_6$ 結合次数は C_6-O 結合次数よりも大きい。そのような状態で遷移状態が反応座標に沿って later point に移動すれば、二つの反応性結合の “対称性” はさらに悪くなり α -炭素効果は小さくなる。このことから α -炭素効果の大きさの順、 $\text{p}-\text{CH}_3 > \text{H} > \text{p}-\text{Br}$ は、電子求引基が遷移状態を later point に移動させたためと考えられ、これは $\text{Ph}-1$ 位炭素効果の結果と一致する。

このように、 $\text{Ph}-1$ 位および α -炭素同位体効果の結果はともに、隣接フェニル基上の電子求引基が遷移状態を反応座標に沿って later point に移動せらるという考え方と矛盾しない。これは Shiner の α -重水素効果に対する説明と定性的に一致し、またこの反応を隣接フェニル基を求核種とする分子内求核置換反応と見なした場合、Thornton⁸ や Harris⁹

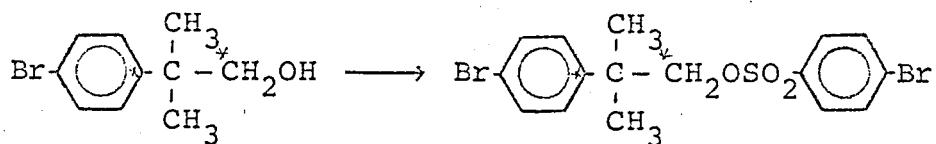
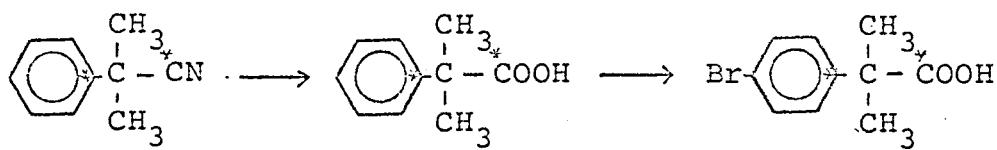
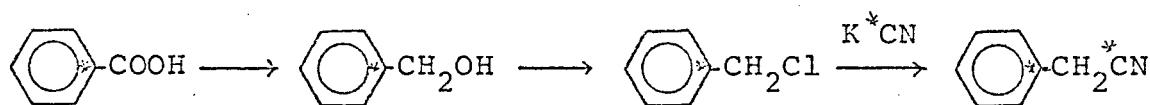
の $S_{N}2$ の遷移状態構造に関する予測則と一致する。
さうに少なくとも P-ブロム体と無置換体に関するには、
遷移状態の Ph-C α 結合および C α -O 結合は“対称”
性状態（厳密には結合の力定数に関する）よりはイ
オニペア一中間体の測定されたことなどが結論される。

実験の部

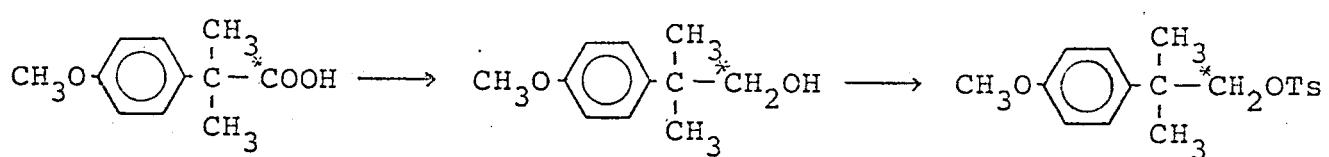
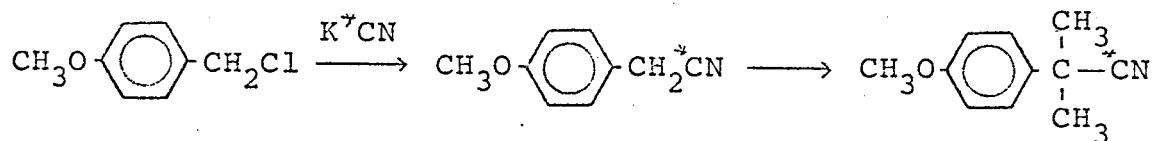
(標識化合物の合成)

Pb-1位および6位を¹⁴C標識したチーブロモネオフィルブロシレート、P-メトキシネオフィルトシレートは、¹⁴C源と1-¹⁴C安息香酸(1-¹⁴C)、シアニ化カリウム一粒を用いて下記の経路で合成した。比放射能は約4mCi/molである。標識化合物の同定は、その物理定数ならびにIR、GLC、TLC等のデータを非標識体のものと比較することによって行った。分子量は非標識体のものである。

• P-Bu 側



• P-CH₃O 側



β -P-ブロモフェニルカリソ酸酸

β -フェニルカリソ酸酸 5.1g (0.031mol) を四塩化炭素 10ml に溶かし、ニヘドキシメチルアミン 6.0g (0.037mol) と微量の錠を加えた。一日還流後、10% 水酸化ナトリウム水溶液が抽出され、水層を希塩酸で酸性にし、生じた沈殿を回収する。粗収量 8g リグロインから再結晶した。4.5g (0.0186mol) m.p. [126-127] (文献値¹¹, [124-125.5]), 60%

Anal. Calcd. for $C_{10}H_{11}O_2Br$, C: 49.40, H: 4.56, Br: 32.87
found. C: 49.21, H: 4.48, Br: 32.62

β -P-アニスルカリソ酸酸

シアニ化カリウム一からりの收率を上げるために、P-アニスクロライド加剤の条件下を行った。シアニ化カリウム 1.6g (0.246mol) と P-アニスクロライド 4.7g (0.30mol) をアセトニ 60ml と水 25ml に溶かし、三日間室温で攪拌した。生成した P-アニスニトリルを精製することなく Taranko と類似の方法で、" β -P-アニスルカリソブチカニトリルに"、さらにアルカリ性で水分解して P-アニスルカリソ酸酸にした。リグロインから再結晶した。m.p. [89-89.5], (文献値¹² [88-89.5]), 21.0g (0.108mol) シアニ化カリウムより三段階で 43%, Anal. Calcd. for $C_9H_{14}O_3$, C: 68.02, H: 7.27
found. C: 67.92, H: 7.27

P-ブロモネオフィルアルコール

水素化リチウムアルミニウム 0.57g (0.015mol) の 30ml 無水エーテル溶液に P-ブロモフェニルカリソ酸酸 4.5g (0.0186mol) の 30ml 無水エーテル溶液を未冷下 10 分滴下した。

そのままエタノールに溶かし、水で溶解し後処理を行った。

b.p. 117°/2mmHg, (文献値¹⁰, 120-123°/2mmHg), 3.5g (0.0153mol)
81%

P-ブロモネオフィルブロミレート

P-ブロモネオフィルアルコールから Trippon の方法¹³を
合成した。ベンゼン-リグロインから再結晶した。m.p.
[116-116.5], (文献値¹⁰, [116-117])

Anal. Calcd. for C₁₆H₁₆O₃Br₂S, C: 42.88, H: 3.60, S:
7.15, Br: 35.66, found. C: 42.89, H: 3.65, S: 7.38, Br: 35.28

P-メトキシネオフィルトミレート

P-メトキシネオフィルアルコールから Trippon 法を合成
した。ベンゼン-m-ヘキサンから再結晶した。m.p. [49.5-
50.0], (文献値 [44-46]¹⁴, [53-54]¹⁵)

Anal. Calcd. for C₁₈H₂₂O₄S, C: 64.64, H: 6.63, S: 9.59
found. C: 64.51, H: 6.69, S: 9.73

(測定)

反応速度のみならず遠接同位体効果の測定は、第二章と同様
の方法を行った。

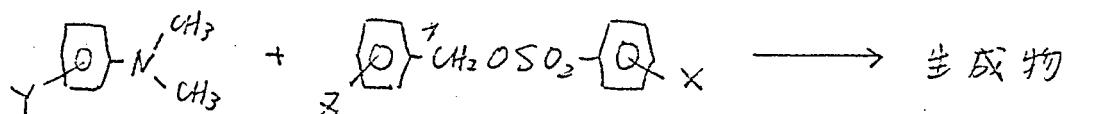
References and Footnotes

- 1) V. J. Shiner, Jr., and R. C. Seib, J. Amer. Chem. Soc., 98, 862(1976).
- 2) M. O'Ferrall, J. Chem. Soc. (B), 274(1970).
- 3) W. P. Jencks, Chem. Rev., 72, 705(1972).
- 4) *S_N2* 反応における脱離基と置換基との効果が、C₆同位体効果に対する求核移動上の置換基変化より大きな影響を与える例が見られる（第四章）。
- 5) (a) J. C. Wilson and A. Fry, Abstracts, 168th National Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, N. J., Sept 1974, No. 59. (b) B. W. Palmer and A. Fry, J. Amer. Chem. Soc., 92, 2580(1970).
- 6) L. B. Sims, A. Fry, L. T. Netherton, J. C. Wilson, K. D. Reppond, and S. W. Crook, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1364(1972).
- 7) J. Bron, Can. J. Chem., 52, 903(1974).
- 8) E. R. Thornton, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2915(1967).
- 9) J. C. Harris and J. L. Kurz, J. Amer. Chem. Soc., 92, 349 (1970).
- 10) R. Heck and S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3432(1957).
- 11) L. B. Taranko and R. H. Rerry, Jr., J. Org. Chem., 34, 226(1969).
- 12) E. V. Heyning, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4862(1952).
- 13) R. S. Tipson, J. Org. Chem., 9, 235(1944).
- 14) S. Winstein and R. Heck, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4801(1956).
- 15) S. G. Smith, A. H. Fainberg, and S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., 83, 618(1961).

第四章 Menschutkin 型反応における同位体効果

求核置換反応の遷移状態構造に対する求核種、反応基質等の効果を調べることは、反応機構の研究上、重要な問題である。直線自由エネルギー関係式 (LFER) はこの場合にも有効であると思われるが、Hammett 则の ρ 値の変化を遷移状態構造と結びつけて解釈することには、批判的意見も提出されていいる。¹ 炭素同位体効果がこの目的に利用できることが明らかに叮つたので (第 3 章)、この章ではその有効性を更に検討するためには、典型的な SN2 反応² の反応中心炭素同位体効果に対する置換基の影響を詳細に調べ、遷移状態の構造変化について考察した。さらに、LFER と遷移状態構造との関係について検討した。

取り上げた系は、ベンジルベンゼンスルホニ酸エステルとジメチルアニリンとの Menschutkin 型反応³ である。この反応は、大きな同位体効果が期待でき、



置換基の導入可能なベンゼン環が三種あるといふ利点を持つている。また、速度に対する置換基効果が既に都野らによつて詳しく調べられており、⁴ 上述の目的には最適の系である。反応は、都野らと同様、無水アセトニトリル、35°C で行つた。

結果と考察

置換ベンゼンスルホン酸置換ベンジルエステルと
置換ジメチルアニリンとの Menschutkin 型反応の速
度は、生成物の第4級アニモニア塩の生成速度を
追跡することによって求めた。第4級アニモニアム
塩の濃度は、反応溶液の電気導度を測定すること
によって求まるが、塩の濃度と導電度との間の関係
は測定濃度範囲内で直線的² ばかりので、測度測定
に先立って予め補正曲線を作成し、当れを用ひて伝
導度の値を濃度に換算した。反応は、その速度に応
じて最初濃度に対する核種濃度を 1:1 から 1:10 にまで変
えて行つたが、いずれの場合にも反応率 75% まで相
関係数 0.9999 以上のすぐれた精度で、最初に一次、
求核種に一次のニ次速度式に従つた。得られた反応
速度は表 I にあげた。同じ反応の速度定数が九州大
学の都野らによつても求められてゐる。² 都野らは、
求核種過剰の凝一次条件² 下で反応を行つてゐるが、
得られたニ次速度定数, k_2 , は今回の結果とよく一致
している。

反応中心炭素の同位体効果は、生成物である第4
級アニモニア塩を測定の反応率ごとに分離、精製
し、その比放射能を測定し² (1) 式に従つて計算し
た。

$$A_x = A_\infty \left\{ 1 - (1-x)^{\frac{k_2}{k_1}} \right\} / x \quad (1)$$

Table I. Rate Constants for the Menschutkin type Reaction^{a)}

Substituent			Initial Conc.(l/mol)		
X	Y	Z	Ester	Nucleophile	$10^4 k_2$ (l/mol sec)
p-CH ₃ O	p-CH ₃	H	0.015	0.060	2.36 ± 0.07 ^{b)}
p-CH ₃	p-CH ₃ O	H	0.008	0.060	8.72 ± 0.21
p-CH ₃	p-CH ₃	H	0.015	0.060	3.84 ± 0.06
H	p-CH ₃ O	H	0.008	0.048	17.1 ± 0.10
H	p-CH ₃	H	0.015	0.006	7.82 ± 0.01
H	H	H	0.008	0.048	3.41 ± 0.03
p-Cl	p-CH ₃ O	H	0.008	0.016	62.6 ± 0.08
p-Cl	p-CH ₃	H	0.015	0.060	27.2 ± 0.70
p-Cl	H	H	0.007	0.024	12.9 ± 0.10
p-Cl	m-Br	H	0.008	0.050	3.88 ± 0.04
m-NO ₂	p-CH ₃	H	0.015	0.015	252 ± 4.00
m-NO ₂	H	H	0.015	0.030	101 ± 1.00
m-NO ₂	m-NO ₂	H	0.015	0.060	8.60 ± 0.16
p-CH ₃ O	p-CH ₃	m-Br	0.006	0.060	1.34 ± 0.04
p-CH ₃	p-CH ₃	m-Br	0.008	0.060	2.40 ± 0.06
H	p-CH ₃	m-Br	0.008	0.060	4.55 ± 0.06
p-Cl	p-CH ₃	m-Br	0.008	0.040	16.3 ± 0.20
m-NO ₂	p-CH ₃	m-Br	0.006	0.009	141 ± 2.00
m-NO ₂	p-CH ₃	m-Br	0.003	0.007	143

a) acetone, 35 °C b) standard deviation, s

ニニゴメは反応率、 A_x 、 A_{∞} は各々反応率 χ 、 ∞ の生成物の比放射能を表わす。(1)式ゴメを独立変数 A_x を従属変数とし、計算機を用いた非線型回帰分析によつて k/k^* を求めた。得られた結果は表Ⅲにあつた。

同位体効果の値は、全ての置換基の組み合わせにつりて非常に大きい。一般に反応中心炭素の同位体効果が $S_{N}2$ より大きく $S_{N}1$ より小さいことは広く認められてはいる。例えば、ヨウ化メチルとジエチルアニリニとの反応では $k_{12}/k_{14} = 1.12$ であり、エーメチル-2-クロルプロパンのか水分解反応の場合には $k_{12}/k_{14} = 1.03$ である。³ したがつて、本反応が得られた大きな値は、この反応が $S_{N}2$ である事実と矛盾しない。しかししながら、反応中心炭素同位体効果の大さきは、反応機構を区別するための証拠とすることは一毫も素効果の場合程信頼のおけるものではないと思われる。その理由の一つは、同位体効果の大さきと反応機構との間の因果関係に対する理論的な説明に、説得力がないことである。最近のモデルを用いた同位体効果の計算によれば、 $S_{N}1$ よりも $S_{N}2$ より大きな値が得られることが多いが、モデルの選択には任意性があり、モデルを適当に選べば実験結果を再現することができるという程度に理解すべきであろう。⁴ オニの理由とこれは、実験データがあまり多くないといふことがあげられる。そのためには、厳密に機構の違いだけを比較することができない。上述の例がは、アルキル基すおよび脱離基が異なつており、その影響を無視

Table II. Relative Rates and Carbon Isotope Effects for
the Menschutkin type Reaction^{a)}

X	Y	Z	k_{12}/k_{14}	rel. rate
m-NO ₂	p-CH ₃	H	1.119±0.003 ^{b)}	73.8
m-NO ₂	H	H	1.158±0.001	29.6
p-Cl	p-CH ₃ O	H	1.142±0.002	18.4
p-Cl	p-CH ₃	H	1.149±0.004	7.89
H	p-CH ₃ O	H	1.140±0.003	5.02
p-Cl	H	H	1.143±0.003	3.78
p-CH ₃	p-CH ₃ O	H	1.148±0.002	2.57
m-NO ₂	m-NO ₂	H	1.127±0.006	2.52
H	p-CH ₃	H	1.162±0.008	2.29
p-Cl	p-Br	H	1.139±0.002	1.14
p-CH ₃	p-CH ₃	H	1.156±0.005	1.13
H	H	H	1.135±0.003	1.00
p-CH ₃ O	p-CH ₃	H	1.147±0.002	0.693
m-NO ₂	p-CH ₃	m-Br	1.151±0.004	41.3
p-Cl	p-CH ₃	m-Br	1.148±0.003	4.78
H	p-CH ₃	m-Br	1.137±0.005	1.33
p-CH ₃	p-CH ₃	m-Br	1.141±0.005	0.704
p-CH ₃ O	p-CH ₃	m-Br	1.141±0.004	0.393

a) acetone, 35°C b) confidential region correspond to standard deviation

するこことは危険である。

機構の違ひだけを反映していふと考えられる実験結果が、Benderによつて一例報告されてゐる。⁵ Benderは、ヨウ化メチルと銀との求核種とのSN₂反応、およびBorderline case と考えられるヨウ化メチルと銀塩との反応の同位体効果を測定し、前者の場合に $k_D/k_{D4} = 1.09 \sim 1.14$ 、後者につれて 1.09 の結果を得た。ここが付機構の違ひによる顯著な値の相違は見られない。こゝとは別に、Benderは窒素塩基類とヨウ化メチルとの反応において、同位体効果の大ささと反応の活性化エネルギーとの間に直線関係があることを見出している。^{3b} 同様の関係は、置換安息香酸エチルエステルの加水分解⁶ および置換取率の分解反応⁷にも観測されてゐる(図1)。このように、反応機構を区別する目的に反応中心炭素同位体効果を利用するためには、解決されなければならぬ問題が残つてゐる一方、一定の機構の範囲内での同位体効果の値の変化からは、'摂動を置換基変化程度に限定することによってその機構に関する新しい知見が得られることのが期待される。

求核種および脱離基上の置換基変化

本反応の同位体効果の値は、測定誤差の範囲を越えて大きく変化してゐる。同位体効果と相対速度との関係を図2に示した。図から明らかのように、両者の間にBenderの例のようす直線関係は存在しない。しかし、置換基変化を脱離基上の置換基X、ある

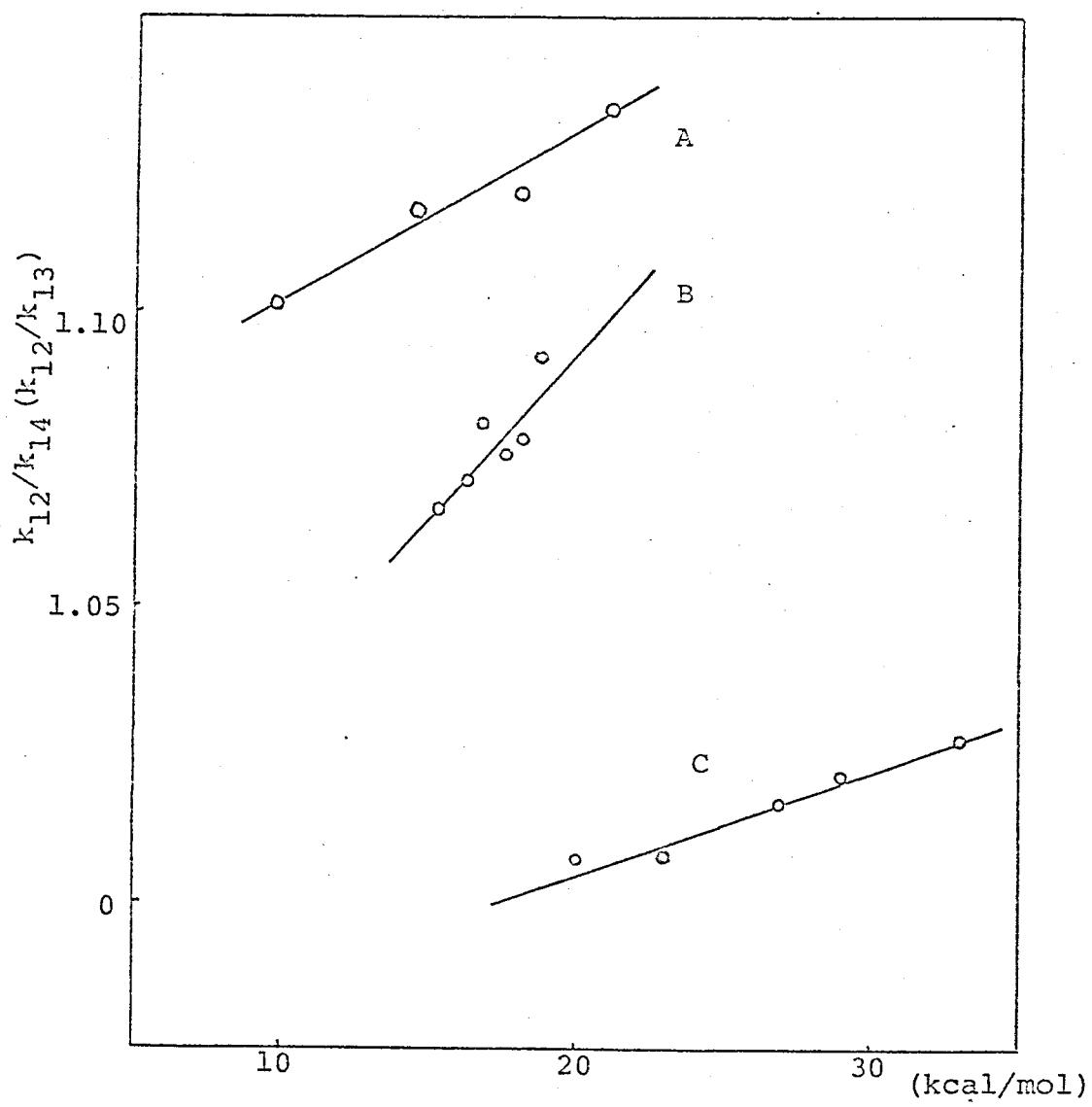
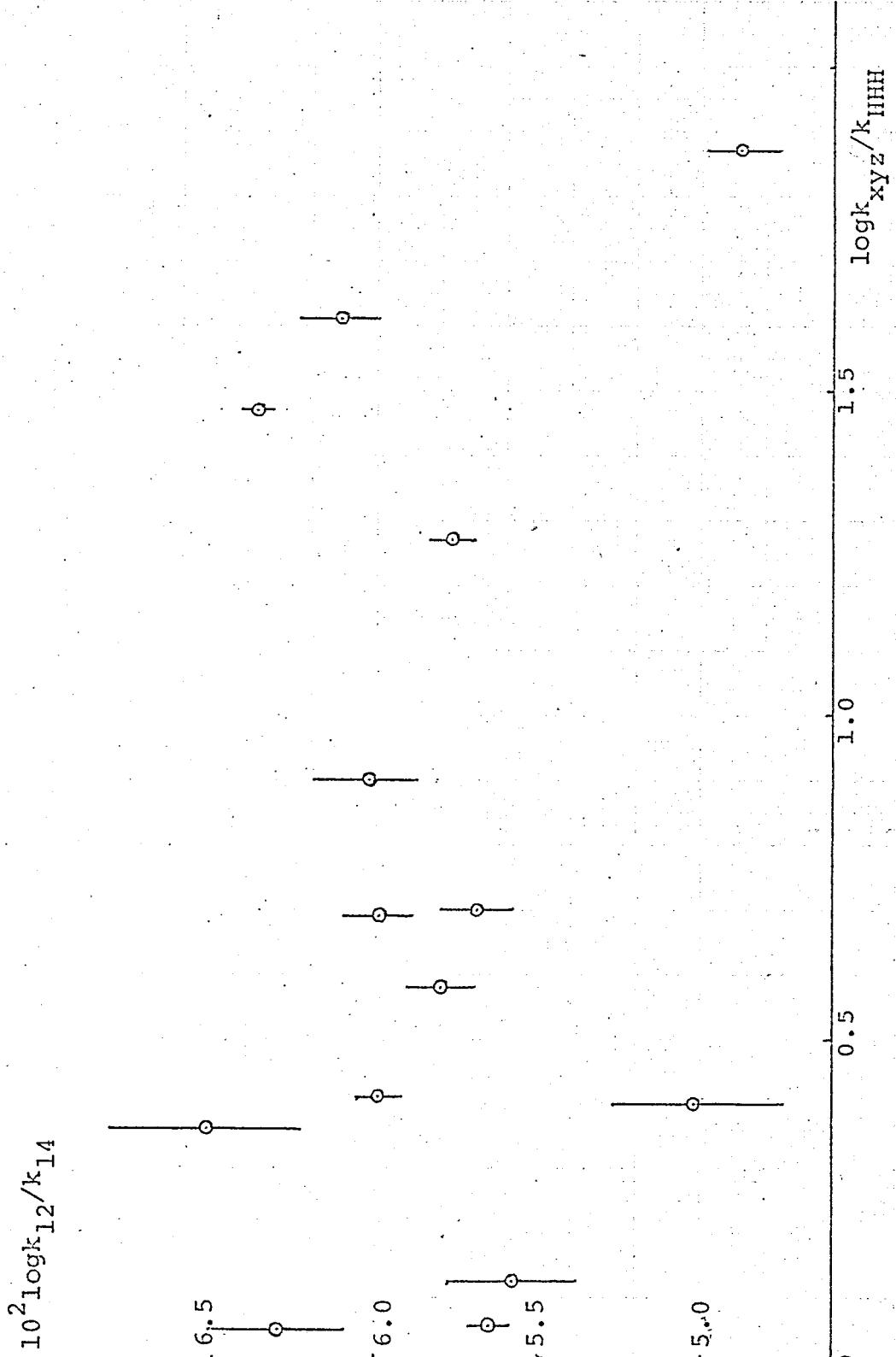


Fig. 1 The relationship between activation energy and kinetic isotope effect ; A, k_{12}/k_{14} for reaction of methyl iodide with various tertiary amines ; B, k_{12}/k_{14} for hydrolysis of substituted ethyl benzoates ; C, k_{12}/k_{13} for decomposition of substituted ureas

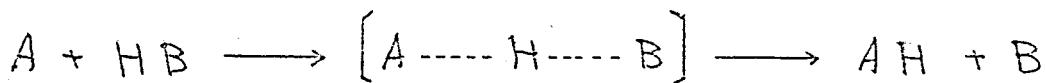
Fig. 2 Plot of Carbon Isotope Effects vs Relative Rates
for the Menschutkin type Reaction



いはホウ酸種上の置換基Yに限定する」と、三つの方程式が見られる(図3)。一つの遷移状態構造は式に對応してある同位体効果の値をとると考えられるので、図3に示された關係は、置換基変化に応じて遷移状態の構造がある種の変化を示すことを示すものである。

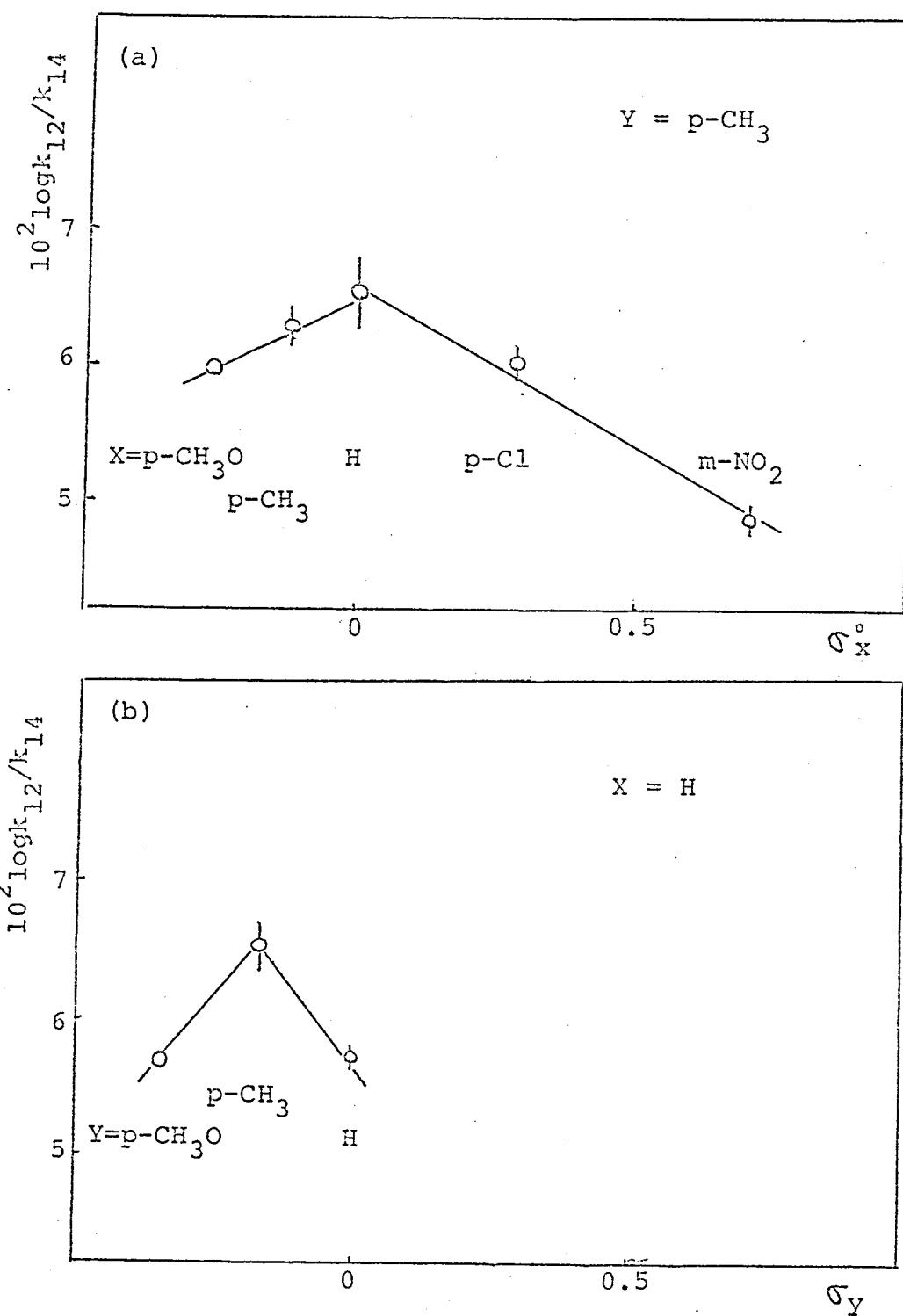
このような同位体効果が極大値を通って変化するといふ現象は、水素の一次同位体効果についてには数多くの例が報告されている。⁸⁻¹⁰ 例えば、種々の塩基とニトロアルカン類、芳香族炭化水素、ケトン類とのプロトン移動反応、エーテルエーテルジメチルスルホニウム塩および塩化物の反応⁹、チオアルコールの水素ラジカル移動反応¹⁰がある。多くの場合に同位体効果は反応に因るところ二つの塩基間の塩基性の差、 ΔpK_a に対応するハーモンエネルギーの差、 ΔE などが遷移状態の位置を表わすパラメータとして用いられる。

水素の同位体効果の大きさについて、Weithauer¹¹は直鍵三半心モデルを用いて取り扱った。遷移状態



におけるA、Bをstructureless groupと見なす、変角振動を無視して、遷移状態の対称振動が対称“対称”¹²に大きな同位体効果が生ずるとした。これは、遷移状態が対称¹²に、 $A \rightarrow H^+ \leftarrow B$

図3. Herzschutzen型反応の反応中心基團同位体効果と置換基との割合。

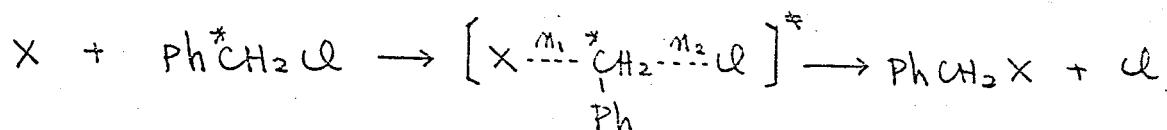


する伸縮振動の振動数が水素の質量に無関係に行なう
といふ考え方に基いている。O'Ferrall¹²は、複角振
動を考慮し、四原子・五中心モデルを用いて計算した結果、対称遷移状態の同位体効果が極大値をと
るとより三中心モデルに基いた結論を支持する結果を得た。トンネル効果を考慮した結果は基本的に
は変化しない。実験結果の多くはこの考え方で説明されている。これに対し Bell¹³は、古くから
三中心モデルは不充分であると主張しており、最近
の静電的charge-cloudモデルを用いた計算によれば、同位体効果の変化は real vibration によって説
明できず、主としてトンネル補正によつて決定され
るという結果が得られた。¹⁴ 実際、いくつかの反応で
トンネル効果の存在を裏づけるデータが得られてい
る。^{8b, 15} このように、いくつかの系において、水素の
一次同位体効果に極大が観測されていることは事実
であるが、その原因につきは今だに決着がついて
いないのが現状である。

これに対し、炭素同位体効果の場合にはトンネ
ル効果を考慮する必要がないので、理論的取り扱い
はより簡単があると思われる。その値の大さきを左
右する要因としては、主と1つのものを考える
ことができる。¹⁶一つは、反応の遷移状態における標
識炭素に関する全結合次数の大小があり、これが小
い程、即ち遷移状態が 100Å 程、大きくなる同位体
効果が期待される。第二の要因は、遷移状態での二
つの反応性結合の力定数の比であって、この比が一

に近い程、云ひ換えれば「対称性に因る」 π 対称性の良い程、大きな同位体効果が生ずると考えられる。この二番目の要因は、水素の一次同位体効果を支配すると考えられてゐる対称性の概念と同一である。

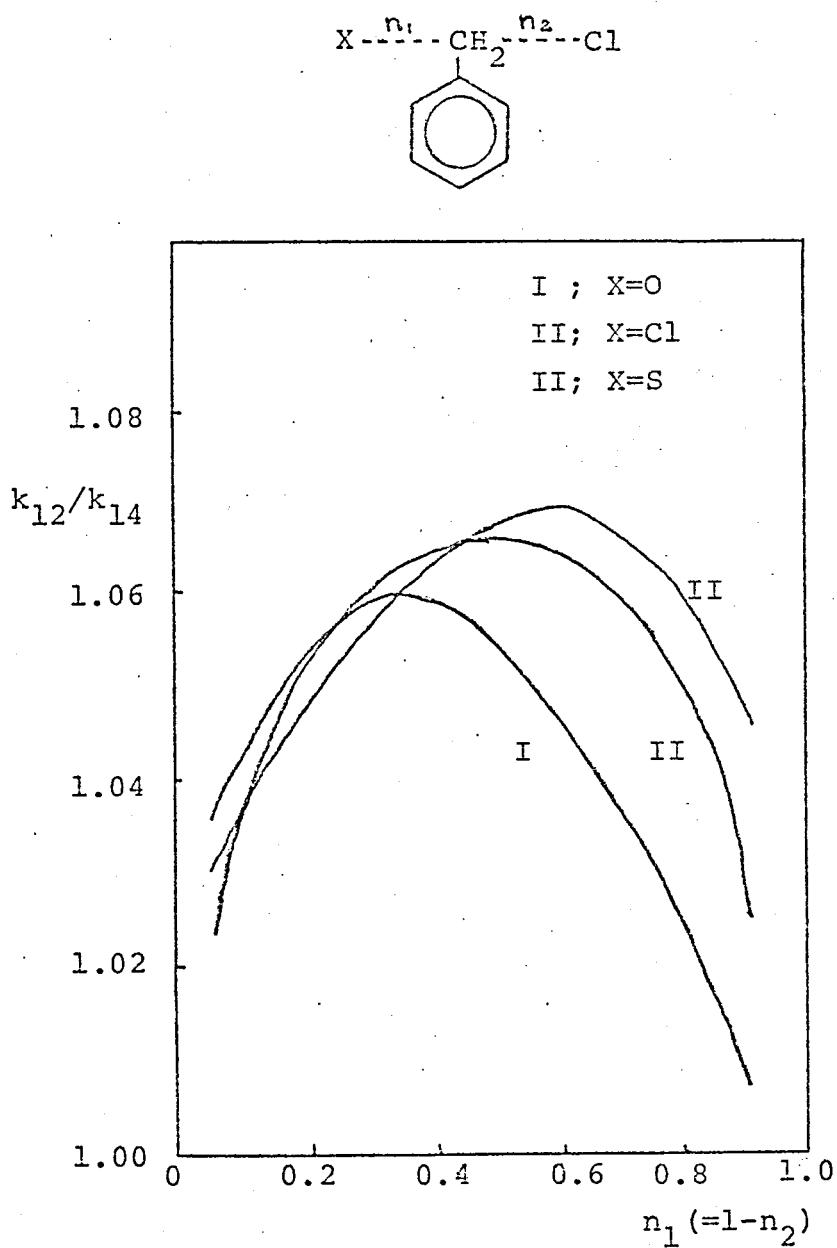
Sims 反応の反応中心炭素同位体効果に因るは、一連の遷移状態構造のモデルを用いた理論計算の結果がいくつか報告されている。 Sims と Fry⁷は、次に示した反応につき計算を行った。 ここで X は求



核元素であり、 m_1 、 m_2 は各々遷移状態での X-C 結合、および C-Cl 結合の結合次数を表す。計算は $m_1 + m_2 = 1$ 、即ち反応の間に全結合次数が一定に保たれていたという仮定の下に行われた。得られた結果を図 4 に示した。全ての場合において、同位体効果は m_2 の増加と共に極大値を通る。特に、対称性反応の場合 ($X = \text{Cl}$) には $m_2 = 0.5$ のときに極大となる。 Willi⁸ は、ヨウ化メチルと水酸ソーダとの反応をモデル反応に選んで類似の計算を行い、 Sims らの場合よりも変化は平坦であるが同位体効果の極大値があることを見出した。

ニトリル Bry_n^+ は、臭化ベンジルのか水溶液に於ける Sims らと同様の計算を行った結果、 $m_2 = 0.2$ から 0.8 の間で同位体効果は單調に増加するのみで極大値は得られなかった。用いたモデルの違ひはあるものの、両者の計算結果にこのようは本質

Fig. 4 Calculated Isotope Effects at 35 °C



的不相違が見られたことは、計算に使用した細かいデータが実験にはいかで理解しがた。しかし今がら、今回、図3に見られるように実験的に同位体効果の極大を通じ変化が観測されたことは、Simsらの計算結果の正当性を示している。この同位体効果のいわゆるベル型の変化は、置換基を変えることによつて遷移状態が reactant-like なものから product-like のへと移行していったことによると解説される。

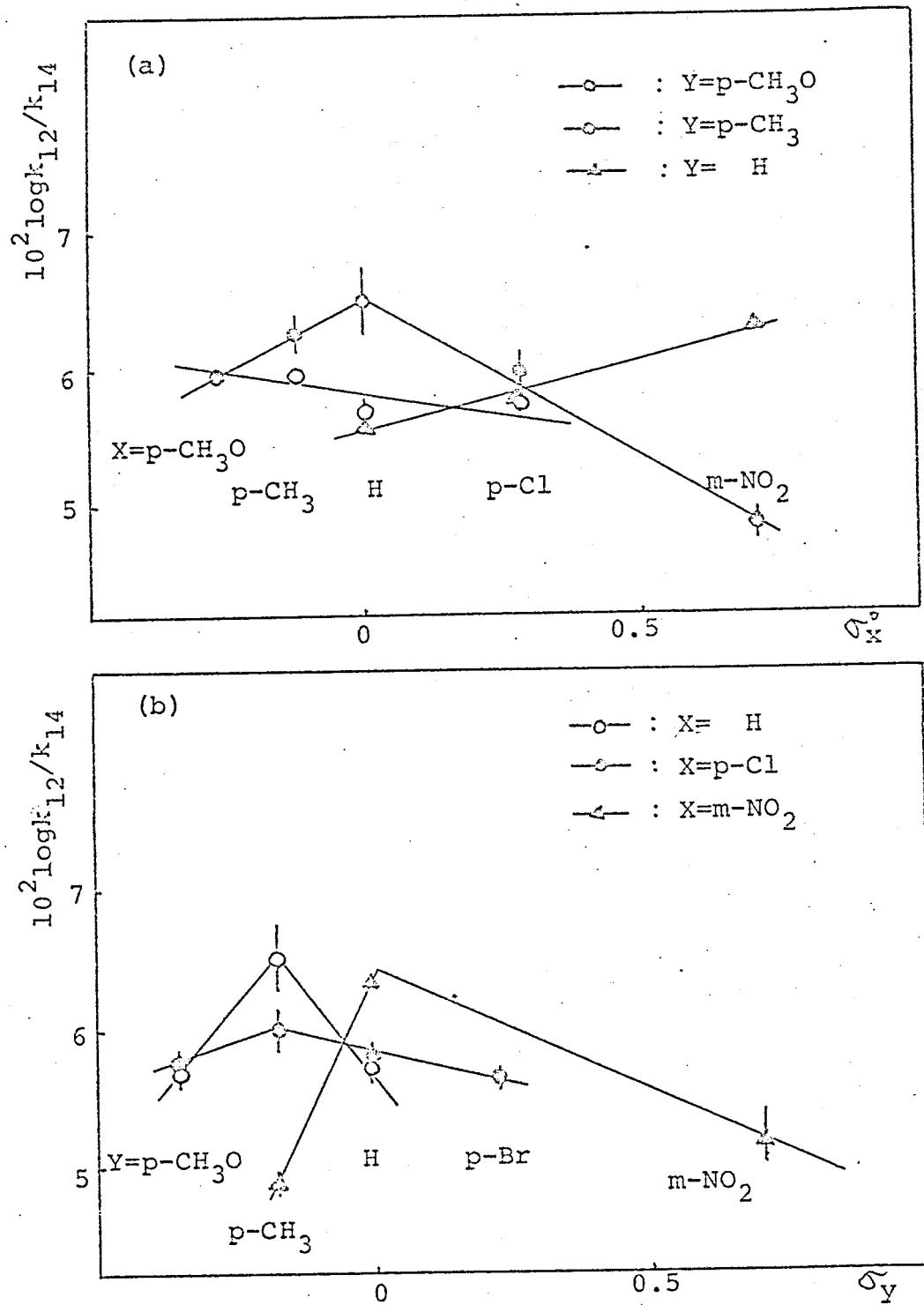
水素の一次同位体効果の場合には、通常水素移動に関する二つの塩基間の塩基性の差、 ΔpK_a が 0 附近のときには極大値が観測される。このことは $\Delta pK_a = 0$ のときの反応の遷移状態が、対称な振動構造をもつてることを意味しており、 ΔpK_a が反応座標の上で遷移状態の位置を表わす良いパラメータであることを示している。しかし、SN2 反応の場合には、 ΔpK_a はパラメータとしては不充分であろう。事実、本反応でジメチルアートリイジンとベンゼンゼニスルホン酸という塩基性の大きく異なる組み合わせで同位体効果の極大が観測されてゐる。

Menschutkin 反応の遷移状態の構造に関するものは、色々手録による研究が行はれてゐる。Abraham¹⁹ は、反応速度に対する溶媒効果を調べ、遷移状態で 0.4 ユニットの電荷が生成していることを示唆した。Noble²⁰ は、反応の活性化過程の研究から、遷移状態は生成物よりは出発物に近くことを示している。また、Swain²¹ は、塩化メチルの塩基 -35 の同位体

効果を測定し、窒素塩基との反応の方がヨードイオニとの反応よりも "early" 還移状態を通ると結論している。これらの異なった方法から得られた結論が一致して reactant-like な還移状態を示していることは重要な点である。異なった方法による結果が矛盾なく説明されるることは、その結論の信頼性を高めるものである。しかし同時に、各方法は各々還移状態の異なった面を見ているのであって、それ故に独自の限界をもつている。文献中の方法は Swain の結果は別として、必ずしも多かれ少なかれ電荷の分散に由来する現象を測定しているのに對し、同位体効果は結合状態の変化を反映しており、その相違のために得られた結論は相対立するものではなく、むしろ補助的である。振動を置換基変化に限定することによつて、同位体効果の値の変化から還移状態構造の変化の方に向つては推定することができるが、構造そのものを明らかにするためには力定数と結合次数、あるいは結合距離との關係を知る必要がある。今後、得られた数多くの同位体効果の値を用いて理論計算を行うことによつて、可能な限り還移状態の幾何構造が明らかになることが期待される。その時まで、計算結果と既に研究されている方法の結果とを比較検討することは有意義であろう。

之二、同位体効果のベル型の変化に対するオニの置換基の影響を図. 5(a), (b) に示した。ここではオニの置換基の効果をみるために、横軸にオニの置換基定数をとった。X, Y に因る 12 各々最もよく Hammett

図5. Menschutkin型反応の反応中心炭素原子價の変化に対するオキシ化度の影響



則を満足する α 、 σ を用ひ、 $p\text{-CH}_3\text{O}$ 基につけは置換基定数に対する溶媒効果を考慮した。各々見かけの値、 0.23 と 0.25 を採用した。図5(a)では、 $Y = p\text{-CH}_3$ が見られた同位体効果のベル型の変化は $Y = p\text{-CH}_3\text{O}$ 、 H では見られず、各々一方向への変化のみを示す。これは $Y = p\text{-CH}_3\text{O}$ に因ることによつて極大位置がメチル電子供与基側へ、また $Y = H$ に因ることによつてメチル電子求引基側へ移動したことにによると言えられる。図5(b)においても同様に、 $X = H$ あるいは $p\text{-Cl}$ で $Y = p\text{-CH}_3$ 付近にある極大位置は、 $X = m\text{-NO}_2$ に因るより Y の電子求引基側に移動する。このように同位体効果の極大位置が置換基の組み合せによつて動く現象は、同位体効果の大きさが遷移状態での二つの反応性結合の伸縮振動における力定数のバランスに主とし左左されることは、ならびに遷移状態構造が Thornton²²の予測則を示してからよう可変化するとよりこの二つを仮定すれば、よく理解される。

Thorntonは、 $A + BC \rightarrow A\cdot B + C$ を示す以下の反応の三中心遷移状態 $A^{\delta-} \cdots B^{\delta+} \cdots C^{\delta-}$ において、 A 、 B 、 C 上への電子的振動がその遷移状態構造に与える影響に関する一般的な予測則を提唱した。それはよると、振動を受けたときの遷移状態構造の変化は、反応座標に沿つた方向 (parallel) とそれに直交する方向 (perpendicular) の二つの成分に分けられることができ、 A および C 上の振動は aperiodic motion により大きな影響を与える。 A 上の電子供与基は、

parallel : $A \rightarrow \leftarrow B \quad C \rightarrow$ (aperiodic motion)

perpendicular : $A \rightarrow \leftarrow B \quad \leftarrow C$ (periodic motion)

aperiodic motion を容易にし、結果と 1 も $A - B$ 結合をより長くし $B - C$ 結合をより短かくする。即ち、遷移状態をより reactant-like にする。C 上の電子供与基は aperiodic motion を困難にし、結果と 1 も遷移状態を product-like にする。また、最近の Harris²³ の考え方によると、A および C 上の電子的運動に関する 1 もは同様の結果が予測されている。一方、先に述べたように、反応中心炭素同位体効果は最も簡単な近似によれば、遷移状態の二つの結合の伸縮振動の力定数、 f_{AB}^{\pm} と f_{BC}^{\pm} の比が一に近い程大きく、一からずれることによって小さくなると考えられている。同位体効果の理論計算の結果はこの考え方を支持している。

本反応におりて、Z = H の場合に Y = p-CH₃、X = H が同位体効果の極大が得られたことを、この置換基の組み合わせのときに遷移状態がの二つの力定数の比が一に近いとみはすならば、Y をより電子供与性にすると遷移状態はより reactant-like になるとために力定数のバランスが崩れて同位体効果は小さくなるが、さらに X を電子供与性にすることによって遷移状態を product-like にするような振動が作用して、力定数の比を一に近づけた結果、図 5(a)(b) のように、極大位置の移動の現象が生じたものと考えられる。このように置換基によつて遷移状態が reactant-

like、あるいは product-like といふようす反応座標に沿った方向に変化することだけ明らかである。これに対する、反応座標に直交した方向への変化に対する積極的討議だけ、現在のところ得られていない。

図-5(a)(b) を比較して目につくもう一つの興味あることは、求核種上の置換基変化の方が脱離上のとくよりも、同位体効果の大きさに大きな影響を及ぼすことである。これは極大位置の移動の程度が、求核種変化による方が脱離基変化によるよりもはるかに大きいことから明らかである。このことは遠位に対する置換基効果が、両者ともほぼ同程度であることを含めると、おもしろい現象である。Hannett 则の予測は、反応の活性化エネルギーに対する置換基の効果を表わすものであるが、置換基の効果が原子の自由エネルギーよりも遷移状態の自由エネルギーによって支配されるのであれば、ほぼ等しい予測は、両置換位置の置換基変化が遷移状態の自由エネルギーにはほぼ同程度の影響を及ぼすことになることを意味する。その場合には、遷移状態の構造変化も同程度であると考えるのが自然である。しかしながら現実には、求核種上の置換基変化の方が同位体効果により大きな影響を及ぼすことである。

この現象に対する説明の1つはいくつかある。第一に、遷移状態構造に対する運動の大さきは置換位置によらずほぼ同程度であると言、細かくみれば置換位置によって N--C 結合と C--O 結合の変化の仕方

が微妙に異なることが考えられる。さても結合状態の変化に対する同位体効果の感受性が二つの結合に関する大きく違えば、そのことによつて求核種変化の方が同位体効果の大ささにより大きく影響を及ぼすという現象が生じる可能性がある。しかしながら、このことはありえないことだけは付けておこう。も主要な原因づけなく、遷移状態構造が求核種変化によつてより大きく変化したと言える方が自然であろう。どうだとしても、遷移状態の自由エネルギー変化と構造変化とが対応しないのが、あるいは半道が遷移状態の自由エネルギーの変化のみを反映するのではないと考えなければならぬ。実際に、遷移状態での自由エネルギー変化と構造変化との関係が、運動量が零となる場合に、特に溶解熱が重要な要因となるようだが反応づけ同一である保障はないし、また、原系の自由エネルギーの変化が反応速度に重要な役割を持つことは、あり得ないことは付けておこう。この反応づけは、X、Yの二つの位置の置換基変化は速度には同程度の効果をもつにまかわらず、遷移状態構造に対する影響は大きく異つていろと議論される。求核種上の置換基Yを変化させたときの方が遷移状態構造により大きな影響を及ぼすことは、この反応が求核種の攻撃を driving force とする SN2 反応であることを対応しているのである。

すらの大きさを決定する要因はこのように単純ではないので、すらの大きさそのものから遷移状態構造を議論することは危険である。しかし、この反応で

の予值の“変化”は、遷移状態に関する重要な知見を与えてくれる。後で述べるように、予值の変化が遷移状態構造の変化と密接な関係があるとすれば、ベンジル基質上の予值の変化の傾向は、求核種上の置換基変化によって遷移状態構造がより大きく変化するとする同位体効果からの結論と一致する。

ベニジル基質上の置換基変化

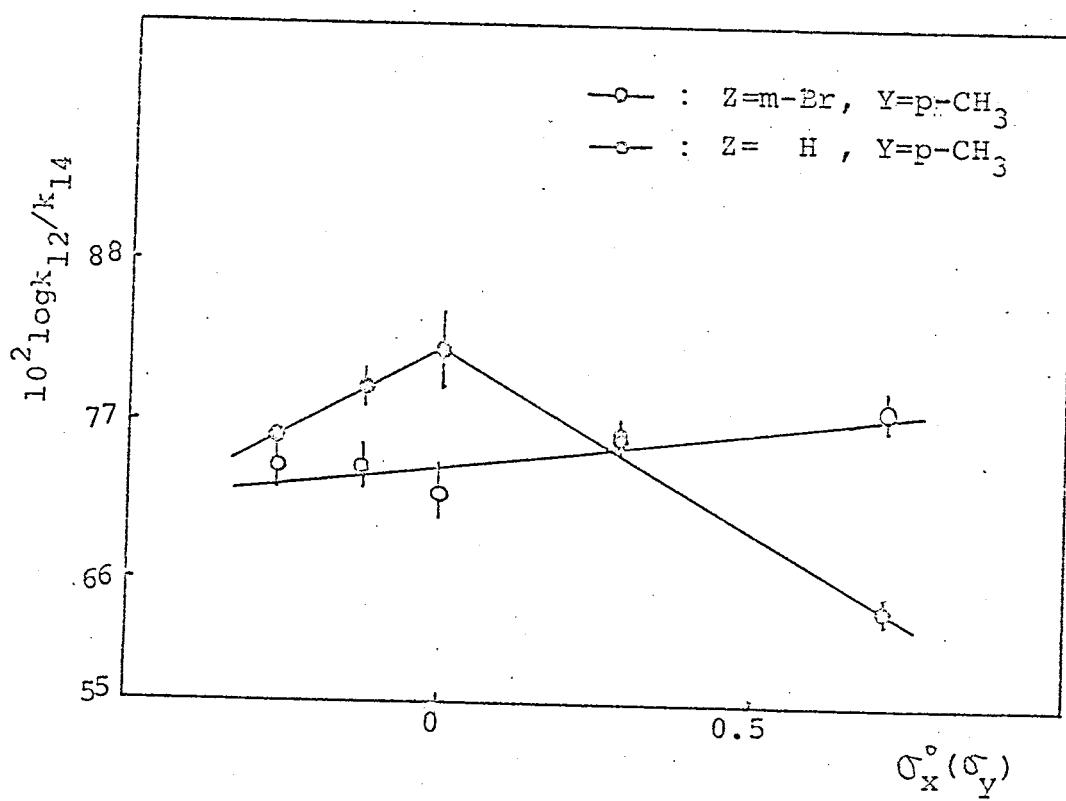
脱離基、および求核種上の置換とは異って、ベニジル基質上の置換は遷移状態構造に大きな効果をもち、ベンジルハライドおよびトシレートの置換反応におりてしばしば機構の変化を引き起こす。ベンジル系の置換反応につりて、ベンジル基質上の置換基を変えて反応半径効果を測定した例は二例ある。Fay²⁴らは、パラ置換ベンジルクロライドとCN⁻との反応で先同位体効果を測定し、Q, H, CH₃, CH₃Oの各置換体が各々1.106, 1.102, 1.090および1.012の値を得ている。この値の減少傾向は、反応機構がS_N2からS_N1に移行していることを示している。パラ置換ベンジルクロライドの水溶液反応につりても、類似の結果が観測されている。

このような機構の変化とは別に、S_N2の範囲内でもベニジル基質上の置換基がミクロな反応機構、例えは遷移状態の構造にどのように影響を及ぼすかといふことは興味深い。この場合には、求核種あるいは脱離基上の置換とは異なって、反応座標に直交した方向へ遷移状態が移動する可能性がある。Thorntonは、

中心原子への運動は運動状態を perpendicular 方向へ移動させ、電子求引基置換は二つの反応性結合を共に短かくする、運動状態を right にすると予測される。一方、求核種上ある、は脱離基上の電子的運動に因り、これは同じ予測を与えた Harris らの考え方では、中心原子上の運動に因り、Thornton と計算した予測が得られる。彼らによれば、二つの求核原子が周期表の同じ列に属し、一方が夏電荷を帯びた求核種の場合には、中心原子上の電子求引基置換は、電荷を帯びた求核種との結合次数を減少させ、中性の求核種との結合次数を増加させる。したがって、Thornton の予測が正しければ、同位体効果の極大位置はほとんどの運動せず全体に随分小さくなるはずであり、Harris らの予測に従えば極大位置が運動するはずである。

$\text{Y} = p\text{-CH}_3$ に固定したときの $\text{Z} = m\text{-Br}$ の結果を $\text{Z} = \text{H}$ の場合と共に図 6 に示した。 $\text{Z} = m\text{-Br}$ の場合には極大現象は観測されず、平均がわずかに右上がりの傾向が得られた。この結果は Thornton の予測とは一致しない。このわずかに右上がりの傾向は、 $\text{Z} = \text{H}$ のときに $\text{Y} = \text{H}$ が観測された結果とよく似ており、 Y をより電子求引基にした場合と同じようにこの電子求引基によって運動状態が product-like にしたため、云々換えると $\text{N}-\text{C}$ 結合次数が増加し、 $\text{C}-\text{O}$ 結合次数が減少したためと言ふことだろう。これは Harris らの予測と一致する。Haberfield ら²⁵は、ベニジルクロライドとゼリジンとの Menschutkin

図6. Monochlorobenzen 反応の収率回復度数の変化に対する
3ベンジル基面上の置換基の影響



反応ごと、遷移状態のエンタルピーに対する溶媒効果を測定し、中心原子への電子求引効果によって遷移状態が生成物側へ移行するという本実験と同様の結論を得ている。

結論と1つ、置換基X,YおよびZの同位体効果に及ぼす効果から

① 同位体効果の大さきは、遷移状態ごとの二つの反応性結合の力定数のバランスを主として決定される。

② 置換基X,YおよびZは遷移状態構造を変化させ、力定数の比を変える。その効果は、脱離基上の置換基よりも求核種上の置換基の方が大きい。

③ 遷移状態構造の変化の方では、全ての場合に、Harrisらの予測と一致している。

④ 反応中心炭素同位体効果が、遷移状態構造の変化を抽出する有力な手段となりうる、ということが明らかになった。

同位体効果と Hammett則

直線自由エネルギー関係則(LFER)と速度同位体効果が共に反応機構を研究する有力な手段であることは既に認められており、Hammett則や Brønsted則が代表されるLFERは、反応や平衡などの電荷の分散の程度を反映するものであり、一方同位体効果は、分子の振動状態に關係するものであるから、各々得られる情報は当然異なっていながら、方法論として本質的に違うことは、前者がある一連の反応からある情報を導き出すのにに対し後者の場合における

の反応ご一つの知見が得られる矣である。LFERを適用する場合の基本的な仮定は、相間に用いた左この反応につけて機構が一定に保たれていることであり、したがつて機構の変化を調べるのにLFERは有力である。が同時に、之らに細かな意味の遷移状態構造の変化にはされ程敏感であるとは云えない。直線関係に由りが認められるとき、あるいは一連の反応の ΔH や ΔS に一定の変化が生じるとときに、遷移状態構造の変化が示唆される。

Bruice²⁶ は、ニトロメタノの糖との塩基による水素引き抜き反応、水素一次同位体効果のベル型の変化と、当小程精度は良くないが Brønsted 則に直線関係があることを見い出し、その結果同位体効果の方が遷移状態構造の変化に敏感であると結論した。このことは一次同位体効果の大きな特徴であり利点である。と同時に、特に反応中炭素同位体効果の場合に、異なった基質の反応結果の比較を難かしくし、機構を区別する手段としての有効性に疑問を投げかける原因に因つてゐる。

ベンゼンスルホン酸エステルの Menschutkin 反応に関する、都野ら²⁷によつて精度の良い Hammett 則が得られてゐるのが、この系で同位体効果と Hammett 則との関連につけて考察するこことは有意である。各置換体の速度は、脱離基および求核種上の置換基変化につけて各々〇。およひ〇(0-) が精度良く、Hammett 則を満足する。但し、CH₃O基につけては、溶媒効果を補正した置換基定数を用いてゐる。得ら

れた子項の一部を表Ⅲに示した。表Ⅲ子項が他の位置の置換基によって一定の変化を示すことは興味深い。 $\text{I}^{\text{p}}\times 1$ はYを電子供与性にすると減少し、 $\text{I}^{\text{p}}\times 1$ はXを電子供与性にすると増大する。この現象は、ヨニの置換基の変化が遷移状態構造を修正し、同一の位置での子項を変化させたと言えれば無理なく理解できる。即ち、求核部位上の電子供与基および脱離基上の電子求引基は遷移状態を reactant-like にし、リザーブもヨニの側の子項を小さくする。この考え方とは同位体効果の結果と矛盾せず、また、Thornton や Harrisらの予測と一致している。

表Ⅲには示さなかったが、ベンジル基上の置換基Yも δ_Y および δ_X の大ささに影響を及ぼしていく。Yを電子求引基にすると $\text{I}^{\text{p}}\times 1$ は大きく増大し、 $\text{I}^{\text{p}}\times 1$ はわずかに減少する。この変化の方向は $Z = H$

Table III. Hammett δ Values for the Menschutkin type Reaction ^{a)}

Y	δ_X	X	δ_Y
p-CH ₃ O	2.10		
p-CH ₃	2.14	p-CH ₃	-1.85
m-CH ₃	2.15		
H	2.15	H	-1.82
p-Br	2.18	p-Cl	-1.78
m-Br	2.22		
m-NO ₂	2.32	m-NO ₂	-1.71

^{a)} ref. 2

から m -Br への変化の場合の同位体効果の傾向と一致する；この電子求引基は遷移状態での N-C 結合次数を増加させ、C-C 結合次数を減少させる。また、 ρ 値の変化の現象を逆から見れば、 ρ の大きなものは求核種上の置換基変化によって大きく変化するが脱離基上の置換基変化にはされば左右どちらかといふことの意味である。これも先の同位体効果から得られた結論と一致している。このように、置換基効果と同位体効果の結果は、置換基によって遷移状態構造が変化していると考えることによって完全に一致した結論を与える。したがってこの結論は、Harris らの遷移状態構造の予測則を支持している。

ここに注意すべきことは、Hammett 因子の直線性 자체は遷移状態構造の変化によつて乱れていよいよことである。Bromated 则に扇形には、かえり運動が大きいときに non-linear の因示を示す例がいくつある。²⁷ 遷移状態の構造変化が非常に大きいときには、Hammett 则にも曲がりが生じても当然であるが、著者の知る範囲ではその例は見当らない。²⁸ おそらく、運動を置換基変化に限定していける限り、構造変化が小さいためであろう。これからわかるることは、Hammett 则成立の可否、および ρ 値とのまゝの遷移状態構造の変化を検出する有力な手段になりえようが、 ρ 値の変化は、遠く同位体効果同様、有力な手段であることがある。両者から得られる情報は異った次元のものであるので、双方からの結論が一致することだけの信頼性を高めるものである。

実験の部

(合成)

3-メトキシベンゼンズルホニルクロライド

Morganの方法によつて合成した。³⁰ m-ヘキサンから再結晶した。m.p. [38.5-39] (文献値³⁰ [40-42])
Anal. Calcd. for $C_8H_7O_3S\text{Cl}$, C: 40.69, H: 3.41, S: 15.52
Cl: 17.16, Found. C: 40.47, H: 3.35, S: 15.33, Cl: 17.24

p-クロルベンゼンズルホニルクロライド

通常の手法で³¹ クロルベンゼンを直接クロルスルホニ化して合成した。リグロインから再結晶した。m.p. [52.5-53] (文献値³² [52.5]), Anal. Calcd. for $C_6H_4O_2S\text{Cl}_2$
C: 34.14, H: 1.91, S: 15.19, Cl: 33.59, Found. C: 33.88
H: 1.69, S: 15.58, Cl: 33.72

m-ニトロベンゼンズルホニルクロライド

m-ニトロベンゼンズルホニ酸ナトリウム 50g (0.222 mol)
に水を加え、水浴下にクロルスルホニ酸 50ml を滴下した。120°
に加热し 3 時間攪拌した。水にあげ、生成した溶液をロ取
た。粗収量 45g, 91% リグロインから再結晶した。m.p.
[62.5-63], (文献値³³ [61.5-62.5]) Anal. Calcd. for
 $C_6H_4NO_2S\text{Cl}$, C: 32.51, H: 1.82, N: 6.32, S: 14.47
Cl: 16.00, Found, C: 32.44, H: 1.65, N: 6.30, S: 14.43
Cl: 16.13

p-トルエンズルホニルクロライド

市販品をリグロシコから再結晶して精製した。m.p. [68-69]

置換ベンゼンスルホン酸

P-メトキシ、P-メチル、P-クロル、m-ニトロの各置換体は、当量相当するスルホニルクロライドを水性アセトン中で加水分解して合成した。水および酢酸エチルから再結晶した。無置換体は市販品を水から再結晶して用いた。

置換ベンゼンスルホン酸銀

Emmons らの方法²⁴を用いて置換ベンゼンスルホン酸 20g (0.1 mol) をアセトニトリル 300ml に溶かし、酸化銀 14g (0.056 mol) を加えて 50°C で数時間攪拌した。油剤の酸化銀を回過し、濾液を適当に留去した後、無水アセトニトリルと白色の溶液が生ずる。回収し、アセトン、99% エタノールで洗浄した後、乾燥した。得られた銀塩の分析結果を表IVに示した。

Table IV. Analytical Data of Silver arenesulfonates

Analysis (Calcd.)

Substituent	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Halogen
p-CH ₃ O	28.47 (28.49)	2.37 (2.39)		10.71 (10.87)	
p-CH ₃	30.35 (30.13)	2.42 (2.53)		11.65 (11.49)	
H	27.13 (27.19)	1.84 (1.90)		11.85 (12.09)	
p-Cl	23.98 (24.06)	1.24 (1.35)		10.67 (10.71)	11.56 (Cl) (11.84)
m-NO ₂	23.11 (23.25)	1.25 (1.30)	4.55 (4.52)	10.17 (10.34)	

m-ブロム安息香酸

安息香酸のブロム化によって合成した。²⁵ 安息香酸 6.5 g (0.053 mol) と臭素 1.5 mL を、酢酸 125 mL, 硫酸 75 mL の溶液に入れ、激しく攪拌する。ニホン臭素酸カリウム 2.0 g の 25 mL 水溶液を、内部温度が 25 °C に近づいたときまで 15 分で滴下した。室温で 30 分間反応させたのち、同量の臭素酸カリウム水溶液を再度加え、1 時間反応させた。反応の進行と共に、生成物が沈殿として析出する。ロ過し、水洗後、乾燥した。5.4 g (0.027 mol), 51%, 水-エタノールから再結晶した。m.p. [156-157], (文献値²⁵ [154-155])

Anal. Calcd. for $C_7H_5O_2Br$, C: 41.82, H: 2.51

Found C: 41.86, H: 2.29

m-ブロムベンジルアルコール

ボランによる還元で合成した。²⁶ 水素化ホウ素ナトリウム 2.8 g (0.075 mol) のジグライム 30 mL 溶液に、三フッ化ホウ素エーテラート 14.2 g (0.1 mol) を滴下した (1 時間)。発生したボランと、窒素ガスと共に、m-ブロモ安息香酸 10 g (0.05 mol) の THF 40 mL 溶液を入れた反応フラスコに導入した。三フッ化ホウ素の滴下後、ボラン発生用フラスコを 100 °C に加熱し、4 時間攪拌した。反応フラスコ中の THF 溶液は、最初白濁するが、反応終了時に透明になった。反応液に THF : 水 = 1 : 1 溶液を加え過剰のボランを分解したのち、後処理を行った。b.p. 117-118 °C / 5 mm Hg, (文献値²⁷ 138 °C / 15 mm) 6.76 g (0.036 mol) 72%.

Anal. Calcd. for C_7H_9OBr , C: 44.95, H: 3.77

Found. C: 45.21, H: 3.72

m-ブロムベンジルブロサイド

m-ブロムベンジルアルコール 22g (0.117mol) 1 = 48% 呉氏水素酸 41.1g (0.24mol) 及び硫酸 13.4ml を加え、45°C で 22 時間攪拌した。水を加えると固化した。四塩化炭素で抽出し、乾燥後滤液を留めると結晶が得られた。27.8g (0.111mol) 95%，石油エーテルから再結晶した。m.p. [40.5-41°]，(文献値³⁸ [40])

置換ベンジルアレンスルホニ酸エステル

Emmons ら³⁴ の方法を合成した。ベンジル-p-クロルベニゼンスルホナートはリグロイニから再結晶した。ベンジル-m-ニトロベンゼンスルホナート、m-ブロムベンジル-m-ニトロベンゼンスルホナートは、ベンゼン-1-ヘキサンから再結晶した。その他のエステルは無水エーテルから再結晶した。各エステルの物理定数、分析結果は表アに示した。

P-メトキシ-N,N-ジメチルアミニノメチオゾド

Tice らの方法を合成した。³⁹ P-アミン 40.2g (0.4mol)，炭酸ナトリウム 40g，水 400ml を入れたフラスコにヨウ化メチル 182g (1.3mol) を室温で 1.4 時間滴下した。攪拌下に 50°C に加温し、7 時間還流した。室温に戻すと沈殿が生成した。粗収量 103g，92%，エタノール-水から再結晶した。m.p. [236-239°: dec.]，(文献値³⁹ [234-236°: dec])

P-メチル-N,N-ジメチルアミニノメチオゾド

P-メトキシ体と同様に合成した。エタノールから再結晶した。m.p. [214-216°]，(文献値³⁹ [218°])

Table V. Physical Constants and Analytical Data of Benzyl Arenesulfonates

Substituent X	Z	M.P. (lit.)	Analysis (Calcd.)					
			Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Halogen	
p-CH ₃ O	H	73-74 (75) a)	60.38 (60.42)	4.90 (5.07)	11.78 (11.52)			
p-CH ₃	H	57-58 (58.5-58.9) b)	63.83 (64.10)	5.36 (5.38)		12.29 (12.22)		
	H	57-58 (58) b)	62.78 (62.88)	4.73 (4.87)		12.72 (12.91)		
p-Cl	H	58.5-59 (56-57) b)	55.42 (55.22)	3.75 (3.92)		11.21 (11.34)	12.26 (Cl) (12.54)	
m-NO ₂	H	67.5-68 (68; decomp.)	53.06 (53.24)	3.61 (3.78)	4.74 (4.78)	10.79 (10.93)		
p-CH ₃ O	m-Br	66.2-66.7	47.05 (47.02)	3.51 (3.67)		9.02 (8.98)	22.29 (Br) (22.37)	
p-CH ₃	m-Br	104.0-104.2	49.39 (49.28)	3.80 (3.84)		9.42 (9.40)	23.30 (Br) (23.42)	
	m-Br	62.0-62.5	47.62 (47.72)	3.20 (3.39)		10.07 (9.80)	24.57 (Br) (24.42)	
p-Cl	m-Br	84.0-84.2	43.01 (43.18)	2.67 (2.79)		8.82 (8.87)	32.24 (Br+Cl) (31.90)	
m-NO ₂	m-Br	51.9-52.3	41.79 (41.95)	2.65 (2.71)	3.60 (3.76)	8.33 (8.62)	21.43 (Br) (21.47)	

- a) J. K. Kochi and G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3443 (1953).
- b) S. D. Yoh, 藤士淳伍譯文, 大阪大會 (1973).

ジメチルアニリン

市販品を水素化カルシウムから蒸留し、25 ℃ 2 vol% の無水酢酸を加え、一日遅流後、精留した。b.p. 85.5-86°/20 mm Hg. Anal. Calcd. for $C_8H_{11}N$. C: 79.29, H: 9.15, N: 11.56
Found. C: 79.53, H: 9.22, N: 11.61

ジメチル-P-アニシジン

P-メトキシ-N,N-ジメチルアニリンメチオゾドから文献記載の方法⁴⁰で合成した。THF 400 ml に水素化リチウムアルミニウム 16 g (0.4 mol) を加え、1 時間遅流した。2 小時に原料を 54.8 g (0.2 mol) 加え、約 4 時間遅流したの方、注意深く水を加えて過剰の LiAlH₄ を分解した。後処理を 12. 減圧蒸留した。b.p. 123-128°/23 mm Hg. m.p. [46-46.5°] (文献値⁴¹ b.p. 124-126°/20-21 mm Hg. m.p. [48-49°])

ジメチル-P-トルイジン

P-メトキシ体と同様に 12 合成した。あるいは、市販品を減圧蒸留 12 使用した。b.p. 88°/11 mm Hg. (文献値⁴² 204-206°/740 mm Hg), Anal. Calcd. for $C_9H_{13}N$. C: 79.95 H: 9.69, N: 10.36, Found. C: 79.76, H: 9.79, N: 10.33

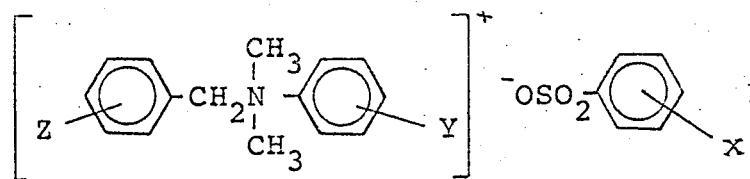
P-ブロムジメチルアニリン

市販品を石油エーテルから再結晶した。m.p. [53-53.5°] (文献値⁴³ [52.5-53°]), Anal. Calcd. for $C_8H_{10}NBr$, C: 48.02 H: 5.04, N: 7.00, Br: 39.94. Found. C: 48.04, H: 4.95 N: 7.05, Br: 39.78

m-ニトロジメチルアニリン

市販品をm-プロパノールから再結晶した。m.p. [59.5-60]
 (文献値⁴⁴ [60-61])。Anal. Calcd. for C₈H₁₀N₂O₂, C: 57.82
 H: 6.07, N: 16.86 Found, C: 57.65, H: 5.96, N: 16.60

置換ベンジルジメチルアニリニウムベンゼンスルホナート



ベンジルベンゼンスルホン酸エステルとジメチルアニリン
 をアセトニ中で反応させて合成した。X = Y = m-NO₂, Z
 = H の塩はベンゼン-m-プロパノールから再結晶した。X =
 Y = Z = H の塩はアセトニ-n-ヘキサンから再結晶した。そ
 の他の化合物はエタノール-n-ヘキサンから再結晶した。各
 化合物の融点と分析結果は表Ⅳに示した。

(測定)

アセトニの精製

市販のアセトンを過マンガニ酸カリウムと還流し、蒸留した。
 無水炭酸カリウムで3日間乾燥したのち、精留し、密栓
 して保存した。

反応速度の測定

速度に応じてエステルと求核試剤の濃度比を1:1から1:10
 に変えて反応を行った。速度は、反応で生成する4級アン

Table VI. Physical Constants and Analytical Data of Dimethylbenzylanilinium benzenesulfonates

Substituent	X	Y	Z	M.P. (°C)	Analysis (Calcd.)			
					Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur
p-CH ₃ O	p-CH ₃	H	(146.5-147.0)	66.56 (66.80)	6.58 (6.58)	3.35 (3.39)	7.80 (7.75)	
p-CH ₃	p-CH ₃ O	H	(174.0-175.0)	66.70 (66.80)	6.52 (6.58)	3.34 (3.39)	7.97 (7.75)	
p-CH ₃	p-CH ₃	H	(154.0-154.5)	69.33 (69.40)	6.73 (6.85)	3.66 (3.52)	8.25 (8.07)	
H	p-CH ₃ O	H	(172.0-173.0)	66.00 (66.14)	6.05 (6.31)	3.30 (3.51)	7.98 (8.03)	
H	p-CH ₃	H	(145.5-146.5)	68.87 (68.90)	6.41 (6.57)	3.72 (3.65)	8.46 (8.36)	
H	H	H	(137.5-139.0)	68.24 (68.26)	6.46 (6.27)	3.64 (3.79)	8.70 (8.68)	
p-Cl	p-CH ₃ O	H	(172.0-173.0)	60.67 (60.89)	5.55 (5.57)	3.21 (3.23)	7.60 (7.39)	8.23 (C1) (8.17)
p-Cl	p-CH ₃	H	(184.5-185.5)	62.99 (63.22)	5.67 (5.78)	3.40 (3.35)	7.58 (7.67)	8.66 (C1) (8.48)
p-Cl	H	H	(203.0-204.5)	62.44 (62.44)	5.34 (5.49)	3.57 (3.47)	8.13 (7.93)	8.81 (C1) (8.78)

Substituent

Analysis (Calcd.)

X	Y	Z	M.P. (°C)	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Halogen
p-Cl	p-Br	H	(179.0-180.0) (52.24)	52.08 (4.38)	4.13 (2.90)	2.74	6.72	
m-NO ₂	p-CH ₃	H	(148.5-149.0) (61.67)	61.46 (5.65)	5.50 (6.53)	6.22	7.38	
m-NO ₂	H	H	(156.0-157.0) (60.85)	60.98 (5.35)	5.29 (6.76)	6.52	7.84	
m-NO ₂	p-Br	H	(147.5-149.0) (51.12)	50.91 (4.29)	4.09 (5.68)	5.68	6.72	
m-NO ₂	m-NO ₂	H	(147.5-148.0) (54.90)	54.85 (4.61)	4.41 (9.14)	9.10 (6.99)	6.93	
p-CH ₃ O	p-CH ₃	m-Br	(180.5-181.2) (56.10)	55.99 (5.32)	5.28 (2.84)	2.76	6.51	
p-CH ₃	p-CH ₃	m-Br	(174.0-175.0) (57.98)	57.75 (5.50)	5.36 (2.91)	2.94	6.82	
H	p-CH ₃	m-Br	(160.5-161.0) (57.14)	57.00 (5.23)	5.14 (3.03)	3.07	7.14	
p-Cl	p-CH ₃	m-Br	(166.4-167.0) (53.18)	52.90 (4.67)	4.59 (2.82)	2.83	6.62	
m-NO ₂	p-CH ₃	m-Br	(172.5-173.0) (52.08)	52.22 (4.57)	4.51 (5.52)	5.44 (6.32)	6.41	15.72 (Br)
							23.51 (Br+Cl)	(15.75)

モニウム塩の濃度の増加を電気伝導度で追跡して測定した。測定濃度の範囲内で、塩の濃度と伝導度との間に直線関係があるので、全ての置換基の組み合わせについて予めその関係を求めた。その一例を表IVに示した。両者の関係は(2)式で近似した。ここで x は塩の濃度、単位(M)、 y は電気伝導度、単位(ムビ)である。測定した伝導度の値を(2)式によつて

$$x = a + b y + c y^2 + d y^3 \quad (2)$$

て塩の濃度に換算し、二次連立式によつて速度を計算した。

同位体効果の測定

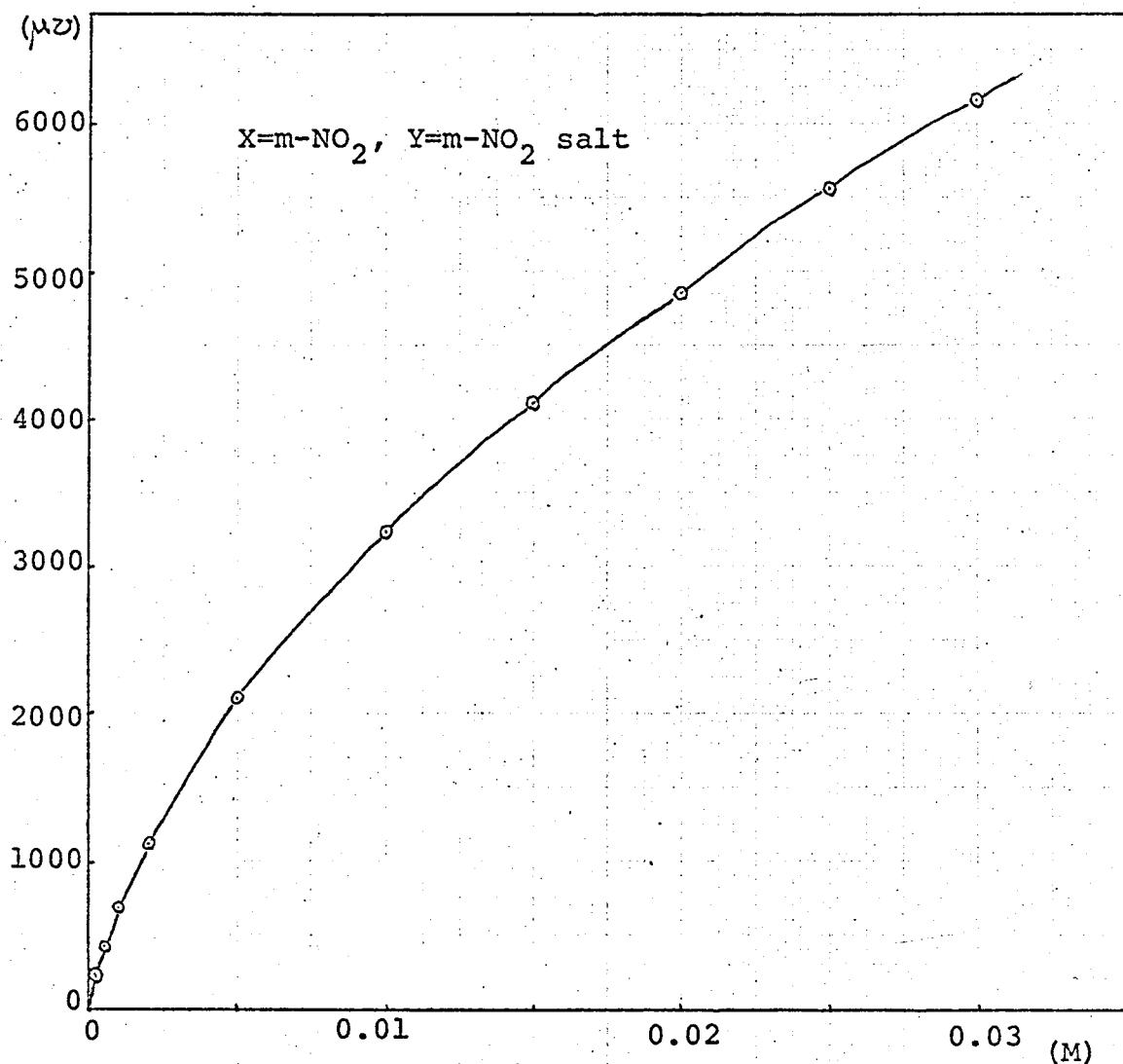
^{14}C 化合物の反応は、速度測定と同じ濃度で行った。測定の時間毎に、塩の量が 60 mg 以上に達するように計算した量の反応液をセパレットで取り出し石油エーテルにあけた。直ちに白濁し、しばらくすると少しきアニモニウム塩の沈殿が生じる。これをガラスフィルターでロートし、再結晶をくり返して精製後、比放射能測定用の試料とした。石油エーテルの量、温度、極性などから考えて、石油エーテルにあけた時まで反応は事实上停止するとみなせる。比放射能の測定方法は第二章に示した方法と同一である。得られた比放射能と反応率から、(1) 式によつて同位体効果を測定した(本文参照)。代表例を図 8 に示した。

Table VII. Relation between Salt Concentration and Conductance at 35 °C

Salt Conc. (10^3 M)	Conductance (μV)	Salt Conc. (10^3 M)	Conductance (μV)
0.2409	220 (224) ^a	10.00	3237 (3236)
0.4952	424 (403)	14.99	4101 (4109)
1.000	683 (695)	20.00	4853 (4868)
1.967	1121 (1130)	25.01	5566 (5540)
5.002	2102 (2100)	30.02	6158 (6165)

a) Calcd. from eq (2)

Fig. 7 Plot of Concentration vs Conductance



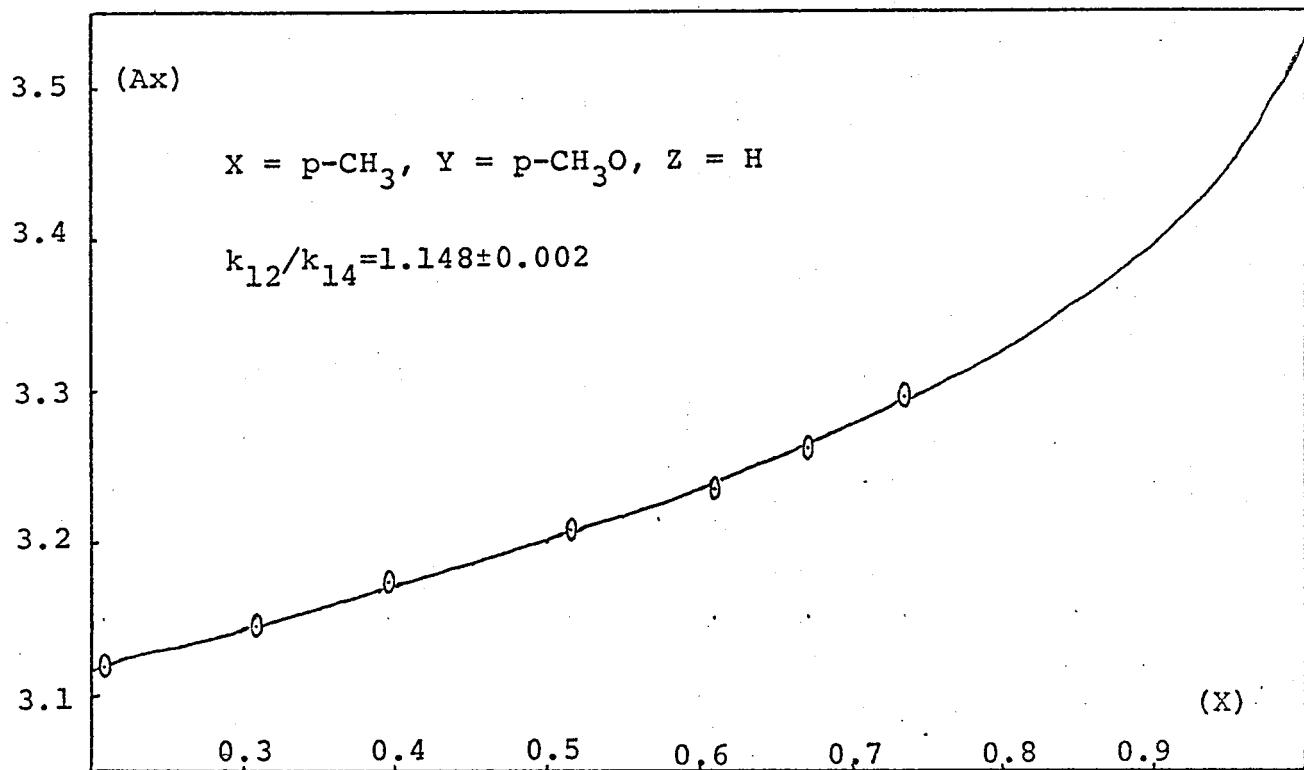


Fig. 8 ^{14}C Isotope Effects for the Menschutkin type Reaction.
The points are experimental and the line is theoretical.

References and Footnotes

- 1) (a) C. D. Johnson and K. Schofield, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2814(1951). (b) C. D. Johnson, Chem. Rev., 75, 755 (1975).
- 2) E. 池田、斎藤、湯川, 第28回日本化学会春季年会・要旨集 p1288 (1973).
- 3) (a) G. J. Buist and M. L. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4308(1958). (b) M. L. Bender and G. J. Buist, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4304(1958).
- 4) J. Bron, Can. J. Chem., 52, 903(1974).
- 5) M. L. Bender and D. F. Hoeg, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5649(1957).
- 6) G. A. Rapp and V. F. Raaen, J. Chem. Phys., 22, 1223(1954).
- 7) E. M. Magee and F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 829 (1957).
- 8) (a) R. P. Bell and D. M. Goodall, Proc. Roy. Soc. (London), A294, 273(1966). (b) J. R. Keefe and N. H. Munderloh, Chem. Comm., 1974, 17. (c) F. G. Bordwell and W. J. Boyle, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 97, 3447(1975). (d) D. J. Barrec and R. P. Bell, Proc. Roy. Soc. (London), A318, 421(1970). (e) J. L. Longridge and F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1292(1967). (f) R. P. Bell and B. G. Cox, J. Chem. Soc. (B), 1970, 194.
- 9) (a) A. F. Cockrill, J. Chem. Soc. (B), 1967, 964. (b) L. F. Blackwell and J. L. Woodhead, J.C.S. Perkin II, 1975, 234.
- 10) (a) E. S. Lewis and M. M. Butler, Chem. Comm., 1971, 941. (b) M. Simonyi, I. Fitov, J. Kardos, and I. Lukovits, *ibid.*, 1975, 252.
- 11) F. H. Westheimer, Chem. Rev., 61, 265(1961).
- 12) R. A. More O'Ferrall, J. Chem. Soc. (B), 1967, 985.
- 13) R. P. Bell, "The Proton in Chemistry," 2nd Ed., Chapman and Hall Ltd., London, 1973.
- 14) R. P. Bell, W. H. Sachs, and R. L. Tranter, Trans. Faraday Soc., 67, 1995(1971).

- 15) (a) L. Funderburg and E. S. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2531(1964). (b) E. S. Lewis and L. Funderburg, *ibid.*, 89, 2322(1967).
- 16) A. Fry, Pure Appl. Chem., 8, 409(1964).
- 17) L. B. Sims, A. Fry, L. T. Netherton, J. C. Wilson, K. D. Repond, and S. W. Crook, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1364 (1972).
- 18) A. V. Willi, Z. Naturforschg., 21a, 1385(1966).
- 19) M. H. Abraham, J.C.S. Perkin II, 1972, 1343.
- 20) W. J. le Noble and T. Asano, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1778(1975).
- 21) (a) C. G. Swain and N. D. Hershey, J. Amer. Chem. Soc., 94, 1901(1972). (b) T. M. Bare, N. D. Hershey, and C. G. Swain, J. Org. Chem., 37, 997(1972).
- 22) E. R. Thornton, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2915(1967).
- 23) J. A. Harris and J. L. Kurz, J. Amer. Chem. Soc., 92, 349(1970).
- 24) A. Fry, in "Isotope Effects in Chemical Reactions", C. J. Collins, N. S. Bowman Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, N. Y. 1970, Chapter 6.
- 25) P. Haberfield, A. Nudelman, A. Bloom, R. Romm, and H. Ginsberg, J. Org. Chem., 36, 1792(1971).
- 26) J. E. Dixon and T. C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc., 92, 905(1970).
- 27) (a) ref 13, p203. (b) A. B. Fersht and W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5442(1970).
- 28) Swainらは、ベンジル基の置換反応におけるHammett則の適用性を検討した。彼らは、この系での反応定数(ρ)と置換基定数(σ)との独立性を $\rho + \sigma$ の関数にプロットし、 ρ と σ が独立であることを示した。また、結合の生成と離脱のタイミングがベンジル基導上での置換基によらず一定であることを示す。この説明は同様の効果が結果を示す。
- 29) C. G. Swain and W. P. Langsdorf, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 73, 2814(1951).
- 30) M. S. Morgan and L. H. Cretcher, J. Amer. Chem. Soc., 70, 375(1948).

- 31) H. T. Clarke, G. S. Babcock, and T. F. Murry, Org. Syn., Coll. Vol. 1, 85(1941).
- 32) E. H. Huntress and F. H. Carten, J. Amer. Chem. Soc., 62, 511(1940).
- 33) H. H. Hodgson and J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc., 482(1944).
- 34) W. D. Emmons and A. F. Ferris, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2257 (1953).
- 35) D. H. Derbyshire and W. A. Waters, J. Chem. Soc., 576(1950).
- 36) H. C. Brown, S. Krishnamurthy, and C. S. Pak, J. Org. Chem., 38, 2786(1973).
- 37) G. M. Bennett and B. Jones, J. Chem. Soc., 1815(1935).
- 38) J. B. Sheesmith and R. H. Slater, J. Chem. Soc., 214(1926).
- 39) B. B. P. Tice, I. Lee, and F. H. Kendall, J. Amer. Chem. Soc., 85, 329(1963).
- 40) A. C. Cope, E. Ciganek, L. J. Fleckenstein, and M. A. P. Meinsinger, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4651(1960).
- 41) F. G. Bordwell and P. J. Boutan, J. Amer. Chem. Soc., 78, 89(1956).
- 42) D. D. Thomas, J. H. Billman, and C. E. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 68, 895(1946).
- 43) W. S. Emerson, F. B. Dorf, and A. J. Deutschman,Jr., J. Amer. Chem. Soc., 62, 2519(1940).
- 44) A. Zaki and W. Tadros, J. Chem. Soc., 562(1941).

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁御指導を下さりまいた湯川教授に深く感謝致ります。貴重な御助言を頂きました宇藤助教授に感謝致ります。暖かく激励のございました郡野教授、金博士、また浜田博士はじめ湯川研究室の諸兄に御礼申上げます。同時にNMR室の高井氏、分析室の藤野、宍戸両氏に御礼申上げます。なお、オ四章におけるベンゾル基質上の置換基変化に関する研究は、湯川研究室田辺氏との協同研究によるものがあり、ここに田辺氏に感謝の意を表します。