



| | |
|--------------|--|
| Title | クルチウス転位に関する研究 |
| Author(s) | 都野, 雄甫 |
| Citation | 大阪大学, 1959, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/28138 |
| 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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【44】

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 都野雄甫 |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 第 68 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 34 年 12 月 17 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 | クルチウス転位に関する研究 |
| (主査) | (副査) |
| 論文審査委員 | 教授 湯川 泰秀 教授 村上 増雄 教授 村橋 俊介 教授 中川 正澄 教授 金子 武夫 |

論文内容の要旨

種々のオルト、メタ及びパラ置換安息香酸アシド、及び脂肪族酸アシドを合成し、それらのクルチウス転位のトルエン溶液中における速度を測定した。メタ、パラ置換基の影響は、ホフマン転位、ロッセン転位などの類似反応と異なり、メタ置換体の速度は極性効果によって支配されるが、パラ置換体では電子供給基も電子求引基とともに反応をさまたげている。オルト置換安息香酸アシド及び飽和脂肪酸アシドは、安息香酸アシド及びメタ、パラ置換体に比較してはるかに大きい反応性を示した。

これらの事実は、クルチウス転位速度が分裂結合 ($N-N_2$) の結合エネルギーまたはその二重結合性により最も大きく支配されていることを示すものと思われる。オルト置換安息香酸アシドでは、共鳴の立体阻害によって二重結合性は大きく減少し反応は著しく促進される。また脂肪酸アシドでは立体効果、及び極性効果が反応を支配している。

その他の溶媒中におけるメタ、パラ置換安息香酸アシドの転位速度を測定したところ、極性の大きい溶媒中で反応が促進されることが見出された。特に酸性溶媒中では速度は増大する。しかしながら、パラ置換体の異常性は、これらの通常の溶媒中においてもトルエン中と同様みとめられた。一方 3N 以上の硫酸を含む無水の酢酸中では結合エネルギー効果（パラ異常性）はみられず、速度は置換基の極性にしたがっている。しかし酢酸、酢酸水溶液、硫酸を含む酢酸水溶液中では結合エネルギー効果は現われ、プロトン接触クルチウス転位とルイス酸接触クルチウス反応とは反応の機構が異なっていることを示すものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

都野雄甫君の論文は有機化学反応における重要な転位の一つであるクルチウス転位に関するものである。有機カルボン酸をアシドとし、これを加熱してアミンを得るこの反応は合成には広範に利用されているが、その機構については Newman 等により一次反応速度を与えること、および酸により加速されることが安

息香酸アジドについて報告されているに過ぎない。従来この転位は酸アミドからアミンを得ホフマン転位、ロッセン転位と同様の機構であろうと類推されていた。

同君は種々の構造の酸アジドを合成し、これを種々の条件下で速度論的研究を行なって、構造および反応条件の変化に伴なう反応性の変化を検討し、その機構の解明を行なった。

まずメタおよびパラ置換安息香酸アジドを合成しそれらのトルエン中の転位速度を測定した。これは立体因子により影響されず極性因子のみにより支配される場合の変化を求めたもので、メタ置換体ではその差は小さいがハメット則に適合する極性効果 ($\rho < 0$) が見られる。しかしパラ置換体ではハメット則に適合せず異常な減速が見出された。これはクルチウス転位がホフマン転位などと異なり、窒素の脱離に際し分裂する結合がパラ位電子供給性基の共役により安定化しており分裂を妨げるためであると結論し、同様な理由の考えられるジアゾニウム塩の分解反応との平行性からこれを立証した。ついでオルト置換安息香酸アジドを合成し、その転位速度がメタ、パラに比し著しく早いことを見出した。さらに脂肪族酸アジドを合成し、その転位がやはり芳香族より著しく早いこと、また転位基のかさ高さによっても加速されることを見出した。これらはいずれもクルチウス転位が窒素の脱離を律速段階とし、極性因子の影響は小さいが、分裂結合が出発物質において共役安定化すとき著しく減速される（活性化エネルギー差約 3 Kcal）という結論を支持する。

この転位は極性溶媒中で加速され、また酸触媒下にても一般プロトン触媒反応では著しく加速されるが、共役による減速は尚みとめられるに反し、酢酸中硫酸添加の如き強いルイス酸触媒下では著しく加速されると共に共役による影響は消失し極性因子によって支配されることを見出した。後者では構造の変化に拘らず頻度因子 ($\log P_z$) は一定であり、一般溶媒中や酢酸中では $\log P_z$ が活性化エネルギーと直線関係を保って変動するのと著しくとなる。ハメットの acidity function との関係から硫酸触媒下では酸アジド一分子に硫酸一分子の結合した complex を経由する別箇の機構によることが明らかにされた。

同君が用いた種々の酸アジドは室温で不安定なものが多く既知のものは少ないが、よく 33 種類にわたって合成に成功したことは合成化学的にも重要な結果であり、またその速度論的研究から得られた結論は従来の類推に反し新らしい成果を収めたもので同君の研究は有機反応機構の分野に重要な寄与をしたものである。

以上同君の研究業績は理学博士の学位を受けるに十分のものと認められる。