

Title	シクロアルキルアリアルケトンのベクマンおよびシュミット転位
Author(s)	金, 承建
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28695
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

【 9 】

氏名・(本籍)	金 承 建
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 5 5 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 月 26 日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	シクロアルキルアリアルケトンのベクマン およびシュミット転位
	(主査) (副査)
論文審査委員	教授 湯川 泰秀 教授 中川 正澄 教授 金子 武夫 教授 村橋 俊介

論 文 内 容 の 要 旨

ケトンのベクマン転位およびシュミット転位は中間体であるケトンのオキシムまたはジアゾインモニウムイオンのシノーアンチ立体異性によって転位基が決定されると考えられて居り、立体特異性の高い反応として有名である。

本論文ではケトンの2つのアルキル基(またはアリアル基)のかさ高さにおける差が小さくなった時の相対転位性について研究を行ない、立体因子以外の因子の検討を行なった。シクロアルキル基とアリアル基は両者ともかなりかさ高いが、前者は脂環系、後者は π 電子系であり、この両者をふくむシクロアルキルアリアルケトンに対照とした。

シクロヘキシルフェニルケトンオキシムの立体異性体について五塩化リンによる転位は立体特異性を保持しており、安定形オキシムの転位生成物ならびにシュミット転位の結果からシクロヘキシル基はフェニル基よりかさ高いことが結論される。しかしシクロヘキシル *m*-、*p*-置換フェニル系では二次的にジアゾインモニウム基の陽電荷反発も加わることがみとめられた。

シクロヘキシルフェニルケトンオキシムについてベクマン転位の試剤として用いられる五塩化リン、硫酸、ポリリン酸、塩化ベンゼンスルホンとピリジン、塩化チオニル、水酢酸—塩化水素—無水酢酸などの作用を比較すると相対転位比が著しく変化することが見出された。特に水酢酸—塩化水素系では立体異性体のいずれからもフェニル基が優先的に転位する。この条件下で立体異性体間の異性化は容易であるがやはりシクロヘキシル—アンチ形の方が安定であり、この条件下では見かけ上立体特異性は保たれず、 π 電子系のフェニル基の転位が優先し、極性効果により支配されている。

酢酸—塩化水素系におけるベクマン転位の反応機構を検討するため、アセトフェノンオキシムアセテートをモデル化合物とし、カルボニル— ^{14}C 化合物ならびにフェニル— ^{14}C 化合物を合成し、それぞれ反応速度同位体効果を測定した。カルボニル— ^{14}C 化合物では同位体効果はみとめられず、

フェニル-1-¹⁴C 化合物では $k^{14}/k^{12}=0.95$ の同位体効果がみとめられた。この値は ¹⁴C の二次同位体効果としては大き過ぎフェニル-1-炭素の律速段階における直接関与を示唆するものである。

論文の審査結果の要旨

本論文はケトンから酸アミドを合成するに用いられるベクマン転位およびシュミット転位をシクロアルキルフェニルケトン類について研究したものである。

金君はまずシクロヘキシルフェニルケトンのベクマン転位について従来知られた種々の触媒を用いて反応を行ない転位生成物を明らかにし定量を行なった結果、重要な事実を発見した。従来ベクマン転位ではオキシムのトランス転位がおこることは定説であり、これによってオキシムの立体構造を決定しているほどであるがこの定説は五塩化リン、硫酸、ポリリン酸などでは成立するが、塩化チオニルでは立体特異性が失われ、水酢酸—無水酢酸—塩化水素系では逆に見かけ上シス転位がおこることが見出された。この異常転位系について中間体の検索、立体異性体の異性化を研究し、この場合中間体のオキシムアセテートの窒素—酸素結合の開裂と同時にあるいはこれにひきつづいて極性基であるフェニル基の関与による機構が結論された。

この異常転位触媒系におけるフェニル基関与についての知見を得るためアセトフェノンオキシムアセテートのカルボニル ¹⁴C 標識体およびフェニル-1-¹⁴C 標識体を合成し、その反応速度同位体効果を求めると前者では差がみとめられないが後者では 0.95 と ¹⁴C 体の反応のおそいことが見出された。これは既知の ¹⁴C 二次同位体効果の値を超えており、窒素—酸素開裂にフェニル基が関与することによる一次同位体効果と推定された。

また種々のシクロアルキル基と置換フェニル基の組合せによるケトンを合成しそのシュミット転位を行ない生成物を定量した結果はシクロアルキル基の相対的なかさ高さの予想と一致したが、フェニル基に置換基を導入すると二次的に極性効果も認められることを見出した。

以上の結果は立体的なかさ高さが近似して、かつ極性のことなるシクロアルキルフェニルの組合せを巧みに利用して、これらの転位の新しい知見を得て従来の定説が見かけ上は必ずしも成立しないことを立証し、また新しい機構の示唆を行なったものである。よってこの論文は博士の学位論文として十分価値あるものと認める。