



Title	Wolff転位に関する研究
Author(s)	井畠, 敏一
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28790
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

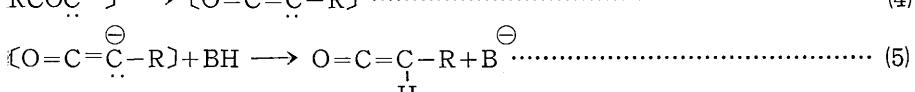
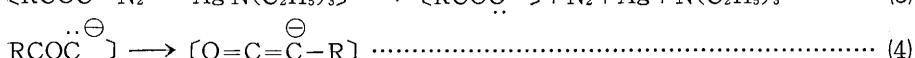
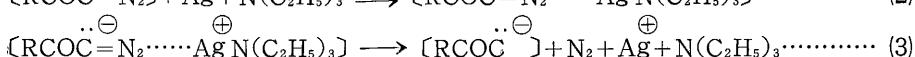
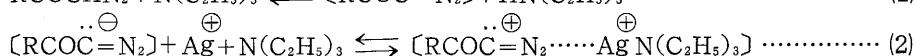
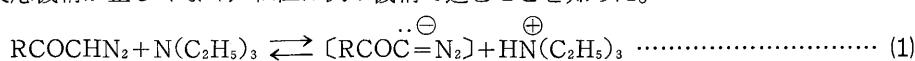
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	井畠 敏一
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 608 号
学位授与の日付	昭和 39 年 12 月 14 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	Wolff 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 竹林 松二 教授 中川 正澄 教授 金子 武夫

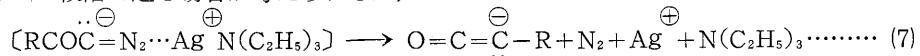
論文内容の要旨

Wolff 転位は 1912 年 L. Wolff によって見出された反応で、シアゾケトンが酸化銀などの触媒の存在下で窒素を出して転位を起しケテンを生ずる反応である。以来この反応は種々のシアゾケトンに応用されて、カルボン酸から炭素鎖の一つ大きいカルボン酸またはその誘導体を合成する方法として広く利用される一方、触媒に関しても種々研究されてきたが、いずれも不均一系の反応の為速度論的研究が行なわれておらず、その反応機構も確立されていない。近年 Newman らは安息香酸銀～トリエチルアミンを触媒に用いると均一系となることを報告し、反応機構を提出しているが、同様に速度論的研究に立脚していない為、その機構に疑問が少くない。そこで筆者は速度論的研究により Wolff 転位の機構を解明するため、Newman らの条件下で α -シアゾアセトフェノンの転位速度について研究した。t-ブタノール中では誘導期間後はシアゾケトンに関して見かけの一次反応を示すことを見出し、反応速度と触媒量との関係について調べた。また銀イオンが反応初期に一部分消費され、それ以後は銀イオンの濃度はほぼ一定となり、反応終了後も触媒活性が保持されることなどから Newman らの反応機構が正しくなく、転位は次の機構で進むことを知った。



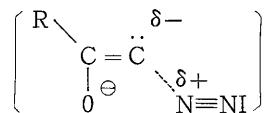
メタ・パラ置換シアゾアセトフェノンの反応速度を t-ブタノール、i-プロパノール、トルエン

～t-ブタノール, トルエンなど溶媒中で測定し, Hammett 関係について調べると, いずれの場合にも Curtius 単位と同様の置換基効果が見られることから律速段階は窒素が脱離する段階であることを認めた。この際(3), (4)のように窒素の脱離とアルキルの転位が二段階で起る場合と, (7)のように一段階で起る場合が考えられるが,



t-ブタノール中でのジアゾアセトフェノン (カルボニル- C^{14}) と-(フェニル-1- C^{14}) の Wolff 転位に反応速度同位体効果が見られないことから, 二段階機構で進むことを結論した。

この際遷移状態は下の様な構造を持つことが考えられる。



また紫外線の照射によっても Wolff 転位が起ることが知られているが, 著者は紫外線と γ -線のジアゾケトンに対する反応性の相違を知る為に, アルコール, ジオキサン～水中で γ -線を照射した時の反応について調べ, 転位生成物が見られないことを知った。上記の溶媒以外にハロゲン化合物溶媒中, あるいはメルカプタン存在下での紫外線及び γ -線による反応を行なうと, ハロゲン化フェナシルあるいはメルカプトフェナシルが得られ, ハロゲン化水素, メルカプタンによる置換反応のみで, この場合も γ -線による Wolff 転位が起らぬことを認めた。

論文の審査結果の要旨

井畠敏一君の研究論文は有機酸の炭素鎖を一つ増加させる方法として有機合成上重要なウォルフ転位に関するものである。ウォルフ転位はジアゾケトンをケテンに転位させるもので光触媒下にても進むが合成的には銀塩を触媒用いる。この反応の速度論的研究はジアゾケトンの単離精製の困難なためと不均一系触媒などのため未だ行なわれておらず, その反応機構も近年 Newman が反応中に金属銀を生成することなどから銀イオンが還元されるときジアゾケトンラジカルを生成し, これを中間体とする連鎖機構を提出しているのみである。

井畠君は銀塩-アミン-アルコール系の触媒を用い均一相触媒による適当な条件を見出しこの反応の速度論的研究を行なうことに成功した。結果は反応速度がジアゾケトンについて一次であり, アミンは塩基触媒としてはたらき, 銀イオンも触媒として必要であるが反応中の金属銀生成は転位と直接関係がなく, 転位触媒は銀イオン-アミン錯体であることを明らかにした。

またメタおよびパラ置換ジアゾアセトフェノン類を用いて置換基の反応性に及ぼす影響を検討し, 有機酸アシドのクルチウス転位に極めて近似しており, 電子供与性基の導入は反応速度を増すが, 電子供与性共役基は反応原系を安定化させるため速度を減少させることを見出した。

さらにジアゾアセトフェノンのカルボニル- ^{14}C およびフェニル-1- ^{14}C 標識化合物を合成し,

^{14}C による反応速度同位体効果がみとめられないことを確かめた。

これらの結果から反応機構および律速段階が明らかとなり従来考えられていた銀イオンによるラジカル機構が誤りであることを結論した。

光照射下のウォルフ転位に関連して、これと γ 線照射下との対照実験を行ない、シアゾケトンは光に対して不安定であるが γ 線に対しては安定で転位はおこらず、塩素含有溶媒、チオアルコールなどの存在下ではこれらの溶媒から γ 線により生ずるラジカルの付加によってフェナシル誘導体を生ずることを見出した。

以上の研究はウォルフ転位の速度論的研究を可能とし、この結果に置換基効果の検討、反応速度同位体効果、ラジカルとの反応結果を総合してこの反応の機構を確立したもので理論有機化学としてすぐれた業績であり、また有機合成にも重要な知見をえたものである。従ってこの論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。