The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ホフマン転位の研究
Author(s)	今本, 恒雄
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/30685
rights	© The Chemical Society of Japan.
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【5】

氏名・(本籍)	今本恒雄（いまもとつねお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 2461 号
学位授与の日付	昭和47年3月25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	**ホフマン転位の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 湯川 泰秀 (副査) 教授 中川 正澄　教授 村田 一郎

論文内容の要旨

本研究は、ホフマン転位の反応機構を詳細に解明することを目的としてなされた。

まず21種の置換N－ブロモベンズアミドを合成し、その転位反応速度を種々の温度で測定した。得られたメタ、パラ置換体のデータに対しては、湯川－都野のLArSR式が高精度で成立し、反応定数ρおよび共鳴パラメータrはそれぞれ－2.39、0.41と算出された。一方オルト体とパラ体のデータの比較により、若干の立体加速とそのエントロピー支配が明らかになった。これらの結果は、協奏反応機構と原系におけるN-Br結合間の $d\pi$-$p\pi$ 共役を考慮することにより矛盾なく説明される。

次に脱離基の影響を検討するために、置換N－クロロベンズアミドの反応速度定数を求めたところ、どの置換基の場合についても、N－Cl体の方がN－Br体よりも反応性が高いことが見出された。またN－Cl体と N－Br 体の間には、高精度の直線自由エネルギー関係が成立し、両者の反応機構にほとんど変化がないことが示された。

一方、脱離基が窒素分子であるクルチウス転位とは、LArSR の適用結果のみでなく、オルト置換基の効果も含めて比較検討した結果、ホフマン転位とクルチウス転位との反応機構上の相違について明確な説明が与えられた。

つづいて、先に仮定した窒素－ハロゲン結合間の $d\pi$-$p\pi$ 共役の存在を確認する目的で、2－クロロ－4,5－置換基系の検討を行ったところ予想通り反応性に対する比較的大きな共役効果が見出され、協奏反応機構に対する支持が得られたと同時に、$d\pi$-$p\pi$ 共役の存在が明らかにされた。

以上の置換基効果を主体とした研究により、ホフマン転位の反応機構はほぼ解明されたわけであるが、更に別の確証を得るために、フェニル－1－^{14}C－およびカルボニル－^{14}C－N－クロロベンズアミドを用いて炭素－14－反応速度同位体効果を測定した。得られたデータは、フェニル－1－位について $k_{12}/k_{14}=1.0456\pm0.0012$ およびカルボニル－位について $k_{12}/k_{14}=1.0447\pm0.0006$ であり、

明らかに先に提出した協奏反応機構を強く支持している。

論文の審査結果の要旨

有機合成の基本反応の一つであるホフマン転位の機構は古くから研究されたが、反応の遷移状態における転位基の直接関与の有無は決め手がなく不明のままであった。

今本君は置換ベンズアミドのN－ブロム体21種およびN－クロル体18種を合成し、そのナトリウム塩のホフマン転位速度を測定し、両系ともにハメットの置換基定数とすぐれた相関のあることを見出した。これは一見、転位の遷移状態でフェニル基の共役関与が比較的小さいことを意味するようであるが、オルト置換体ではいずれも置換基の立体的かさ高さに対応した反応速度の上昇が見出された。このことはオルト置換基が原系における共鳴安定化を妨げるための加速と考えられる。今本君はこのオルト効果を利用し、2－クロロ－4－置換N－クロロベンズアミド類8種を合成して転位速度を求めると、この系ではベクマン転位と同様、親電子共役の大きい置換基効果を示すことを見出した。すなわち原系の共鳴安定化の阻害された系では、フェニル基の大きい共役関与が現われ、ホフマン転位では原系における結合エネルギー効果と遷移状態における転位基の関与の両者の支配を受けることが結論された。

今本君はこの結論をさらに確めるためにフェニル－1－^{14}CおよびカルボニルーC^{14}のN－クロロベンズアミドを用いて転位を行い、前者が4.56%、後者が4.47%の著るしい反応速度同位体効果を示すことを見出した。これによって遷移状態におけるフェニル基の反応中心への関与の存在はさらに確実なものとなった。

この研究に関連し、今本君はまたアロイルヒドラジドと塩素からのアロイルクロリドの生成反応にジアロイルジイミドを中間体とする機構の存在をも見出している。

今本君の研究によりホフマン転位の反応機構における問題点は全く解決し、有機反応機構論に重要な寄与が加えられ、理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。