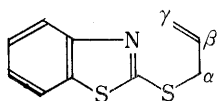


氏 名	高 橋 武 雄
	たか はし たけ お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 299 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	チオクライゼン転位反応に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 丸 山 和 博 教 授 大 杉 治 郎 教 授 香 月 裕 彦

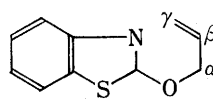
論 文 内 容 の 要 旨

クライゼン転位反応とはエノールのアリルエーテルが加熱されたときに転位して、 α -アリルケトンあるいは α -アリルフェノールを与える反応であって1912年に Claisen によって発見された有機化学でも最も典型的な転位反応の一つである。本論文はアリルエーテルの類似体としてチオアリルエーテルを選び、その熱転位反応を研究したものである。対象とするアリルチオエーテルとして、2-(2'-アルケニルチオ)-ベンゾチアゾール [1] を選び、その重水素標識化合物の転位反応速度の追及、比較のための 2-(2'-アルケニルオキシ)-ベンゾチアゾール [2] の対応する重水素標識化合物の転位反応速度をも追求している。

[1], および [2] の α -位, さらには γ -位における二次同位体効果は、表 1 に示すとおりである。



〔 1 〕



〔 2 〕

表 1 チオクライゼン転位反応の二次同位体効果 (アセトニトリル中)

化 合 物	温 度 (°C)	$K_H/K\alpha-2d$	$K_H/K\gamma-2d$
[1]	190	0.931	1.095
〃	170	0.938~0.958	1.097~1.083
[2]	130	1.190~1.255	0.969~0.938
〃	120	1.179~1.204	0.923~0.961

また、[1] の転位反応速度に及ぼす溶媒の効果を検討した結果は、表 2 に示す通りであった。

表 2 2-(2'-アリルチオ) ベンゾチアゾールの転位反応に対する溶媒効果 (170 °C)

溶 媒	イソオクタフ	THF	アセトン	アセトニトリル	イソプロピルアルコール	カルピトール	エタノール	エタノール：水 (4:1)	エチレングリコール
速度定数 $K_1(\times 10^4 \text{min}^{-1})$	6.18 60.1	11.8 71.6	12.0 65.5	16.3 71.3	16.5 78.1	16.5 78.1	16.38 79.6	23.4 84.8	27.7 85.1

表 2 の結果は、この熱転位反応が Kosower によって提出された溶媒の特性値 Z に対して

$$Z = 15.98(\log K_1 + 6) + 58.79$$

の関係が成立することを示し、通常みられるクライゼン転位反応よりも溶媒極性の変化を受け難いことがわかった。溶媒の種類をプロトン性溶媒から非水性溶媒に変えても、著しい速度変化は認められないので、この転位反応は極めて極性の小さな協奏機構で反応が進行していることが判明した。

また、表 1 の結果については、チオアリルエーテル [1] の場合は α -位について逆の、 γ -位について正の同位体効果が認められ、これは通常のアリルエーテル [2] の場合の転位反応における同位体効果の現われかた、すなわち α -位については正の、 γ -位については逆の同位体効果が現われるのとは全く正反対の結果が得られている。この原因として、i) イオウ原子を電子受容体とする α -位の超共役効果による S-C₃ 結合次数の上昇による安定化、ii) イオウ原子を電子受容体とする γ - β -位とのホモ共役の存在を指摘した。

論文審査の結果の要旨

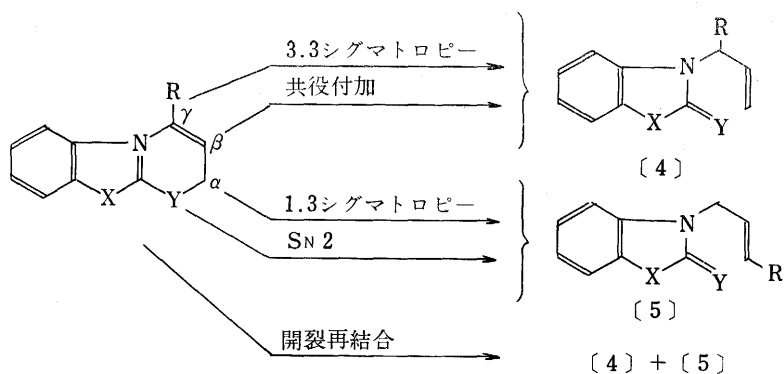
有機化学における転位反応とは分子内または分子間における原子団の結合位置の変化、組換えを云うが、通常これらの転位反応は熱、酸塩基触媒、あるいは光などによって引起される。

クライゼン反応とはアリルエーテル類に見られる熱転位反応の中でも最も典型的なものであって、1912 年に L. Claisen によって、この種の転位反応が見出されて以来、広く種々の構造的変化をもつアリルエーテルに類似の熱転位反応が認められることが明らかになっている。

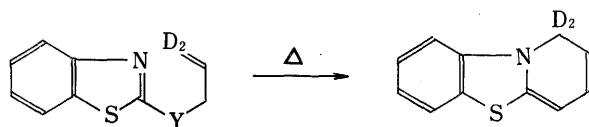
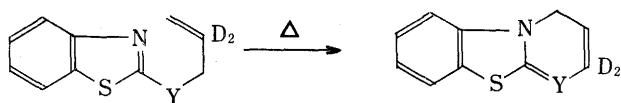
近來種々の有機化合物の転位反応において、その反応中間状態に対する考察が活潑に行われるようになって来た。とくに、軌道対称性の保存則が、種々の転位反応において広く成立することが明らかになりつつあり、転位反応の遷移状態に対する研究は非常に盛んになってきた。

申請者の研究も、この様な事情を背景になされたものと云って良い。申請者が取扱ったクライゼン転位の反応機構としては、つぎの 5 種の反応径路の可能性を推定することができる (図式 1)。

申請者は 2-(2'-アルケニルチオ) ベンゾチアゾール [1] の α -位および γ -位に重水素標識した化合物を用いて転位反応を行ない (図式 2) に示すような結果を得て、この反応が疑いもなく、3,3-シグマトロピー型の転位反応であることを明らかにしている。同時にこの事実は、反応の遷移状態においてイオン対、ラジカル対、 S_N2 型中間体の関与を完全に否定するものである。また、反応速度を追求して、速度論的二次同位体効果を測定した結果、論文内容要旨 表 1 にも示したように、2-(2'-アルケニルチオ) ベンゾチ



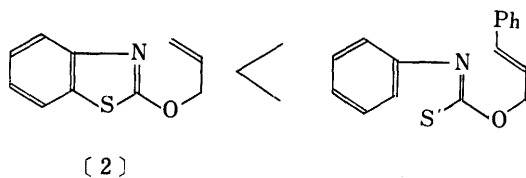
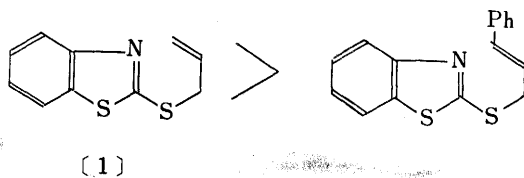
(図式1)



Y=S〔1〕 O〔2〕

(図式2)

アゾール〔1〕については、 α -位については逆の、 γ -位については正の同位体効果を示し、他方、2-(2'-アルケニルオキシ)ベンゾチアゾール〔2〕については、全く〔1〕とは反対に、 α -位では正の、 γ -位では逆の同位体効果が測定されることを見出している(表1参照)。〔1〕と〔2〕の違いが単に Y-位の S 原子と O 原子との違いであるにも拘らず、同位体効果にこのような差異が見出される例は極めて稀であって、注目すべき結果である。また、 α -位にフェニル基を置換した〔1〕の誘導体、および〔2〕の誘導体の転



位反応速度を比較した結果は、つぎに示すように著しい対象を示すことも申請者は見出している。この結果は、 α -位の置換基の立体障害が〔1〕と〔2〕の反応の本性に余り大きく影響しないことを示唆しているものであって、同位体効果に見られた特徴、すなわち、〔1〕について云えば、 α -位については逆、 γ -位については正の同位体効果があることは、 Y -位にあるS原子そのものの存在にその理由を求めねばならぬことを申請者は指摘している。そして、その理由として、S原子を電子受容体とする α -位の超共役

表 1 チオクライゼン転位反応の二次同位体効果 (アセトニトリル中)

化 合 物	温度 (°C)	$K'_H/K\alpha-2d$	$K_H/K\gamma-2d$
〔1〕	190	0.931	1.095
〃	170	0.938~0.958	1.097~1.083
〔2〕	130	1.190~1.255	0.969~0.938
〃	120	1.179~1.204	0.923~0.961

による $S-C_\alpha$ 結合次数の上昇による転位前化合物〔1〕の安定化、さらには、S原子を電子受容体とする γ -および β -位のホモ共役の存在によるものであろうと推論している。さらに、種々の溶媒を使用して、クライゼン転位反応の速度を追求し、Kosower の Z -値に対して直線関係があるが、転位速度は余り大きく溶媒の極性に支配されず、転位の遷移状態における極性構造の寄与が小さいことを見出している。

以上を要約すると、

i) 2-(2'-アルケニルチオ) ベンゾチアゾールの熱転位は協奏的な転位反応であり、3,3-シグマトロピーの一典型的反応である。

ii) 転位に際して、S-原子の電子受容体としての寄与を考慮することによって実験結果が見事に説明され得る。

と云うことを示したものであって、有機反応機構研究の分野に貢献するところが大きい。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。