(昭和49年8月6日受理)

N-アリル-N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)- 1-ナフチルアミンの熱転位反応[†]

稲田正作*・高柳安男*・岡崎光雄*

The Thermal Rearrangement of N-Allyl-N-(*p*-Substituted Benzenesulfonyl)-
1-Naphthylamine

Seisaku INADA*, Yasuo TAKAYANAGI* and Mitsuo OKAZAKI*

The rates of the thermal rearrangement of 10 N-allyl-N-(*p*-substituted benzenesulfonyl)-1-naphthylamines (1) to the corresponding 2-allyl derivatives (2) in carbitol have been determined spectrophotometrically. The results are as follows: (a) Electron-withdrawing groups in para position of benzenesulfonyl group promote the rearrangement and electron donating groups retard it. (b) The effect of substituents is so small that the rates vary within only a 4-fold range (K_{CN}/K_{NH_2}). (c) The rates can be correlated with substituent constants, σ_p ($\rho = +0.432$).

概 要

N-アリル-N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン(1)から2-アリル-N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン(2)への転位速度をカルビトール溶媒中で分光光度法によって測定した。その結果つぎのことが見出した:(1) 電子吸引基は転位を促進し、供与基は抑制する。(2) しかし、その効果は小さく、*p*-CN体と*p*-NH₂体の速度定数は4倍程度の差があるにすぎない。(3) 速度定数はHammettの σ_p とよく相関する($\rho = +0.432$)。

I. 緒 言

著者らはさきに、N-トシル-N-アリル-1-ナフチルア

[†] 本報を“アミド-クライゼン転位反応に関する研究(第5報)”とする。前報は有化 33 56 (1975)

* 東京工業大学工学部化学工学科 ()

* Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology ()

ミンの転位速度が N-アリル-1-ナフチルアミンのそれ¹⁾に比べて約17倍大きいことを報告した²⁾。すなわち、トシル基の導入によってこの Claisen 型転位反応が促進されたことになる。また最近 Schmid らは N-アリルアニリン類の塩化亜鉛接触転位反応が[3,3]-シグマトロピー反応であることを確認し、その接触機構や遷移状態について考察している³⁾。これらの事実から、上述のトシル基においてメチル基の代りに電子吸引基を導入すれば転位は促進され、逆により供与性の基を導入すれば転位は抑制されるものと考えられる。この置換基効果を確認する目的で種々の N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-N-アリル-1-ナフチルアミン(1)を合成し、それらの転位速度を検討したのでここに報告する。検討した置換基Rは

NO₂, CN, COCH₃, Br, Cl, H, CH₃, NHCOCH₃, OCH₃, および NH₂ である。

II. 結果と考察

1. 転位原料 (1) と転位生成物 (2) 転位原料 (1) の合成は一般に対応する塩化ベンゼンスルホニルと 1-ナフチルアミンをピリジン中で処理してスルホンアミドとし、ついでアセトン中 K_2CO_3 存在下に臭化アリルによりアリル化する方法によった。それぞれの結果を表 1 および表 2 に示す。いずれの場合も 90% 以上の収率で目的とする (1) を得た。ただし、R が NH_2 基の場合は N-(*p*-アセチルアミノベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミンを塩酸加水分解して *p*- NH_2 体としたのち、アリル化する経路によって合成した (III. 3. 参照)。

転位反応は (1) を少量のトリフェニルホスフィン (Ph_3P) を含む N, N-ジブチルアニリン中で N_2 気流下 230 °C に加熱する条件でおこなった (A 法とする。表 3 参照)。転位生成物は一般に酸素の攻撃に対して不安定で熱時タールを生成しやすい⁴⁾。ジブチルアニリンを溶媒

とし、さらに少量の Ph_3P を添加するとタール化をいちじるしく抑制する効果があることをさきに報告した⁵⁾。

A 法によって転位体を多くの場合 90% 以上の高収率で得ることができた。

しかし、R が NO_2 基の場合は、転位体収率が Ph_3P の添加によってむしろ減少する。転位体収率の経時変化を Ph_3P 添加および無添加の場合について検討したところ前者では全反応を通して後者よりも収率が低いことがわかった。たとえば、80 分後における収率は Ph_3P 無添加の場合 (これを B 法とする) 80.4% であるが、A 法の場合は 66.0% にすぎない。ニトロベンゼン誘導体を Ph_3P と加熱するとアゾキシベンゼンを生成することが知られており、この場合 Ph_3P は脱酸素剤として NO_2 基の酸素を引き抜き中間体としてナイトレンが生成するものと考えられている*。本転位反応においても転位と並行してこの種の反応が起ることは当然考えられ、事実得られた反応生成物は複雑な混合物であった。

表 1 N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン

R	反応時間 (min)	収 率 (%)	融 点 (°C)	分 子 式	分析値 (計算値) (%)
NO_2	60	95.0	203.5~4.0	$C_{16}H_{12}N_2O_4S$	N : 8.26 (8.43)
CN	60	90.0	163.5~4.0	$C_{17}H_{12}N_2O_4S$	N : 8.98 (9.08)
$COCH_3$	60	90.7	133.0~3.5	$C_{18}H_{15}NO_3S$	N : 4.50 (4.30)
Br	45	99.0	184.0~4.5 ¹⁾		
Cl	40	95.0	195.0~5.5 ²⁾	$C_{16}H_{12}ClNO_2S$	N : 4.22 (4.41) Cl : 11.06 (11.16)
H	60	91.3	170.5~1.5 ³⁾		
$NHCOCH_3$	45	96.0	232.5~3.0	$C_{18}H_{16}N_2O_5S$	N : 8.17 (8.23)
CH_3	40	96.5	159.5~60.5 ⁴⁾		
OCH_3	45	91.2	156.5~7.0	$C_{17}H_{15}NO_3S$	N : 4.29 (4.47)

1) mp 183°C. C.S. Marvel, F.E. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **45** 2697 (1923)

2) mp 189.5°C. J. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **125** 303 (1930)

3) mp 168°C. 江見浩一, 桐柴恭二, 馬場淳, 井上毅, 日化 **79** 598 (1958)

4) mp 157°C. A.B. Sen, R.C. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.* **33** 671 (1956)

表 2 N-アリル-N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン

R	収 率 (%)	融 点 (°C)	分 子 式	分 析 値 (計算値) (%)
NO_2	96.0	179.0~9.5	$C_{19}H_{16}N_2O_4S$	N : 7.52 (7.60)
CN	93.1	158.0~8.5	$C_{20}H_{16}N_2O_4S$	N : 8.04 (8.05)
$COCH_3$	97.6	153.0~3.5	$C_{21}H_{19}NO_3S$	N : 4.00 (3.83)
Br	96.3	148.5~9.5	$C_{19}H_{16}BrNO_3S$	N : 3.61 (3.48), Br : 19.56 (19.86)
Cl	95.9	136.5~7.0	$C_{19}H_{16}ClNO_2S$	N : 4.08 (3.91), Cl : 10.06 (9.91)
H	90.2	60.0~1.0	$C_{19}H_{17}NO_2S$	N : 4.28 (4.33)
$NHCOCH_3$ ¹⁾	quant.	179.5~80.0	$C_{21}H_{20}N_2O_5S$	N : 7.43 (7.52)
CH_3	quant.	101.5~2.0 ²⁾		
OCH_3	96.3	123.0~3.5	$C_{20}H_{19}NO_3S$	N : 3.89 (3.96)
NH_2	98.0	156.0~6.5	$C_{19}H_{18}N_2O_2S$	N : 8.28 (8.35)

1) アセトンに難溶のため DMF を溶媒とし、55°C で 3 時間かく拌下に反応させた。

2) mp 100.5~1.5°C. O.N. Witt, G. Schmidt, *Ber.* **21** 2370 (1894)

* 向山光昭 “新しい有機合成反応” 広川書店 p. 73 (1968)

表 3 2-アリル-N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン

R	方法	反応時間 (min)	収率(%)	融 点 (°C)	分 子 式	分 析 値 (計算値) (%)
NO ₂	A	100	66.9	139.0~9.5 ¹⁾	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	N : 7.75 (7.60)
	B	80	80.4			
CN	C	120	54.1	197.0~7.5 ²⁾	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	N : 7.97 (8.04)
COCH ₃	A	120	87.6	176.0~6.5 ²⁾	C ₂₁ H ₁₈ NO ₂ S	N : 3.98 (4.05)
Br	A	160	90.1	157.0~7.5 ¹⁾	C ₁₉ H ₁₆ BrNO ₂ S	C : 56.72 (56.89)
						H : 3.73 (4.00)
						N : 3.49 (3.48)
Cl	A	160	95.8	136.5~7.0 ¹⁾	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₂ S	N : 3.89 (3.91)
						Cl : 10.21 (9.91)
H	A	200	97.8	108.5~9.0 ¹⁾	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂ S	N : 4.43 (4.33)
NHCOCH ₃	D	180	49.8	203.5~4.5 ²⁾	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	N : 8.28 (8.23)
CH ₃	A	170	89.4	142.5~3.0 ¹⁾	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ S	C : 71.29 (71.19)
						H : 5.67 (5.68)
						N : 4.17 (4.15)
OCH ₃	A	200	91.1	130.0~0.5 ¹⁾	C ₂₀ H ₁₉ NO ₂ S	N : 4.12 (3.96)
NH ₂	A	240	92.8	172.0~2.5 ²⁾	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	N : 8.20 (8.28)

1) メタノールによる再結晶精製

2) エタノールによる再結晶精製

転位物の分離には一般に反応終了後、ジブチルアニリン溶液をカセイソーダ水溶液で抽出処理し、抽出液を酸性にして転位物を沈でんさせる。しかし、CN 体および AcNH 体の転位物は抽出処理する際に一部加水分解生成物が混入しその再結晶精製が困難になる。CN 体の場合、アルカ抽出液の TLC は3つのスポットからなり、混合物のまま IR を検討したところ 2250 cm⁻¹ の CN の吸収が減少し、新たに 1690 cm⁻¹ に C=O 伸縮振動が観察されたことから CN 基が CONH₂ あるいは COOH 基に加水分解されたと推定した。また AcNH 基の場合には同様にスポットのひとつが NH₂ 体の転位物の *R_f* 値と一致したことから AcNH 基の加水分解が起きたものと考えられる。したがって、CN 体の場合には溶媒お

よび Ph₃P を用いず単に減圧下に加熱するのみで (C 法)、また AcNH 体の場合は A 法の条件下に反応させたのち、反応混合物に石油エーテルを加えて沈でんを得 (D 法)、いずれも直ちに再結晶精製することによってそれぞれ転位体の純品を得ることができた。

2. 1 次反応速度定数の測定 測定は前報⁹⁾と同様に分光光度法によった。前述の転位反応で溶媒に使用したジブチルアニリンは測定波長領域でなお若干の吸収を示すためその取り扱いが複雑になる。したがって溶媒としては同領域で透明なジエチレングリコールモノエチルエーテル(カルピトール)を用いた。反応温度は 195.0°, 210.0°, 225.0°C の3点を選んだ。

測定結果はいずれも1次反応を満足する。しかし反応

表 4 反 応 速 度 定 数

R	$k \times 10^5 \text{sec}^{-1}$			E_a^{*1} (Kcal/mol)	ΔS^{**2} (e.u.)
	195.0°C	210.0°C	225.0°C		
NO ₂	—	—	46.1±0.2	—	—
CN	6.21±0.08	17.2±0.2	42.6±0.2	29.7	-15
COCH ₃	5.48±0.19	14.3±0.3	37.3±0.2	29.9	-16
Br	3.41±0.05	10.4±0.2	28.7±0.1	32.9	-10
Cl	3.61±0.20	10.3±0.2	28.3±0.2	31.8	-12
H	3.25±0.07	8.70±0.16	22.0±0.2	29.5	-17
NHCOCH ₃	2.90±0.20	7.45±0.34	19.8±0.2	29.6	-17
CH ₃	2.32±0.15	6.83±0.06	17.1±0.9	30.8	-15
OCH ₃	1.97±0.13	5.64±0.05	16.0±0.7	32.3	-12
NH ₂	1.61±0.13	4.20±0.25	12.3±0.4	31	-15

*1 $E_a = -RT \ln k/A$ *2 $\Delta S^* = R \ln \frac{kh}{kT} + \frac{E_a}{T}$

が長時間にわたると分解により測定値が1次式からずれてくる。分解は通常転位体の収率が55~70%を超えるあたりから観察されるがこれについては前報^{4,6)}で考察した。この傾向はとくにNO₂体で顕著であり、転位速度の違い195°Cおよび210°Cではよい直線を得ることができなかった。225°Cでは転位体収率43.0%に相当する部分まで1次反応を満足したのでその部分の測定値(測定点は5点)から速度定数を算出した。一般に合成的立場で本転位反応を行なう場合も低温で長時間反応させるより、高温で短時間反応させた方が生成物の純度および収率が高いことが観察されておりこの場合も同様の現象と考えられる。測定結果を表4に示す。速度定数は最小自乗法で算出し、誤差は標準偏差値を示した。

これらの結果を概観すると当初予想のように電子吸引基が転位を促進し、供与基が抑制していることがわかる。しかしこの置換基効果は小さく、速度定数をもっとも大きいCN体と最も小さいNH₂体との速度比は各温度とも4倍程度にすぎない。また、これらの速度定数はHammettの置換基定数 σ_p とよい相関性を示すことがわかった*。図1にそのHammett Plotを示す**。

図1 Hammett Plots (225°C)

反応定数は+0.432 ($b^{**} = -3.66$, $r = 0.995$, $s = 0.020$)と小さな値を示す。

元来, Claisen 転位反応における置換基効果はきわめて小さい⁷⁾。たとえば, W.N. White ら⁸⁾および H.L. Goering ら⁹⁾がアリル *p*-置換フェニルエーテルの転位速度をカルビトールおよびジフェニルエーテル中でそれぞれ

* σ 値は H.H. Jaffé, *Chem.Revs.*, **53** 191 (1953) によった。ただし AcNH については W.H. White ら⁸⁾の値を用いた。なほ, σ^+ では $\rho = 0.284$, $r = 0.968$, $s = 0.045$; σ^- では $\rho = 0.304$, $r = 0.948$, $s = 0.039$

** W.H. White ら⁸⁾にしたがって $\log k_R = \rho\sigma_p + b (= -\log k_H)$ の $\log k_R$ 対 σ_p をプロットした。図は 225.0°C のもの。

れ検討しており、両者とも σ_p^+ とよく相関し、前者は $\rho = -0.609$, 後者は -0.510 の値を得ている。 k_{NH_2}/k_{CN} 比は 11 (185°C)⁹⁾ であり、前述の本報の値に比べると若干大きな値にはなっているが、イオン反応における置換基効果と比較するとかなり小さい。本報の置換基効果がさらに小さいのは反応中心Nと置換基との間に絶縁基SO₂が介在するためと思われる。ただし, White らあるいは Goering らのアリルフェニルエーテル類のフェノキシ部分における置換基効果は ρ の符号(−)が示すように本報のアシル基部分の置換基効果(ρ は正值)とはまったく逆である。これらの相反する置換基効果が何を意味するのか、転位の遷移状態にどのような作用を及ぼしているのか現在のところ不明である。H. Schmid ら¹⁰⁾は N-アリルアニリン類のアミノ-クライゼン転位反応において塩化亜鉛接触およびアリル窒素の四級化が転位を促進することから遷移状態(quasi radical)において電荷移動錯体による安定化寄与を考えている。これを本報のアシル部分の置換基効果に適用するとつぎのようになる。

これは確かに電子吸引基としてのアシル基の効果および本報における置換基Rの効果を説明するのに都合がよい。また、このような遷移状態に対する寄与だけでなく、現実に、シンナミル基のような特殊な置換アリルではスルホンアミドアニオンとシンナミルカチオンへのヘテロリシスによって生成したと考えざるを得ない生成物が著者らの場合にも確認されている*。しかし, White らあるいは Goering らのフェノキシ部分における置換基効果とは相矛盾しており、少なくともこれだけですべての置換基効果を説明することは困難のように思える。なお、上のフェノキシ部分に対応するアニリノ部分の置換基効果を本アミド-クライゼン転位においても確認すべく検討中であり、今後さらに考察を加えてゆく予定で

* N-シンナミル-N-トシル-1-ナフチルアミンの転位においてシンナミル基の反転していない2-シンナミル体が4-シンナミル体とともに確認された。稲田正作, 宇陀泰介, 岡崎光雄, 未発表。

ある。

III. 実 験

1. *p*-置換ベンゼンスルホニルクロリド 使用した *p*-置換ベンゼンスルホニルクロリド中, $\text{NO}_2^{10)}$, $\text{CN}^{11)}$, $\text{COCH}_3^{12)}$, $\text{Br}^{13)}$, $\text{AcNH}^{14)}$, および $\text{CH}_2\text{O}^{15)}$ 体はそれぞれ文献にしたがって合成した。これら合成品の融点はいずれの場合も文献記載の値と一致した。また, Cl , H , および CH_3 体は市販品を使用した。

2. *N*-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン *p*- NH_2 体以外はつぎにのべる一般法で合成した。1-ナフチルアミンのピリジン溶液 (濃度約 1 mol/l) に相当するベンゼンスルホニルクロリド 1.1 当量を室温で添加する。溶液は一時かなり発熱するが, その鎮静をまって改めて加熱還流した。反応は TLC で追跡し反応終点をチェックした。放冷後, 反応混合物を希塩酸中にあげ, 析出した結晶をこしわけ, 希塩酸ついで水でよく洗浄し, 乾燥した。再結晶精製はいずれもエタノールによった (表 1)。

3. *N*-(*p*-アミノベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン 塩酸 (1:1) 60 ml と酢酸 60 ml の溶液に *N*-(*p*-アセチルアミノベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン 20 g を加え, 2.5 時間加熱還流した。当初けん濁状態であるが沸とうが始まる項には完全に溶解して濃紫色溶液となる。放冷後冷水 1 l 中にあげ, 析出した結晶をこしわけ, 炭酸カリウム水溶液および水で洗浄した。13.1 g, mp 188~9.5°C。また, 母液にはさらに炭酸カリウムを加えて弱アルカリ性とし沈でんを得た。4.1 g mp 192~3°C。粗収率計 98%。両者をあわせてエタノールで再結晶精製し mp 195.5~6°C の無色板状晶を得た。

分析値 $\text{N} : 9.29\%$

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ としての計算値 $\text{N} : 9.39\%$

IR(KBr): 3500, 3400, 3250 (NH), 1290, 1140 cm^{-1} (SO_2)

4. *N*-アリル-*N*-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン 2,3 で得たスルホンアミドのアセトン溶液 (0.5~1 mol/l) に 1~1.2 モル比の K_2CO_3 微粉末をけん濁させ, かくはん下に 1.2 モル比の臭化アリルを滴下し 3 時間還流下に加熱した。減圧下アセトンの大部分を留去し, 2.5% カセイソーダ水溶液を注いで結晶を析出させた。再結晶溶媒として $\text{R}=\text{H}$ の場合のみメタノール, 他はエタノールを使用した (結果は表 2 に示す)。

これらの NMR スペクトル (CDCl_3 , δ 値) 中アリル

基のシグナルは α -プロトンが 4.3~4.4 (2H) に, β -プロトンが 5.8~5.9 (1H) に, γ -プロトンが 4.9~5.0 (2H) にそれぞれ多重線として観察される。IR (KBr) は SO_2 伸縮振動による強い吸収が 1320~1355 cm^{-1} および 1155~1170 cm^{-1} に各 1 本観察された。

5. 2-アリル-*N*-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミン *N*-アリル体から 2-アリル体への転位反応は一般的な方法 (A 法) のほかに, それぞれ化合物の特徴にしたがって若干の改良法 (B, C, D 法) を行った。i. A 法 転位原料 1.5 g, Ph_3P 0.15 g を試験管中で精秤し, *N*, *N*-ジブチルアニリン 10 ml を加えて沸とう水浴上でアスピレーター減圧下に加熱溶解した。これを 230.0 $\pm$ 0.2°C に保った恒温油槽に N_2 気流下に一定時間浸し反応させた。反応混合物は冷却後ベンゼン-石油エーテル (1:1) で洗浄しながら分液ロート中にあげ (全容 30 ml), 1.25% カセイソーダ 100 ml で 2 回, 2.5% カセイソーダ 50 ml で 1 回抽出した (有機層に転位物の存在が認められる場合 (TLC) はさらに抽出を繰り返した)。アルカリ層をあわせた石油エーテル 50 ml で洗浄後, 塩酸性とし転位物を沈でんさせた。なお *p*- NH_2 体の場合は最終的には酢酸で弱酸性とした。これらけん濁液はクロロホルム 50 ml で 2 回振とうして水層を去り, 水洗して減圧下で蒸発乾固した。ii. B 法 A 法とはほぼ同様であるが Ph_3P を添加せず, 単にジブチルアニリン中で加熱した (*p*- NO_2 体, II.1. 参照)。iii. C 法 Ph_3P , 溶媒を用いず, 転位原料を単に減圧下 (1 mm Hg) 230°C に加熱, 冷却後直接エタノールで再結晶精製を繰り返すことにより純品を得た (*p*-CN 体, II. 1. 参照)。iv. D 法 A 法の条件で反応させ, 冷却後 100 ml の石油エーテル中に反応混合物をあけて結晶を析出させ, 別したのちただちに再結晶精製を繰り返した (AcNH 体, II.1. 参照)。以上の結果を表 3 に示した。なお, A 法および B 法によったものはそれぞれ収率の経時変化を追跡したが, ここにはその最高収率のみを示した。

これら転位体の NMR および IR スペクトルを表 5 にまとめた。ただし, NMR についてはアリル基部分の解析結果のみを示した。これらの NMR を転位原料のそれと比較してみると β および γ プロトンの化学シフトがいずれも転位前後でほとんど変化しないのに対して, α プロトンは約 0.9 ppm 高磁場側へシフトしているのが特徴的である。

6. 反応速度の測定 i. 反応溶液 反応溶媒のカルピトールは市販品 (1 級) を水素化カルシウムと共に 150°C で 12 時間加熱乾燥したのちいったん減圧下で留出させた。ついでウィドマー精留管 (32 $\times$ 300 mm) を用

表 5 2-アリル-N-(*p*-置換ベンゼンスルホニル)-1-ナフチルアミンの IR および NMR スペクトル

R	NMR ^{a)}				IR ^{d)}				
	溶 媒	ArCH ₂ ^{b)}	-CH ^{c)}	=CH ^{c)}	SONH SO ₂ (as,s)			アリル基 末端 C=C	そ の 他
NO ₂	CDCl ₃	3.53	5.2	6.0	3300	1345	1165	920	NO ₂ : 1515, 1345
CN	DMSO-d ₆	3.56	5.2	6.0	3300	1345	〃	〃	CN : 2225
COCH ₃	〃	3.5	5.1	5.9	3300	1340	〃	〃	CO : 1690
Br	CDCl ₃	3.48	5.1	6.0	3300	1340	1160	〃	
Cl	〃	3.50	5.1	5.9	3300	1345	1165	915	
H	〃	3.43	5.1	6.0	3275	1340	〃	〃	
NHCOCH ₃	DMSO-d ₆	3.51	5.2	6.0	3300	1345	1160	910	NHCO : 3350, 1665
CH ₃	CDCl ₃	3.50	5.2	5.9	3275	1340	〃	915	
OCH ₃	〃	3.46	5.2	5.9	3275	1340	〃	920	
NH ₂	DMSO-d ₆	3.50	5.2	6.0	3300	1340	1150	915	NH ₂ : 3475, 3400

a) 内部標準 : TMS, δ 値 アリル基についての示した。

b) broad doublet

c) multiplet

d) KBr tablet, cm⁻¹

いて減圧下に蒸留, bp 61°C/1 mmHg の留分を用いた。
 反応溶液は転位原料濃度が約 6×10^{-3} mol/l となるよう
 に調整した。その約 3 ml をパイレックス管 (16×126
 mm) に入れ, 減圧下液体窒素による反応溶液の凍結お
 よび融解を数回繰り返して溶存酸素をできるだけ除去
 し, 窒素置換後封じた。このものを所定温度 (195.0°C,
 210.0°C および $225.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$) に調節した恒温油槽に浸
 せきし反応させた。

ii. 測定 前回と同一原理によって塩基添加 (EtONa)
 および無添加の場合の吸光度 D および D' をそれぞれ測
 定し, [1] および [2] 式から速度定数 k を求めた (詳
 細については前報⁹⁾参照)。ただし, ϵ_R , $\epsilon_{R'}$ は塩基添加
 および無添加の場合の転位体の分子吸光係数である (表
 6)。また, C_{RO} は転位原料の初濃度を示す。

表 6 転位体の分子吸光係数

R	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_R \times 10^{-3}$	$\epsilon_{R'} \times 10^{-3}$
NO ₂	327	6.65	1.62
CN	"	4.85	0.86
COCH ₃	"	5.09	0.94
Br	328	3.52	0.08
Cl	"	3.30	"
H	"	3.32	0.07
NHCOCH ₃	"	4.18	0.16
CH ₃	329	3.44	0.10
OCH ₃	"	3.55	0.09
NH ₂	330	3.69	0.20

$$C_{Rt} = \frac{D - D'}{\epsilon_R - \epsilon_{R'}} \dots \dots \dots [1]$$

$$k_t = \ln \frac{C_{RO}}{C_{RO} - C_{Rt}} \dots \dots \dots [2]$$

文 献

- 1) S. Marcinkiewicz, J. Green, P. Mamalis, *Tetrahedron* **14** 218 (1961)
- 2) 稲田正作, 北条文雄, 田中俊太郎, 岡崎光雄, 第28日本化学会秋季年会 (名古屋) 講演予稿集 **1** p. 430 (1972)
- 3) M. Schmid, H. -J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta.* **56** 105 (1973)
- 4) 稲田正作, 有川 晶, 岡崎光雄, 有合化 **31** 598 (1973)
- 5) S. Inada, S. Ikado, M. Okazaki, *Chemistry Letters* **1973** 1213
- 6) 稲田正作, 北条文雄, 岡崎光雄, 有合化 **31** 648 (1973)
- 7) D.S. Tarbell, "Organic Reactions" vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1944 p. 24
- 8) W.N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard, W. Fife, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 3271 (1958)
- 9) H.L. Goering, R.R. Jacobson, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 3277 (1958)
- 10) L. Demeny, *Rec. Trav. Chim.* **48** 1148 (1929)
- 11) R. Hartmann, *Amer. Chem. J.* **18** 1512 (1896)
- 12) C. Tröltyseb, *J. Prakt. Chem.* **22** 192 (1963)
- 13) L. Demeny, *Rec. Trav. Chim.* **50** 51 (1931)
- 14) S. Smiles, J. Stewart, "Org. Syn." Coll. Vol. I. 8 (1941)
- 15) M.S. Morgan, L.H. Cretcher, *J. Amer. Chem. Soc.* **70** 375 (1948)