

Title	アセチレン及びクムレン結合を含む芳香族化合物
Author(s)	尾島, 十郎
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29725
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

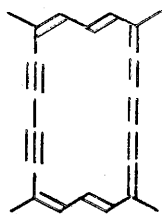
Osaka University

氏名・(本籍)	尾 島 十 郎 お じま じゅう ろう
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 6 0 7 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 28 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	アセチレン及びクムレン結合を含む芳香族化合物
論文審査委員	(主査) 教 授 中 川 正 澄 (副査) 教 授 村 田 一 郎 教 授 金 子 武 夫 教 授 湯 川 泰 秀

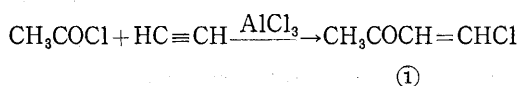
論 文 内 容 の 要 旨

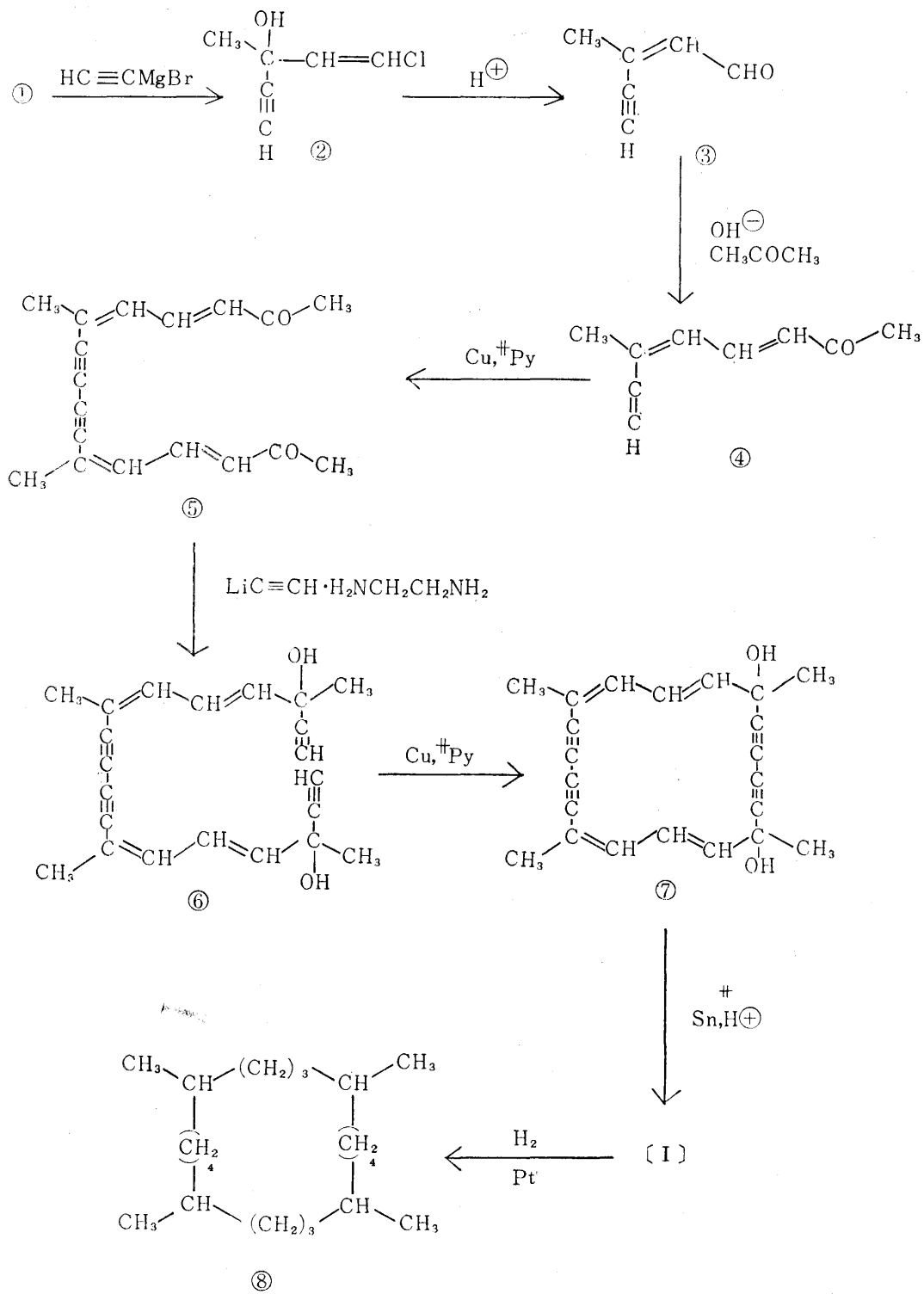
単環性の共役不飽和化合物がほぼ平面で、 $4n+2$ (n : 整数) 個の π 電子を含む時、特に安定化して芳香族性を持つという Hückel 則が知られている。これを実験的に証明する為に最近多くの研究がなされているが著しい芳香族性が期待出来る。分子内にアセチレン及びクムレン結合を含む単環性化合物の合成を試みた。第一部は分子内にジアセチレン及びヘキサペンタエン結合を含み、環内水素による立体反発も存在しない〔I〕の化合物の合成である。〔I〕の化合物の合成経路を下に示す。

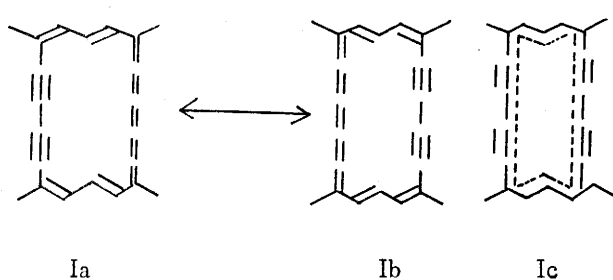
合成経路に示した様にアセチルクロリドから三段階で合成した③にアセトンを縮合して④とし、これを Eglinton の条件で酸化的縮合し、ほぼ定量的に⑤を得た。⑤のビスエチニル化は従来の方法ではうまく行かなかったが、最近 O. F. Beumel 等によって見いだされた $\text{LiC}\equiv\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ を使うことにより、⑥を63%の収率で得る事が出来た。⑥をエーテルを entraining solvent として、高度希釈下に、Eglinton の方法で酸化的縮合して⑦に導いた。⑦を n -ペンタン-ベンゼンに懸濁させ、塩化第一スズ-塩酸と処理する事により、黒紫色の結晶を得た。〔I〕の構造は、全還元すると、12.75モル (理論値13モル) の水素を吸収して、⑧を与える事から更に確認した。又、〔I〕の n. m. r. スペクトルは 0.34 τ に doublet ($J=16\text{cps}$), 7.42 τ に singlet, 15.24 τ に triplet ($J=16\text{cps}$) を示



I

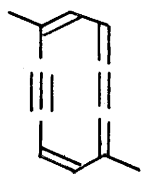






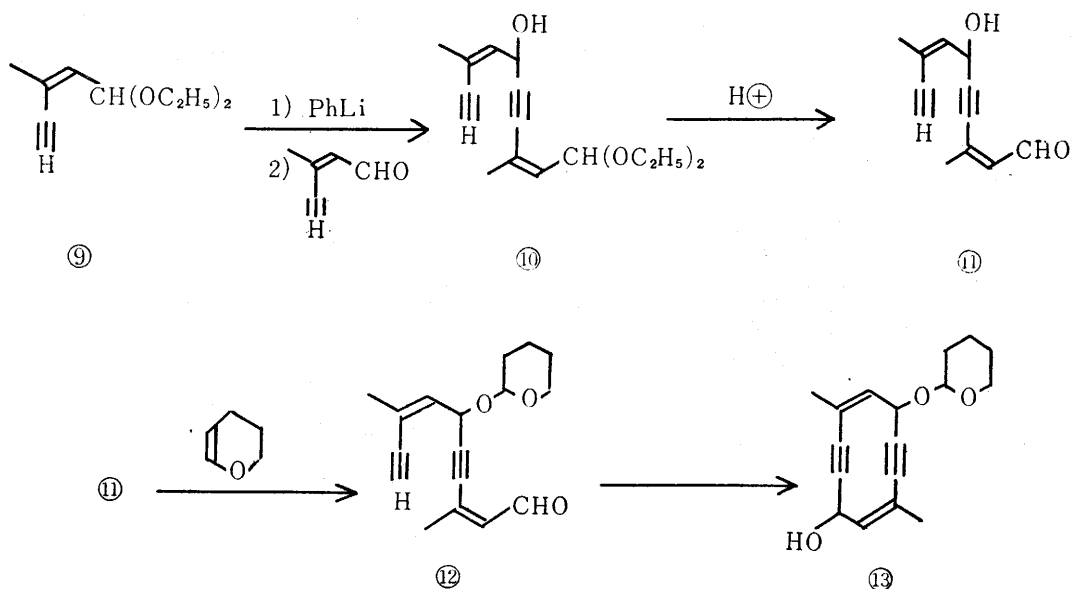
し、〔I〕が左式の様な Kekulé 共鳴式 (Ia, Ib) 及び Ic で最も良く書き表せる事を示しており、そのケミカルシフトは、〔I〕が芳香族性を持つことを示している。又、〔I〕の n.m.r. スペクトルは、 $-60^{\circ}\text{C}\sim+64^{\circ}\text{C}$ の間では、本質的に変化せず、分子が堅固なことを示している。

〔I〕は、2,4,7,トリニトロフルオレノンと、1:1の π -コンプレックスを生成し、無水マレイン酸との反応では附加物は単離されない。〔I〕に対する温和な条件でのニトロ化、アセチル化などの陽性置換反応を試みたが、同定出来る置換体を得ることは出来なかった。



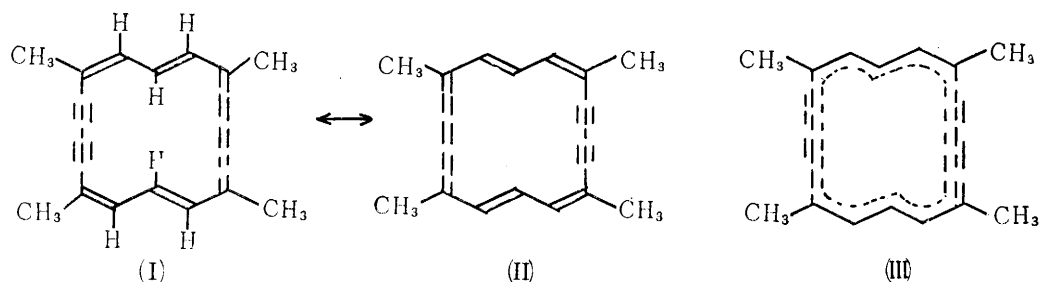
〔II〕

第二部はまだ知られていない単環性化合物の10員環の合成を検討した。目的物として〔II〕を選び次の合成経路によって中間体の⑩まで合成出来たのであるが、同定出来る⑬を得る事が出来ず⑨から⑫までの中間体の確認にとどまる。



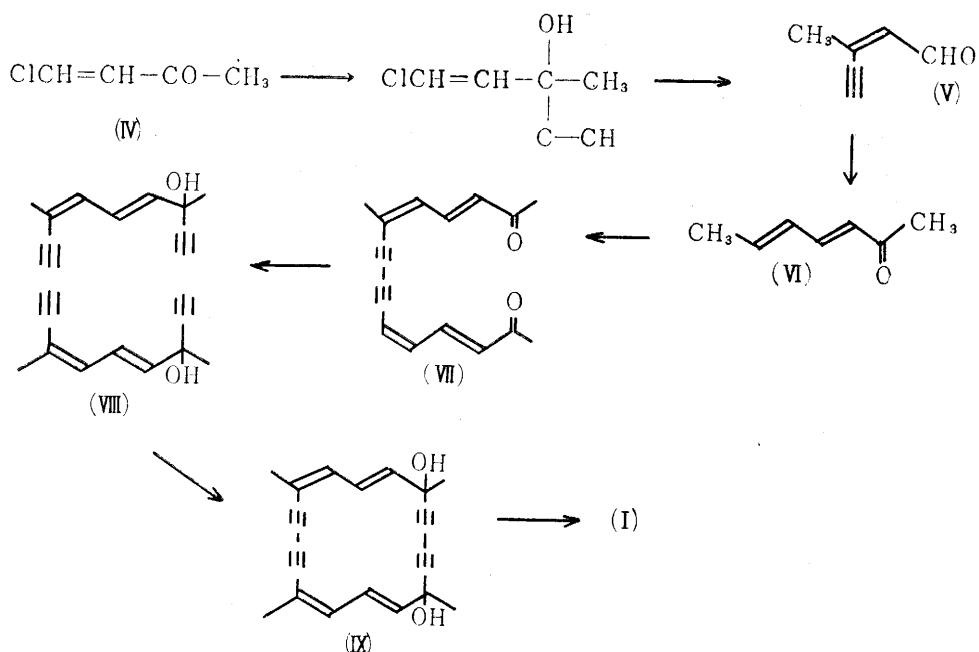
論文の審査結果の要旨

尾島君の論文は非ベンゼン系芳香族化合物に属するテトラメチルテトラデヒドロ〔18〕アヌレン (I) の合成および性質の研究に関するものである。(I)は分子内にジアセチレン結合とヘキサペンタエン結合を含み、分子は全体として平面を保ち、分子平面に垂直方向に18個のp電子を持ちHückel則を満足している。したがって(I)は(II)との共鳴混成体として、換言すれば(III)の



ように非局在化した π 軌道を形成し芳香族性を示すことが予想できる。

尾島君は (I) の合成に際し 確実な段階を踏む方針を取り、まず塩化アセチルとアセチレンから (IV) を合成し、次いでこれをエチニル化後アニオン転位してエンインアルデヒド (V) に誘導した。(V) とアセトンの縮合でケトン (VI) とし酸化縮合によりジケトン (VII) をえた。(VII) をリチウムアセチリド・エチレンジアミン錯体でエチニル化し鎖状グリコール (VIII) をえた。高希釈条件下での (VIII) の酸化縮合で環状グリコール (IX) を合成し、これを塩酸-塩化第一スズで処理して紫黒色結晶として目的の (I) をえたのである。



(I) の n.m.r. スペクトルは次のシグナルを与えた。環外プロトン, 0.34τ ; 環内プロトン, 15.24τ ; メチルプロトン, 7.42τ 。この結果は強い誘導環電流の存在を示し、(I) が非局在化した π 軌道を持つ芳香族化合物であることを示している。さらに n.m.r. スクトルは環外プロトンが全く等価であることを示していて、(I) においてジアセチレン結合とヘキサペンタエン結合は区別されず全く等しい挙動を示している。このことはテトラメチルテトラデヒドロ [18] アヌレン (I) が連続した π 分子軌道をもつ (II) 式でより表現できることを示すものである。

以上尾島君の研究は非ベンゼン系芳香族化合物の化学に重要な寄与をしたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。