



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	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29725">https://hdl.handle.net/11094/29725</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

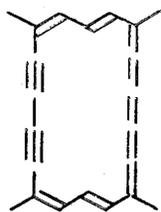
The University of Osaka

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

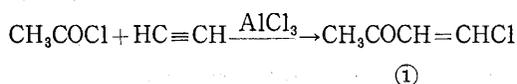
## 論 文 内 容 の 要 旨

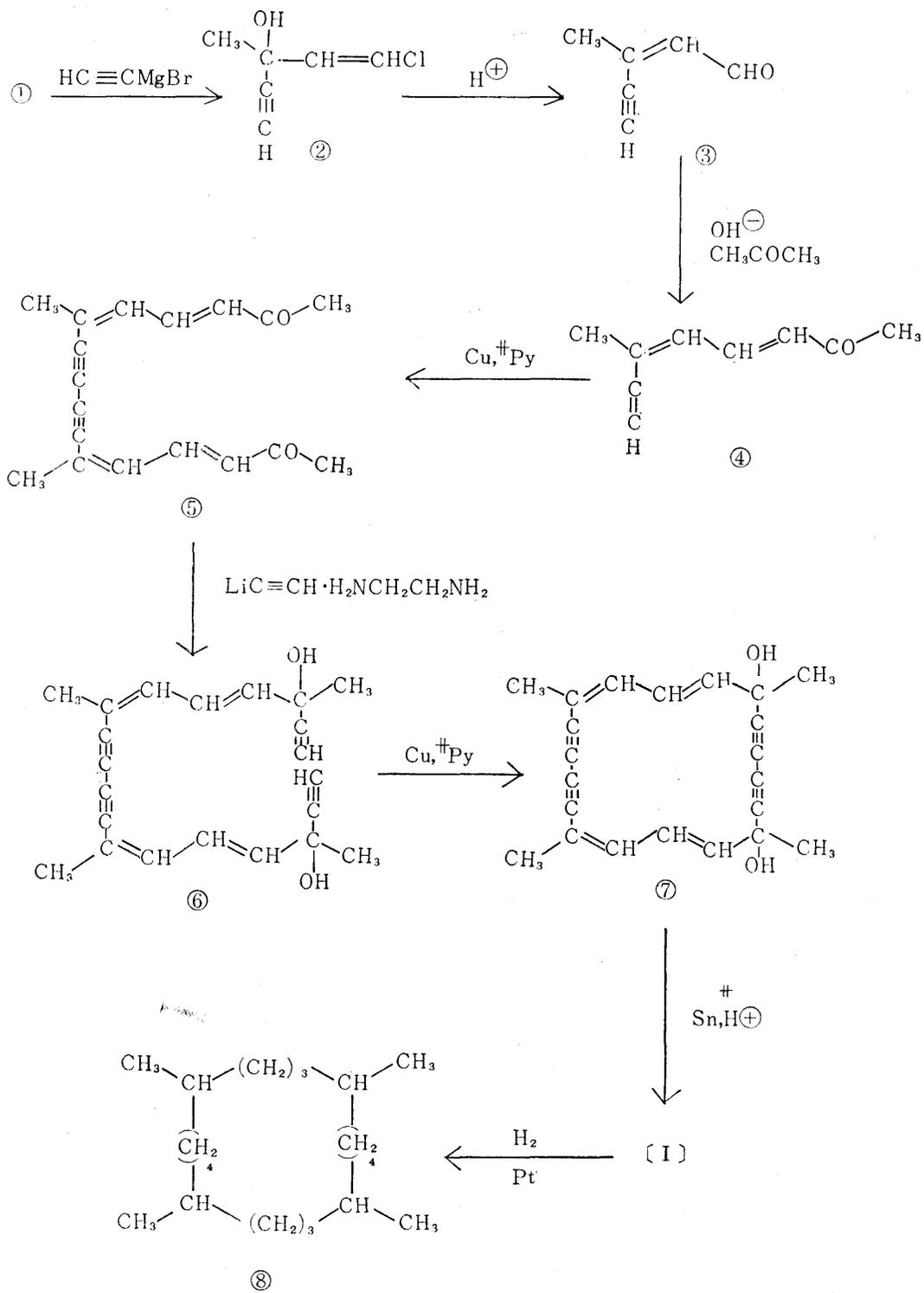
単環性の共役不飽和化合物がほぼ平面で、 $4n+2$  ( $n$ : 整数) 個の  $\pi$  電子を含む時、特に安定化して芳香族性を持つという Hückel 則が知られている。これを実験的に証明する為に最近多くの研究がなされているが著しい芳香族性が期待出来る。分子内にアセチレン及びクムレン結合を含む単環性化合物の合成を試みた。第一部は分子内にジアセチレン及びヘキサペンタエン結合を含み、環内水素による立体反発も存在しない〔I〕の化合物の合成である。〔I〕の化合物の合成経路を下に示す。

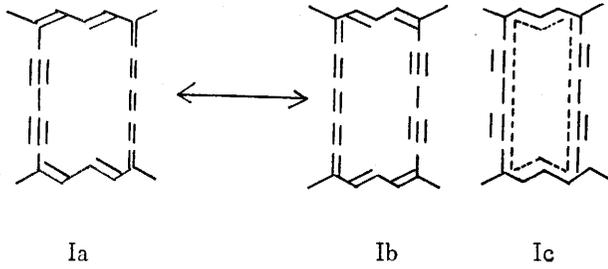
合成経路に示した様にアセチルクロリドから三段階で合成した③にアセトンを縮合して④とし、これを Eglinton の条件で酸化的縮合し、ほぼ定量的に⑤を得た。⑤のビスエチニル化は従来の方法ではうまく行かなかったが、最近 O. F. Beumel 等によって見いだされた  $\text{LiC}\equiv\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  を使うことにより、⑥を63%の収率で得る事が出来た。⑥をエーテルを entraining solvent として、高度希釈下に、Eglinton の方法で酸化的縮合して⑦に導いた。⑦を  $n$ -ペンタン-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 $\tau$  に doublet ( $J=16\text{cps}$ ), 7.42 $\tau$  に singlet, 15.24 $\tau$  に triplet ( $J=16\text{cps}$ ) を示



I

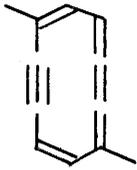






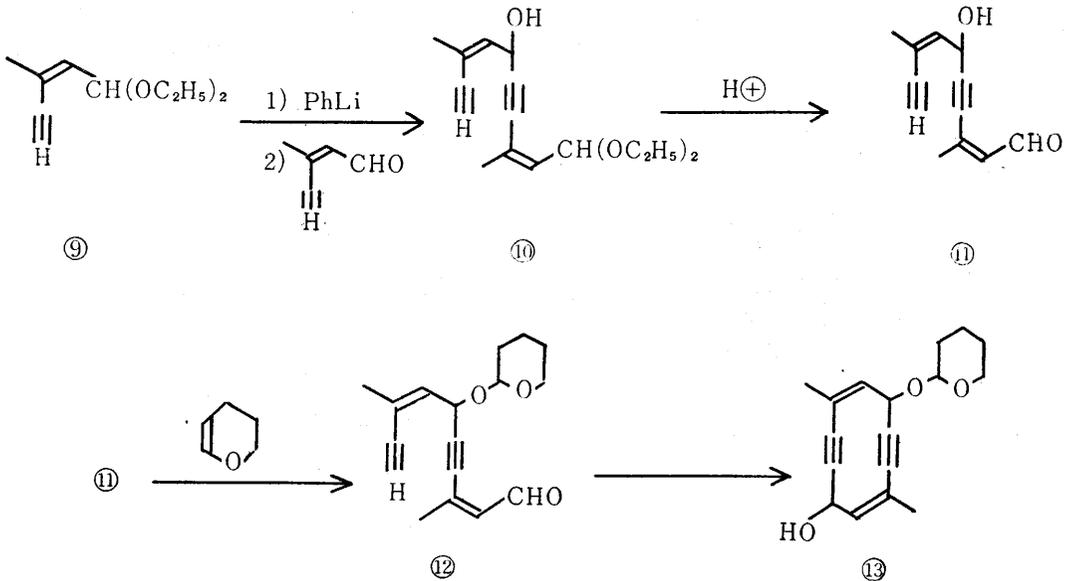
し、〔I〕が左式の様な Kekulé 共鳴式 (Ia, Ib) 及び Ic で最も良く書き表せる事を示しており、そのケミカルシフトは、〔I〕が芳香族性を持つことを示している。又、〔I〕の n.m.r. スペクトルは、 $-60^{\circ}\text{C}\sim+64^{\circ}\text{C}$ の間では、本質的に変化せず、分子が堅固なことを示している。

〔I〕は、2,4,7,トリニトロフルオレノンと、1:1の $\pi$ -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

