



Title	β -置換 β -ニトロスチレン誘導体に関する研究
Author(s)	山村, 公明
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31452
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[27]

氏 名・(本籍)	山 村 公 明
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 4 9 0 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 12 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	β -置換 β -ニトロスチレン誘導体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 村田 一郎 (副査) 教 授 中川 正澄 教 授 萩原 信衛 教 授 三角 莊一

論 文 内 容 の 要 旨

β -位に置換基を有する β -置換 β -ニトロスチレン誘導体及び関連化合物に関して、下記の諸点について調べた。

第 I 章 シス-及びトランス- β -置換 β -ニトロスチレン誘導体の合成

β -置換 β -ニトロスチレン誘導体は、一般にベンズアルデヒドと一級ニトロアルカン類、 $R-CH_2-NO_2$ 、との縮合によって得られる。そして、その幾何異性構造は、 R が水素、メチル基、エチル基等のアルキル基、及びフェニル基の場合には、すべてトランス- β -ニトロスチレン系であることが知られている。

一方、フェニル酢酸エチルエステル及びデスオキシベンゾイン等のベンジル誘導体が、ベンズアルデヒドと縮合する場合は、シス-スチルベン系の α -フェニル-トランス-桂皮酸エチルエステル及び α -フェニル-トランス-カルコンのみが生成することも知られている。そこで、いずれもトランス配向性を示すニトロ基とカルボエトキシ基、及びニトロ基とベンゾイル基を含む活性メチレン化合物、ニトロ酢酸エチルエステル及び ω -ニトロアセトフェノン、がベンズアルデヒドと縮合する際生成する α -ニトロ桂皮酸エチルエステル及び α -ニトロカルコンの幾何異性構造は知られていないので興味をもち検討した。さらに、今までにシス-及びトランス-の両幾何異性体が単離されている β -ニトロスチレン誘導体は、わずかに α -ニトロスチルベンとその芳香核置換体のみであり、その他はいずれもトランス-ニトロスチレン系か或いは、幾何異性構造が不明のものばかりであったが、熱及び光による異性化反応により、 α -ニトロスチルベン、 α -ニトロ桂皮酸エチルエステル及び α -ニトロカルコンの三組のシス及びトランス両幾何異性体を合成、単離し、それらの幾何異性構造を決定した。また、いずれ

もトランス-ニトロスチレン系のいくつかの誘導体も合成した。

第Ⅱ章 β -置換 β -ニトロスチレン誘導体の幾何異性構造と NO_2 伸縮振動, UV 吸収スペクトル及び NMR スペクトルとの関係

今まで、シス-及びトランス-両幾何異性体を有する β -ニトロスチレン類は、 α -ニトロスチルベン誘導体のみであることから、 β -ニトロスチレン誘導体の幾何異性構造を決定する方法が確立されていなかった。そこで、 NO_2 伸縮振動, UV 吸収スペクトル及び NMR スペクトルに、両幾何異性体間で顕著な差があらわれることを明らかにし、これら三種のスペクトルを利用することによって、たとえ一方の幾何異性体しか得られなくても、容易に幾何異性構造を決定しうることを明らかにした。以下に結果のみを示す。

- 1) NO_2 伸縮振動 トランス-ニトロスチレン系では、対称と逆対称伸縮振動のみかけの強度は、ほぼ等しいかまたは、前者がやや大きいのである。一方、シス-ニトロスチレン系では、対称伸縮振動のみかけの強度は、極端に小さくなっており、また、波数はかなり高波数側にシフトしている。これは、ニトロアルカン類とニトロアルケン類に対する従来の研究結果からみて、ニトロ基のうける立体効果の差に基づくものと考えられる。
- 2) UV 吸収スペクトル トランス-ニトロスチレン系では、いずれも 304~324nm に $\pi \rightarrow \pi^*$ に基づく吸収がある。シス-ニトロスチレン系では、より短波長側の 280~297nm にシフトしている。
- 3) NMR スペクトル シス-トランス間で、 α -ビニールプロトンに、ニトロ基の強い反磁性異方性効果に基づく差があらわれ、トランス-ニトロスチレン系では、ビニールプロトンは、ニトロ基と互いにシスにあるので、反磁性異方性効果を強くうけ、非常に低磁場側の 8.02~8.36ppm 付近にシグナルがある。シス-ニトロスチレン系では、より高磁場側の 6.93~7.90(以下)付近にシグナルがあらわれる。

第Ⅲ章 β -置換 β -ニトロスチレン誘導体のアルコール付加反応

β -ニトロスチレン誘導体のうち、 β -置換基がベンゾイル基、カルボエトキシ基及びニトロ基である α -ニトロカルコン、 α -ニトロ桂皮酸エチルエステル及び β , β -ジニトロスチレンでは、室温下で触媒なしで、エタノールが炭素-炭素二重結合に付加することが認められた。また β -置換基がブロムである β -ブロム- β -ニトロスチレンでは、エタノール溶液を加熱することによりやはりエタノール付加物が得られた。一般に電子吸引基と共役したオレフィン類では、Michael 付加に代表されるように求核付加することが知られているが、このような、非常に弱い塩基であるエタノールの非常に温和な条件下での付加反応は、きわめて珍しい。 α -ニトロカルコン及び α -ニトロ桂皮酸エチルエステルに関しては、それぞれの両幾何異性体のエタノール付加反応の凝一次速度定数を測定した。

第Ⅳ章 β -置換 β -ニトロスチレン誘導体の酢酸パラジウムを用いるフェニル化反応

守谷らによりパラジウム塩を用いるオレフィンの芳香族置換反応が開発されていらい、同様の反応が種々報告されている。しかしオレフィン炭素上の置換基の効果、とくに電子効果、については調べられていない。

そこで、 β -ニトロスチレン誘導体の酢酸パラジウムを用いるフェニル化反応について検討したところ

ろ、ニトロ基の電子効果が、反応性及びフェニル基の導入される位置に大きな影響を及ぼすことがわかり、 β -ニトロスチレン誘導体のフェニル化反応は、従来いわれていた covalent な四中心付加を含む機構ではなく、ionic な遷移状態を経る機構で進むことを明らかにした。

第V章 酢酸パラジウムを用いる β -置換 β -メチルスチレン誘導体からの β -置換 β -ジフェニルメチルスチレン誘導体の生成反応

β -メチルスチレンは、酢酸パラジウムによるフェニル化反応により、普通のフェニル置換物である α -メチルスチルベンを生成するが、 β 位に置換基を有する β -メチル- β -ニトロスチレンや、 α -メチルスチルベン等の β -置換 β -メチルスチレン誘導体では、ベンゼン-酢酸中で、3倍モルの酢酸パラジウムと反応させると、普通のフェニル置換物は得られず、 β -メチル基がジフェニル化された β -ジフェニルメチルスチレン誘導体が一段階で、好収率で得られた。 β -位にジフェニルメチル基を有するスチレン誘導体は今まで全く報告されておらず、さらに β -置換基のいかにかわらず β -置換 β -メチルスチレン誘導体から合成することができるので、本反応が新しいタイプの β -ジフェニルメチルスチレン誘導体の一般的合成法となりうることを明らかにした。また生成機構及び生成物の幾何異性構造についても検討した。

第VI章 二、三の α -置換カルコン誘導体の酢酸パラジウムを用いるベンゼンの付加反応

α -置換カルコン誘導体の中で、 α -ニトロカルコン、 α -ベンゾイルカルコン及び α -カルボエトキシカルコンでは、酢酸パラジウムを用いるフェニル化反応によって、普通のフェニル置換物以外に、ベンゼンが炭素-炭素二重結合に付加した生成物が得られた。 α -ニトロカルコン及び α -ベンゾイルカルコンでは、ベンゼン付加物が主生成物である。このような酢酸パラジウムを用いるベンゼンの付加反応は全く報告されていない。また、このベンゼンの付加反応は、酢酸パラジウムに対して触媒的に進行することを明らかにした。本反応では、オレフィン炭素上の置換基の電子効果及び立体効果が重要な役割を果していることを明らかにした。さらに、炭素-パラジウム結合の解裂によって生じるカルバニオンを中間体とする反応機構を提出した。

論文の審査結果の要旨

β -置換 β -ニトロスチレン誘導体は、そのニトロ基の強い電子吸引性のために α , β -不飽和カルボニル化合物と同じような挙動を示し、Michael 反応、Diels-Alder 反応などが研究されている。しかしながら、これ迄の研究は β -置換基が水素、メチル、エチル、フェニルなどの誘導体に限られており十分な解明は行われていない。

山村君は Knoevenagel 型縮合反応および熱、光による異性化反応を巧みに組合せることにより、シス-およびトランス異性体を含む多くの誘導体を合成し、これらの幾何異性構造とニトロ基の伸縮振動、電子スペクトル、プロトン NMR スペクトルとの関連を明らかにして幾何異性構造の決定法を確立した。さらに化学性の詳細な検討を行い、アルコールのような弱い求核試薬が触媒なしに容易に付加するこ

ことを見出した。また、パラジウム塩を用いるオレフィンの芳香族置換反応を調べ、 β -置換 β -メチルスチレン誘導体から β -置換 β -ジフェニルメチルスチレン誘導体の一段階合成法を一般化し、この特異な反応の機構を明らかにした。この反応を更に発展させ、幾つかの α -置換カルコン誘導体はパラジウム塩存在下オレフィン結合にベンゼンが付加を行う極めて特異な反応を見出している。

以上、本論文は β -置換 β -ニトロスチレン類に関し、その合成、構造、反応性を明らかにし、幾つかの新しい型の反応を見出したものであって有機化学、有機金属化学の分野に対する貢献は大きく、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。