

| | |
|--------------|---|
| Title | アレン, アセチレン及び四員環化合物の研究 |
| Author(s) | 竹平, 喜和 |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | none |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/31854 |
| DOI | |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

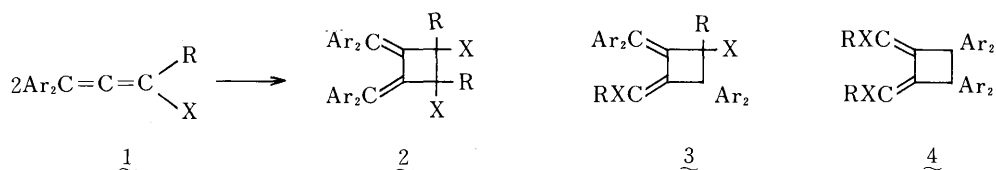
Osaka University

| | | | | |
|---------|----------------------|-------------------|---------|---------|
| 氏名・(本籍) | たけ 竹 | ひら 平 | よし 喜 | かず 和 |
| 学位の種類 | 理 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 第 | 4005 | 号 | |
| 学位授与の日付 | 昭和52年6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 | アレン、アセチレン及び四員環化合物の研究 | | | |
| 論文審査委員 | (主査) | 教授 中川 正澄 | | |
| | (副査) | 教授 村田 一郎 教授 三角 荘一 | | |

論文内容の要旨

アレンの熱二量化反応の方向特異性及びジアレンの熱環化の立体特異性を研究した。又、ジアレンのジメチレンシクロブテンへの熱環化反応及びアセチレンのシクロブタジエンへの熱環化反応を利用して、ベンゾ〔1, 2; 4, 5〕ジシクロブタジエン $\underline{13}$ を合成した。

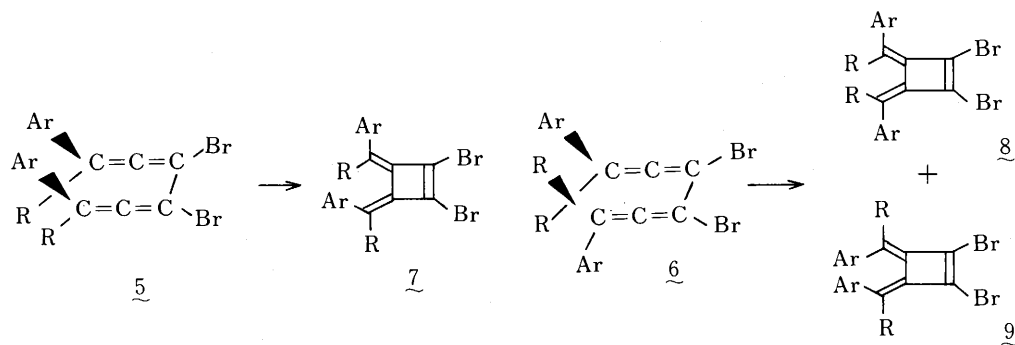
アレンの熱二量化では三種類の二量体 $\underline{2}$ — $\underline{4}$ が生成可能である。これまで芳香環置換アレン $\underline{1}$ の熱二量化は芳香環が環外二重結合に置換した二量体 $\underline{2}$, $\underline{3}$ を生成すると報告されている。しかし, $\underline{2}$, $\underline{3}$ が平衡支配の生成物か速度支配の生成物かは明らかにされていない。本研究では芳香環置換アレンの熱二量化が $\underline{4}$ を与える事を見出した。 $\underline{4}$ は容易に $\underline{3}$ に熱異性化した。この事から $\underline{4}$ は速度支配の生



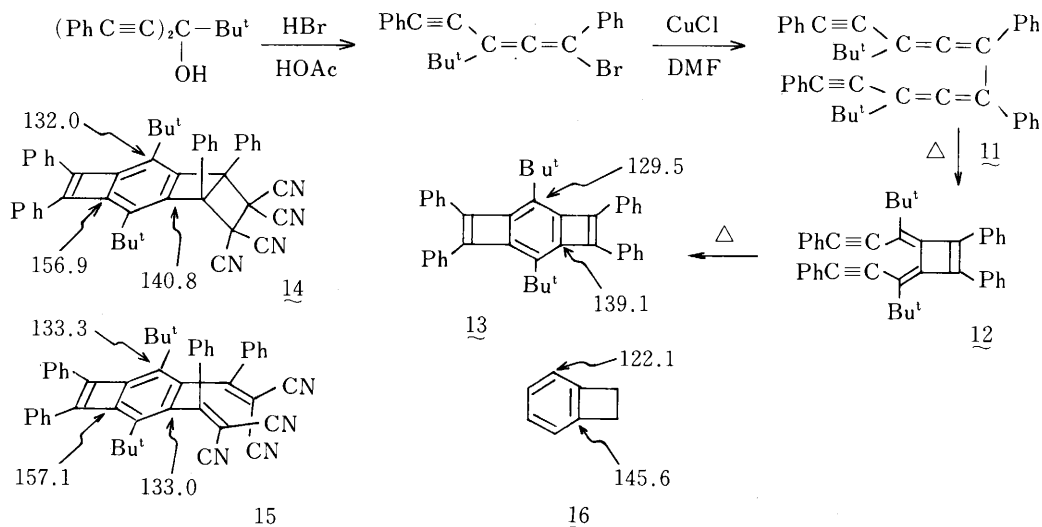
生成物, $\underline{2}$, $\underline{3}$ は平衡支配の生成物と考えられる。

次に共役ジアレンの熱環化反応を検討した。芳香環の置換した1, 2, 4, 5-ヘキサテトラエン $\underline{5}$ — $\underline{6}$ の熱環化反応は立体特異的に進む事がわかった。Woodward-Hoffmann 則によると〔2+2〕環状付加反応は共旋的に進むと考えられる。そこで、熱環化で生成するジメチレンシクロブテン $\underline{7}$ — $\underline{9}$ の幾何異性を決めれば $\underline{5}$ — $\underline{6}$ の立体化学を決定できる事が判明した。

共役ジアレンの熱環化がジメチレンシクロブテンを生成する事及び接近したアセチレン結合間の反応が極めて起り易い事を利用して、不安定なシクロブタジエン環が2個もベンゼンに縮環した 10π 電



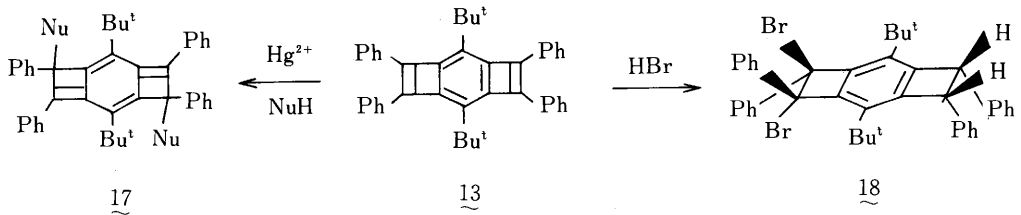
子系の高重合化合物、ベンゾ〔1, 2; 4, 5〕ジシクロブタジエン $\underline{13}$ の合成を行った。今回開発したハロアレンのカップリング反応を用いて $\underline{10}$ からジアレン $\underline{11}$ を合成し、 $\underline{11}$ の熱環化で $\underline{12}$ を得た。 $\underline{12}$ を加熱すると、アセチレン結合間で熱環化が起こり、ベンゾ〔1, 2; 4, 5〕ジシクロブタジエン $\underline{13}$ が生成した。 $\underline{13}$ 及び $\underline{13}$ から誘導したベンゾシクロブタジエン $\underline{14}$ 、 $\underline{15}$ の ^{13}C -NMR スペクトルを検討した。 ^{13}C で標識した化合物を合成し、シグナルを帰属した。シクロブタジエンがベンゼンに縮環した



結合部炭素の化学シフトをシクロブテン $\underline{16}$ の相当する炭素のそれ (145.6 ppm) と比較した。その結果、 $\underline{14}$ 、 $\underline{15}$ の炭素は約11ppm 低磁場シフトし、 $\underline{13}$ の炭素は約 6.5ppm 高磁場シフトする事がわかった。これらの結果は、ベンゾシクロブタジエンの 8π 電子の非局在化による常磁性環電流効果及びベンゾ〔1, 2; 4, 5〕ジシクロブタジエンの 10π 電子の非局在化による反磁性環電流効果を考えるとうまく説明できる。 ^{13}C -NMR スペクトルの化学シフトと環電流効果との相関関係の研究は数少ないが、ピレンの内部4級炭素が周辺の 14π 電子の非局在化による環電流効果で高磁場シフトする事、又、ピフェニレンの4級炭素がシクロブタジエンの環電流効果で低磁場シフトする事が知られており、ここでの考え方と矛盾しない。

$\underline{13}$ の 10π 電子の非局在化の可能性は、次の化学反応によっても充分考えられる。即ち、 Hg^{2+} や Ag^+ の存在下で求核試剤が $\underline{13}$ に1, 8-付加し、キノジメタン $\underline{17}$ を生成した。又、2分子の臭化水素が

13に1, 8-付加して18を生成した。



論文の審査結果の要旨

本研究はアレンおよび共役ジアレン誘導体の熱反応で得られるシクロブタン誘導体の構造と性質ならびにビス-エチニル置換共役ジアレンより得られるベンゾ〔1, 2, 4, 5〕ジシクロブタジエンの合成と性質に関するものである。

アレンは環状二量化により1, 2-ジメチレンシクロブタンを生成する。アルキル置換アレンの場合には環化二重結合の置換基が多いものが優先的に生成することが知られていた。竹平君はピフェニレンアレンやキサントニリデンエチレンの熱二量化を試み、従来の報告とは異り芳香環基がすべて四員環炭素に結合した共鳴安定化効果の全くない速度支配二量体が得られることを見出した。この二量体は容易に平衡支配二量体に熱異性化する。

次に竹平君は共役ジアレン類の優れた合成法を見出し、従来全く未知であった熱環化反応を詳細に研究した。アリール置換ヘキサ-1, 2, 4, 5-テトラエンの熱環化反応は Woodward-Hoffmann 則の〔 $2\pi + 2\pi$ 〕 conrotatory cycloaddition であってジメチレンシクロブテン誘導体を生成する。立体的に大きな *t*-ブチル-*i*-プロピル基を置換基とする共役ジアレンは環化により高温を必要とし立体特異性は失われるが、一般に生成物の構造より共役ジアレンの立体化学が決定できる。

さらに竹平君は、ビス-フェニルエチニル-*t*-ブチルカルビノールを臭化水素、酢酸で処理することにより、フェニルエチレン置換プロモアレンを合成し、これを塩化第一銅、ジメチルホルムアミドで処理し共役ジアレンを得た。この共役ジアレンは加熱によりシクロブテン誘導体を經由して、近接位にある二個のアセチレン結合の環化によりさらにベンゼン環、シクロブテン環を形成してベンゾ〔1, 2; 4, 5〕ジシクロブタジエンを生成する。ベンゾジシクロブタジエンは Hg^+ や Ag^+ の存在下に求核試薬を1, 8-付加する。臭化水素もまた1, 8-付加生成物を与える。これはベンゾジシクロブタジエンが周辺 10π 電子系として挙動することを示唆するものとして興味がある。竹平君は ^{13}C 標識化合物を用いて標識されたベンゾジシクロブタジエンを合成しそのCMRスペクトルを検討している。

以上の竹平喜和君の研究は独創的方法により合成したアレン、共役アレンを用いて、シクロブタン、

シクロブテンおよびベンゾジシクロブタジエンを合成し、その性質を明らかにすることによりこの分野の化学に大き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。