



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	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31854
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/>

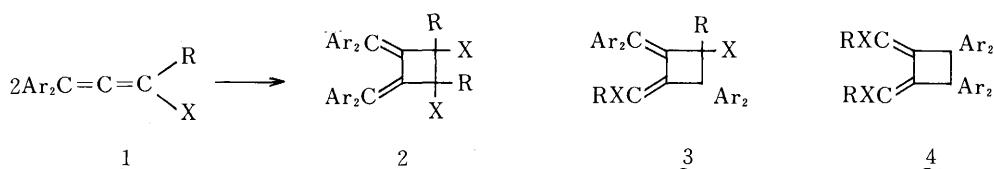
The University of Osaka

氏名・(本籍)	竹平喜和
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13を合成した。

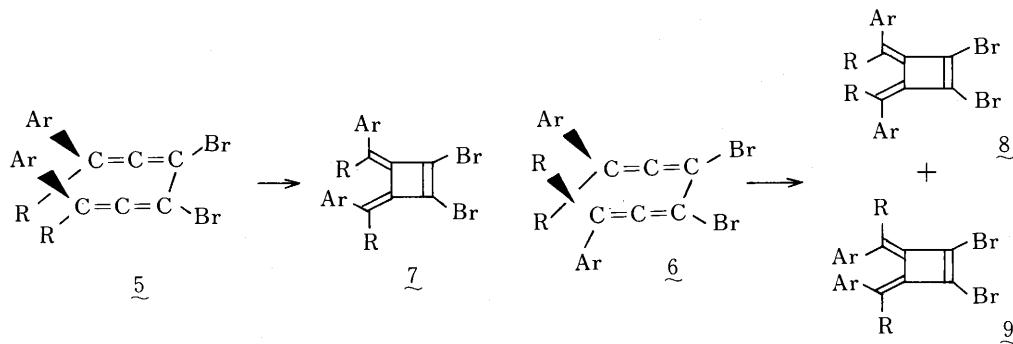
アレンの熱二量化では三種類の二量体2~4が生成可能である。これまで芳香環置換アレン1の熱二量化は芳香環が環外二重結合に置換した二量体2, 3を生成すると報告されている。しかし、2, 3が平衡支配の生成物か速度支配の生成物かは明らかにされていない。本研究では芳香環異換アレンの熱二量化が4を与える事を見出した。4は容易に3に熱異性化した。この事から4は速度支配の生



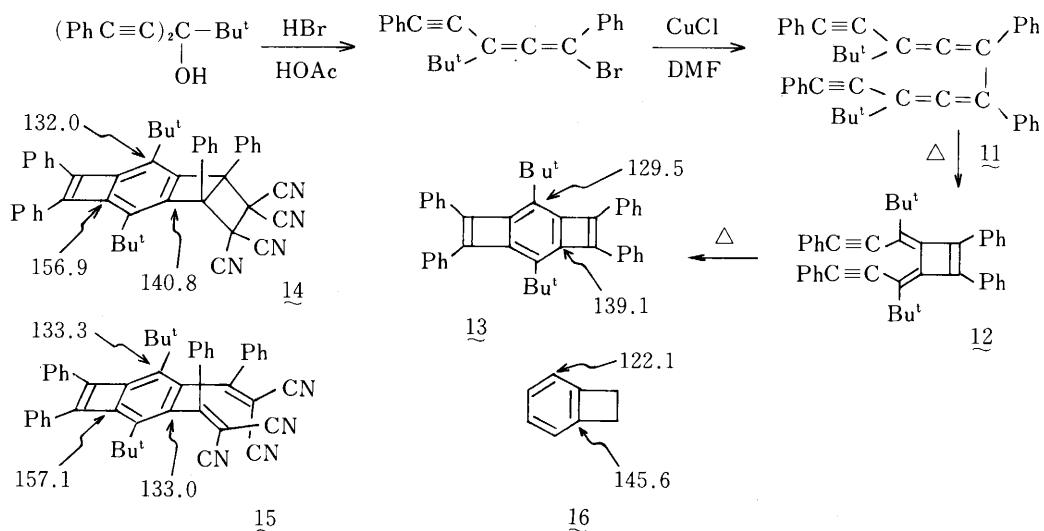
生成物、2, 3は平衡支配の生成物と考えられる。

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5~6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] 環状付加反応は共転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7~9の幾何異性を決めれば5~6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



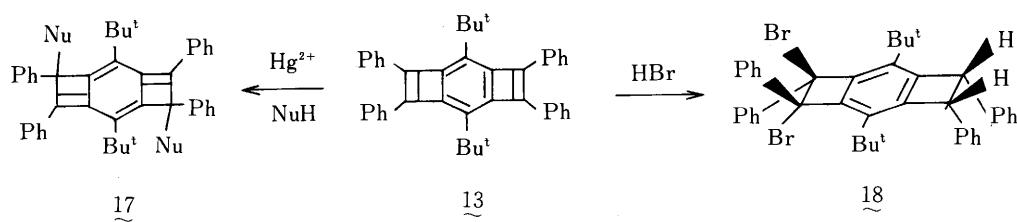
子系の高歪み化合物、ベンゾ[1, 2; 4, 5]ジシクロブタジエン13の合成を行った。今回開発したハロアレンのカップリング反応を用いて10からジアレン11を合成し、11の熱環化で12を得た。12を加熱すると、アセチレン結合間で熱環化がおこり、ベンゾ[1, 2; 4, 5]ジンクロブタジエン13が生成した。13及び13から誘導したベンゾシクロブタジエン14, 15の¹³C-NMRスペクトルを検討した。¹³Cで標識した化合物を合成し、シグナルを帰属した。シクロブタジエンがベンゼンに縮環した



結合部炭素の化学シフトをシクロブテン16の相当する炭素のそれ（145.6 ppm）と比較した。その結果、14、15の炭素は約11ppm 低磁場シフトし、13の炭素は約 6.5ppm 高磁場シフトする事がわかつた。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、ビフェニレンの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。

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、Hg²⁺やAg⁺の存在下で求核試剤が13に1, 8-付加し、キノジメタン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ー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]ジン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。竹平君はビフェニレンアレンやキサンテ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*-ブ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経由して、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]ジンクロブタジエンを生成する。ベンゾ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¹³C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。