OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	カルベンに関する基礎的研究
Author(s)	山本, 嘉則
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/510
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

カルベンに関する基礎的研究

山　本　嘉　則

目　　次

緒　　言

第 1 編　1重項カルベン …… 1

第 1 章　緒　　言 …… 1

第 2 章　ベンジルカルベンの生成とその化学反応性 …… 3

第 3 章　ベンジルカルベン－2－d_2 …… 11

第 4 章　1－フェニルジアゾエタンの光増感分解 …… 15

第 5 章　水素転移反応の立体化学 …… 21

第 6 章　総括討論 …… 32

第 2 編　3重項カルベン …… 35

第 1 章　緒　　言 …… 35

第 2 章　5－*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデンのESRスペクトル …… 36

第 3 章　5－*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデンの77°Kでの吸収スペクトル …… 37

第 4 章　5－ジアゾ5*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエンの閃光分解 …… 39

第 5 章　総括討論 …… 41

第 3 編　5重項カルベン …… 43

第 1 章　緒　　言 …… 43

第 2 章　1,3ビス〔α－ジアゾメチル〕ベンゼンのシスおよびトランス－2－ブテン中の光分解 …… 44

第 3 章　シクロヘキサンによる希釈効果 …… 51

第 4 章　1,3ビス〔α－ジアゾベンジル〕ベンゼンの反応 …… 53

第 5 章　総括討論 …… 60

第 4 編　遷移金属－オレフィン錯体とカルベンとの反応 …… 65
第 1 章　緒　言 …… 65
第 2 章　π－アリルニッケルブロマイドとジアゾ酢酸エチルとの反応 …… 66
第 3 章　π－アリルパラジウムクロライドとジアゾ酢酸エチルとの反応 …… 70
第 4 章　総括討論 …… 72

第 5 編　カルベン中間体とカーボニウムイオン中間体 …… 73
第 1 章　緒　言 …… 73
第 2 章　ジエチルジアゾサクシネートの酸および熱分解 …… 74
第 3 章　ビニルカルベンとビニルカチオン …… 80
第 4 章　総括討論 …… 85

結　論 …… 87
引用文献 …… 91

緒　　言

本研究は，著者が大阪大学大学院基礎工学研究科において，守谷教授の御指導のもとに行なったカルベン（２価炭素）に関する基礎的研究の成果を記述したものである。

近年における著しい有機化学の進歩の中にあって，特に活性中間体カルベンの化学の発展にはまことに目覚しいものがある。すなわち，合成化学的な面ではカルベンを不飽和結合に付加させることによって従来合成が困難であったシクロプロパン，あるいはシクロプロペン誘導体などの高歪化合物を容易に合成できるようになった。またカルベンの分子内転移反応（Wolff転移など）を利用して多くの縮合小員環化合物も容易に合成できるようになった。このようにカルベンによって高歪化合物の化学はさらに一段と進歩が可能になったと云えるであろう。工業的にもカルベンから得られる３員環化合物は，高燃焼エネルギーをもつ液体燃料，農薬，麻酔剤などにすでに利用されている。

さらに理論有機化学の面では，カルベンは従来の化学種には見られなかった全く新しい一面をもっている。カルベンの電子状態にはスピン多重度の相違によって，１重項状態と３重項状態とがあり前者はオレフィンに立体特異的に付加し，後者は非立体特異的に付加すると考えられている。すなわち，従来の有機反応において見られたように，立体効果，電子効果，共鳴効果によって反応が支配されるのではなくて，カルベンの反応においてはそのスピン状態という新しい因子によって反応が左右される。一方，自然界，生命の世界では，スピン状態が非常に重要な働きをすると考えられている。たとえば，葉緑素の光合成は３重項状態を介して行なわれることが証明されているし，人間の網膜の働きによる視覚にも３重項状態が関与するのではないかと考えられている。このようにスピン多重度の問題は生化学の面からも興味がある。カルベンのスピン状態と化学反応性との関連を明らかにすることにより有機化学において新しい分野が開ける可能性がある。

本研究においては，この点に着目して１重項，３重項，５重項カルベンを取り上げた。１重項カルベンについては，水素転移反応が１重項状態で起こることを明らかにし，さらに転移によって生成するオレフィンの立体化学について検討を加えた。３重項カルベンについては，ESR，UV，Flash photolysis

等の物理化学的方法を用いてその電子状態を直接的に検討した。ESRによってその存在は証明されているが化学反応性に関しては全く未知であった5重項カルベンの反応性を始めて明らかにした。またカルベンの新しい反応の開発を目的として，遷移金属－オレフィン錯体とカルベンとの反応を試み，錯体の配位子とカルベンとが反応することを見出し新しい反応への可能性を示した。最後にカルベン中間体とカーボニウムイオン中間体におよぼす溶媒の影響について考察した。

本論文中，研究論文として学会誌に発表または掲載決定したものはつぎのごとくである。

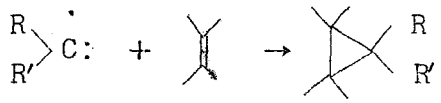
1. The Electronic Spin Resonance of Triplet Dihydrodibenzo〔*a*,*d*〕cycloheptenylidene, Dibenzo〔*a*,*d*〕cycloheptenylidene and Tribenzo〔*a*,*c*,*e*〕cycloheptenylidene.
   守谷一郎，村橋俊一，西野賢貴，山本嘉則，伊藤公一，又賀昇
   J.Am.Chem.Soc.,89,1259(1967).
2. A Reaction of Benzylcarbene. A Competitive Study of Addition versus Hydrogen Migration
   守谷一郎，山本嘉則，村橋俊一
   Tetrahedron Letters, 5755(1968).
3. Photosensitized Decomposition of 1-Phenyldiazoethane. Spin Multiplicities of Carbenes in the Hydrogen Migration
   守谷一郎，山本嘉則，村橋俊一
   Tetrahedron Letters, 5697(1968).
4. Thermal Decomposition of Diethyl Diazosuccinate in Various Solvents;The Preference of Carbenic Process even in Acetic Acid.
   山本嘉則，守谷一郎
   Tetrahedron Letters, 3087(1969).
5. Electronic Spectra of Dibenzo〔*a*,*d*〕cycloheptatrienylidene at 77°K and Room Temperature.
   山本嘉則，守谷一郎，前田雄介，村橋俊一．
   Tetrahedron **25**, (1969).
6. Stereochemistry in the 1.2 Hydrogen Migration to a Divalent Carbon.
   山本嘉則，守谷一郎
   Tetrahedron **25** (1970).
7. Novel Reaction of Ethyl Diazoacetate with π-Allylnickel Bromide.
   守谷一郎，山本嘉則，小西宏侑．
   Chemical Communication, 1457(1969).

第１編　１重項カルベン

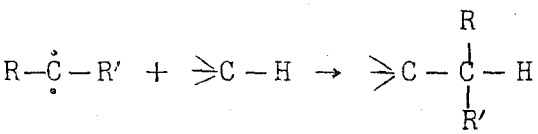
第１章　緒　言

カルベンの代表的な反応は次の４種類に分類できるであろう[1,2,3]。

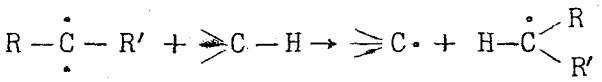
i)　付加反応



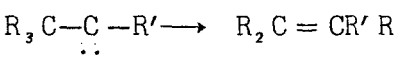
ii)　挿入反応



iii)　水素ひきぬき反応



iv)　転移反応



すでに，i)付加反応に関しては３重項カルベンは非立体特異的に，１重項カルベンは立体特異的に付加するという仮説が提唱されている[4,5,6]。一方，ii)挿入反応は１重項カルベンの特長的な反応であるとされている[7]，またiii)水素ひきぬき反応は３重項カルベンによるものであると説明されている[8]。これら３反応に対するスピン多重度と反応性との関係については多くの議論が積み重ねられ一応の結論に達したかにみえるが，まだまだ疑問点の残るところである。特に付加反応に関しては問題がある。すなわち守谷らは従来の仮説[4,5,6]では説明できない結果を得ており全く新しい考え方を提唱した[9]。

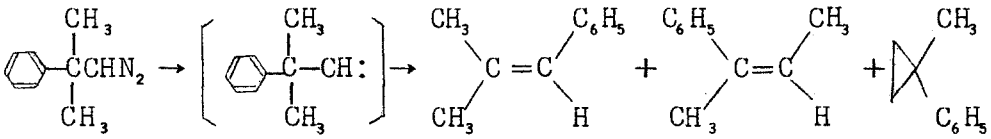
以上３反応に比べて，iv)転移反応は多くの反応例が知られているにもかかわ

らずそのスピン多重度に関しては全く未知の分野であった。そこで著者は分子内水素転移反応（R=Hの場合）に焦点を絞って，そのスピン多重度の検討を行なった。

2価炭素への転移は次の順序で容易になることが知られている。

$$H > C_6H_5 > CH_3 \quad ^{10)} \qquad\qquad SH > H > OR, NR_2 \quad ^{11)}$$

しかしながら，HとC$_6$H$_5$との転移傾向の順序は直接的に証明されたものではない[10b]。すなわち，1-ジアゾ-2-フェニル-2-メチルプロパン(Ⅰ)の熱



Ⅰ　　Ⅱ　　Ⅲ　　Ⅳ

分解を行ない，フェニル基転移生成物である1-フェニル-2-メチルプロペン-1(Ⅱ)と挿入生成物である1-メチル-1-フエニルシクロプロパン(Ⅳ)との比を求めた（フェニル基転移／挿入=1.2）。一方，系の異なる他のカルベンにおいて水素転移／挿入＝1.1～19であることが知られている[12)]。この両者の比を比較して，フェニル基転移＜水素転移と結論した[10b]。しかしこの証明は，はなはだ関接的である。著者は，この点を明確にするために重水素を用いて2-フェニルジアゾエタン-2-d$_2$（Ⅴ，R=D）をを合成しその分解生成物を検討した

結果，転移傾向はH＞phであり 生成物スチレンは分子内水素転移によることを証明した。同時に（Ⅴ，R=H）のシス-2-ブテン中の反応から，ベンジルカルベン（Ⅵ，R=H）は1重項状態で反応していることを示唆した。すなわち，水素転移反応は1重項状態で起こるのではないかと考えた。さらに光増感剤を用いた研究によりこれを証明した。また，水素転移によって生成するオレフィンの立体化学にも検討を加えた。

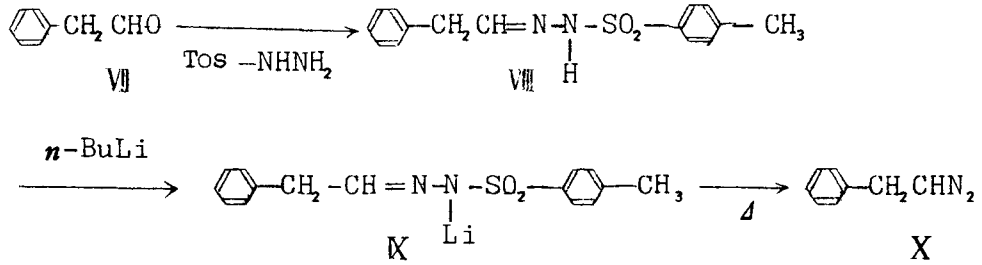
第2章　ベンジルカルベンの生成とその化学反応性

§2-1　緒　　言

前章で述べたように，まづベンジルカルベン (XI) の先駆体である2－フェニルジアゾエタン(X)を合成し単離することを試みた。以前著者はN－ニトロソウレア誘導体を分解し (X) を単離することを試みたが，その不安定さのため純度の高い (X) は得られなかつた[13]。ちようどその頃，Schechter 等により不安定なジアゾ化合物の合成法が開発された[14]。この方法を応用し (X) を単離してシス，およびトランス－2－ブテン中で光および熱分解を行ないベンジルカルベン (XI) の反応性を検討した。

§2-2　合　　成

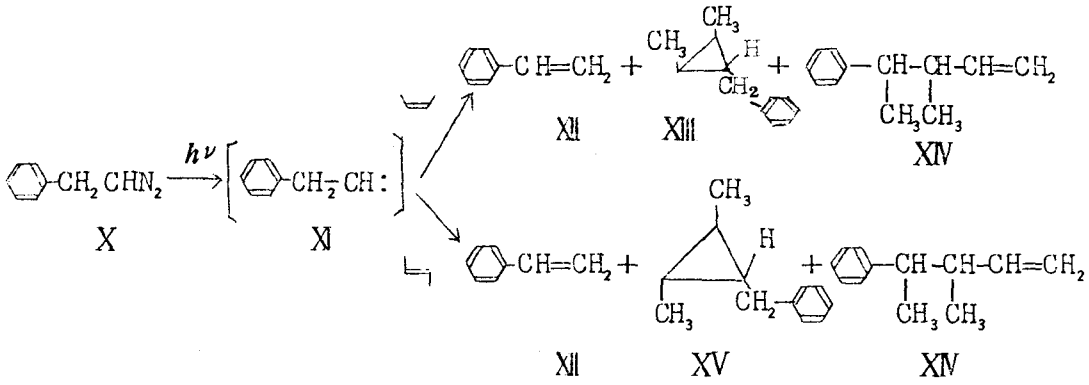
フェニルアセトアルデヒドトシルヒドラゾン (VIII) をフェニルアセトアルデヒド (VII) とトシルヒドラジンから常法[15]に従い合成した。この (VIII) を *n*－ブチルリチウムでリチウム塩 (IX) にし，高真空下 (3×10^{-3}～3×10^{-1} mmHg) 140 ℃で熱分解を行ない，生成した2－フエニルジアゾエタン (X) を－70 ℃



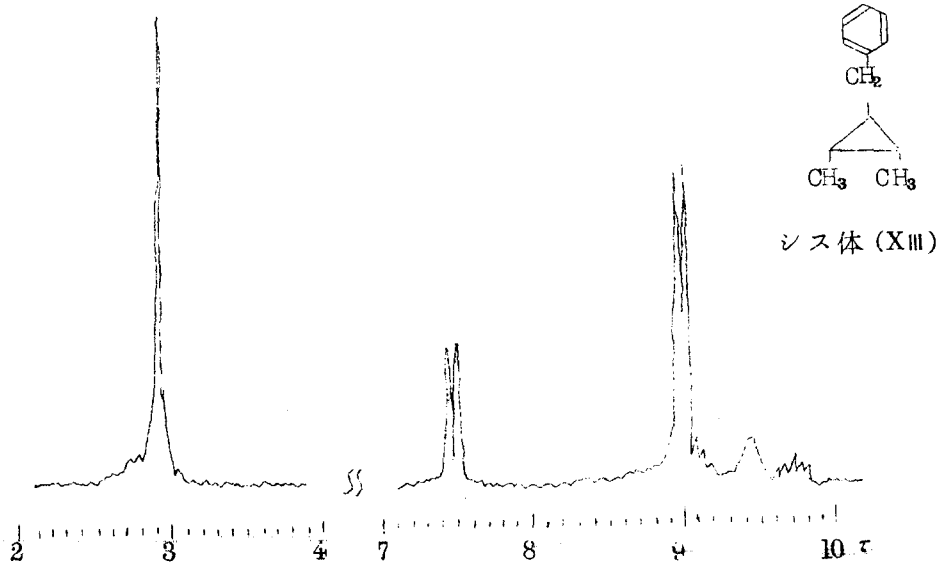
でトラップした。(X) は (VIII) から60%の収率で得られ，純度は85%であった。

§2-3　結果および考察

このジアゾ (X) をシス－2－ブテン中で光分解した。生成物として，スチレン (XII) 39%，1－ベンジル－シス－2,3－ジメチルシクロプロパン (XIII) 1%，さらに3－メチル－4－フェニルペンテン－1 (XIV) 13%が得られた。シクロプロパン誘導体の収率は低いが，その中にトランス異性体 (XV) が検知されない

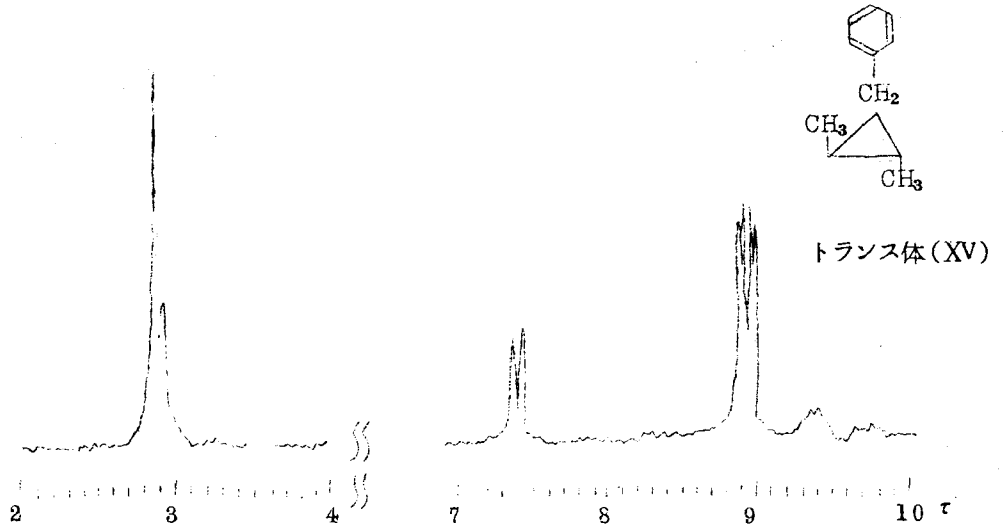


ことは核磁気共鳴スペクトルによる詳細な検討により確めた。一方(X)をトランス－2－ブテン中で光分解を行なった。生成物としてスチレン(XII)30%，1－ベンジル－トランス－2,3－ジメチルシクロプロパン(XV)3%，さらに10%の(XIV)を得た。この場合は，シス－シクロプロパン誘導体(XIII)は検知されなかった。(X)をシス－2－ブテン中で熱分解を行ない，やはり(XII)63%，(XIII)1%，(XIV)5%を得た。シクロプロパン体(XIII)(XV)の構造は核磁気共鳴スペクトル(図IおよびII)で決定し，さらに標品を別途合成することによって確認した。



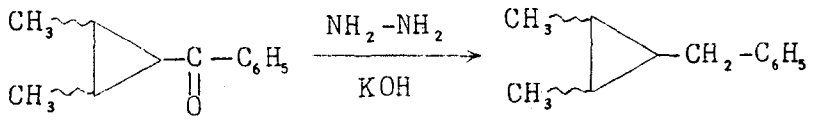
シス体(XIII)

図 1 シス－シクロプロパン(XIII)



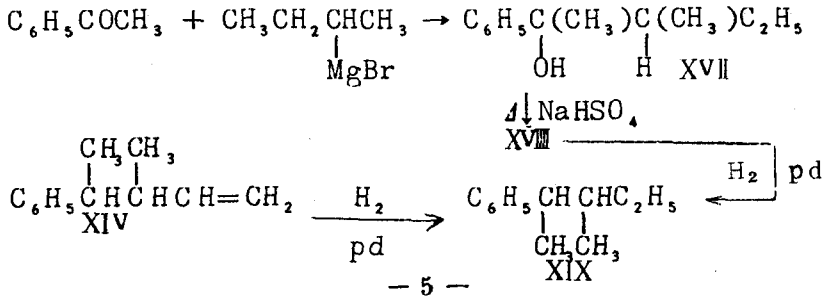
図Ⅱ　トランス－シクロプロパン(XV)

標品は文献既知の方法[16]で合成単離した，2,3,シメチルシクロプロピルフェニルケトン(XVI)のトランス体およびシス体（アンチおよびシン）の各々を，



XVI

Wolff-Kishner還元[17]することにより別途合成した。また,3メチル－4－フェニルペンテン－1(XIV)は分析，吸収スペクトルは勿論のこと次に示すような化学的方法によっても確認した。



アセトフェノンと第2級ブチルマグネシウムブロマイドとから2－フェニル－3－メチルペンタノール－2（XVII）を合成し，これを脱水してオレフィン（XVIII）とし，接触還元して2－フェニル－3－メチルペンタン（XIX）を合成した。一方反応生成物（XIV）を水素添加すると1モル当量の水素を吸収して（XIX）を与えた。

以上の結果から明らかなように，（X）の光および熱分解によって生成したベンジルカルベン（XI）は主生成物としてステレン（XII）を与え，またオレフィンに立体特異的に付加した[18]。すなわちSkell の仮説に従えば，ベンジルカルベン（XI）は一重項状態で反応していると考えられる[6]。

§2－3 実　験

2－3－1 フェニルアセトアルデヒドトシルヒドラゾン（VIII）

トシルヒドラジン（38.6g，0.21 mole）をメタノール（500 ml）に溶解し，0℃に冷却し撹拌した。これにフェニルアセトアルデヒド（VII）（25g，0.21 mole）を徐々に滴下した。滴下終了後さらに室温で2時間撹拌する。メタノールを留去し，析出した無色結晶をエタノールで再結晶した。（30.6g，51％）。

mp　110～111℃（分解）

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3240 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.35（一重項，1H），2.45～2.55（多重項，4H），2.70～2.90（多重項，5H），5.95（三重項，1H），7.56（二重項，2H），7.64 τ（三重項，3H）

元素分析　　分析値：C，62.49％；H，5.59％；N，9.72％

$C_{15}H_{16}N_2SO_2$ としての計算値：C，62.25％；H，5.66％；N，9.62％

2－3－2 2－フェニルジアゾエタン（X）

トシルヒドラゾン（VIII）（5.6g，0.019 mole）を250 mℓ ナス型フラスコに入れ無水テトラヒドロフラン（50 mℓ）に溶解し0℃に冷却しておく。これにあらかじめ精製しておいた *n*－ブチルリチウム[19] 0.020 mole を含む *n*－ヘキサン溶液78 cc を窒素気流下に徐々に滴下して撹拌した。滴下終了後室温で数時間撹拌し，水分と空気に気をつけながら溶媒を減圧で完全に留去した。このナス型フラスコをそのまま窒素気流下にトラップ，および高真空ポンプに連結

し，3×10^{-3}～3×10^{-1}mmHg で140℃で熱分解した。−70℃に冷却したトラップに黄色の液体が得られた。水分が入らぬように窒素気流下でトラップを取り出し，このジアゾ(X)を安息香酸で分解し(Ⅷ)からの収率を求めた(60%)。(X)は室温では不安定で，0℃で徐々に分解した。

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 2057 cm^{-1} (−N≡N)

得られたジアゾ(X)の純度(85%)は次のようにして決めた。(Ⅷ) 10.1 gから上述の方法で(X)を含む黄色液体を得た(重さ0.73g)。これを窒素気流下に酢酸で分解しジアゾの量を求めた(0.61 g)。不純物としてはガスクロマトグラフィーによる分析からスチレン5%，*n*−ヘキシルベンゼン7%，2−フェニルヘキセン−1　3%が検知された。

2-3-3　*n*−ヘキシルベンゼンおよび2−フェニルヘキセン−1

ガスクロマトグラフィで分取した*n*−ヘキシルベンゼンと，文献[20]に従って合成した標品とが赤外吸収スペクトル，ガスクロの保持時間が一致した。

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1603，720，695 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：2.80～3.00(多重項，5H)，7.44(三重項，2H)，8.40(多重項，2H)，8.70(多重項，6H)，9.13τ(三重項，3H)

元素分析　　分析値：C，89.08%；H，11.16%

$C_{12}H_{18}$としての計算値：C，88.82%；H，11.18%

分取した2−フェニルヘキセン−1はスペクトル，分析値の他に，有機化学的にも確認した。

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1628，1603，892，845，778，760，720，700 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：2.70～2.95(多重項，5H)，4.75(一重項，1H)，5.03(一重項，1H)，7.54(三重項，2H)，8.60(多重項，4H)，9.12τ(三重項，3H)

元素分析　　分析値：C，89.96%；H，10.08%

$C_{12}H_{16}$としての計算値：C，89.94%；H，10.06%

なおさらに，次の方法によって確認した。アセトフェノンとn-ブチルマグネシウムブロマイドから，2-フェニルヘキサノール-2を合成し，これを$NaHSO_4$で脱水しオレフィンとしてさらにpd-黒で水素添加して2-フェニルヘキサンを得た。一方ガスクロマトグラフィで分取した2-フェニルヘキセン-1をpd-黒で水素添加すると1モル当量の水素を吸収し，2-フェニルヘキサンを与えた。

2-3-4　シス，およびトランス-2-ブテン中での2-フェニルジアゾエタン(X)の光および熱分解

(Ⅷ) 11.5gから生成した(X)をシス-2-ブテン(350 mℓ)に溶解し水分が入らぬように窒素気流下に高圧水銀灯(内部照射式500 W，英光社製)に移し，外部からドライアイス-アセトンで冷却した。光照射でジアゾを分解(窒素発生量250 mℓ)後，ブテンを回収し2.1gの液体が得られた。蒸留(100℃/6 mmまで)で1.1gの液体が得られた。これをガスクロマトグラフィー(柳本製GCG-5DH，SE-30)で分離精製した。(XII) 39%，(XIII) 1%，(XIV) 13%が得られた。収率はガスクロの面積比から求めた。トランス-2-ブテン中の光分解も全く同様に行なった。生成物として，(XII) 30%，(XV) 3%，(XIV) 10%が得られた。シス-2-ブテン中の熱分解は溶媒の沸点(3℃)で行なった。(XII) 63%，(XIII) 1%，(XIV) 5%が得られた。

2-3-5　1-ベンジル-トランス-2,3-ジメチルシクロプロパン(XV)および1-ベンジル-シス-2,3ジメチルシクロプロパン(XIII)

トランス-2,3-ジメチルシクロプロピルフェニルケトンおよび，アンチ，またはシン-シス-2,3ジメチルシクロプロピルフェニルケトンを おのおの既知の方法で合成した[16]。おのおのをヒドラジンハイドレートとカ性カリでWolff-Kishner還元[17] することにより，目的の標品を別途合成することに成功した。(XVI)のトランス体をWolff-Kishner還元して得たものは(XV)と，赤外，核磁気共鳴スペクトル，ガスクロマトグラフィーの保持時間が一致し，アンチ-シス体から得られたものは(XIII)と一致した。

1-ベンジル-トランス-2,3-ジメチルシクロプロパン(XV)

bp 74～75℃/4 mmHg

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1603，1490，1450，730，698cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.87（一重項，5H），7.48（二重項，2H），8.92（二重項，3H），8.95（二重項，3H），8.82（多重項，1H），9.40（多重項，1H），9.70τ（多重項，1H）

元素分析　　分析値：C，90.06%；H，10.12%

$C_{12}H_{16}$としての計算値：C，89.94%；H，10.06%

1－ベンジル－シス－2,3－ジメチルシクロプロパン（XIII）

bp 82－83℃／7 mmHg

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1603，1490，1450，754，739，698cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.87（一重項，5H），7.48（二重項，2H），8.95（二重項，6H），9.40（多重項，2H），9.70τ（多重項，1H）

また立体特異性については，次のようにして検討した。（XIII）と（XV）はガスクロマトグラフィーでは全く同じ保持時間を持ち分離不可能であった（カラム；SE-30，CW 6000，Apiezon L，Silicon DC-710，DC-550，SF-96，Microwax等）。そこで，反応生成物中のシクロプロパン生成物に相当する部分を分取し，上述の方法であらかじめ別途合成した純品の（XIII）または（XV）と核磁気共鳴スペクトルを比較した。分取したシクロプロパン部分と純品である標品とのスペクトルが同一であることから立体特異的と結論した。ただし核磁気共鳴スペクトルの精度は2.3%であった。すなわち2.3%以上の異性体は含まれていないといえる。

2-3-6　3－メチル－4－フェニルペンテン－1（XIV）

反応生成物中よりガスクロマトグラフィーにより（XIV）を分取した。

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1640，1603，1490，1450，995，910，760，700cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.93（多重項，5H），4.35（五重項，1H），4.98（二重項，1H），5.12（一重項，1H），7.65（多重項，2H），3.81（二重項，3H），9.20τ（二重項，3H）

元素分析　　分析値：C，89.90%；H，9.99%

$C_{12}H_{16}$としての計算値：C，89.94%；H，10.06%

2-3-7　2-フェニル-3-メチルペンタン（XIX）

第2級ブチルブロマイドのグロニヤー試薬とアセトフェノンとを反応させ，2-フェニル-3-メチルペンタノール-2（XVII）（80～90℃／8 mmHg）を得た。これを$NaHSO_4$で処理し脱水してオレフィン（XVIII）を得（73～76℃／9mm Hg），さらにこれをPd-黒で接触還元して2-フェニル-3-メチルペンタン（XIX）を得た。（115.5℃／40 mmHg，$n_D^{20} = 1.4939$）

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1603，1490，1450，700cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.90（多重項，1*H*），7.47（四重項，1*H*），8.48（多重項，1*H*），8.75（二重項，3*H*），8.80（二重項，3*H*），9.10（三重項，3*H*），9.15τ（五重項，2*H*）

元素分析　　分析値：C，88.88%；　H，11.25%

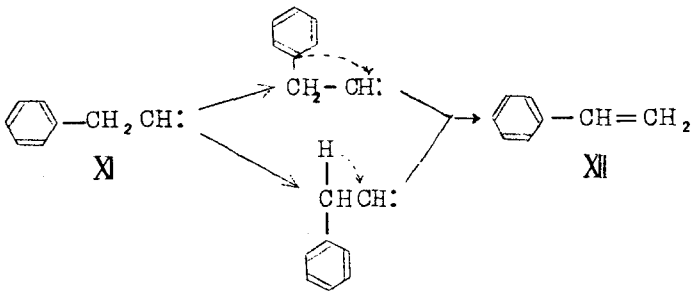
$C_{12}H_{18}$としての計算値：C，88.82%；　H，11.18%

一方分取した（XIV）をPd-黒で接触還元を行ない1モル当量の水素を添加したものは赤外吸収スペクトル，ガスクロマトグラフィーの保持時間において，上の方法で得た2-フェニル-3-メチルペンタン（XIX）と一致した。ただし（XIX）においては光学異性体の存在する可能性があるが，それに対する検討は行なわなかった。

第3章　ベンジルカルベン－2－d_2

§3-1　緒　　言

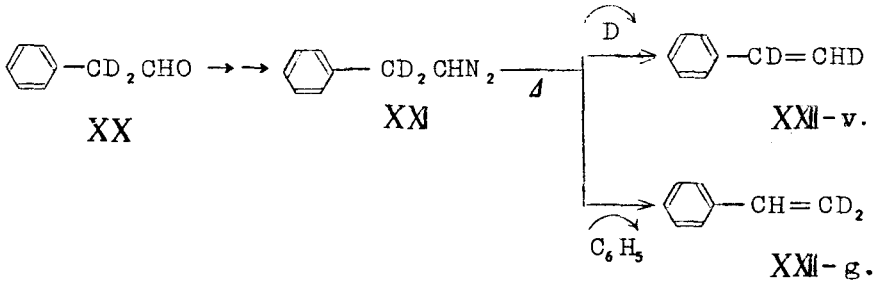
前章で明らかなように，ベンジルカルベン(XI)はスチレン(XII)を主生成物として生成した。スチレン生成には二つの経路が考えられる。すなわち2価炭素への水素転移あるいはフェニル基転移である。



いずれの経路が優先するかを決めるために(XI)のベンジル位の水素を重水素化したベンジルカルベン－2－d_2 (XXI)について検討した。

§3-2　結果および考察

フェニルアセトアルデヒド(VII)は縮合しやすいので完全に重水素置換はできなかったが，70%重水素化された(XX)を用いて前章と同様の方法で2-フェニルジアゾエタン－2－d_2(XXI)を得た。



これを室温で熱分解して，スチレン(XXII)を60%収率で得た。このスチレン(XXII)をガスクロマトグラフィーで精製し核磁気共鳴スペクトルで重水素の分布を検討した。

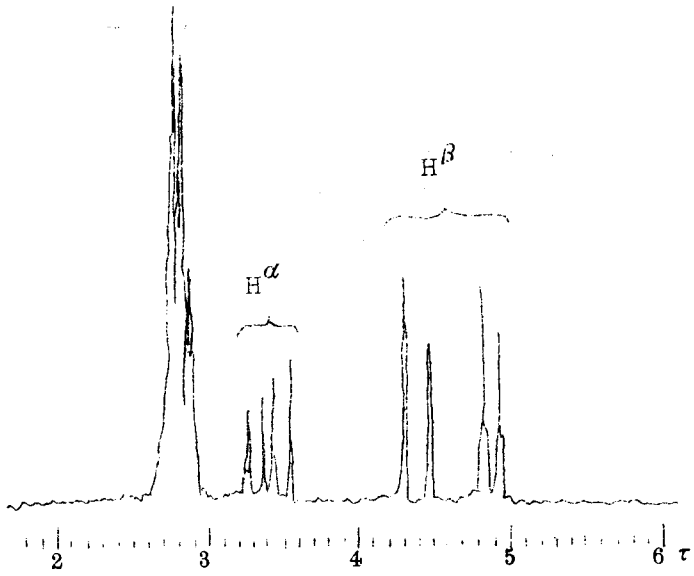
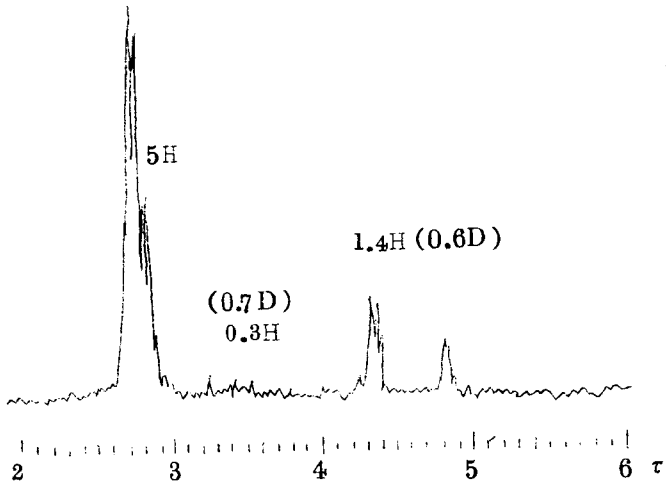


図 Ⅲ　　$C_6H_5-CH^{\alpha}=CH_2^{\beta}$ の核磁気共鳴スパクトル



図Ⅳ　（ XXⅡ）の核磁気共鳴スペクトル

図Ⅲ，Ⅳから明らかなように，得られたスチレン（XXⅡ）は3.2～3.6πに0.3 H（α－水素）4.3～4.9πに1.4H（β－水素）であった。すなわち重水素はα位に0.7D，β位に0.6D 存在した。ここで，出発物（XXⅠ）においては，

７０％重水素化されているので全体として1.4D（1.6H）が存在したが，生成物スチレンでは1.3D（1.7H）になった。すなわち0.1Dが反応中に失われたかにみえる。しかしこの値は核磁気共鳴スペクトルの面積比の三度の計算の誤差の範囲内であり，Dは反応の前後を通じて不変であることが示された（実験の部参照）。このことは水素転移反応が分子内で起こることを示している。さて，もしフェニル基が２価炭素に転移するのであればXXII-gが生成し，α位に重水素は存在しない。一方重水素が転移するならばXXII-vが得られ，重水素は両炭素に分布されα位に0.7D，β位に0.7D存在する。ただし，同じような転移反応でkH/kD＝1.1～1.4であるので[21]，重水素同位体効果は無視した。したがつて，図Ⅳの実験結果から水素転移が優先的に起こり，フェニル基転移は重要でないことが明らかとなった[18]。

以上の結果と，前章で明らかにしたベンジルカルベン（XI）が一重項で反応したという結果とを綜合すると，２価炭素への水素転移は一重項電子状態で進むであろうことを強く示唆した。

§３-３　実　　験

３-３-１　２-フェニルジアゾエタン-２-d_2(XXI)

フェニルアセトアルデヒド（42.8ｇ）に重水（３３ｇ），トリクロル酢酸(0.2ｇ)を加え，窒素気流下に７２時間還流した。エーテル抽出し，無水硫酸マグネシウムで乾燥し蒸留した。核磁気共鳴スペクトルから計算して７０％重水素化されたフェニルアセトアルデヒド-α-d_2（XX）が得られた（１５ｇ，３４%）。

bp　８５～８７℃　／６mmHg

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：1.22(一重項，1H)，2.80(多重項，5H)，6.50τ(一重項，0.6H)

この(XX)を用いて２-３-２と同じ方法で(XXI)を得た。

３-３-２　核磁気共鳴スペクトルによる解析

フェニルアセトアルデヒド-α-d_2（XX）および生成物スチレン（XXI）の重水素化の程度は核磁気共鳴スペクトルの各プロトンの面積比を読んで求めた。各々３度積分曲線を求め，その平均値を用いた。信頼区間は次式より求めた[22]。

$\bar{x} \pm A$: $\bar{x}$, 平均値； A, ばらつき； x_i .実測値

$$A = t_{\phi}(\alpha)\frac{\sigma_e}{\sqrt{n}} \quad (\text{信頼度95\%})$$

$$n=3,\ t_2(0.05)=4.303,\ \sigma_e=\sqrt{\frac{S}{n-1}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{S}$$

$$S=\sum_{i=1}^{3}(\bar{x}-x_i)^2$$

フェニルアセトアルデヒド－α－d_2 (XX)

フェニルプロトン5Hとしてアルデヒドプロトンは1Hであった。ベンジル位のプロトンは

$$0.62 \pm 0.09H$$

したがって重水素化は69±4.5%であった。フェニルプロトンを除いて全体のプロトンは1.62±0.09Hであった。

重水素置換スチレン (XXII)

フェニルプロトン5Hとして，α位のプロトン 0.25±0.007H,

β位のプロトン 1.42±0.27H, であった。

したがって重水素はα位 0.7D, β位 0.6Dと計算された。フエニルプロトンを除いて全体として1.67±0.27Hが存在した。したがって出発物中のH (D)と生成物スチレン中のH (D)とは誤差の範囲内で一致した。

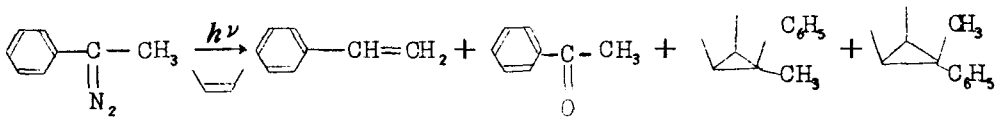
第4章　1—フェニルジアゾエタンの光増感分解

§4-1　緒　　言

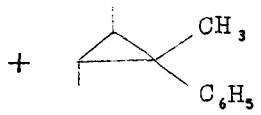
第2章，第3章の結果は，2価炭素への水素転移が一重項状態で起こることを強く示唆した。この点をさらに明確にするため，1－フェニルジアゾエタン(XXIII)のシス，およびトランス－2－ブテン中での 光増感分解を行なった。

§4-2　結果および考察

1－フェニルジアゾエタン(XXIII)をシス－，またはトランス－2－ブテン中で光分解するとスチレン(XII)，アセトフェノン(XXIV)，およびオレフィンへの付加生成物であるシクロプロパン誘導体（シス－シス体XXV，アンチ－シス体XXVI，トランス体 XXVII)が生成した。



XXIII　　XII　　XXIV　　XXV　　XXVI



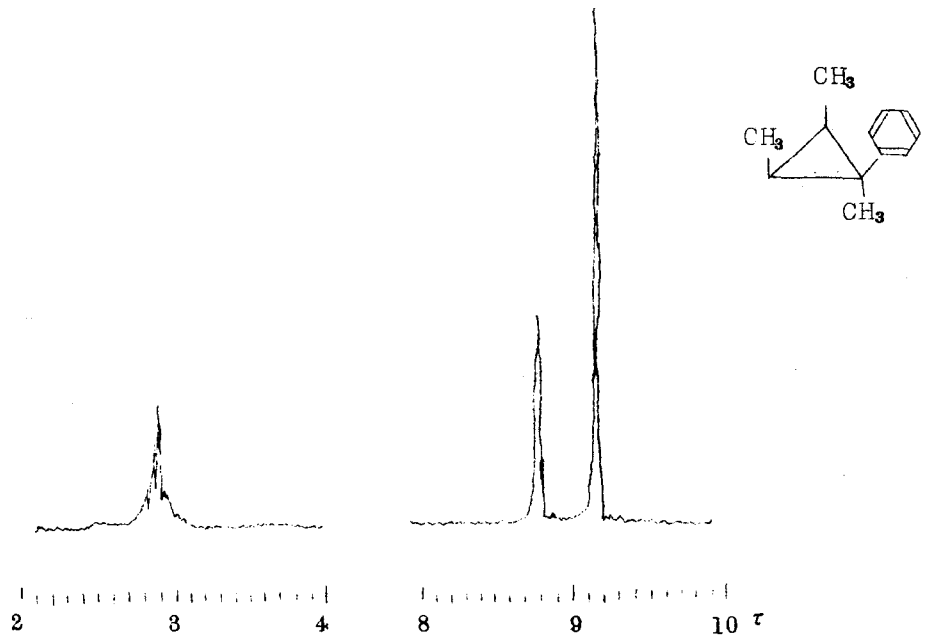
XXVII

その結果を表Ⅰに示した。

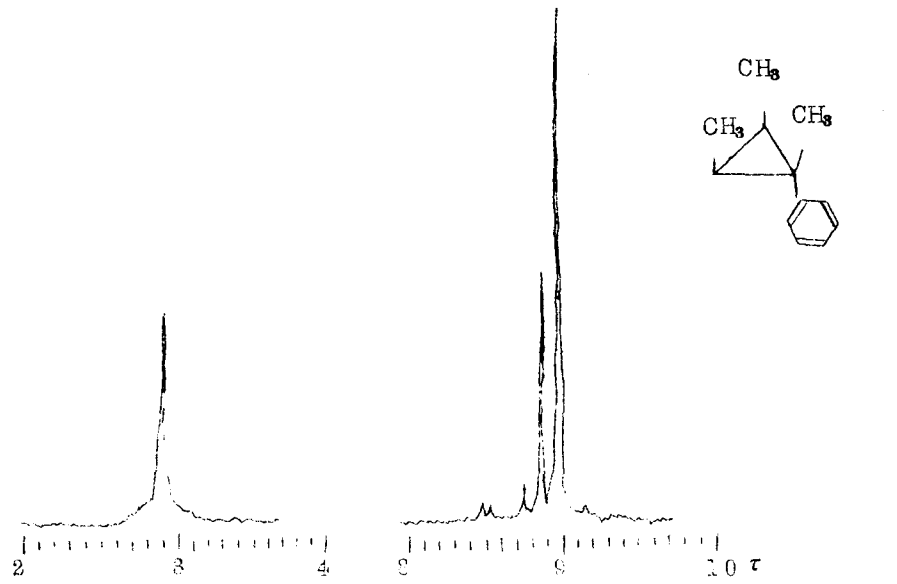
表Ⅰ　1－フェニルジアゾエタン(XXIII)の光分解および光増感分解

溶　　媒	ベンゾフェノン濃度 mole/l	生成物 (%) XII	XXIV	XXV+XXVI+XXVII	XXVII/XXV+XXVI
トランス-2-ブテン	0	7.0	2.0	7.0	91/9
シス－2－ブテン	0	6.0	2.3	6.9	4/96
シス－2－ブテン	0.36	3.7	20.2	7.1	8/92
シス－2－ブテン	1.33	1.7	45.9	6.0	15/85
ジエチルエーテル	0	30.5	13.4		
ジエチルエーテル	0.36	13.4	28.4		
ジエチルエーテル	1.33	7.8	35.4		

三つのシクロプロパン誘導体の構造は核磁気共鳴スペクトルで決定した[23]。
（図V，VI，VII）



図V　シン－1－フエニル－1－メチル－シス－2.3－ジメチルシクロプロパン（XXV）



図VI　アンチ－1－フエニル－1－メチル－シス－2.3－ジメチルシクロプロパン（XXVI）

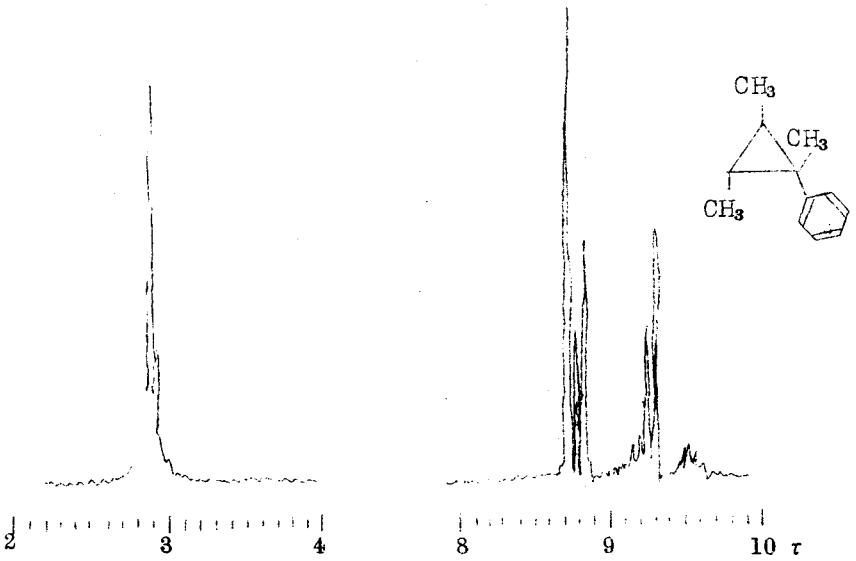


図 Ⅶ　1－フエニル－1－メチル－トランス－2.3－ジメチルシクロプロパン（XXVII）

表Ⅰから明らかなように，（XXIII）が分解して生じたフェニルメチルカルベンのオレフィンへの付加は非立体特異的ではあるが完全なものではなかった。すなわち（XXIII）をシス－，あるいはトランス－2－ブテン中で光分解するとシクロプロパンの三種の異性体が得られたが，シス－2－ブテン中ではシス－シクロプロパン体（XXV，XXVI）が多く，トランス－2－ブテン中ではトランス体（XXVII）が多く生成した。これは一重項および三重項の両状態が関与しているからである[24, 25, 26]。事実，このことは後で述べるように光増感分解で実証された。さて，ここでスチレン（XII）がかなりの量生成したことは興味がある。すなわち，水素転移反応が付加反応と競争していることを示しており，水素転移のスピン多重度を検討するのにこの反応を利用することができる。

カルベンの三重項状態は不活性溶媒による希釈法[24, 25, 26]あるいは光増感[16, 27]により得ることができる。希釈法は最初に生成した一重項カルベンを不活性溶媒との衝突脱活性によってエネルギーの低い三重項カルベンを得るものであり，光増感法では最初からカルベンの三重項状態が得られ一重項状態は関与しない。前者は二つのスピン状態の関与があり問題を複雑にする。そこで光増感法によ

り水素転移生成物であるスチレン(XII)の収率と，オレフィンへの付加の非立体特異性の程度を検討した。

光増感剤としてベンゾフェノン[28]を用いてシス－2－ブテン中で(XXIII)を分解した。その結果を表Ⅰに示した。いまの場合，光増感剤であるベンゾフェノンだけを選択的に光励起させることは不可能である。すなわち(XXIII)の直接光分解（一重項カルベンを最初に生成する）と光増感分解（最初から三重項カルベンを生成する）とが競争しうる。そのためベンゾフェノンの濃度を変化させた。濃度が高い程三重項状態が多くなるであろう。(XXV)と(XXVI)はシス体であるから付加の立体特異性の程度は(XXVII)/(XXV+XXVI)で評価できる。ベンゾフェノンが存在しないとき，その値は4/96であり，光増感分解（ベンゾフェノン 1.33 mole/l）では15/85にまで増加した。明らかに光増感により立体特異性が大きく低下した。これは，予想したように三重項カルベンが増加したためである。酸素は三重項カルベンと反応するので増感剤の増加と共に(XXIV)[29,30,31]の収率が増加したことも，この予想と一致する。一方，スチレン(XII)の収率は光増感分解によって6.0％から1.7％にまで低下した。同様な結果はジエチルエーテル中の(XXIII)の光増感分解においても観測された。すなわちスチレン(XII)の収率は30.5％から7.8％に低下した。なお，このスチレン(XII)の減少がベンゾフェノンとの2次反応によるものでないことは予備実験によって確めた。

以上の結果から，水素転移が三重項状態では起こりにくく，一重項状態において優先的に起こることが明らかとなった[32]。

§4-3 実　験

4-3-1 1－フェニルジアゾエタン(XXIII)の2－ブテンおよびジエチルエーテル中の光分解

1－フェニルジアゾエタン[33](XXIII) 0.018 moleを含む100 mlエーテル溶液にシス－2－ブテン 400 mlを加え光分解した。減圧蒸留で75℃/4 mmHgまでの留分(0.4g)をガスクロマトグラフィーで分析した。蒸留残査(7.7g)はアセトフェノンケタジン(mp 120～121℃[34])であった。

スチレン(XII)6.0%，アセトフェノン(XXIV)2.3%，シクロプロパン誘導体

(XXV)＋(XXVI)＋(XXVII) 6.9%が得られた。(XXVii)/(XXV)+(XXVI)，すなわちトランス対シスの比は4：96であった。XXV/XXVI，すなわちシン－シス－シクロプロパン対アンチ－シス－シクロプロパンの比は1：1.2であった。同様にトランス－2－ブテン中で光分解し次の収率でおのおのの生成物を得た。(XXV) 7.0%，(XXIV) 2.0%，シクロプロパン誘導体7.0%。トランス：シスの比は91：9であり，シン対アンチは2：1であった。ジエチルエーテル中の分解も同様に行なった。収率は表Ⅰに示した。

4-3-2　1－フェニル 1メチル 2,3ジメチルシクロプロパン (XXV, XXVI, XXVII)

核磁気共鳴スペクトルでその構造を決定した。Closs等の報告[23]した値と一致した。

シン－1－フェニル－1－メチル－シス－2,3－ジメチルシクロプロパン (XXV)

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4)：2.81(一重項，5H)，8.73(一重項，3H)，9.11 τ(broadな一重項，8H)

アンチ－1フェニル，1－メチル－シス－2,3－ジメチルシクロプロパン(XXVI)

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4)：2.76(一重項，5H)，8.81(一重項，3H)，8.93τ (broadは一重項，8H)

1－フェニル－1－メチル－トランス－2,3－ジメチルシクロプロパン (XXVII)

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4)：2.84(一重項，5H)，8,69(一重項，3H)，8.80(二重項，3H)，9.30(二重項，3H)，9.0～9.7τ (多重項，2H)

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1603，1490，1445，765，703 cm^{-1}

元素分析　　分析値：C，90.20%；H，10.13%

$C_{12}H_{16}$としての計算値：C，89.94%；H，10.06%

4－3－3　1－フェニルジアゾエタン (XXIII) の光増感分解

1－フェニルジアゾエタン (XXIII)の紫外吸収スペクトルの可視部の吸収(520 mμ)ではジアゾは分解しない。フェニル基の吸収(250 mμ付近)で分解する。一方ベンゾフェノンの紫外吸収スペクトル[35]は(λ_{max} 253 mμ)であるので，ベンゾフェノンが光を吸収するのと同時にジアゾ(XXIII)も光を吸収する。すな

わち，(XXIII) の光増感分解と競争的に直接光増感分解も起こるでっろう。

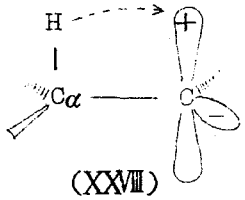
(XXIII)0.018 mole とベンゾフェノン0.18 mole または0.67 mole とを含む100 ml エーテル溶液に400 ml のシス－2－ブテン，またはトランス－2－ブテンを加えて光分解を行なった。分解終了後ブテンを回収し減圧，蒸留を行なった。75℃／4 mmHg までに出てくる留分を同様にガスクロフトグラフィーで分析した。収率は表Ⅰに示した。残査からはアセトフェノンケタジンとベンゾフェノンが回収された。（回収率99～100%）。

なおスチレン (XII)の収率の減少がベンゾフェノンとの2次反応によるものでないことは，(XXIII)の光分解時と同一条件でスチレンとベンゾフェノンだけを光照射した時スチレンが96% 収率で回収されたことから確かめた。また，ジエチルエーテル中の (XXIII) の分解も全く同様に行なった。

第5章　水素転移反応の立体化学

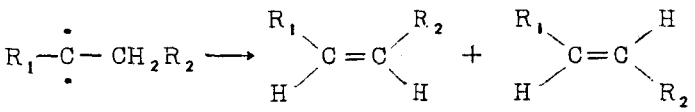
§5-1　緒　　言

水素転移反応が一重項状態で進むことが明らかにされたが[18,32]，後で述べるように（第6章）その転移の状態を模式化すれば（XXVIII）のようになるであろう。すなわちC_αに結合しているHがSP^2混成の2価炭素の空のP軌導に転移する。



（XXVIII）

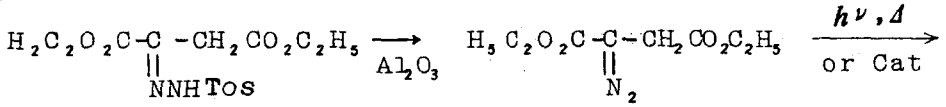
さて1,2 -水素転移によりオレフィンが生成することはよく知られているが[1]，そのオレフィンの立体化学についてはほとんど研究されていない[36]。



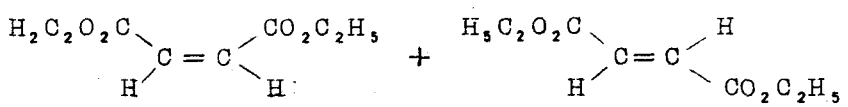
XXIX　　XXX

シス体（XXIX）とトランス体（XXX）とどちらが優先的に生成するであろうか。この点を検討するため，R_1とR_2を種々のアルキル，アリール，カルベトキシ基に変えてシス体とトランス体の比を求めた。この立体化学の結果と水素転移の一重項状態（XXVIII）との関連を検討した。

§5-2　結　　果



XXXI　　XXXII



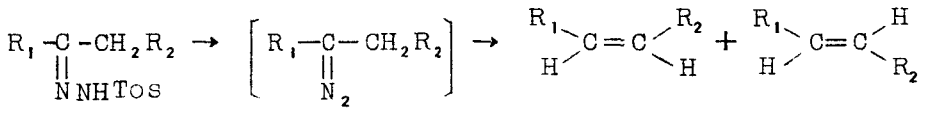
XXXIII　　XXXIV

ジエチルジアゾサクシネート（XXXIII）は対応するトシルヒトラゾン（XXXI）を単にアルミナクロマトグラフィーを通すことによって得られた。（XXXI）を，従来用いられていた塩基による方法[15]で処理しても反応はうまく進まなかった。

（XXXII）の構造は種々のスペクトルおよび酢酸で分解してアセテートに導いて確認した。（XXXII）を種々の溶媒中で熱，光，または接触分解すると，好収率でジエチルマレエート（XXXIII）と，ジエチルフマレート（XXXIV）とが得られた。シス対トランス比（XXXIII/XXXIV）はガスクロの面積比より求めた。これ等の結果を表IIに示した。勿論，分解，単離およびガスクロマトグラフィーでの解析の途上においてオレフィンの異性化が無視しうることは確かめた。

表II　ジエチルジアゾサクシネート（XXXII）の分解

	溶媒	オレフィン%	相対収率 % シス体	トランス体	シス/トランス
熱分解	メシチレン	93	88	12	7
	キシレン	68	90	10	9
	アニソール	91	91	9	10
	ジ-*n*-ブチルエーテル	91	95	5	19
	ダイグラム	86	97	3	32
光分解	*n*-ヘキサン	96	88	12	7
接触分解	CuCl	89	67	33	2
	$AlCl_3$	46	89	11	8
	塩酸	33	80	20	4
	酢酸	32	92	8	12



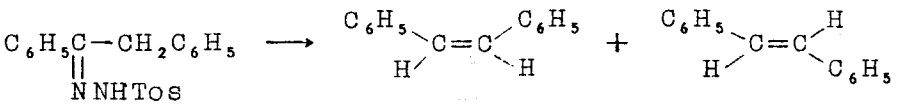
XXXV$_{a,b,c}$　　XXXVI$_{a,b,c}$　　XXXVII$_{a,b,c}$　　XXXVIII$_{a,b,c}$

a, $R_1=C_2H_5$, $R_2=CH_3$;　*b*, $R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$;　*c*, $R_1=t$-Bu, $R_2=CH_3$

アルキル置換トシルヒドラゾン（XXXV$_{a,b,c}$）を合成し，これを二通りの方法で分解した，ジアゾ化合物またはトシルヒドラゾンの熱分解は，アプロチック溶媒中ではカルベン中間体を経て進み，一方プロチック溶媒中ではジアゾニウムイオンまたはカーボニウムイオンを経て進むとされている[37,38,39]。そこでダイグライム（アプロチック）およびエチレングリコール（プロチック）中で（XXXV$_{a,b,c}$）を塩基としてNaOCH$_3$を用いて分解した。ペンタノン－3トシルヒドラゾン（XXXV$_a$）をアプロチックダイグライム中140℃で分解した。溶液の色は一時的にピンク色になり，激しく定量的な窒素ガスの発生とともに消失した。途中のピンク色は不安定な3－ジアゾペンタン（XXXVI$_a$）の色であろう。生成物はガスクロマトグラフィーで解析し標品と比較して確認した。ペンテン－2（XXXVII$_a$＋XXXVIII$_a$）が89％収率で得られた。トランス体（XXXVIII$_a$）対シス体（XXXVII$_a$）の比は3であった。一方プロチックエチレングリコール中での同様の分解は，ペンテン－2（48％）と少量のペンテン－1を与えた。ペンテン－2の収率の低下はプロチック溶媒中では置換反応などの副反応が起こるためであろう[40]。またトランス（XXXVIII$_a$）対シス（XXXVII$_a$）の比は1.4に減少した。

ペンタノン－2トシルヒドラゾン（XXXV$_b$）も同様にして分解した。ダイグライム中ではペンテン－2（86％），ペンテン－1（4％）が得られた。トランス（XXXVIII$_b$）対シス（XXXVII$_b$）比は4.7であった。一方エチレングリコール中ではペンテン－2（32％），ペンテン－1（15％）が得られた。またトランス対シス比は1.3に減少した。

大きなt－ブチル基で置換された2,2－ジメチルペンタノン－3トシルヒドラゾン（XXXV$_c$）はダイグライム中で80％収率で2,2－ジメチルペンテン－3（XXXVII$_c$＋XXXVIII$_c$）を与え，（XXXVIII$_c$）対（XXXVII$_c$）の比は249であった。一方エチレングリコール中ではその比は17に減少した。



XXXIX　　XL　　XLI

テゾキシベンゾイントシルヒドラゾン（XXXIX）をダイグライム中160℃でNaOCH$_3$

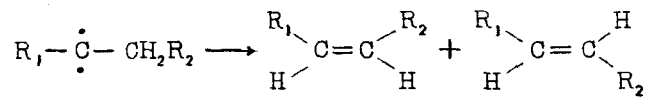
で分解した。７６％収率でスチルベン（XL＋XLI）が得られた。トランス体（XLI）対シス体（XL）の比は１３であった。この比は，エチレングリコール中の分解では２に減少した。

§５-３ 考　察

以上の結果をまとめると，(i)アルキルまたはアリール置換カルベンでは熱力学的に安定な[41]トランス体が優先的に得られた。一方予期に反してカルベトキシ置換カルベンでは熱力学的に不安定な[41]シス体が優先的に生成した。(ii)アルキル置換カルベンの場合，アルキル基が大きくなるとますますトランス－オレフィンが優先した。例えばエチル基から t－ブチル基にかえるとトランス／シス比は３から249へと著しく増加した。(iii)アルキルおよびアリール置換カルベンの場合，プロチック溶媒中での分解（カチオニック経路）におけるトランス／シス比は対応するアプロチック溶媒中での分解（カルベニック経路）における値より小さかった。一方カルベトキシ置換の場合，カチオニック経路におけるその値はカルベニック経路における値より大きかった。(iv)ジエチルジアゾサクシネート（XXXII）の熱的カルベニック分解において溶媒効果が認められた（表Ⅱ）。すなわち，シス－オレフィンの生成は無極性溶媒中よりも極性溶媒中において，より優先的になった。

(i) (ii) (iii) の結果は表Ⅲにまとめた。

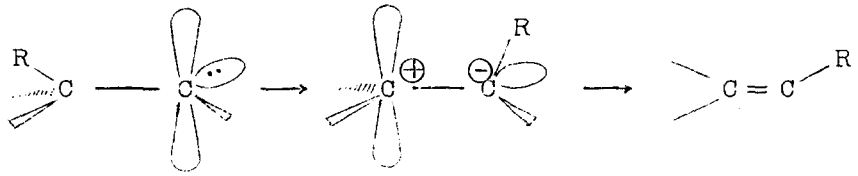
表Ⅲ　カルベニックおよびカチオニック分解におけるトランス／シス比



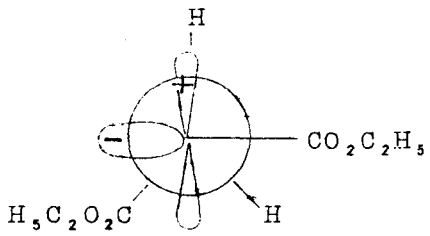
R_1	C_2H_5	CH_3	t-Bu	C_6H_5	$CO_2C_2H_5$
R_2	CH_3	C_2H_5	CH_3	C_6H_5	$CO_2C_2H_5$
トランス／シス（カルベニック経路）	3	4.7	249	13	0.03
トランス／シス（カチオニック経路）	1.4	1.3	17	2	0.3[a)]

注：a)　塩酸中での分解の値。(XXXII)の場合エチレングリコール中の分解では生成物と溶媒のエチレングリコールとが完全に分離できなかった。

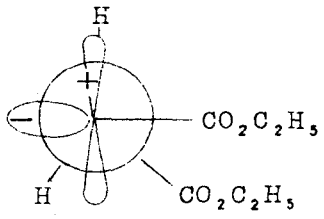
以上の４点は，単に生成物の熱力学的安定性からだけでは説明できない。Kirmse等は[26]，ジアゾ化合物のカルベニック分解におけるオレフィン生成反応の立体化学については，カルベンのコンホメーションを考える必要があることを指摘した。



しかしR(H,Alkyl, Alkoxy)の転移が三重項状態でなく 一重項状態で起こるという彼等の考えは全くの仮定であった。一重項状態で分子内水素転移が起こることを明らかにしたので[18,32]，一重項カルベンのコンホメーション(XXVIII)を考察することによって合理的に上の４つの結果を説明しうる。

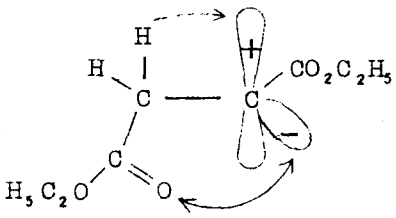


XLII$_a$



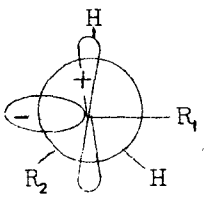
XLII$_b$

(XLII$_{a,b}$)は，カルベトキシの場合(XXXII)の水素転移図(XXVIII)のNewman投影を書いたものである。(XLII$_a$)からはトランス－オレフィン(XXXIV)が生成し，(XLII$_b$)からはシス－オレフィン(XXXIII)が生成する。立体的には，(XLII$_a$)は(XLII$_b$)よりも安定であるが，静電的には逆になるであろう。なぜならば，SP^{2}混成２価炭素の孤立電子対とカルボニルの酸素原子との静電的反発力は(XLII$_b$)におけるよりも(XLII$_a$)においてより大きい[42]と考えられるからである。し

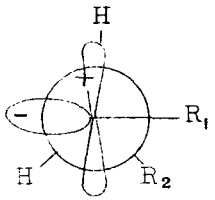


たがって立体因子よりも静電的因子の方が支配的に働く結果，シス－オレフィン（XXXIII）が優先的に生成する。

さらにまた，このようなイオン的な中間体は溶媒効果が認められたこととともよく一致する。静電的反発は無極性溶媒中よりも極性溶媒中の方がより有効に働くであろう。したがってシス－オレフィン（XXXIII）は溶媒がより極性になるにつれて増加すると考えられる。一方，アルキルおよびアリール置換カルベンの場合，SP^2 混成2価炭素の孤立電子対と R_2 との間には静電的反発力よりもむしろ静電的引力が働くであろう。なぜならば，

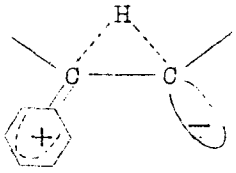


XLIII a



XLIII b

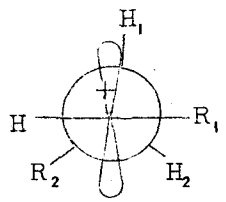
R_1, R_2 ＝アルキルまたはアリール



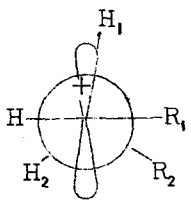
アルキル基は電子を押し出し $\delta\oplus$ 電荷を帯びるし，アリール基の場合にも左図に示したようにやはり静電的引力が働くであろう。したがって（XLIII$_a$）は静電的にも立体的にも（XLIII$_b$）より安定であろう。その結果トランス－オレフィンがシス体よりも優先的に生成する。

アルキル置換カルベンの場合，アルキル基がより大きくなれば立体的にますます（XLIII$_a$）を有利にする。したがって（XXXVI$_a$）（R_1=C_2H_5，R_2=CH_3）においてはトランス／シス比は3，（XXXVI$_b$）（R_1=CH_3，R_2=C_2H_5）においてはその比は4.7であり，さらに大きな（XXXVI$_c$）（R_1=t-Bu，R_2=CH_3）ではその比は249にまで増加した。

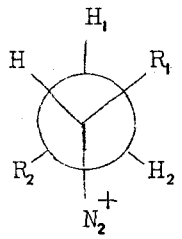
最後に，カチオニック経路においては，中間体のカーボニウムイオン（XLIV$_a$，XLIV$_b$）とジアゾニウムイオン（XLV$_a$，XLV$_b$）について考える。



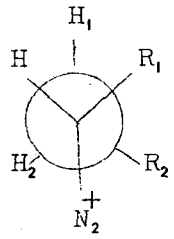
XLIV$_a$



XLIV$_b$



XLV$_a$



XLV$_b$

オレフィンは(XLIV)からH_1^+の脱離，または(XLV)からH_1^+とN_2との協奏的トランス脱離によって生成する[40]。(XLIV$_a$)または(XLV$_a$)からはトランス－オレフィンが生成し，(XLIV$_b$)または(XLV$_b$)からはシス－オレフィンが生成する。カルベニック経路における(XLIII)とは対照的に，こんどは2価炭素のSP^2軌道の孤立電子対がなく，そのためオレフィンの立体化学は立体因子だけによって支配されるであろう。アルキルおよびアリール置換カルベンの場合，(XLIV)中に占める(XLIV$_a$)の割合および(XLV)中に占める(XLV$_a$)の割合は，(XLIII)中に占める(XLIII$_a$)の割合よりも小さい，なぜならば，(XLIII$_a$)は立体因子と静電的因子との両方から有利であるから。したがってカチオニック分解におけるトランス／シス比は対応するカルベニック分解における値よりも小さくなる(表Ⅲ)。一方カルベトキシの場合は，(XLII$_a$)において2価炭素のSP^2軌道の孤立電子対をH原子でおきかえると，もはや静電的反発力はなくなるであろう。すなわちトランスオレフィン(XXXIV)が増加するであろう。事実，完全にカチオニック経路を経る[43]塩酸によるジエチルジアゾサクシネート(XXXII)の分解におけるシス／トランス比はカルベニック分解における値よりも小さい(表Ⅱ)。ただし，たしかにトランス－オレフィン(XXXIV)はカチオニック分解において増加するがシス－オレフィン(XXXIII)を凌駕することはなかった。

以上綜合すると，2価炭素への水素転移の立体化学は，立体因子と静電的因子とによって支配される。前者は熱力学的に安定なオレフィンを与えるように働き，一方後者は，もしカルベンがカルベトキシのような負電荷を帯びた基で置換されていると，熱力学的に不安定なオレフィンを与えるように働く。

§5-4 実　験

5-4-1　ジエチルオギザールアセテートトシルヒドラゾン（XXXI）

ジエチルオギザレート[44]（49.5g，0.25mole）とp-トルエンサルホニルヒドラジン（50g，0.27mole）とエタノール（300mℓ）の溶液を1時間 環流し，エタノール（200mℓ）を留去した。析出した白色結晶をベンゼン-リグロインで再結晶した。（47.9g，54%）mp 91～92°C

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3260，1730，1600，1380，1350，1310，1130，1110，710，690 cm^{-1}

元素分析　　分析値：C,50.68%, H,5.60%, N,7.95%

$C_{15}H_{20}O_6N_2S$としての計算値：C,50.56%, H,5.66%, N,7.86%

5-4-2　ジエチルジアゾサクシネート（XXXII）

ジエチルオギザールアセテートトシルヒドラゾン（XXXI）（4.7g）をアルミナクロマトグラフィー（Al_2O_3 60g）にかけた。ベンゼン（200mℓ）で展開して，黄色液体が得られた。減圧で蒸留しジエチルジアゾサクシネート（XXXII）（1.0g）が得られた（40%）。

bp 103～105℃/3 mmHg，　n_D^{25} 1.467

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 2120，1745，1695，1375，1310，1200，1115，1030cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：5.63～6.03（四重項－四重項，4*H*），6.78（一重項，2*H*），8.55～8.85 τ（三重項，6*H*）

紫外吸収スペクトル：$\lambda_{max}^{C_6H_{12}}$ 221，257，405 mμ

酢酸中で（XXXII）を分解すると64%収率で1,2ジカルボエトキシエチルアセテート（XLVI）が得られた。

bp 107～108℃/2mmHg

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1750, 1376，1280,1210，1180，1098，1070,1028cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：4.67～4.82（三重項，1*H*），5.73～6.00（多重項，4*H*），7.22～7.32（二重項，2*H*），7.94（一重項，3*H*），8.64～8.84 τ（三重項－三重項，6*H*）

元素分析　　分析値：C，51.68%，H，7.03%

$C_{20}H_{16}O_6$としての計算値：C，51.72%，H，6.94%

5-4-3　ジエチルジアゾサクシネート(XXXII)の分解

(a)　熱分解：(XXXII)(0.2g)を無水溶媒(15 mℓ)(メジチレン,キシレン,アニソール，ジ-*n*-ブチルエーテル，ダイグライム)にとかし，170℃に熱した。定量的に窒素が発生し，(XXXII)の黄色が消失した。ガスクロマトグラフィー(Microwax，170℃)で直接分析し，シス/トランス比を求めた。

(b)　光分解：(XXXII)の0.2gを20 mℓの無水-*n*-ヘキサンにとかし，0℃で1 hr光照射した(英光社，高圧水銀灯，500W)。生成するオレフィンの異生化を防ぐため，フィルター溶液[45]を用いて3650－3663 Åの光が照射できるようにした。

(c)　CuClおよび$AlCl_3$接触分解：(XXXII)の0.2gを10 mℓの無水エーテルにとかし，0.5～1.0gのCuClまたは$AlCl_3$を室温で加えた。

(d)　酸分解：(XXXII)の1.0gと50 mℓエーテルと20 mℓの水の溶液に10 mℓの酸(濃塩酸または酢酸)を室温で加えた。分解終了後，すばやく有機層を分離し，水で数度洗い，Na_2SO_4で乾燥した。

5-4-4　ペンタノン-3-トシルヒドラゾン($XXXV_a$)

常法[5]に従い，ペンタノン-3とトシルヒドラジンから73%収率で合成した。

mp 98.5－99.5℃

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3260，1644，1600，1376，1335，1165，820，690 cm^{-1}

元素分析　　分析値：C,56.61%；H,7.08%；N,11.24%

$C_{12}H_{18}O_2N_2S$としての計算値：C,56.68%；H,7.14%；N,11.02%

5-4-5　ペンタノン-2-トシルヒドラゾン($XXXV_b$)

ペンタノン-2とトシルヒドラジンから82%収率で合成した。

mp 85.5－86℃

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3260，1642，1600，1388，1335，1170，930，815，670 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（$CDCl_3$）：1.87-2.60（A_2B_2型，4*H*），2.57（一重項，1*H*），7.43（一重項，3*H*），7.53-7.86（三重項，2*H*），8.14（一重項，3*H*），8.20-8.63（多重項，2*H*），9.00-9.30 τ（三重項，3*H*）

元素分析　　分析値：C,56.80%；H,7.17%；N,11.13%

$C_{12}H_{18}O_2N_2S$としての計算値：C,56.68%；H,7.14%；N,11.02%

5-4-6　2,2ジメチルペンタノン-3-トシルヒドラゾン（$XXXV_c$）

2,2ジメチルペンタノン-3を合成し[46]，トシルヒドラジンと反応させて40%収率で（$XXXV_c$）を得た。

mp 131－132℃

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3260，1630，1600，1380，1342，1170，972，910，818，685 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（$CDCl_3$）：2.04-2.67（A_2B_2型，4*H*），2.60（一重項，1*H*），7.47（一重項，3*H*），7.54-7.93（四重項，2*H*），8.75-9.04（三重項，3*H*），8.92 τ（一重項，9*H*）

元素分析　　分析値：C,59.26%；H,7.82%；N,9.94%

$C_{14}H_{22}N_2O_2S$としての計算値：C,59.55%；H,7.85%；N,9.92%

5-4-7　（$XXXV_a$）（$XXXV_b$）（$XXXV_c$）の分解

（$XXXV_a$）または（$XXXV_b$）または（$XXXV_c$）の5 g，1.2の$NaOCH_3$，15 mlの無水ダイグライム（カルベニック分解の場合），またはエチレングリコール（カチオニック分解の場合）の混合溶液を140℃に熱した。分解終了後，オイルバスの温度を溶媒が蒸発する直前（＜170℃）まで上げた。出てきた液体をガスクロマトグラフィーで分析した（$AgNO_3$-$C_6H_5CH_2CN$）。シス，およびトランス-ペンテン-2，およびペンテン-1の標品は市販品を用いた。トランス-4,4-ジメチルペンテン-2の標品は既知の方法[47]で合成した。

bp　76－77℃（文献[47] 76℃）

n_D^{20}　1.3980　（文献[47] 1.3986）

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：4.65（一重項，2*H*），8.36-8.42（二重項，3*H*），8.93 τ（一重項，9*H*）

シス－４，４－ジメチルペンテン－２の標品は３，３－ジメチルブテン－１ を合成[48]し，これをメチル化して得られた２，２ジメチルペンテン－３ を部分的に接触還元（pd- $BaSO_4$）して得た。

bp 79-80℃ （文献[49] 80℃）

n_D^{20} 1.4030 （文献[49] 1.4022）

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：4.78（一重項，2*H*），8.28-8.35（二重項，3*H*），8.93 τ（一重項，9*H*）

5-4-8 デゾキシベンゾインセミカルバゾン（XXXIX）

デゾキシベンゾインを合成し[50]，これとセミカルバジンから９２％収率で合成した。

mp 134－135℃

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3200，1635，1600，1375，1170，695 cm^{-1}

元素分析　　分析値：C,69.23%；H.5.71%；N,7.78%

$C_{21}H_{20}N_2O_2S$としての計算値：C,69.21%；H,5.53%；N,7.69%

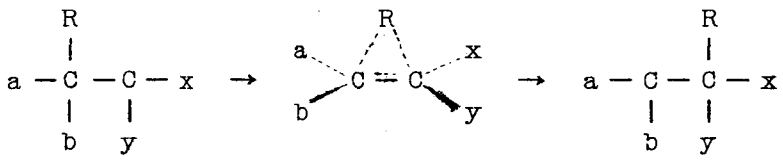
5-4-9 （XXXIX）の分解

（XXXIX）の3.6ｇ，0.6ｇの$NaOCH_3$，15 mℓの無水ダイグライム，またはエチレングリコールの溶液を160℃に熱した。窒素の発生終了後，これに水を加え，２度エーテルで抽出し，NaClで乾燥した。エーテル留去し，ガスクロマトグラフィーで分析した（Microwax）。

第6章　総括討論

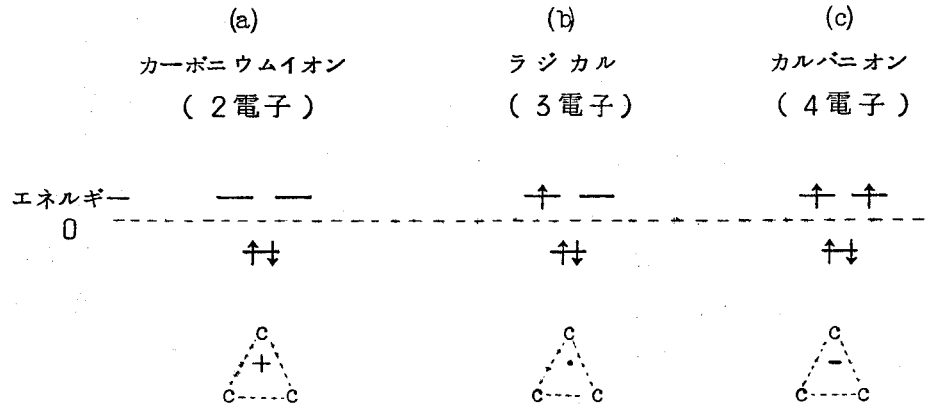
ベンジルカルベン(XI)がシス，およびトランス－2－ブテンに立体特異的に付加したことから，ベンジルカルベン(XI)は一重項状態で反応したものと結論した[18]。この反応で同時にスチレンが主生成物として生成したが，重水素を用いた実験によりスチレンは2価炭素へのフェニル基転移ではなくて水素転移によって生成したことを明らかにした[18]。以上の結果は2価炭素への分子内水素転移が一重項で起こることを強く示唆した。そこでこの点を検討するために，1－フェニルジアゾエタン(XXIII)の光増感分解を行なった。増感剤（ベンゾフェノン）を用いてフェニルメチルカルベンの三重項状態の濃度を増加させたところ，2価炭素への水素転移生成物であるスチレンの収率は激減した[32]。すなわち水素転移は三重項状態よりも一重項状態で起こりやすいことが明らかになった。それではなぜ一重項状態の方が有利なのであろうか。

一般にカーボニウムイオンへの転移は有機反応において多くの例が知られているが，これに比べてラジカルへの転移さらにカルバニオンへの転移反応は少ない[51,52]。これは転移の遷移状態のエネルギーを考察することによって次のように説明されている[52,53,54,55]。



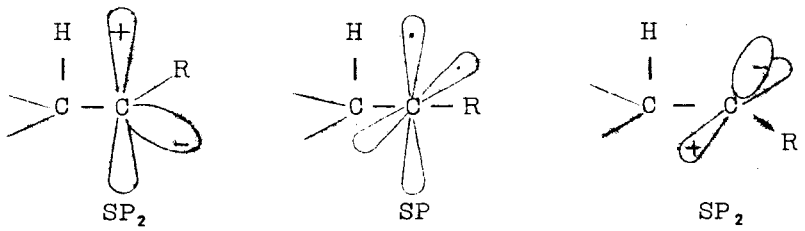
XLVI　　XLVII　　XLVIII

（XLVI）から（XLVIII）への転移は途中に三角形の構造（XLVII）を通るであろう。転移の活性化エネルギーは（XLVI）と遷移状態（XLVII）とのエネルギー差に関連している。（XLVII）のような3原子の構造に対して三つの 軌道が得られ，一つの結合性軌道と，二つの非結合性軌道とからなる。非結合性軌道に電子が入ると，系のエネルギーは上り不安定となる。カーボニウムイオンの場合，2個の電子が存在しこれは結合性軌道に入る（図Ⅷ－a）。ラジカルではさらに1個電子が増え，これは非結合性軌道に入る（図Ⅷ－b）。カルバニオン



図Ⅷ　３つの軌道の三角形構造に対するエネルギーレベル

では全体として４個電子があり，非結合性軌道に２個入る（図Ⅷ－ｃ）。したがってカルバニオンの場合もっとも不安定となり転移しにくい。逆にカーボニウムイオンでは最も転移が起りやすい。２価炭素への水素転移はこれを用いて合理的に説明しうる。三重項状態であれば2価炭素はSP混成であり１個電子の入ったＳＰ軌道へ移るの



一重項 XLIX　　三重項 L　　一重項 LI

で(L)，ラジカルへの転移と考えられる，一重項状態は２価炭素が SP_2 混成なのでＨが転移していく軌道は空のＰ軌道（XLIX）と，２個電子の入った SP_2 軌道（LI）とがある。後者の場合（LI），遷移状態はカルバニオンへの転移と同じと考えられるのでその可能性はうすいであろう。一方（XLIX）はカーボニウムイオンへの転移と考えられるので，三重項状態(L)よりはエネルギー的に有利であろう。すなわち，２価炭素への転移は一重項状態で起こり，ハイドライドが空のＰ軌道へ転移していくのであろうと結論した。

著者が水素転移反応が一重項で起こることを発表したのと同じ頃，Jonesら[56]はWolff転移反応[1]が一重項状態で起こることを明らかにした。また同じ頃Zimmerman等は，フェニル基の2価炭素への転移でフェニル基は空のP軌道に移るであろうと提唱した[57]。したがって，一般に2価炭素への転移反応は一重項状態で起こると考えてよいであろう。最近Mossはその総説[58]のなかで分子内水素1,2転移は一重項状態でのハイドライド転移であるという著者の結果と，以前に報告されたKirmse等[59]の挿入反応に関する結果とを考え合わせ，分子内C-H挿入反応による3員環生成反応もハイドライドの分子内1.3転移であろうと提唱した。このように分子内転移反応については最近になって一応の結論が得られた。

分子内1,2水素転移はオレフィンを生成するが，そのオレフィンの立体化学については系統的な研究がなかった[36]。第5章の考察の部（5-3）で述べたごとく，すべて一重項カルベン（XLIX）のコンホメーションを考えることによって合理的に説明できることを明らかにした。ここで最も興味のあることは，ジエチルジアゾサクシネート（XXXII）の分解によって，熱力学的に不安定なシス-オレフィン（XXXIII）が優先的に生成し，ダイグライム中の分解では97%までがシス体（XXXIII）になったことである。したがってカルベン分解によって通常の方法では得ることが困難な熱力学に不安定なオレフィンを合成することができる可能性がある。

第2編　三重項カルベン

第1章　緒　言

カルベンのスピン多重度と化学反応性との関連を研究する上において，カルベンの基底状態のスピン多重度を知る必要がある。一重項以外のカルベンはESRによってスピン多重度を求めることができ，すでに多くのカルベンに対して，その基底状態の研究がなされている[60,61,62]。一方低温におけるカルベンの吸収スペクトルも測定されており[62,63,64,65]，これ等の物理化学的方法によってカルベンの電子構造が明らかになりつつある。しかしESR，吸収スペクトル等の方法はいずれも低温（77°K）において，ジアゾ化合物に光を照射し，生じたカルベンを測定するものである。したがって室温付近で行なわれるカルベンの化学反応に対して77°Kでの物理化学的方法による知見をそのまま適用してよいか否かは疑問の残るところである。閃光分解法により室温でカルベンの吸収スペクトルが得られ，これが77°Kでのスペクトルと同一であれば，カルベンの77°Kでの知見を室温での化学反応性と結びつけることができるであろう。

第2章　5-*H*-ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデンのＥＳＲスペクトル

§2-1　緒　　言

5*H*-ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデン（LII）はオレフィンに対して立体特異的に付加することが見出された[66]。一般にアリールカルベンは基底状態が三重項であり，オレフィンには非立体特異的に付加するとされている[1]。したがって（LII）の基底状態を知るためにＥＳＲスペクトルを測定した。

§2-2　結果および考察

5-ジアゾ-5*H*-ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエン[66]（LII）の粉末を77°Kに冷却し，3000Å以上の光を照射して光分解を行なった。スペクトルはJapan Electron Optic Lab., JES 3-BXスペクトルメーターで100-kC modulationを行ない9146㎒/secで測定した。光照射をやめてもスペクトルは数時間変化がないことから，測定される化学種は基底状態にあるものと考えられる。得られたスペクトル（図Ⅸ）は三重項状態のものであり，基底状態が三重項状態であることが明らかとなった[67]。

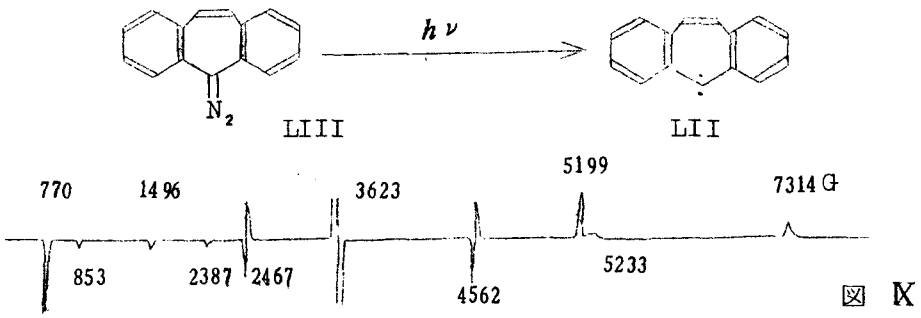


図　Ⅸ

これ等の吸収スペクトルをスピンハミルトニアン[68]にあてはめて zero-field parameter を求めた。

$$H = \beta g H S + D S_{z^2} + E(S_{x^2} - S_{y^2}) - \frac{2}{3} D$$

カルベン（LII）の zero-field parameter（cm⁻¹）は，

$$D = 0.3787 \qquad E = 0.0162$$

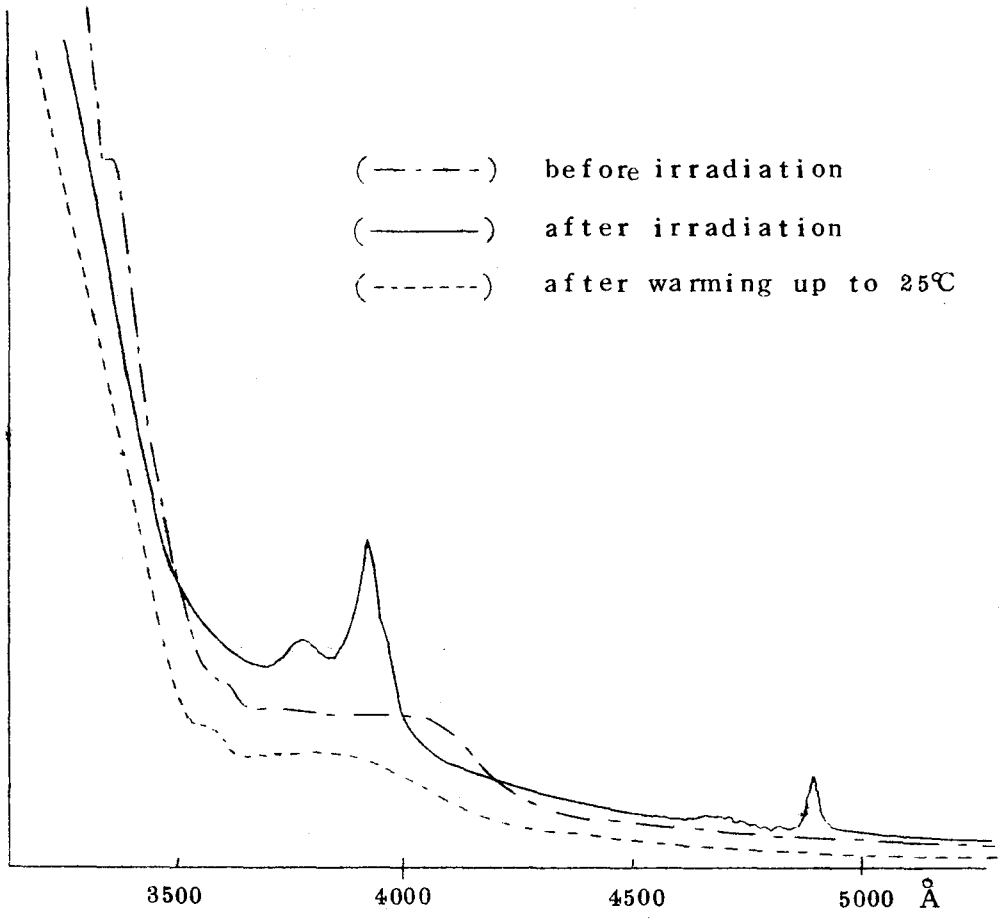
第3章　5*H*ジベンゾ〔*a*，*d*〕シクロヘプタトリエニリデンの77°Kでの吸収スペクトル

§3-1　緒　　言

5*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデン（LII）は基底状態が三重項であることが明らかにされた[67]。しかも予期に反してこの（LII）はオレフィンに立体特異的に付加することが村橋等により明らかにされている[66]。この説明として彼等はカルベンとオレフィンとの電荷移動型錯体[69]中間体を仮定した。この証明は，この電荷移動型錯体のスペクトルを得ることである。したがってまず（LII）の77°K　での吸収スペクトルの測定を行なった[70]。

§3-2　結果および考察

エタノール－メタノール混合溶媒とメチルシクロヘキサン－イソペンタン混合溶媒をマトリックスとして用いた。5－ジアゾ－5*H*－ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエン（LIII）の10^{-4} mole/*l* ～5×10^{-3} mole/*l* 濃度の溶液を調製し，高真空（～10^{-5} mmHg）で脱気した。セルは1cmの石英セルを用い，これを液体窒素をみたした石英のデュワービンに入れ77°Kに冷却しまずジアゾ（LIII）の吸収スペクトルを測定した。次いで77°Kで250W高圧水銀灯にパイレックスーフィルターをかけ数分光照射してこの状態のスペクトルを測定した。最後にサンプルセルをデュワービンから取り出し，25℃まで温度上昇後再び77°Kに冷却してスペクトルを測定した。いずれもCary Spectrometer Model 15で測定した。得られたスペクトルを図Xに示した。これらのスペクトルは溶媒を変えても変化しない。77°Kで光照射して得られたスペクトルは380，395，486 mμ に吸収極大をもち77°Kでは安定であるが，温度上昇させると消える。今までに測定されているアリールカルベンの吸収スペクトル[62,64]と（LII）のスペクトルを比較すると興味ある。種々の置換ジフェニルメチレンでは[62]吸収極大は300～340，460～480 mμ であるが（LII）はこれ等よりも長波長にシフトしている。このことは後述するように前章で得た（LII）のESRの*D*値の結果とよく一致している。



図X　5-*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデン(LII)
の吸収スペクトル

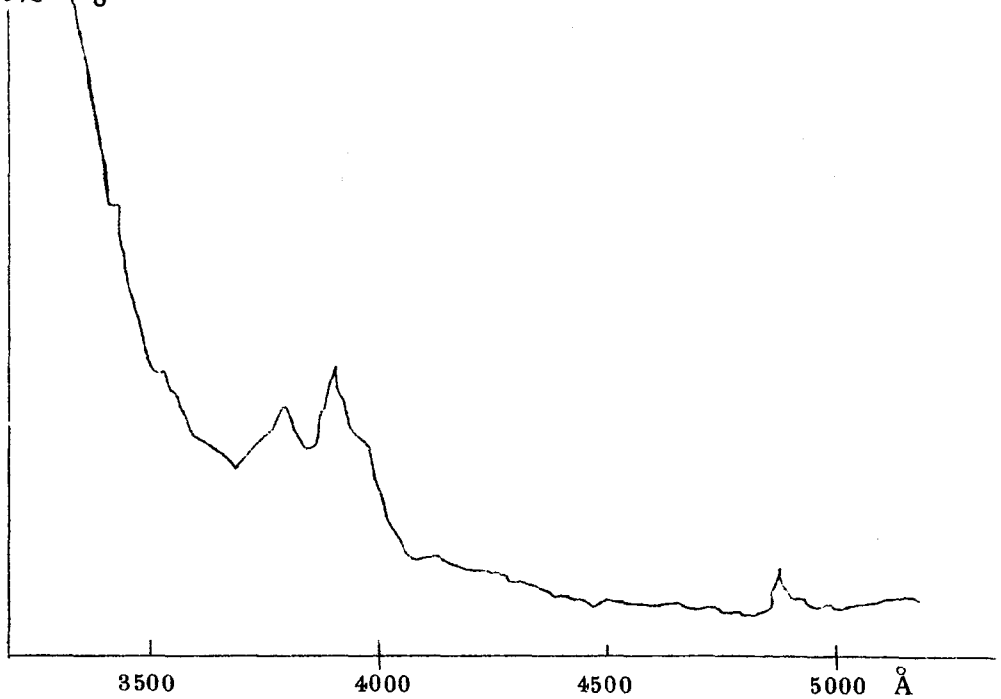
第4章　5-ジアゾ5*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエンの閃光分解

§4-1　緒　　言

5*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエニリデン（LII）の77°Kの吸収スペクトルは測定されたが，室温での化学反応と対応させるためには室温のスペクトルが必要である。すでに守谷等は閃光分解法によるカルベンの吸収スペクトルの測定に始めて成功したが[71]，（LII）に対してもこの方法を応用した。

§4-2　結果および考察

5-ジアゾ5*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエン（LIII）の5×10^{-5} mole/*l* パラフィン溶液を調製し，窒素置換した。delay time，10 μsec～500 μsecで測定した。フラッシュホトリシスの装置の取扱いは既知の方法[72]にならしたがった。delay time 10 μsec のとき，図（XI）に示すスペクトルが得られた[70]。



図XI　5-ジアゾ5*H*ジベンゾ〔*a*,*d*〕シクロヘプタトリエン（LIII）の閃光分解

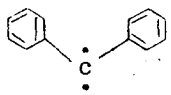
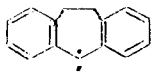
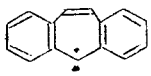
このスペクトルを図(X)に示した77°Kでのスペクトルと比べてみると非常によく類似している。したがって光照射により77°Kで生じたカルベンと全く同一のカルベンが室温で生成したと結論できる。このスペクトル(図XI)はdelay time 500 μsecでは消失した。したがって5H-ジベンゾ〔a,d〕シクロペプタトリエニリデン(LII)の寿命は10 μsecであると考えられる。

さてカルベン(LII)は村橋等によれば三重項基底状態であるにも拘らず[67]，オレフィンに立体特異的に付加した[66]。これは従来のSkellの仮説[5]では説明し得ないところであり，彼等はカルベンとオレフィンとの電荷移動型錯体を仮定した[69]。そこでこの錯体の吸収スペクトルの測定を試みた。すなわち，カルベン(LII)の種々のオレフィン溶媒中における吸収スペクトル(77°Kおよび室温)を検討した。(LIII)(10^{-4}～10^{-3} mole/l)のペンテン-2溶液を77°Kで光照射した。ジアゾの吸収強度が減少したのみで新しいスペクトルはなんら得られなかった。また，(LIII)のジエチルマレエート中での閃光分解を行なったが，やはりジアゾの吸収強度が減少したのみであった。すなわち，オレフィン中では77°K，室温ともカルベン(LII)のスペクトルは得られず，ジアゾ(LIII)が光分解して，ジアゾの吸収強度が減少したのみであった。また(LIII)をメチルシクロヘキサン-イソペンタン溶液中で77°Kで光照射し，(LII)のＥＳＲスペクトルを測定した。この際，溶液量は一定にしてこの溶媒にペンテン-2を加えていくと(すなわち溶媒中のペンテン-2の量を多くすると)ＥＳＲスペクトルのカルベン(LII)の吸収強度が減少した。以上の結果から，(LII)は77°Kにおいてもオレフィンと反応してしまうことが明らかとなった。

第5章　総　括　討　論

新しいアリールカルベン（LII）のＥＳＲスペクトルを測定しそのD値（0.3787）を求めた。この値と2価炭素のπ－スピン密度とは平行関係が成立する[73]。

表Ⅳ　Zero-field parameterとλ_{max}

カルベン	D値（cm^{-1}）	UV.　λ_{max}（mμ）
	0.4050[74]	298，468[64]
	0.3932[67]	341，467～486，502[64]
	0.3787	395，486

ジフェニルカルベン，10,11ジヒドロジベンゾ〔a,d〕シクロヘプテニリデン，および（LII），のD値は表Ⅳに示したように求められた。この順に2価炭素状のπ電子の非局在化の程度が大きいことを示している。興味あるのは，吸収スペクトルの最大吸収の位置がこの順序に長波長にシフトしたことである。すなわちλ_{max}の値からのπ電子の非局在化の順序はD値の順序とよく一致した。（LII）の2価炭素のπ電子が芳香核のπ電子系に大きく非局在化していることが明らかになった。

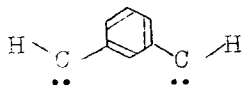
（LIII）のFlash photolysisによって得られたスペクトル（図Ⅸ）が77°Kでの（LII）のスペクトル（図Ⅹ）と非常に類似していたことから低温（77°K）で得られた物理化学的知見をそのまま用いて，室温での化学反応性と関連づけられることを明らかにした。またFlashのdelay timeからカル

ベン（LII）の寿命は10^{-5} secであることがわかった。このように物理化学的手段はカルベンのような不安定中間体の電子状態や構造の研究には有効な方法である。

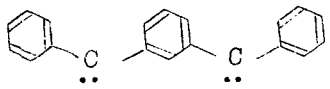
第 3 編　5重項カルベン

第 1 章　緒　　言

1重項および3重項カルベンに関しては，その化学反応性は詳細に研究されてきた。[1)] 最近，メタ－フェニレンビスメチレン（LIV）とメタ－フェニレンビスフェニルメチレン（LV）とが，そのESRスペクトルの研究から，基底5重項状態であることが明かにされた。[75,76)]

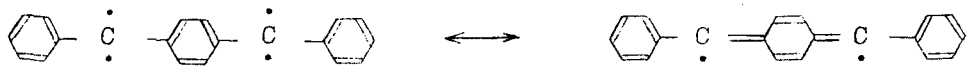


LIV



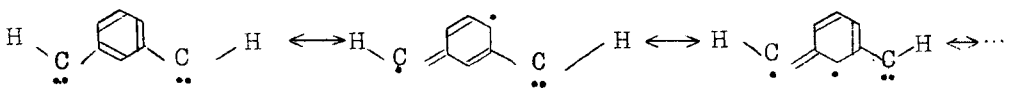
LV

然るに，5重項ジカルベンの化学反応性に関しては全く今まで研究例がない。（LIV），（LV）と対称的なジカルベンはパラ置換体である。



LVI　　LVII

パラ－フェニレンビスフェニルメチレン（LVI）は，ジカルベンではあるが，キノイド構造（LVII）との共鳴のため，5重項状態はとり得ず3重項基底状態であろうと考えられ，事実ESRから基底状態は3重項であることが知られている。[77)] 一方メタ置換体は，どのような共鳴構造を書いても，常に4つの不対電子が存在するため5重項状態をとり得ると考えられる。



この全く新しい5重項状態が，今まで知られていた1重項，3重項状態と異なって，どのような反応性を示すかは興味あるところである。

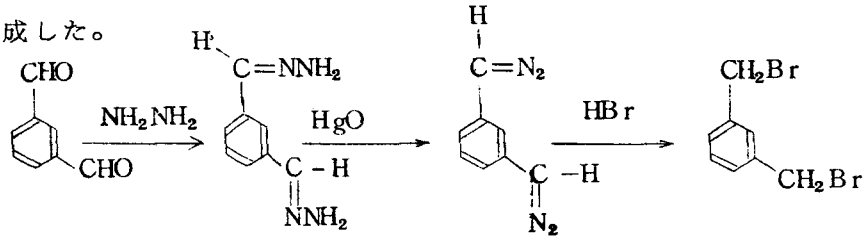
第 2 章　1.3ビス〔α－ジアゾメチル〕ベンゼンのシス，およびトランス－2－ブテン中の光分解

§2－1 緒　　言

まづメターフェニレンビスメチレン（LIV）のオレフィンに対する反応性を検討するため，1.3ビス〔α－ジアゾメチル〕ベンゼン（LX）を合成し，これをシス，およびトランス－2－ブテン中で光分解した。

§2－2 結果および考察

イソフタリックアルデヒド（LVIII）をヒドラジンと反応させ，ヒドラゾン（LIX）とし酸化水銀で酸化し1.3ビス〔α－ジアゾメチル〕ベンゼン（LX）を合成した。

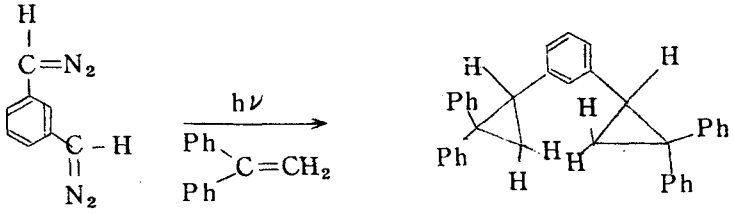


LVIII　　LIX　　LX　　LXI

（LX）はかなり不安定で以下の反応には，（LX）のエーテル溶液を用いた。（LX）の構造は，これをHBrで処理しww′ジブロムーメターキシレン（LXI）を得たこと，および，赤外吸収スペクトルにおいて2080cm^{-1}にジアゾ特有の鋭い吸収があることから確認した。

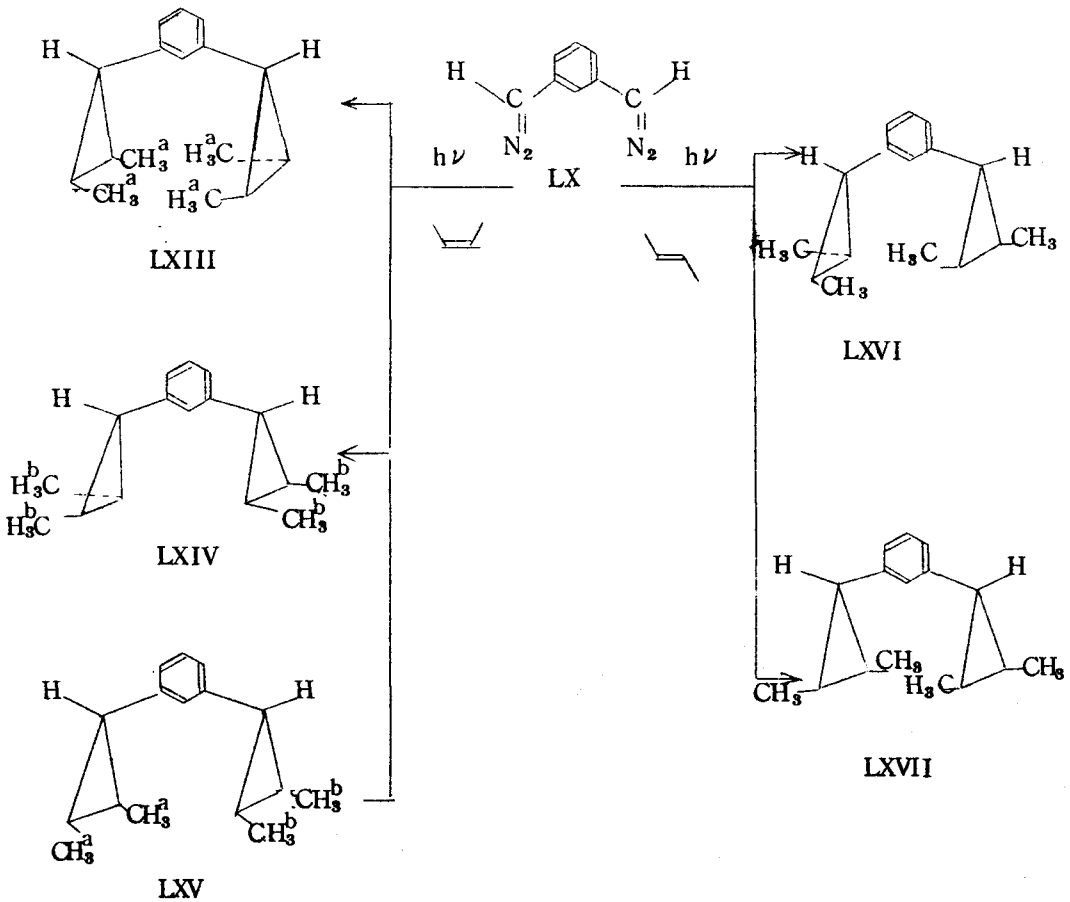
（LX）を1.1ジフェニルエチレン中で光分解したところ87％収率でオレフィンへの付加物1.3ビス（2′.2′－ジフェニルシクロプロピル）ベンゼン（LXII）が得られた。従ってメターフェニレンビスメチレン（LIV）は好収率でオレフィンに付加することがわかった。

オレフィンへの付加の立体特異性を検討するため，シス－2－ブテン中で（LX）を光分解した。生成物をガスクロマトクラフィーで分取精製し，ブテンへの付加生成物1.3ビス（シス－2′.3′－ジメチルシクロプロピル）ベンゼンを17％ 収率で得た。この付加生成物は3種の異性体シン，シン（LXIII），アンチ，アンチ（LXIV）およびシン，アンチ（LXV）から成り，各々の比はガ



LX　　LXII

スクロマトクラフィーの面積比から14：10：27と求められた。これ等はいづれも，出発のシスーオレフィンの立体配置を保持しており，メチル基はシス配位であった。メチル基がトランスになっている付加物（LXVI）または（LXVII）は検知されなかった。すなわちシス－2－ブテンへの（LIV）の付加は完全に立体特異的であった。



LXIII　LXIV　LXV　LXVI　LXVII

次にトランス－2－ブテン中で（LX）を同様に光分解した。ブテンへの付加物，1.3ビス（トランス－2′.3′－ジメチルシクロプロピル）ベンゼン（LXVI），（LXVII）が15％収率で得られた。異性体は2種類存在する可能性があるが，ここで得たものが（LXVI）であるか（LXVII）か，あるいは両者の混合物であるかは明かでない。しかし，いづれの生成物も出発オレフィン（トランス）の立体配位を保持したものである。また，この場合シス－シクロプロパン体（LXIII，LXIV，LXV）は全く検知されなかった。すなわち付加は立体特異的であった。立体特異性はガスクロマトグラフィー（Microwax，5m）において，シス付加体（LXIII，LXIV，LXV）とトランス付加体（LXVIまたはLXVII）とが全く異なった位置に出ることから明確に知ることができた。その際，ガスクロマトグラフィーの精度は0.5％であった。

オレフィンへの付加物の構造は，分析値，種々のスペクトルを用いて決定したが，特に核磁気共鳴スペクトルにおけるシクロプロパン環のメチル基で決めた。シン，シン（LXIII）は1種類のメチルシグナル，アンチ，アンチ（LXIV）も1種類のメチルシグナルが表われ，前者の方が高磁場に表われるであろう。なぜならシン－メチルのプロトンH^aはベンゼン環によってshieldされ，アンチ－メチルのプロトンH^bはdeshieldされているからである。たとえば，アンチ－1－フェニル2.3ジメチルシクロプロパンではメチルプロトンは9.05τにあらわれ，シン体では8.87τにあらわれる。[78]一方シン，アンチ体（LXV）は2種類のメチルシグナルがあらわれるであろう。事実，核磁気共鳴スペクトルのメチルシグナルをみてみると，

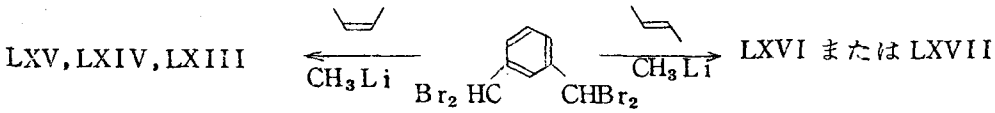
シン，シン体（LXIII）（9.13τ，12H），

アンチ，アンチ体（LXIV）（8.86τ，12H），

シン，アンチ体（LXV）（8.86τ，6H，と9.07τ，6H）であった。

一方，トランス－2－ブテンへの付加物（LXVIまたはLXVII）は2種類のメチルシグナルがあらわれるであろう。事実，付加物の核磁気共鳴スペクトルにおけるメチルシグナルは（8.82τ，6Hと9.25τ，6H）であった。

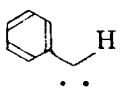
さらに標品の別途合成によってこれ等の構造を確認した。すなわち，オレフィンへの付加が立体特異的に進むことが知られている[78,79]カルベノイド反応を用いた。



LXVIII

w.w,w′.w′ テトラブロムーメターキシレン（LXVIII）をシス－２－ブテン中でメチルリチウムで処理して付加物（LXIII）（LXIV）（LXV）を１％収率で得た（LXIII:LXIV:LXV＝８：１：１４）。同様にトランス－２－ブテン中での反応も，ジアゾ（LX）をトランス－２－ブテン中で光分解したときの付加物（LXVI，またはLXVII）と同一のものを得た。これ等はいづれも，ガスクロマトグラフィーの保持時間がジアゾ（LX）を分解したときに得た付加物と同じであり，さらに単離して赤外，核磁気共鳴スペクトルが同一であることから確認した。

以上の結果からメターフェニレンビスメチレン（LIV）はシス，およびトランス－２－ブテンに立体特異的に付加することが明かとなった。基底３重項状態である[80]フェニルメチレン（LXIX）がシス－２－ブテンに非立体特異的に付加するのと[81]比べると非常に対照的である。
すなわち，基底５重項カルベン（LIV）の一成分である（LXIX）では非立体特異的付加になるのは興味あるところである。



LXIX

§２－３　実　　験

２－３－１　1.3ビス〔α－ジアゾメチル〕ベンゼン（LX）

イソフタリックアルデヒド３０g（0.22mole）をエタノール１５０mℓに溶かし，これをヒドラジンハイドレート（100％）３８４gに注ぎ，６０～７０°で２４時間保った。溶媒を留去すると結晶が析出し，エタノールで再結晶してイソフタリックアルデヒドジヒドラゾン（LIX）を得た（１８g，５０％）。

mp１０７－１０８°

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3325，3150cm^{-1}

このヒドラゾン（LIX）２g（12.3m mole）と酸化水銀４６.８g（21.6m mole）とをエーテル１５０mℓ中に入れ，少量の無水硫酸マグネシウムとアル

コール性水酸化カリウム数滴を加え，氷で冷却しながら2時間攪拌した。赤色のエーテル溶液を漏別し1.3ビス〔α－ジアゾメチル〕ベンゼン(LX)を得た。

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 2080 cm^{-1}

紫外吸収スペクトル：λ_{max}^{ether} 279，495 mμ

安息香酸で分解し，このジアゾエーテル溶液中のジアゾの濃度を滴定した。収率50～70％。室温で序々に分解し，エーテルを完全に留去してしまうと分解が早い。

(LX)の構造確認として，過剰のHBrで分解し，ww′ジクロムーメターキシレン(LXI)(mp 77～78°)を得た。

2－3－2　1.1ジフェニルエチレン中での(LX)の光分解

ジアゾ(LX)エーテル溶液（ジアゾ25mmole）に，1.1ジフェニルエチレン110 mℓを加え，窒素置換して光照射した。窒素ガス発生終了後(950 mℓ)，溶媒を留去し18.6 gの液体が得られた。アルミナクロマトグラフィー（アルミナ540 g）で展開し，四塩化炭素－ベンゼン展開部より1.3ビス（2′.2′ジフェニルシクロプロピル）ベンゼン(LXII)が得られた。（9.6 g，87％）

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1028 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：2.7～3.8（一重項，24H），7.2～7.5（多重項，2H），8.0～8.5τ（多重項，4H）

元素分析　　分析値：C，93.29％；H，6.51％

$C_{36}H_{30}$ としての計算値：C，93.46％；H，6.54％

2－3－3　シス－2－ブテン中での(LX)の光分解

シス－2－ブテン450 mℓを内部照射式光装置容器に入れ，窒素置換し攪拌しながらジアゾ(LX)エーテル溶液85 mℓ(0.06 mmole)を滴下しながら光照射した。分解とともに水銀燈の周囲にポリマーが附着するので，これを時々取りながら分解を行なった。分解生成物はエーテルを留去し，減圧蒸留で液体部分を集めた（1.0 g，bp. 110°～150°／1 mmHg）。

これをガスクロマトクラフィー（Mierowax,5m）で分取，精製し，オレフィンへの付加生成物（LXIII）（LXIV）（LXV）を得た（17％）。

シン，シン－1.3ビス（シス－2′.3′－ジメチルシクロプロピル）ベンゼン（LXIII）

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1060cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.85～3.20（多重項，4H），
7.95～8.20（三重項，2H）
8.70～9.20τ（二重項とsalelite line，16H）

元素分析　分析値：C，89.56％；H，10.35％
$C_{16}H_{22}$としての計算値：C，89.65％；H，10.35％

アンチ，アンチ－1.3ビス（シス－2′,3′－ジメチルシクロプロピル）ベンゼン（LXIV）

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1060cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.85～3.50（多重項，4H），7.95～8.20（三重項，2H），8.60～9.10τ（二重項とsalelite line,16H）

元素分析　分析値：C，89.93％；H，10.38％
$C_{16}H_{22}$としての計算値：C，89.65％；H，10.35％

シン，アンチ－1.3ビス（シス－2′.3′－ジメチルシクロプロピル）ベンゼン（LXV）

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1060cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.85～3.50（多重項，4H），
7.95～8.20（三重項，2H），
8.60～9.05（二重項とsatelite line,10H）
9.05～9.20τ（二重項，6H）

2－3－4　トランス－2－ブテン中での（LX）の光分解

2－3－3と全く同様に行なった。1.3ビス（トランス－2′．3′－ジメチルシクロプロピル）ベンゼン（LXVIまたはLXVII）が15％収率で得られた。

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：2.85～3.25（多重項，4H），
8.20～8.40（多重項，2H），
8.70～8.85（二重項，6H），
8.95～9.25τ（二重項とsatelite line，10H）

元素分析　　分析値：C，89.90%；H，10.43%
$C_{16}H_{22}$としての計算値：C，89.65%；H，10.35%

トランス－付加物は（LXVI）と（LXVII）との混合物の可能性もあるが，Micro-waxカラムを6mまで長くしても1本のピークであった。

2－3－5　カルベノイド反応による構造確認

ww w′w′ テトラブロムメタキシレン（LXVIII）7.2g（0.0172mole）とシス－2－ブテン350mlとを－10°に保ち攪拌しながら，メチルリチウムのエーテル溶液140ml（0.0344mole）を序々に滴下した。室温に戻しさらに1時間攪拌し，シス－2－ブテン回収後，氷水を加え過剰のリチウムをつぶし，エーテル抽出した。数度，水洗し，無水硫酸マグネシウムで乾燥し，溶媒留去して減圧蒸留を行なった。bp110～150°／1mmHgでの留分をガスクロマトグラフィー（Microwax）で分析したところ，3つのピークが得られこれ等は（LXIII）（LXIV）（LXV）と保持時間が全く一致した。ピークの面積比は8：1：14となった。このピークを各々分取したところ，赤外，核磁気共鳴スペクトルが（LXIII）（LXIV）（LXV）と全く一致した。トランス－2－ブテン中でも同様の操作を行い，標品を得て，これがトランス－付加物と一致することを確めた。以上の全ての生成物は各々実験条件下で光照射しても異性下せず，さらに長時間照射すると一部分解することを確めた。

第 3 章　シクロヘキサンによる希釈効果

§3－1　緒　　言

前章でメターフェニレンビスメチレン（LIV）は，シスおよびトランス－2－ブテン中で立体特異的付加をすることが明かとなったが，はたしてこれが5重項カルベンの真の挙動であろうか。立体特異的付加を行なったということは，従来の考え方からすれば1重項状態の反応のようにも考えられる。第1編第4章－2，でのべたごとく，エネルギの高い状態をより低い状態に失活させるのに，不活性溶媒による希釈法がある。[24,25,26] 従って前章の反応を希釈条件下で行なっても結果が変化しなかったら，その結果は基底5重項特有の反応であると結論できるであろう。

§3－2　結果および考察

希釈溶媒としてシクロヘキサンを用いた。その結果を表Vに示した。

表V　シクロヘキサンによる希釈実験*

ジアゾ溶液：シクロヘキサン**	付加生成物（%） シス体 (LXVIII+LXIX+LXX)	トランス体 (LXXI, LXXII)
1 : 0	100	0
1 : 5	100	0
1 : 30	99.0	1.0
1 : 60	97.7	2.3

* シス－2－ブテン8mℓ，ジアゾエーテル溶液（0.0705mole／ℓ）1mℓ

** 体積比（mℓ）

シス－2－ブテン中での（LX）の光分解においてシクロヘキサンで希釈していったところ，1：60まで希釈すると2.3%のトランス体が生成した。すなわち希釈により付加は非立体特異的となった。従って，前章で得た立体特異的付加を行うという結果はメターフェニレンビスメチレン（LIV）の1重項状態の反応であり，基底5重項状態は非立体特異的付加を行なうと考えられる。

§3－3　実　　験

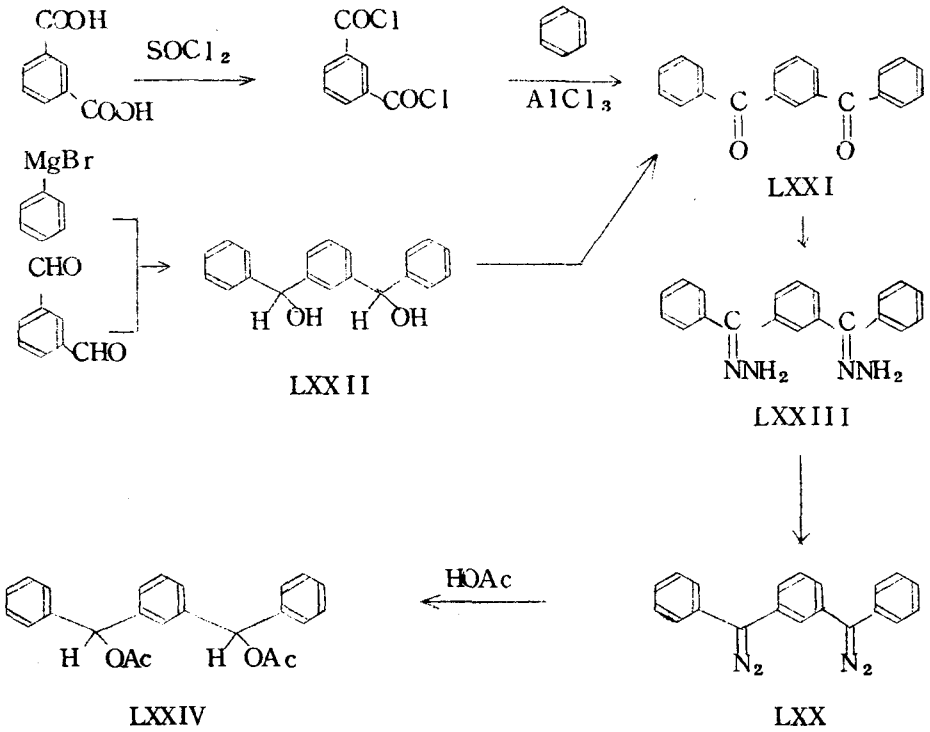
ジアゾ(LX)のエーテル溶液(0.0705 mole／ℓ)1 mℓとシス－2－ブテン8 mℓを4本のパイレックスチューブに入れ，シクロヘキサン5 mℓ，30 mℓ，60 mℓ，を各々に加え，残りの1本には加えず，これら4本を同時に光照射して分解した。以下の操作は前章と同じであり，ガスクロマトグラフィーの精度は0.5％であった。

第 4 章　1.3ビス〔α－ジアゾベンジル〕ベンゼンの反応

§4－1　緒　　言

もう一つの基底5重項カルベンであるメタ－フェニレンビスフェニルメチレン（LV）の反応性について検討するため，その先駆体である1.3ビス〔α－ジアゾベンジル〕ベンゼン（LXX）を合成した。このジアゾの種々の反応性を研究した。オレフィンに対する付加の立体特異性については，付加物の分子量が大きくガスクロマトグラフィーによる分析が不可能のため検討できなかった。

§4－2　合　　成



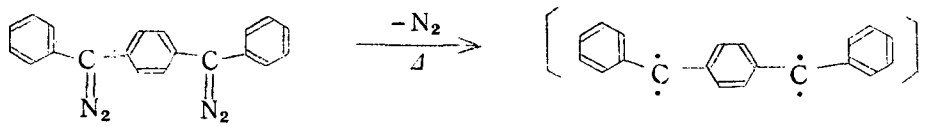
イソフタール酸を酸クロライドとしこれのFriedel-Cvaft反応により，1.3ジベンゾイルベンゼン（LXXI）を得た。（mp108～109°，lit[82] mp101～102°）（80%）。文献値とmpが余りにも異なるので，イソフタールアルデヒドとフェニルマグネシウムブロマイドから1.3ビス〔α－オキ

ベンジル］ベンゼン（LXXⅡ）を合成しこれを酸化して（LXXI）を得た（mp 108～109°）。従って文献値が誤りであろうと結論した。（LXXI）をヒドラジンヒドラートでヒドラゾン（LXXⅢ）とし，酸化水銀で処理して目的とする（LXX）を得た（80%，dp125°）。

（LXX）は酢酸で分解してアセテート（LXXⅣ）に導き確認した。このジアゾ化合物は，非常に安定であった。

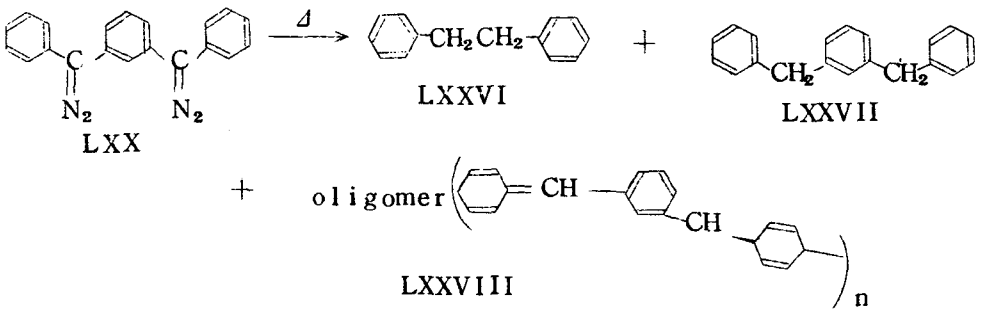
§4－3　結果および考察

基底3重項状態であるパラーフェニレンビスフェニルメチレン（LVI）はトルエンから水素をひきぬくことが知られている。[83]



LXXV　　LVI

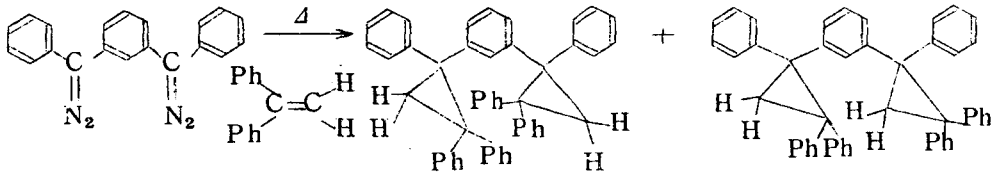
5重項カルベン（LV）ではどうであろうか。（LXX）をトルエン中で熱分解したところ，1.2ジフェニルエタン（LXXVI）（65%），1.3ジベンジルベンゼン（LXXⅦ）（少量）とoligomer（LXXⅧ）とを得た。



LXX　　LXXVI　　LXXVII

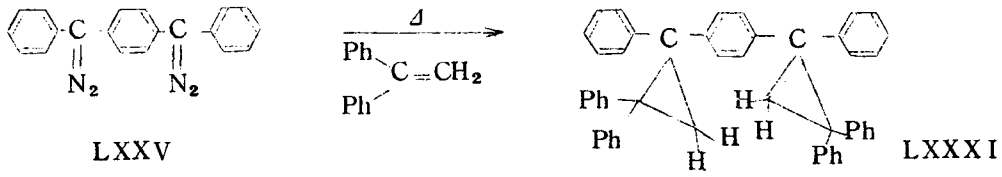
LXXVIII

次に付加反応について検討するため，1.1ジフェニルエチレン中で（LXX）の熱分解を行なった。オレフィンへの付加生成物を得た（84%）が，これには2つの異性体（LXXⅨとLXXX）が存在した。



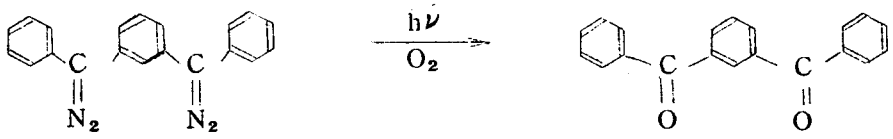
LXX　　LXXIX　　LXXX

パラ置換体（LXXV）も同様に1.1ジフェニルエチレンに付加した（LXXXI）（63%）。



LXXV　　LXXXI

次に（LXX）と酸素との反応を行なったところ，定量的に1.3ジベンゾイルベンゼン（LXXI）が得られた。



LXX　　LXXI

以上，メタフェニレンビスフェニルメチレン（LX）の反応を要約すると，オレフィンには好収率で付加しシクロプロパン体（LXXIX，LXXX）を与え，またトルエンから水素をひきぬき，酸素とは定量的に反応した。これ等の挙動は，3重項基底状態のパラフェニレンビスフェニルメチレン（LVI）と同様のものである。

§4－4　実　　験

4－4－1　1.3ジベンゾイルベンゼン（LXXI）

イソフタール酸100g（0.6mole）とチオニルクロライド250mlとを4時間環流した。過剰のチオニルクロライドを留去し減圧蒸留でイソフタール酸クロライドを単離した（bp143～144°/13mmHg）。これを200ml乾燥ベンゼンに溶解し，塩化アルミニウム200g（1.5mole）と乾燥ベンゼン200mlとを滴下しながら環流した。滴下終了後30分間さらに環流し，氷水に注ぎベンゼンで抽出した。ベンゼン層を希アルカリ水溶液で中和し，さらに水で洗って塩化カルシウムで乾燥した。溶媒を留去すると白色結晶が得られエタノールで再結晶を行なった（110g，80%）。

mp108～109°（lit.[82] mp101～2°）

赤外吸収スペクトル：ν nujol 1658cm^{-1}

紫外吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH} 233mμ（log ε 4.51），252mμ（log ε 4.54）

元素分析　　分析値：C，83.31%；H，4.96%

$C_{20}H_{14}O_2$としての計算値：C，83.90%；H，4.93%

4－4－2　1.3ジベンゾイルベンゼン（LXXI）の別途合成

マグネシウム2.8g（0.12mole）とブロムベンゼン17.5g（0.10mole）とからフェニルマグネシウムブロミドを合成し，これにイソフタールアルデヒド4g（0.03mole）を含む無水エーテル（40ml）と無水THF（30ml）との溶液を速かに滴下した。一昼夜放置後エーテル抽出し，無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去すると結晶が析出した。ベンゼンで再結晶し1.3ビス〔α－オキシベンジル〕ベンゼン（LXXII）を得た（4g，50%）。

mp 153～154°

赤外吸収スペクトル：ν nujol 3350，1036，1026cm^{-1}

紫外吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH} 235mμ（log ε 4.36），273mμ（log ε 4.39）

元素分析　　分析値：C，82.85%；H，6.31%

$C_{28}H_{22}O_4$としての計算値：C，82.73%；H，6.25%

(LXXⅡ) 1g (0.0035mole) をベンゼン25mlと氷酢酸25mlに溶解し15℃以下に冷却し，これに重クロム酸ナトリウム7.5g (0.025mole) を酢酸17.5ml にとかした溶液を加え，50～60以下で約1時間保ち，200mlの水を加えベンゼンで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥し，溶媒を留去して，1.3ジベンゾイルベンゼン(LXXI)を得た(0.7g)。

mp 108～109°

4－4－3　1.3ジベンゾイルベンゼンジヒドラゾン(LXXⅢ)

(LXXI) 50g (0.18mole) をエタノール200mlに溶解し，ヒドラジンヒドラート30g (0.60mole) と濃塩酸10mlを加え，24時間環流した。析出した結晶をベンゼンで再結晶して1.3ジベンゾイルベンゼンジヒドラゾン(LXXⅢ)を得た(22g，40%)。

mp 163～164°

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3430，3325，3250cm^{-1}

紫外吸収スペクトル：λ_{max}^{EtoH} 235mμ (log ε 4.40)，273mμ (log ε 4.43)

元素分析　分析値：C，76.32%；H，5.77%

$C_{20}H_{18}N_2$ としての計算値：C，76.40%；H，5.77%

4－4－4　1.3ビス〔α－ジアゾベンジル〕ベンゼン(LXX)

(LXXⅢ) 1.53g (4.88mmole) を乾燥エーテル100mlに溶解し，酸化銀16gとエタノール性可性カリ数滴を加え，2時間撹拌した。

濾別し，溶媒を減圧で留去すると赤色結晶が得られた。石油エーテル－メチレンクロライドで再結晶した(1.21g，80%)。

dp 125°

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 2060cm^{-1}

紫外吸収スペクトル：λ_{max}^{EtoH} 224mμ (log ε 4.08)，290mμ (log ε 4.35)，525mμ (log ε 2.98)

元素分析　分析値：C，77.17%；H，4.58%

$C_{20}H_{14}N_4$ としての計算値：C，77.40%；H，4.55%

(LXX) を酢酸で分解して，1.3ビス〔α－アセトキシベンジル〕ベンゼン

(LXXIV) が得られた。 mp 158～160°

4－4－5 トルエン中での (LXX) の熱分解

(LXX) 1.75g (5.65mmole) をトルエン29mℓにとかし，トルエン18mℓが激しく環流している上に滴下した。窒素ガスの発生終了後，溶媒を留去して液体3.6gが得られた。アルミナクロマトクラフィーで分離し，シクロヘキサン2：ベンゼン1混合溶媒展開部から，(LXXVI) と (LXXVII) とが，ベンゼンとクロロホルム溶媒展開部から (LXXVIII) が得られた。

1.2ジフェニルエタン (LXXVI) (65%)

mp 50～51.5° (文献値[84] mp 52°)

1.3ジベンジルベンゼン (LXXVII) (trace量)

ww'ジブロムメタキシレン (LXI) とフェニルマグネシウムブロマイドとから別途合成した (bp 190°／4mmHg)

さらに1.3ビス〔α－オキシベンジル〕ベンゼン (LXXII) をHIで還元して別途合成した。

オリゴマー (LXXVIII)

mp 113～150°

元素分析 分析値：C，93.63%；H，6.34%

分子量 1422

このことより (LV) が水素を2個引き抜いたものが5～6個結合したoligomerと決定した。

4－4－6 1.1ジフェニルエチレン中での (LXX) の熱分解

1.1ジフェニルエチレン160mℓと (LXX) 6gとを130°に5時間保った。ジアゾの赤色消失後，過剰の1.1ジフェニルエチレンを減圧で留去し，液体17gを得た。アルミナクロマトクラフィーで分離し，シクロヘキサン－ベンゼン展開部からオレフィンへの付加物を得た (10.3g，84%)。この付加物はエタノールで注意深く再結晶すると2種類の異性体 (LXXIX) (LXXX) (mp 181.5～182°とmp 144.5～147°) であることがわかった。

mp 181.5～182° mp 144.5～147°

赤外吸収スペクトル：ν nujol 1028cm^{-1} 1028cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル：7.81τ（A_2B_2型，4H）7.78τ（A_2B_2型，4H）
2.90～3.50τ　　2.85～3.50τ
（多重項，34H）　　（多重項，34H）

紫外吸収スペクトル：λ_{max}^{EtoH} 236，244，256，　238，270
262，269，276mμ　277mμ

元素分析　分析値：C，93.77%；H，6.18%　C，93.54%；H，6.32%
：C，93.77%；H，6.23%　C，93.77%；H，6.23%

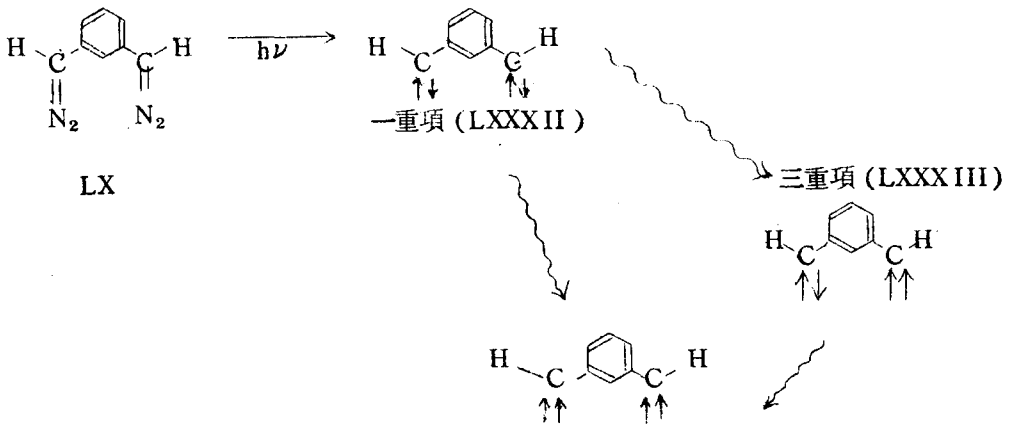
4－4－7　酸素存在下での(LXX)の光分解

乾燥ベンゼン100mℓを酸素で飽和しておき，これに(LXX)0.37g(1.1 mmole)を含む乾燥ベンゼン30mℓの溶液を序々に滴下しながら光照射した。この間も酸素を激しくふき込んだ。ジアゾの赤色が消失したところで照射を終り，溶媒を留去した。得られた結晶をエタノールで再結晶して1.3ジベンゾイルベンゼン(LXXI)(0.2g，100%)を得た。

mp 108～109°

第５章　総括討論

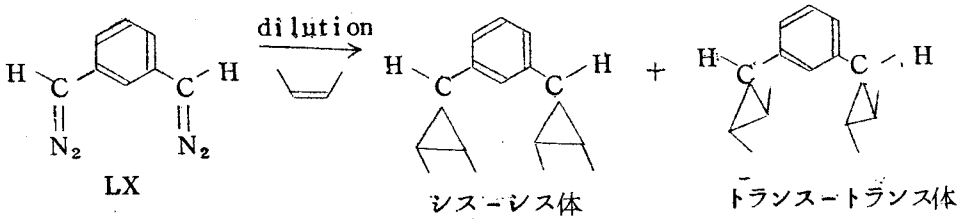
メターフェニレンビスメチレン（LIV）は，ジアゾ（LX）が光分解されて生じた時は１重項状態（LXXXII）である。



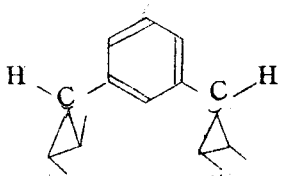
この状態は高いエネルギー状態であり，その下には三重項（LXXXIII），五重項（LXXXIV）の両状態が考えられる。ESRから基底状態は五重項状態であることが明かにされた[75]。三重項状態についてはその存在の可能性はあるが存在の明確な証明はなく，かりに存在したとしても五重項状態よりもエネルギーの高い状態である。従って反応に関係してくる化学種としては，当初生成した一重項状態と溶媒で希釈した際得られる一番安定な状態である五重項状態が考えられる。メタフェニレンビスメチレン（LIV）はシス，およびトランス－２－ブテン中で立体特異的付加を行なった。これは最初に生成した一重項状態（LXXXII）の反応である。次にシクロヘキサンで，シス－２－ブテンを希釈していくと付加は非立体特異的となった。すなわち不活性溶媒との衝突脱活性によって高いエネルギー状態の一重項は基底状態にまで落ちて五重項で反応したものと考えられる。すなわち五重項カルベンは非立体特異的付加を行うことが明かとなった。ここで三重項状態（LXXXIII）の関与が問題となるが，ESRで三重項状態が検知されなかったことおよび次の考察からその可能性は除けるであろう。

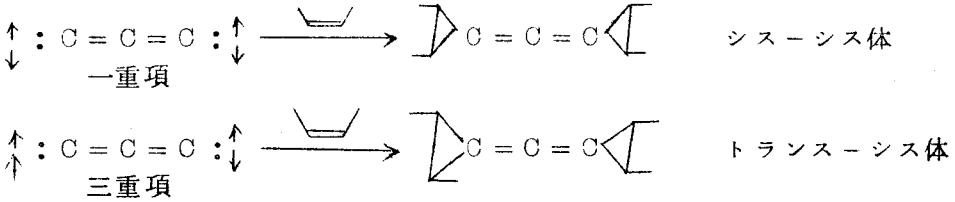
シス－２－ブテン中の反応で，希釈によってシス－シスシクロプロパン体

の他に得られた非立体特異的付加のシクロプロパン体はトランスートランス体であった。



すなわち，希釈によって非立体特異的付加物として得られたものにおいて，メタフェニレンビスメチレン（LIV）の2つの2価炭素にオレフィンが，付加して生成したシクロプロパンは両方とも出発オレフィン（シス）の立体配置がくずれたものであった（トランスートランス体）。これはとりもなおさず五重項によるものであり，三重項状態による生成物はトランスーシス体（LXXXV）であろう。なぜなら，基底一重項ジカルベンであるC_3カルベンは，その少し高いエネルギー状態である三重項ではシス－2－ブテンに付加してトランスーシス体を与えた。[85] 勿論一重項状態はシスーシス体を与え，五重項状態は存在しない。すなわち五重項（LIV）の場合において見られたようなトランストランス体の生成物は検知されなかった。



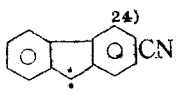
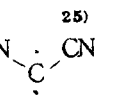
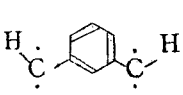
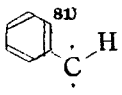
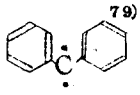


換言すると，トランストランス体（LXVI,LXVII）こそ五重項状態特有の生成物であると云えよう。以上述べてきたことより，シクロヘキサンによる希釈によって得られた状態は五重項（LXXXIV）であると結論した。

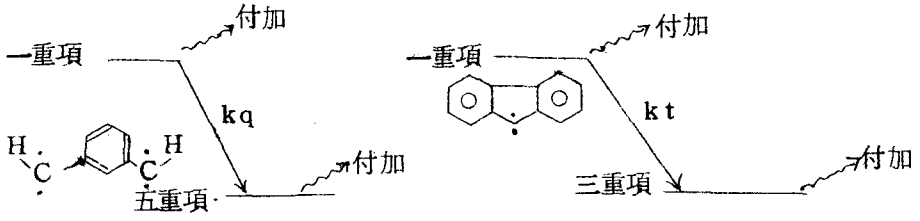
基底三重項カルベンと基底五重項カルベン（LIV）との付加の反応性を比較す

ると表Ⅵとなる。三重項性又は五重項性とはシスオレフィンに付加して得られたシクロプロパン体（シスとトランス）のうちのトランス体の割合を示したものである。

表Ⅵ　希釈によって変化した三重項性または五重項性（％）

	 24)	 25)		 81)	 79)
シス－2－ブテン	33	8	0	3	13
希　　釈	72	70	2		
基底状態	三重項	三重項	五重項	三重項	三重項

この表から明かなよう，普通の基底三重項カルベンはシス－２－ブテン中だけでもある程度の三重項性をすでに持っており，希釈によって，その割合が増加するが，基底五重項カルベン（LⅣ）はシス－２－ブテン中だけでは完全に一重項状態である。希釈によって初めて五重項が得られる。

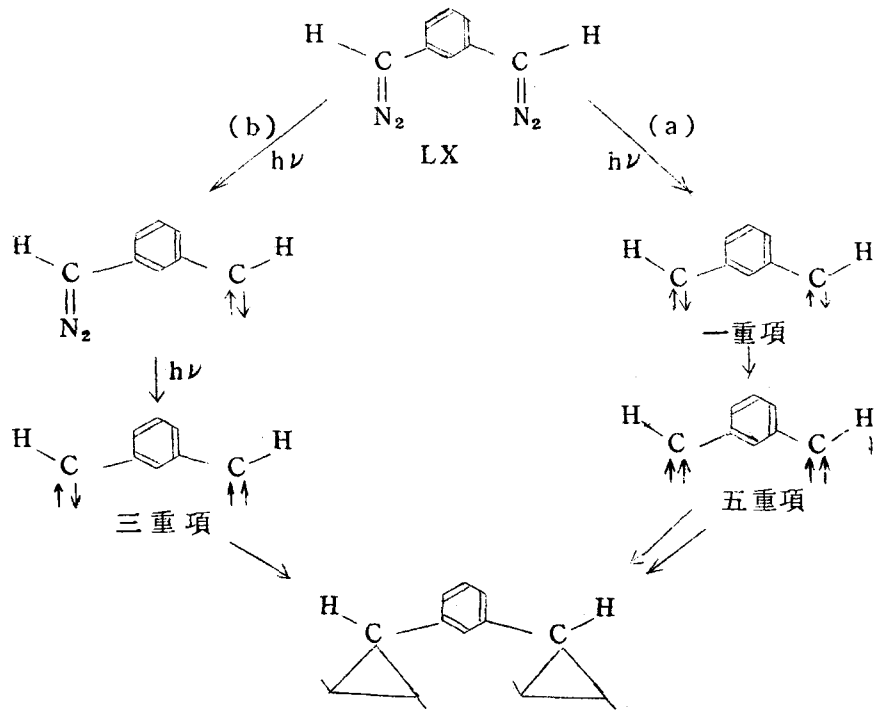


このことは，三重項カルベンではkt（一重項から三重項へのintersystem crossingの速度）が速く，そのため希釈しなくても三重項での付加が一重項での付加と競争しうるが，五重項カルベンではkq（一重項から五重項へのintersystem crossingの速度）が遅いため，普通の状態では一重項で付加が起り，希釈によって始めて五重項の付加反応が起こることを示している。すなわち五重項へのintersystem crossingは遅いということが結論できよう。

次に五重項メタフェニレンビスフェニルメチレン（LV）は，付加の立体特

異性については検討できなかったが，水素ひきぬき反応，酸素との反応を行なうことが明かとなった。これ等は一重項状態の反応性ではない。（LIV）と異なり，（LV）では希釈しなくてもラジカル的な五重項の反応性を示した。この相違については表Ⅵから理解できるであろう。フェニルカルベンではneatシス－2－ブテン中で三重項性は3％，ジフェニルカルベンでは13％である。すなわちπ系の増加は一重項から三重項（基底状態）へのintersystem crossingをより容易にすると考えられる。（LIV）と（LV）との場合にもこのことは適用されるであろう。π系が大きく増加した（LV）は一重項から五重項基底状態へのintersystem crossingが（LIV）よりは早くそのため最初から五重項の反応性を示したと考えられる。

以上メターフェニレンビスメチレン（LIV））の反応を要約すると次のようになるであろう。

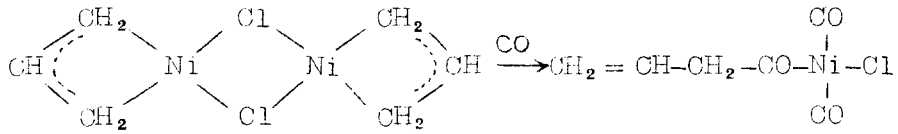


ここで一番重要なことは，ビス－ジアゾ体(LX)の光分解 one photon process であろうということである。ESRの研究より，メターフェニレンビスフェニルメチレン(LV)の場合，ビス－ジアゾ体(LXX)の分解は one photon process で進むことが知られている。類似した系である(LX)についても同様なことが言えるであろう。すなわち2個の窒素は同時に one photonによってはづれる（経路 a ）と考えられる。one photon によってまづ片方の窒素がはづれ，しかる後もう一個の photon によって残りの窒素がはづれる経路(b)はそれ故除外できるであろう。one photon process (a) により当初生成した一重項カルベンが立体特異的にシス－2－ブテンに付加し，シクロヘキサンによる希釈で基底状態である五重項状態まで落ち，これが非立体特異的に付加したと考えられる。

第 4 編　遷移金属－オレフィン錯体とカルベンとの反応

第 1 章　緒　　言

遷移金属を用いる反応は，最近有機合成反応として非常に大きな注目を集めている。その代表的な反応の１つに一酸化炭素と遷移金属－オレフィン錯体との反応がある。[86] 多くの反応が報告されているが，これ等の反応は一酸化炭素の挿入反応によって始まると考えられている。[87,88,89]



$\{\ |C=O\rangle \longleftrightarrow |C\equiv O|\ \}$

一酸化炭素は形式的には２価炭素である。同じ２価炭素であるカルベン，イソニトリルではどのような反応をするかは興味あるところである。

$$R-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}-R' \quad , \quad R-N=C$$

イソニトリルについては金属－炭素結合に挿入して反応が始ることがすでに知られている。[90] 然るにカルベンについてはそのような例はいまだ知られていない。従来までの報告をみると，π－アリルパラジウム錯体とカルベン（ジアゾ化合物）との反応では，カルベンの２量化反応のみが起り，配位子であるオレフィンとカルベンとの反応生成物は得られていない[91,92]。すなわち金属ハライド[93]，有機金属化合物の[94]場合と同様に，単にジアゾ化合物を分解させる触媒として作用しただけであった。但しWilke 等によると[95] メチレンがニッケル－オレフィン錯体のオレフィンに付加することが報告されている。

カルベンの新しい反応の開発を目的として遷移金属－オレフィン錯体とカルベンとの反応について検討した。

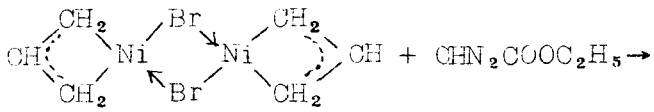
第 2 章　π－アリルニッケルブロマイドと ジアゾ酢酸エチルの反応

§2－1 緒　　言

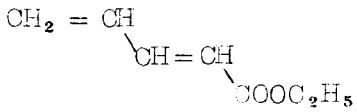
前章でのべたように，遷移金属オレフィン錯体の配位子であるオレフィンとカルベンとの反応を目的として，錯体にπ－アリルニッケルブロマイドを用いジアゾ酢酸エチルと反応させたところ，すみやかに反応してブタジエン誘導体を与えた。[96]

§2－2 結果および考察

Coreyの方法により[97]π－アリルニッケルブロマイド（LXXXVI）を合成しこのエーテル溶液を0°に冷却し，窒素下でジアゾ酢酸エチルのエーテル溶液を滴下した。直ちに窒素が発生し，溶液の色は赤色から黒褐色に変った。定量的な窒素の発生が終了後，反応混合物を空気中でロ過し，エーテル溶液について検討した。

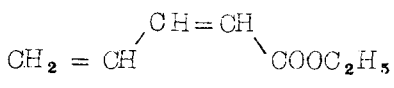


LXXXVI

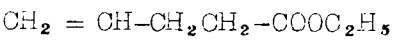


LXXXVII

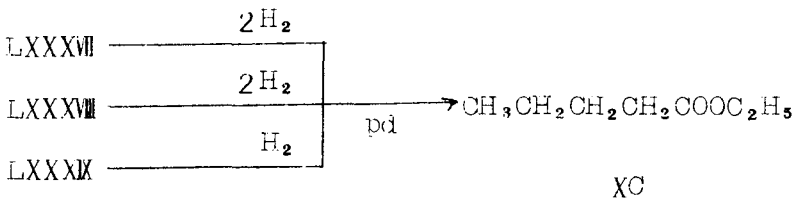
トランス－β－ビニルアクリレート（LXXXVII）（69%），シス－β－ビニルアクリレート（LXXXVIII）（19%），およびエチル－4－ペンテネート（LXXXIX）（8%）が得られた。これ等の構造は標品の別途合成あるいはpd－黒で水素添加してn－バレエート（XC）を与えることから確認した。



LXXXVIII



LXXXIX



XC

§2－3 実　験

2－3－1　π－アリルニッケルブロマイド（LXXXVI）

ベンゼン300mℓにアリルブロマイド12mℓ（0.137mole）を加え，さらに始め合成精製した[98] Ni（CO）$_4$ 30mℓ（0.232mole）を入れて溶液を50℃に保った。激しく一酸化炭素が発生し，約3時間後発生が終了後，窒素下でろ過し減圧下で溶媒を留去した。乾燥，窒素置換エーテルを加えろ過をくり返し精製した。

2－3－2　（LXXXVI）とジアゾ酢酸エチルとの反応

過剰の（LXXXVI）を含むエーテル溶液上にジアゾ酢酸エチル[99] 4gを含むエーテル溶液を滴下した。反応の状態は§2－2でのべたごとくであった。終了後空気中でろ過し，エーテル溶液を検討した。ろ過物は空気中で序々に黒褐色から緑色に変わった。エーテルを留去し，減圧蒸留（500／7mmHg以下）した液体部（0.405g）とトラップの液体（0.838g）とさらに減圧度を上げ140℃／1.5mmHg以下の液体部（0.315g）とをガスクロマトグラフィーで分離精製して3種の主成物を得た。収率はいづれも，得た液体中の重量%で示した。

2－3－3　トランス－β－ビニルアクリレート（LXXXVII）

ガスクロマトグラフィー（Carbowax6000）より分取精製したものの物性値は次のごとくであった。

n_D^{20} 1.4770

赤外吸収スペクトル：ν_{neat}　1740，1640，1600cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル：J_{45}＝15cps（図XII）

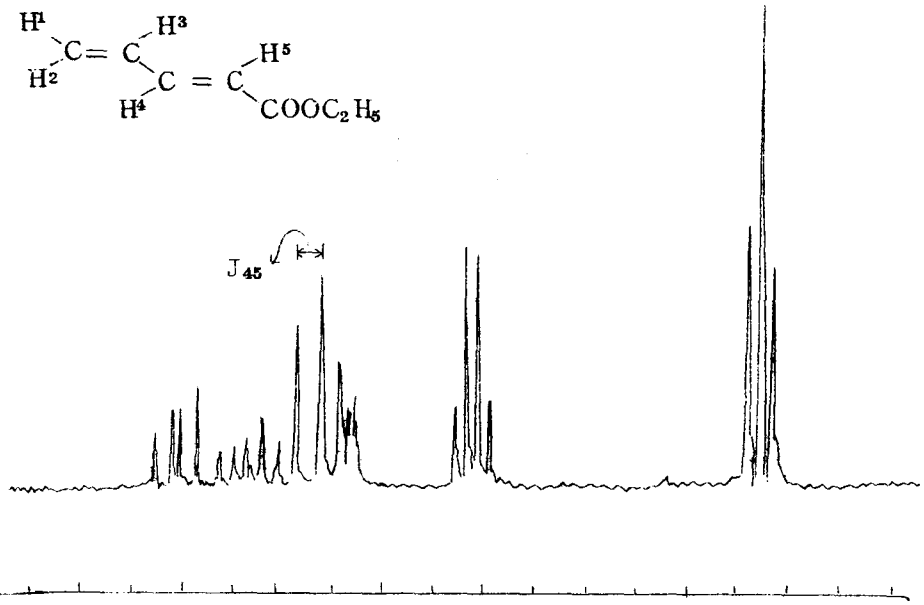
元素分析　　分析値：C，66.42%；H，7.97%

$C_7H_{10}O_2$としての計算値：C，66.64%；H，7.99%

さらにpd－黒で水素添加したところ，2モル当量の水素を吸収してn－バレエート（XC）を与えた。

さらに別途に合成した[100] 標品と比較したところ，ガスクロマトグラフィーの保持時間および赤外吸収スペクトルが一致したことからも確認した。

図 XII トランス－β－ビニルアクリレート (LXXXVII)



2－3－4　シス－β－ビニルアクリレート (LXXXVIII)

元素分析値 ($C_7H_{10}O_2$) は (LXXXVII) の異性体であることを示した。

n_D^{20} 1.4750

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1715，1635，1590cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4)：J_{45}= 9.75 cps (図 XIII)

元素分析　　分析値：C，66.71%；H，8.04%

$C_7H_{10}O_2$ としての計算値：C，66.64%；H，7.99%

J_{45} = 9.75 cps であることからシス体として合理的であった。事実 pd－黒で水素添加するとやはり2モル当量の水素を吸収してn－バレエート (XC) を与えた。

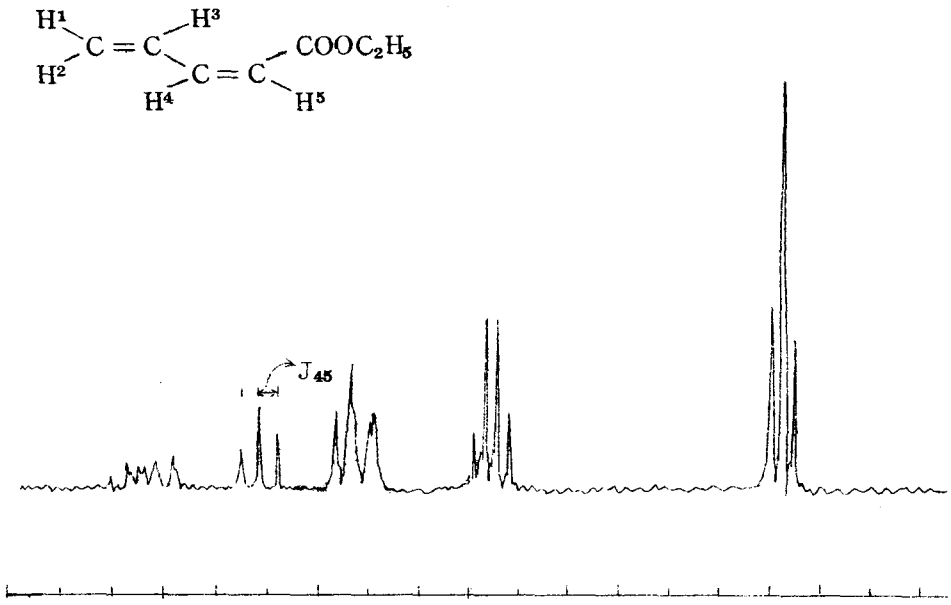
2－3－5　エチル4－ペンテネート (LXXXIX)

同様の方法で構造を確認した。

n_D^{20} 1.4159

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1740，1642cm^{-1}

図 XIII シス－β－ビニルアクリレート（LXXXVIII）



核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：4.23（多重項，1H），5.05（多重項，1H），5.08（多重項，1H），5.95（四重項，2H），7.68（二重項，4H）8.76τ（三重項，3H）

元素分析　　分析値：C，65.65%；H，9.36%

$C_7H_{12}O_2$ としての計算値：C，65.59%；H，9.44%

文献[101]に従い標品を別途合成しこれの，ガスクロマトグラフィーの保持時間および赤外吸収スペクトルが（LXXXIX）と同一じであることからその構造を確認した。さらにpd－黒で水素添加すると1モル当量の水素を吸収して（XC）を与えた。

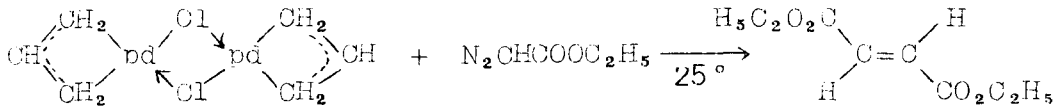
第 3 章　π－アリルパラジウムクロライドとジアゾ酢酸エチルとの反応

§3－1 緒　言

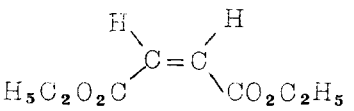
すでにπ－アリルパラジウムクロライド（XCl）とジアゾ化合物との反応は報告されているが[91,92]，これ等の反応は同時にオレフィンが存在しており（XCl）が触媒として作用しジアゾが分解してオレフィンとの生成物を与えている。（XCl）とジアゾだけの系ではどのような反応をするかは興味あるところである。

§3－2 結果および考察

π－アリルパラジウムクロライド（XCl）のエーテル溶液に室温（25°）でジアゾ酢酸エチルを滴下した。



XCl　　XXXIV



XXXIII

生成物としてジエチルフマレート（XXXIV）（54％）とジエチルマレエート（XXXIII）（10％）が得られた。前章（LXXXVI）の場合に生成したフタジエン誘導体は得られなかった。なお（XCl）はほとんど回収された（70％）。

§3－3 実　験

3－3－1　π－アリルパラジウムクロライド（XCl）

Dentの方法[102]で合成した。アリルクロライド19.5mℓ，精製されたメタノール150mℓの溶液に，塩化パラジウム8.88g，塩化ナトリウム5.9g，および水5mℓを加えた。これに一酸化炭素を1分間に60～70mℓ

の割合で吹き込んだ。最初赤紫色の溶液が完全に緑色になった時（１時間）反応を止め，この溶液を水１ℓに注ぎクロロホルムで抽出した。硫酸マクネシウムで乾燥し溶媒を留去した。ベンゼンで再結晶した（6.4g，70%）。

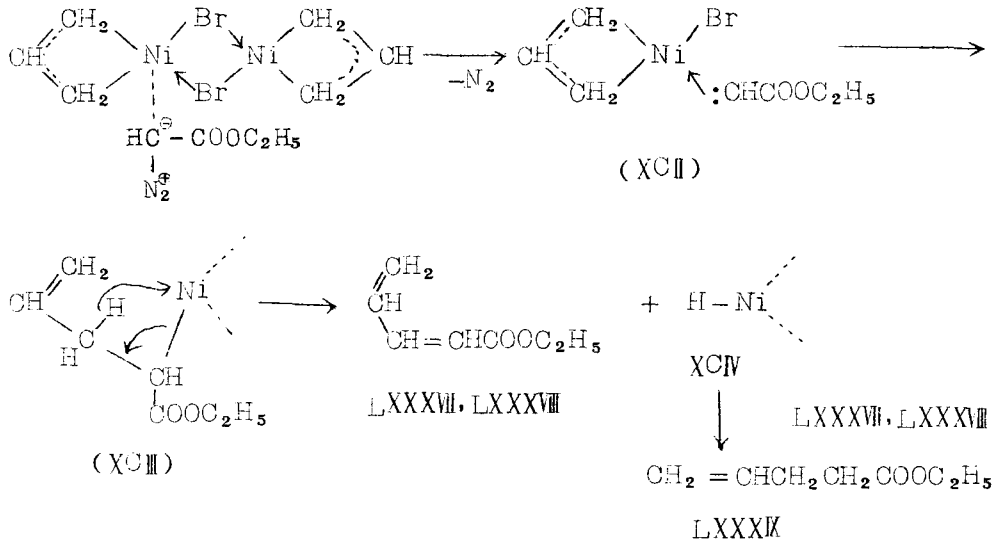
dp 157～158°

3－3－2　（XCl）とジアゾ酢酸エチルとの反応

（XCl）5gのエーテル溶液にジアゾ酢酸エチル3.1gのエーテル溶液を滴下した。窒素発生終了後，溶媒を留去し，得られた液体を減圧下で蒸留しガスクロで分離精製した。ジエチルフマレート（XXXⅣ）1.3g（54%），ジエチルマレエート（XXXⅢ）0.2g（10%）が得られた。回収された錯体は3.4g，他に少量のパラジウム金属と考えられるものが回収された。

第 4 章　総　括　討　論

ニッケル錯体（LXXXVI）では配位子であるオレフィンとカルベンとが反応したが，パラジウム錯体（XCI）では錯体は回収されカルベンの2量化反応のみが起こった。ニッケル錯体（LXXXVI）の反応経路は次のように考えられるであろう。



まづジアゾ化合物がニッケル錯体（LXXXVI）に近づき，カルベン－ニッケル錯体（XCII）が生成し，炭素－ニッケル結合にカルベンが挿入し（XCIII）を生じる。続いて，ビニルアクリレート（LXXXVII，LXXXVIII）とニッケルハイドライド（XCIV）を生成し，この（XCIV）が生じたビニルアクリレート（LXXXVI，LXXXVII）を部分的に接触還元してエチル－4－ペンテネート（LXXXIX）を生成する。

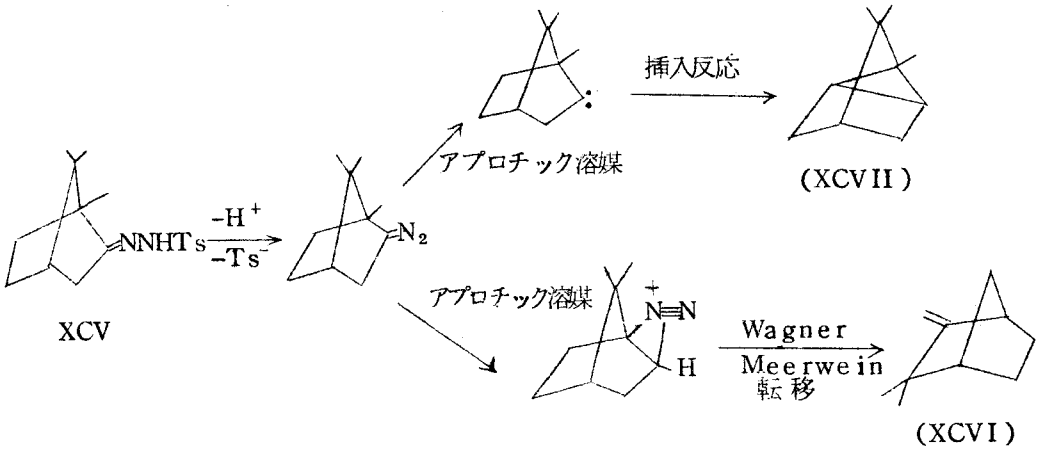
それではパラジウム錯体ではなぜ同様な反応が起らないのであろうか。これはC－Ni結合がC－Pd結合よりも弱いため前者ではカルベンの挿入反応が起るが後者では起らないからであろうと考えられる。結局カルベンの場合も一酸化炭素の場合と同様に炭素－金属結合に挿入して反応が始るのではないかと考えられる。

第 5 編　カルベン中間体とカーボニウムイオン中間体

第 1 章　緒　　言

トシルヒドラゾンをアプロチック溶媒中塩基で処理するとジアゾ化合物を経てカルベン中間体が生成するが，プロチック溶媒中ではカーボニウムイオン中間体が生成する。[37,38,39]

例えば，カンファートシルヒドラゾン（XCV）を 2,2,2，トリフルオルアルコール中で分解するとカンフェン（XCVI）が優先的に生成し，ダイグライム中で分解するとトリサイクレン（XCVII）が生成することが知られている。[103,104]



ジアゾ化合物の酸分解もカーボニウムイオンを経ると考えられていた。[105] すなわち，プロチック溶媒と同様に考えられる。しかしながら，アプロチックプロチックというのは，はなはだあいまいであり，最近 Schechter 等は[106] アルコール溶媒についてそのプロトンの出しやすさを定義した。

このように溶媒の種類によって，出発物は同じでも全く異なった中間体を経，生成物が異なってしまうのは興味ある点である。

また最近ビニルカルベン，ビニルカチオンに非常に注目が集まっているが，著者はビニルカルベンの合成を試みている途上において，ビニルカチオンの問題にふれてみた。

第 2 章　ジエチルジアゾサクシネートの酸および熱分解

§2－1　緒　　言

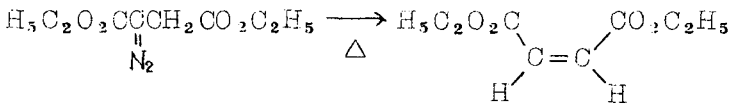
第１編第５章において，ジエチルジアゾサクシネート（XXXⅡ）の種々の溶媒（アプロチック）中における熱分解と酸分解と行い生成するオレフィンのシス（XXXⅢ）／トランス（XXXⅣ）比を検討した（表Ⅱ）。この表からわかるように，アプロチック溶媒中ではその比は７以上であり，塩酸中ではその比は４であった。すなわち第１編５章の考察の部で予想したごとくカルベン分解ではシス／トランスが大きく，一方カーボニウムイオンを経る反応ではトランス体が増加した。ところが，酢酸分解ではシス／トランス比は１２となり，むしろカルベン分解に近い値を示した。

酸分解ではカーボニウムイオンを経るという従来の考え方に疑問が生じてきた。

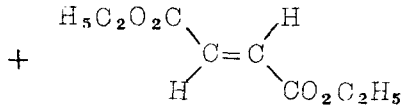
そこで酸分解における中間体（カルベンかカーボニウムイオンか）を検討するためジエチルジアゾサクシネート（XXXⅡ）を重水素でラベルした塩酸，酢酸，エタノール，シクロヘキサノール中で分解した。

§2－2　結果および考察

第１編第５章で示したようにジエチルジアゾサクシネート（XXXⅡ）をアプロテック溶媒中で熱分解するとオレフィン（XXXⅢ），（XXXⅣ）が生成した。



XXXⅡ　　XXXⅢ



XXXⅣ

塩酸中で分解すると，オレフィン（XXXⅢ，XXXⅣ）（３３％）と１，２，ジカルベトキシ－１－クロルエタン（XCⅧ）（６６％）とが得られた。

$$H_5C_2O_2CC(=N_2)CH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow{HCl} XXXIII + XXXIV + H_5C_2O_2CCHClCH_2CO_2C_2H_5$$

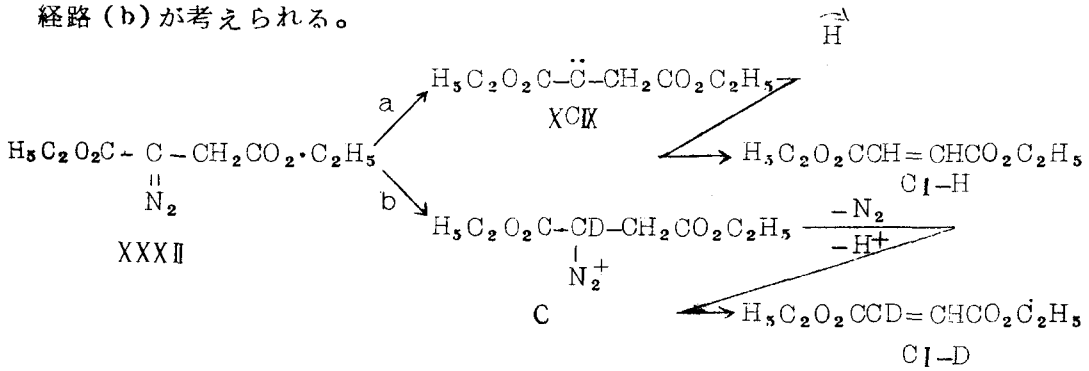
XXXII　　XCVIII

酢酸中で分解するとオレフィン（XXXIII, XXXIV）（32%）と1,2ジカルベトキシ－エチルアセテート（XLVI）（64%）とが得られた。

$$H_5C_2O_2CC(=N_2)CH_2CO_2C_2H_5 \xrightarrow{CH_3COOH} XXXIII + XXXIV + H_5C_2O_2CCH(OCOCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$$

XXXII　　XLVI

置換生成物（XCVIII）と（XLVI）とは（XXXII）の酸分解によって生成したカーボニウムイオンに Cl^- または CH_3COO^- が攻撃したものである。一方オレフィン（XXXIII）（XXXIV）生成反応においては，二つの経路が可能である。カルベン（XCIX）を生成しこの2価炭素への分子内水素転移[18]（a）と（XXXII）へのプロトン付加によってジアゾニウムイオン（C）を生成しこれからβ－脱離が起る経路（b）が考えられる。



今（XXXII）を重水素化された溶媒中で分解するなら，この2つの経路は生成物のオレフィンを解析することによって容易に区別できる。もしオレフィンが経路（a）によって生成するならば，溶媒の重水素はオレフィン（CI–H）に入りこむ余地はない。なぜならこの経路は分子内1・2水素転移[18]であるから。
一方，経路（b）はまづ溶媒からの D^+ が（XXXII）に付加してα位が重水素化されたジアゾニウムイオン（C）が生成し，つづいてβ脱離によってオレフィン（CI–D）を与えるであろう。この（CI–D）は，カーボニウムイオン中間体にお

いてHがさらにDによって置換されないぐらい脱離反応が速ければ，オレフィン位の水素は50％重水素化される。

(XXXⅢ)を塩酸－d_1－D_2O，酢酸－d_1，エタノール－d_1，シクロヘキサノール－d_1中で分解した。生成したオレフィンを分取ガスクロマトグラフィーで精製し，重水素の混入を核磁気共鳴スペクトルによって検討した。その結果を表Ⅶに示した。予備実験で，オレフィンの水素は反応条件下では溶媒の重水素と置換しないことを確かめた。

表Ⅶ　(XXXⅡ)の分解で得られたオレフィン(CI)への重水素の混入

溶媒	(CI)の収率(％)	(CI)のD化(％)	カルベン経路(a)
DCl–D_2O	33	51 ± 3	0
CH_3COOD	32	17 ± 3	66
CH_3CH_2OD	72	11 ± 5	78
–OD	82	4 ± 2	92

塩酸－d_1，酢酸－d_1による分解では置換生成物である(XCⅧ)，(XLⅥ)が生成するが，これ等のメチン位の水素は100％重水素化されていた。すなわち置換生成物はカーボニウムイオン経路(b)を通って生成したものである。

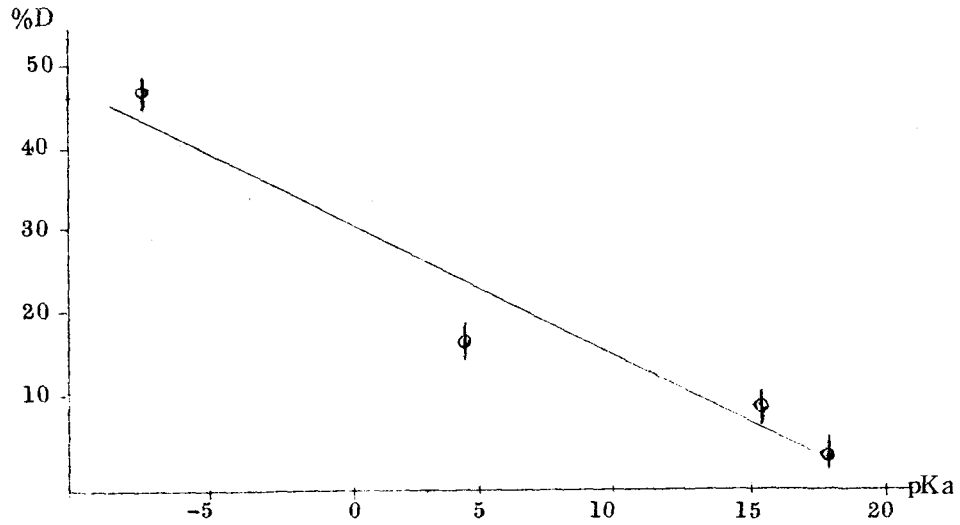
オレフィン生成に関しては表Ⅶより明かなように，(XXXⅡ)の塩酸中での分解で生成するオレフィンは51±3％重水素化された。すなわち完全にカーボニウムイオン経路(b)で進行した。

さらにこのことはカーボニウムイオンの段階で(CI)の水素が重水素によって置換されないことを示している。従って，塩酸のような強い酸中では従来の考え方が[37,38,39]が(XXXⅡ)の分解に対して適用できる。一方酢酸－d_1中では17％しか重水素化されなかった。すなわちオレフィン(CI)の34％は経路(b)を経て生成した。オレフィン生成の主経路(66％)はカルベンを通る経路(a)であった。さらに(XXXⅡ)をシクロヘキサノール－d_1中で分解すると，オレフィンには4％しか重水素は入ってこなかった。オレフィンの大部分(92％)はカルベンを経て生成した。

以上の結果から，従来の考え方[37,38,39]は強い鉱酸中ではあてはまるが，有機酸またはアルコール中の分解では定説に反して溶媒がプロチックである

にも拘らず，主としてカルベンを経ることが明かとなった。

ここで，溶媒のpKa値[107]と(CI)の重水素化の割合(%)とをプロットしてみると図XIVに示す直線関係が得られた。



図XIV　溶媒のpKa対重水素化の割合(%)

このことは，大部分のプロチック溶媒においてジアゾ化合物のカルベン分解とカーボニウムイオン分解とは競争しており，両者の割合は溶媒のpKa値と関係があることを示している。

最近，Schechter等は[106]種々のアルコール溶媒に関してカルベン分解とカーボニウム分解との割合は，溶媒のプロトン当量と酸性度とに関係することを指摘した。Closs等は以前，フェニルジアゾメタンの酸分解の研究で反応中間体は酸性度によって支配されるのではないかと示唆した。[108]ここで著者が得た結論はCloss等の仮定を実証するものであり，またアルコール溶媒に限らずより広い範囲の溶媒において，そのpKa値が支配的因子であることを示したものである。

§2－3　実　　験

2－3－1　ジエチルジアゾサクシネート（XXXⅡ）の塩酸中での分解

（XXXⅡ）（1.0g）をエーテル（10mℓ）に溶解し，濃HCl（5mℓ）で分解した。水で洗い，$NaHCO_3$で中性にし，エーテルを留去してガスクロマトグラフィーで分取した。

（XXXⅢ＋XXXⅣ）（33%），（XXXⅢ）／（XXXⅣ）＝4，1.2ジカルベトキシ－1－クロルエタン（XCⅧ）（66%）とが生成した。

1.2ジカルベトキシ－1－クロルエタン（XCⅧ）

赤外吸収スペクトル：ν_{neat} 1745，1290，1200，1035cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：5.48～5.63（多重項，1H），
5.71～6.03（多重項，4H），
6.82～7.38（八重項，2H），
8.64～8.85τ（三重項－三重項，6H）

元素分析　分析値：C，46.20%；H，6.22%；Cl，16.52%

$C_8H_{13}O_4Cl$としての計算値：C，46.05%；H，6.28%；Cl，16.79%

2－3－2　（XXXⅡ）の酢酸中での分解

2－3－1と同様にして分解した。（XXXⅢ＋XXXⅣ）（32%），（XXXⅢ）／（XXXⅣ）＝12，であり，置換生成物として，1.2ジカルベトキシエチルアセテート（XLⅥ）（64%）が生成した。（XLⅥ）については，第1編§5－4－2参照。

2－3－3　（XXXⅡ）の重水素化された溶媒中での分解

DCl（20%DCl in D_2O，Dmin.99%），CH_3COOD（99%），エタノール－d_1（99%），シクロヘキサノール－d_1（85%）を用いた。

エタノール－d_1，シクロヘキサノール－d_1中での分解ではオレフィンが生成物であったので，置換生成物については検討を加えなかった。

DCl中での分解で置換生成物（XCⅧ）が生成したがそのメチン位の水素は100%重水素化されていた。

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：5.71～6.03（多重項，4H），
6.82～7.32（四重項，2H），
8.64～8.85τ（三重項－三重項，
6H）

CH_3COOD 中でも同様に，（XLVI）は，そのメチン位の水素が100％重水素化された。

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：5.72～5.99（四重項－四重項，4H），
7.27（一重項，2H），7.93（一重項，
3H），8.65～8.84τ（三重項－
三重項，6H）

オレフィン中の重水素化の割合は第1編§3－3－2の方法で[22]核磁気共鳴スペクトルの面積比から求めた。

信頼区間　$t_\phi(\alpha)\frac{\sigma e}{\sqrt{n}}$　（信頼度95％）

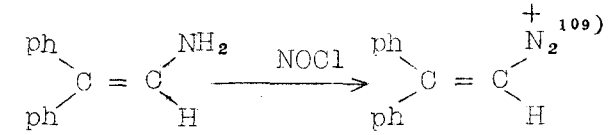
$n=5$，$\alpha=0.05$，$\phi=4$

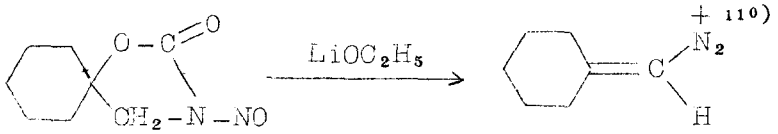
$$\sigma e=\sqrt{\frac{S}{n-1}}=\frac{1}{2}\sqrt{S}\qquad S=\sum_{i=1}^{5}(x-x_i)^2$$

第 3 章　ビニルカルベンとビニルカチオン

§3－1　緒　　言

ビニルカルベンはその構造の特異性から興味がもたれ，合成への試みが多くなされてきた。[1,2] しかしその合成途上において常に問題になるのはビニルカチオンを経るのではないかということである。すなわちビニルカルベンの先駆体のビニルジアゾ体の合成方法においてビニルジアゾニウムイオンを経由せざるを得ないからである。





このビニルジアゾニウムイオンからビニルカルベンが生成するにはH^+が脱離すればよい。しかしN_2がそれより先に脱離する可能性もありこの場合はビニルカチオンが生成することになる。著者はこのような複雑さのないビニルカルベンの合成法を試みた。すなわち，

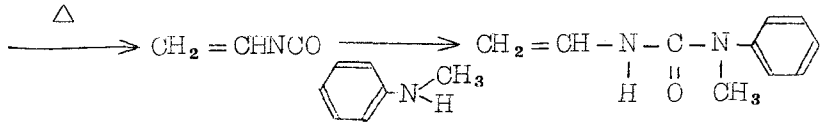
$$CH_2=CH-\underset{\underset{NO}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NR_2 \xrightarrow[NaOCH_3]{} CH_2=C: \quad ?$$

N－ニトロソ尿素誘導体を塩基で処理するとジアゾ化合物を経てカルベンが得られることが知られている[111]が，それではビニル－N－ニトロソ体を合成しこれを塩基で処理すれば，フリーのビニルカルベンが得られないであろうかと考えた。

§3－2　結果および考察

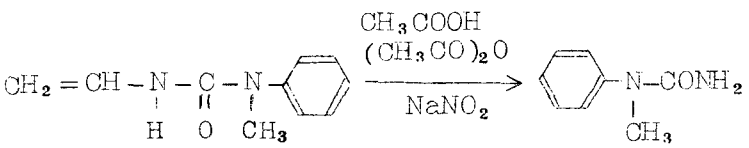
N－ビニルN′メチルN′フェニル尿素（CII）の合成を文献[112]に従い合成した。(CII)は，ビニルイソシアナートから89％収率で得た。

$$CH_2=CHCOOH \xrightarrow[C_6H_5COCl]{} CH_2=CHCOCl \xrightarrow[NaN_3]{} CH_2=CHCON_3$$



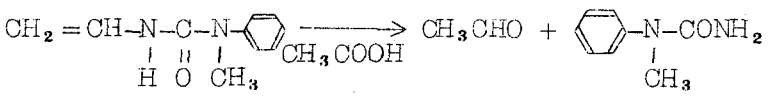
CⅡ

N－H結合をN－NO結合にするのには多くの方法があるが[113]，最も一般的なのは酸性条件下での$NaNO_2$との反応である。そこで（CⅡ）を酢酸－無水酢酸溶媒で$NaNO_2$と反応させたところ予期に反してN－ニトロソビニル体は得られず，Nメチル Nフェニル尿素（CⅢ）（40％）が生成した。なお（CⅡ）のように片方のNをメチル基とフェニル基で置換したものを用いたのは，ニトロソ化されるN－Hを限定するためであった。



CⅡ　　CⅢ

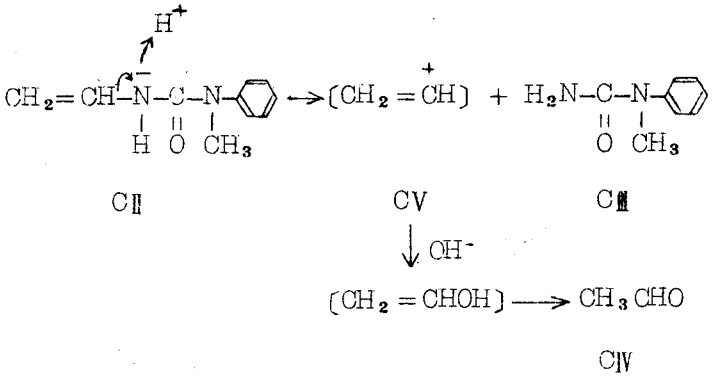
酸性条件下ではN－ニトロソ化される以前にC－N結合が切れるのではないかと考えられる。そこで，（CⅡ）を塩酸で処理して，その塩酸塩の核磁気共鳴スペクトルをとると，すでにビニル基の吸収はなくフェニル基とメチル基の吸収のみが観測された。この塩酸塩にNH_3ガスを吹き込むと（CⅢ）が30％収率で得られた。従って酸性条件下でビニル炭素－窒素結合が切れることが明かとなった。それではビニル基のゆくえはどうなったのか疑問である。注意深く検討した結果，（CⅡ）を室温で酢酸に溶解しただけで，（CⅢ）50％およびアセトアルデヒド（CⅣ）35％が得られることがわかった。



CⅡ　　CⅣ　　CⅢ

アルキルあるいはアリール尿素誘導体がこのような条件下では開裂しないのに比べてビニル誘導体の場合は異常である。

以上の反応の経路は次のように考えることができるであろう。



(CⅡ)にH^+が攻撃して，ビニルカチオン(CV)と(CⅢ)とが生成する。さらに(CV)にOH^-が攻撃してビニルアルコールとなり，(CⅣ)が生成する。従ってこの反応はビニルカチオンの発生法の有効な方法となるであろう。

当初の目的であったN－ニトロソ体を合成するためには，中性条件下のニトロソ化の方法を用いなければならない。

§3－3 実　験

3－3－1　N－ビニルN′メチルN′フェニル尿素(CⅡ)

アクリル酸216g(3mole)とベンゾイルクロライド844g(6mole)との混合物にハイドロキノン0.5gを加え，オイルバスですばやく蒸留した。85°までの沸点の液体を集め，ハイドロキノン0.5gを加え再蒸留した。bp74～77°のアクリル酸クロライド142g(1.56mole)が得られた(53%)。(文献[114] 72～74°/740mm Hg)。このアクリル酸クロライド142gを250mlトルエンに溶解した溶液を，ナトリウムアジド104gを250mlの水にとかした溶液上に温度を10°以下に保ちながら序々に攪拌しながら滴下した。

4時間後，トルエン層を分離し，塩化カルシウムで乾燥した。トルエン溶液にメタージニトロベンゼン1gを加え蒸留しbp80°までを集め，これを再蒸留しbp37～39°のビニルイソシアナート[115]を得た(81g，76%)。このビニルイソシアナート71gを無水エーテル100mlにとかしこれを，N－メチルアニリン107gを150ml無水エーテルに溶解した溶液上に攪拌しながら序々に滴下した。2時間後白色結晶が析出した。ろ過して，エタノ

ールで再結晶して(CⅡ)を得た(157㎎, 89%)。

mp 122～123°(文献[112] 123～124°)

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3350, 1670, 1640, 1600, 1500, 995, 845 cm^{-1}

元素分析　分析値：C, 68.40%; H, 6.90%; N, 15.94%

$C_{10}H_{12}N_2O$としての計算値：C, 68.16%; H, 6.86%; N, 15.90%

3－3－2　(CⅡ)の酢酸－無水酢酸系での亜硝酸との反応

(CⅡ)10㎎(0.057mole)を氷酢酸70%, 無水酢酸30% からなる混合溶媒60mℓにとかし0°に冷却した。撹拌しながら18mℓの水にとかした$NaNO_2$ 4㎎(0.058mole)を序々に滴下した。クロロホルムで抽出して蒸留した。112～117°/5×10^{-2} mmHg で得られた液体は放置しておくと結晶化した。ベンゼン－リグロインで再結晶した。3.4㎎(40%)のN－メチルN－フェニル尿素(CⅢ)が得られた。

mp 80～81°〔文献値[116] mp 82°〕

赤外吸収スペクトル：ν_{nujol} 3480, 3280, 1645, 1600, 1500, 1470 cm^{-1}

標品を文献[116]に従い別途合成して確認した。

3－3－3　(CⅡ)の塩酸塩

(CⅡ)2㎎をメタノール50mℓに溶かし，氷で冷却しながら乾燥HClガスを通した。減圧でメタノールを留去すると白色結晶が得られた。(CⅢ)の塩酸塩と考えられる。これをD_2O溶媒で核磁気共鳴スペクトルを測定した。2.35～2.65τ(多重項，5H)，6.7τ(一重項，3H)。この塩酸塩1㎎をクロロホルムに溶解しNH_3ガスを吹き込んだ。白色沈澱をろ過し，母液から(CⅡ)0.68㎎が得られた。

3－3－4　(CⅡ)と酢酸との反応

(CⅡ)5㎎を酢酸25mℓにとかし，しばらくすると赤褐色になった。反応系の温度を上げ(但し酢酸の沸点以下)，トラップ部分から低沸点の液体(CIV)

が得られた（0.58g）。

これは銀鏡反応を示し，またフェーリング溶液を還元した。2.4ジニトロフェニルヒドラゾン体のmp 165～166°であった。アセトアルデヒドの2.4D体の文献値[117]のmp 167°であり，したがって(CⅣ)はアセトアルデヒドと決定した。(CⅣ)の2.4ジニトロフェニルヒドラゾンの元素分析

分析値：C，43.12%；H，3.67%；N，24.95%

$C_8H_8N_4O_4$としての計算値：C，42.86%；H，3.60%；N，24.99%

さらに標品とも比較して確認した。

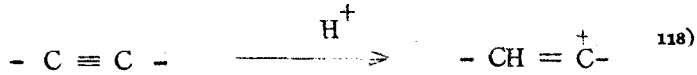
ドラップ部分を除いて，溶媒を減圧で留去して残渣をアルミナクロマトクラフィーで分離した。(CⅢ)2gが得られた。

第 4 章　総　括　討　論

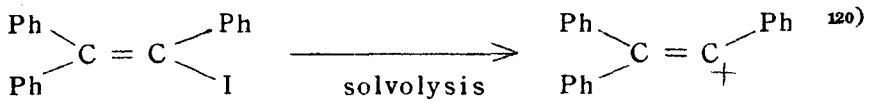
従来，ジアゾ化合物の分解はプロチック溶媒中ではカーボニウムイオン中間体を経て，一方アプロチック溶媒中ではカルベン中間体を経て進むというのが通説であった。[37,38,39] プロチックと云うのは，あいまいであるが，大体アルコール性溶媒は前者に含まれ，炭化水素，エーテル溶媒などは後者であると考えられていた。最近Schechter等は[106] アルコール溶媒について系統的な研究を行いプロトンの出しやすさを定義した。このように有機溶媒については序々に詳細な研究が始まったところである。

一方ジアゾ化合物の酸分解についても従来は一律にカーボニウムイオン中間体を経ると考えられていた。[105] しかるに，ジエチルジアゾサクシネートの酸分解においてはこの従来の考え方に疑問が投げかけられた。プロチック溶媒と有機酸，鉱酸をも含めてこれ等の溶媒のpKaによって反応中間体が支配されることを明かにした。この問題に関しては，今後の詳細な研究にまたねばならないが一つの重要な問題提起となるであろう。また同じような中間体に対する複雑さが，ビニルカルベン合成途上において生じてくる。やはりビニルカチオンが含まれる可能性があった。著者は純粋のビニルカルベンの合成を試みたがその途上において，ビニルカチオンの新しい発生法を見出した。すなわち従来ビニルカチオンの発生法としては，ビニルアミンの脱アミン化[109]，ビニルトリアゼンの酸分解[118]，アセチレンへのプロトン付加[119]，ビニル化合物の加溶媒反応[120] などがあったが，これに加えてビニル尿素誘導体の酸分解も1つの有効な方法となるであろう。

109)

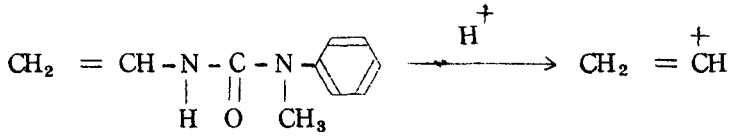


118)



120)

ビニル尿素誘導体の場合は，



酸性条件下で開裂するのはビニル置換基の場合だけである。

結　　論

カルベンの反応は従来の有機反応と異なり，スピン多重度によって反応が支配されるという興味ある一面をもっている。また有機合成面では，ステロイドから水素原子に致るまでカルベンと反応しない化合物はないと云われるぐらいカルベンは反応性の高いものであり，合成化学上も重要な化学種である。著者はこれ等の点に着目して，カルベンの電子状態と化学反応性について有機化学的および物理化学的方法により研究すると共に，一方ではカルベンを用いる新しい有機合成反応を開発することを目的とした。本論文に述べられた内容を要約すると次のようになる。

第１編では１重項カルベン特有の反応を見出しこれについて研究した。従来，付加反応，挿入反応，水素ひきぬき反応などについてはスピン多重度と反応性との関連については詳しく研究されていた。然るに２価炭素への転移反応については多くの反応例が知られているにも拘らず電子状態についての知見は得られていなかった。２価炭素への転移傾向はH＞Ph＞CH_3といわれてきたがHとPh との順序については明確ではなかった。まづこのことを確立するためベンジルカルベンの反応を検討した。ベンジルカルベンは主生成物として，その２価炭素へのHまたはPh の転移によるスチレンを与えた。一方シス－２－ブテンへの付加反応の結果よりベンジルカルベンは１重項状態で反応していることが明らかとなった。また重水素でラベルしたベンジルカルベン－２－d_2を用いて研究した結果，スチレンは圧倒的にH転移によって生成したことが明かとなった（H＞Ph）。従ってこれらを考え合わせて，２価炭素への水素転移は１重項状態で起ると結論された。さらにこのことを１－フェニルジアゾエタンの光増感分解で証明した。すなわち，この場合も水素転移生成物であるスチレンが生成するがその収率は，光増感分解によって３重項状態にすると激減した。ここに，２価炭素への水素転移は１重項で進むことを明らかにしたが，その遷移状態については，２価炭素がSP^2混成をとりその空のP軌道へハイドライドが転移していくと考えた。この遷移状態をもとにして，２価炭素への水素転移によって生成したオレフィンの立体化学を考察した。その結果，立体化学は生成物の熱力学的安定性ではなく１

重項カルベンのコンホメーションによって支配されることを明らかにした。さらに，カルベンの水素転移反応によって通常の方法では合成困難な熱力学的に不安定なオレフィンを容易に合成できる可能性のあることを指摘した。

第２編では物理化学的方法を応用し，ジベンゾ〔a, d〕シクロヘプタトリエニリデンの電子状態について検討した。ＥＳＲスペクトルから基底状態は３重項状態であることを明らかにした。また７７°Ｋでの吸収スペクトルの測定に成功した。カルベンの室温での化学的反応性を物理化学的知見と結びつけるには，後者が７７°Ｋでのカルベンの知見であるためそのまま関連づけるのは従来問題とされていた。室温でのフラッシュホトリシスを行ないそのスペクトルが７７°Ｋの吸収スペクトルと同一であることから，７７°Ｋでの物理化学的知見を室温の化学反応と関連できると結論した。さらに，フラッシュホトリシスの研究からジベンゾ〔a, d〕シクロヘプタトリエニリデンの寿命が10^{-5} secであることを明らかにした。

第３編では，ＥＳＲスペクトルからその存在は証明されたが，化学反応性の面では全く未開拓であった５重項カルベンについて研究した。メタ－フェニレンビスメチレンはシス－およびトランス－２－ブテンに立体特異的に付加した。しかしながら反応系をシクロヘキサンで希釈してカルベンを基底状態におとして反応させたところ非立体特異的付加となった。従来，基底３重項カルベンでも希釈によって非立体特異性の程度が大きくなる例は認められているが，この場合のように最初は完全に立体特異的であったのが希釈によって非立体特異的となったのは初めての例である。これは基底３重項カルベンでは最初からある程度１重項－３重項のintersystem crossingが起こっており希釈により３重項の濃度が増加したことを示しており，これに反して５重項カルベンでは１重項－５重項のintersystem crossingは希釈によってはじめて可能になることを示していると考えた。従って，５重項へのintersystem crossingは遅いと提唱した。

またメタ－フェニレンビスフェニルメチレンについても検討した。

第４編ではカルベンの新しい反応の開発を目的として遷移金属－オレフィン錯体とカルベンの反応を行なった。π－アリルニッケルブロマイドはジアゾ酢酸エチルと反応してブタジエン誘導体を与えることを見出した。この反

応はニッケル-炭素結合へのカルベンの挿入反応によって起こると考えて合理的であった。形式的にカルベンと同じく2価炭素である一酸化炭素がやはり遷移金属一オレフィン錯体との反応において，金属一炭素結合への挿入によって反応が始まることが知られているので，今後カルベンと遷移金属一オレフィン錯体との反応の発展が期待される。

第5編ではカルベン中間体とカーボニウムイオン中間体とに関して研究した。従来ジアゾ化合物の分解は．アプロチック溶媒中ではカルベン中間体を経，プロチック溶媒または酸中ではカーボニウムイオン中間体を経ると考えられていた。

ジェチルジアゾサクシネートの酸およびアルコール中の分解における水素転移によるオレフィン生成反応は，この定説に従わないことを見出し，溶媒のpKa値が中間体の種類を決定するのに重大な因子であることを指摘した。

次いて．ビニルカルベンの合成を目的として，N-ニトロンNビニル尿素誘導体の合成途上において，意外なことにはN-ビニル尿素誘導体はアルキル，あるいはアリール尿素誘導体と異なり，酸性溶媒中でビニル炭素一窒素結合が切れることを見出した。すなわち，酸性条件下でビニールカチオンが発生すると考えられ，ビニル尿素誘導体の酸処理は最近注目を集めているビニルカチオンの新しい発生法になることを示した。

以上要するに，著者は2価炭素への水素転移反応は1重項電子状態で起こることを明らかにした。また水素転移反応によって生成するオレフィンの立体化学は1重項状態のコンホメーションによって支配されることを指摘した。さらにESRスペクトル．77°Kでの電子スペクトル，室温でのフラッシュホトリシスの測定を行ないカルベンに関する種々の新らしい知見を得た。未知であった5重項カルベンの反応性を明かにし，5重項状態へのintersystem crossingは遅いことを提唱した。さらにπ-アリルニッケル錯体とカルベンとの新しい反応を見出した。

またジアゾ化合物の分解における溶媒効果に関して従来の考え方が不充分であることを指摘し，溶媒のpK_a値が重要な因子であることを明らかとした。

著者の研究によって得られた結果がカルベンの化学，さらには有機合成化学の発展にいささかなりとも寄与すれば幸甚である。

終りに，本研究について終始御懇篤な御指導を賜わりました守谷教授をはじめ，終始御指導，御鞭撻を賜わりました化学教室の教授の皆様に謹んで感謝の意を捧げます。又，平素身近に種々御助言を賜わりました西田助教授をはじめ守谷研究室の諸氏に厚く感謝の意を表します。

引　用　文　献

1) W. Kirmse, "*Carbene Chemistry*", Academic Press Inc., New-York, N. Y., 1964

2) J. Hine, "*Divalcnt Carbon*", The Ronald Press Co., New York, N. Y., 1964

3) 守谷，村橋，化学と工業１５，1361(1962)

4) R. M. Etter, H.S. SKovroneK, P. S. SKell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1008(1959)

5) P. S. SKell, A. Y. Garner, *ibid.*, 78, 5430(1956)

6) P. S. SKell, R. C. Woodworth, *ibid.*, 78, 4496(1956)

7) a) W. Lwowski, F. P. Woerner, *ibid.*, 87, 5491(1965); b) H. M. Frey, *Chem. Commun.*, 260(1965); e) J. A. Bell, Progr. *Phys. Org. Chem.*, 2, 1(1964); d) F. J. Duncan, R. J. Cretanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3593(1962).

8) a) D. B. Richardson, M. C. Simmons, I. Droretzky, *ibid.*, 82, 5001 (1960); 83, 1934(1961); b) H. M. Frey, *Proc. Chem. Soc.*, 318(1959)

9) 村橋俊一，"博士学位論文"．（大阪大学）

10) a) L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3159(1961); b) B. H. Philip, J. Keating, *Tetrahedron Letters*, 523(1961)

11) a) J. H. Robson, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7112(1967); b) W. Kirmse, M. BuschKoff, *Ber.*, 100, 1491(1967)

12) a) L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5512(1959); b) *ibid.*, 82, 1002(1960); c) L. Friedman, J. Berger, *ibid.*, 83, 501(1961)

13) 山本嘉則，"修士学位論文"（大阪大学）

14) G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. V. Stouw, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 935(1965)

15) a) W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 4735(1952); b) D. G. Farnum, *J. Org. Chem.*, 28, 870(1963)

16) D. O. Cowan, M. M. Couch, K. R. Kopecky, G. S. Hammond, *ibid*, 29, 1922

(1964)

17) D. Todd, "*Org. Reaction*", John Wiley and Sons, Inc., New York. N. Y., 1949, vol Ⅳ p378.

18) I. Moritani, Y. Yamamoto, S. Murahashi, *Tetrahedron Letters*, 5755(1968)

19) G. Wittig, "*Newer Methods of preparative Org. Chem.*," Intersci, Pub., Inc., New York, N. Y., 1947, vol Ⅱ p575

20) C. D. Gutche, G. L. Bachman, R. S. Coffey, *Tetrahedron*, 18, 617 (1962)

21) W. Kirmse, H. Scholz, H. Arold, *Ann.*, 711, 22(1968)

22) K. Hatada, Y. Terawaki, 工業化学雑誌 71, 1163(1968)

23) G. L. Closs, J. J. Coyle, *J. Org. Chem.*, 31, 2759(1966)

24) M. Jones. Jr., K. R. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4013(1965)

25) E. Ciganek, *ibid.*, 88, 1979(1966)

26) M. Jones, Jr., A. Kulczycky, Jr., K. F. Hummel, *Tetrahedron Letters*, 183(1967)

27) K. R. Kopecky, G. S. Hammond, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2397(1961); 84, 1015(1962)

28) N. J. Turro, "*Molecular Photochemistry*," W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1965.

29) W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffman, *Ann.*, 614, 19(1958)

30) P. D. Bartlett, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3408(1962)

31) I. Moritani, S. Murahashi, K. Yoshinaga, H. Ashitaka, *Bull, Chem. Soc., Japan*, 40, 1506(1967)

32) I. Moritani, Y. Yamamoto. S. Murahashi, *Tetrahedron Letters*, 5697(1968)

33) W. G. Farnum, *J. Org. Chem.*, 28, 870(1963)

34) Th. Curtius, K. Thun, *J. prakt. Chem.*, (2)44, 167(1891)

35) R. N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2127(1945)

36) W. Kirmse, M. Buschkaff, *Ber.*, 100, 1491(1967)

37) L. Friedman, H. Shechter. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5512(1959)

38) J. W. Powell, M. C. Whiting, *Tetrahedron*, 7, 305(1959)

39) 守谷，山本，有機合成化学協会誌，25, 1121(1967)
守谷，山本「合成と溶解のための溶媒」篠田耕三編，丸善，1969, p109.

40) A. Streitwieser, Jr., W. D. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2888(1957)

41) E. L. Eliel, "*Stereochemistry of Carbon Compounds*", McGraw-Hill Book Comp., New York N. Y., 1962, p337.

42) N. L. Owen, N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.*, 264(1963)

43) Y. Yamamoto, I. Moritani, *Tetrahedton Letters*, 3087(1969)

44) W. Wislicenus, *Ann.*, 246, 317(1888)

45) J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., "*Photochemistry*" John Wiley and Sons, Inc., New York N. Y., 1967, p734.

46) F. W. Whitmore, C. I. Noll, V. C. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 684 (1939)

47) I. Schurman, C. E. Boord, *ibid.*, 55, 4937(1933)

48) P. D. Bartlett, L. J. Rosen, *ibid.*, 64, 543(1942)

49) W. G. Braum, D. F. Spooner, M. R. Fenke, *Anal. Chem.*, 22, 1074(1950)

50) C. F. H. Allen, "*Org. Syntheses*", John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., Col. vol II, p156.

51) P de Mayo, "*Molecular Rearrangements*" Intersci. Pub. Inc., New York, N. Y., 1963, vol I, p416

52) W. A. Pryor, "*Free Radicals*," McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, N. Y., 1966 p266.

53) H. E. Zimmerman, A. Zweig, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1196(1961)

54) A. Streitwieser, "*Molecular Orbital Theory for Orgaic Chemistry*," John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1961, p380.

55) J. D. Roberts, "*Molecular Orbital Calculations*," W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1962, p118.

56) M. Jones, Jr., W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2200(1968)

57) H. E. Zimmerman, J. H. Munch, *ibid.*, 90, 187(1968)

58) R. A. Moss, *Chem. and Eng. News*, June 30, 50(1969)

59) W. Kirmse, H. J. Schladetsch, H. W. Bücking, *Ber.*, 99, 2579

60) E. Wasserman, A. M. Trozzolo, W. A. Yager, R. A. Murray, *J. Chem. Phys.*, 40, 2408(1964)

61) C. A. Hutchison, Jr., G. A. Reason, *J. Chem. Phys.*, 42, 2545 (1965)

62) A. M. Trozzolo, *Accounts. Chem. Research*, 1, 329(1968)

63) G. L. Closs, C. A. Hutchison, Jr., B. Kohler, *J. Chem. Phys.*, 44, 413(1966)

64) I. Moritani, S. Murahashi, M. Nishino, K. Kimura, H. Tsubomura., *Tetrahedron Letters* 373(1966)

65) W. A. Gibbons, A. M. Trozzolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 172(1966) ; *ibid.*, 89, 293(1967)

66) S. Murahashi, I. Moritani, M. Nishino, *ibid.*, 89, 1257(1967)

67) I. Moritani, S. Murahashi, M. Nishino, Y. Yamamoto, K. Itoh, N. Mataga, *ibid.*, 89, 1259(1967)

68) K. W. Stevens, *Proc. Roy. Soc.*, A214, 235(1952)

69) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 811(1952); *J. Phys. Chem.*, 56, 801(1952); *J. Chem. Phys.*, 61, 20(1964)

70) Y. Yamamoto, I. Moritani, U. Maeda, S. Murahashi, *Tetrahedron* 25, (1969)

71) I. Moritani, S. Murahashi, H. Ashitaka, K. Kimura, H. Tsubomura, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5918(1968)

72) N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 39, 2603(1966)

73) J. Higuchi, *J. Chem. Phys.*, 38, 1237(1937)

74) R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wasserman, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3213(1962)

75) E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G.

Smolinsky, *ibid.*, 89, 5076(1967)

76) K. Itoh, *Chem. Phys. Letters*, 1, 235(1967)

77) A. M. Trozzolo, R. W. Murray, G. Smolinsky, W. A. Yager, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2526(1963)

78) G.L.Closs, R. A. Moss, *ibid.*, 86, 4042(1964)

79) G.L.Closs, L.E.closs, *Angew. Chem.*, 74, (431(1962)

80) A.M. Trozzolo, R.W.Murray, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4990(1962)

81) C.D.Gutsche, G.L. Bachman, R.S.Coffey, *Tetahedron* 18, 617(1962)

82) N.S.Zonew, *Chemisches. Zentralblatt*, 1, 1497(1923)

83) R.W.Murray, A.M.Trozzolo, *J. Org. Chem.*, 26, 3109(1961)

84) A.M.Comey, *Ber.*, 23, 1115(1890); E.Sakellarios, Th. Kyrimis, *Ber*, 57, 325(1924)

85) P.S.Skell, L.D.Wescott, Jr., J.P.Golstein, R.R.Engel, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2829(1965)

86) C.W.Bird, *Chem. Revs.*, 62, 283(1962); T.Tsuji, T. Kiji, S. Imamura, M.Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4350(1964); T.Tsuji, M.Morikawa, T. Kiji, *ibid.*, 86, 4851(1964)

87) R.F.Heck, *ibid.*, 85, 2013(1963)

88) G.P.Chiusoli, S. Merzoni, *Chem. Ind. (Milan)*. 45, 6(1963)

89) J.P.Candlin, K.A.Taylor, D.T.Thompson, "*Reaction of Transition-Metal Compexes*," Elsevier Pub. Com., New York, N.Y., 1968, p123

90) M.D.Johnson, M.L.Tobe, L-Y.Wong, *Chem. Commun.*, 298(1967)

91) R.K.Armstrong, *J. Org. Chem.*, 31, 618(1966)

92) E.T.McBee, G.W.Calundann, T.Hodgins, *ibid.*, 4260(1966)

93) G.Wittig, K. Schwarzenbach, *Ann*, 650, 1(1961); E.Müller, H.Frick, *ibid.*, 661, 38(1963); J. Feltzin, A. J. Restaino, R.B.Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 206(1955)

94) H.Werner, J.H.Richards, *ibid.*, 90, 4976(1968)

95) B.Bogdanovic, M.Kroner, G.Wilke, *Ann.*, 699, 1(1966)

96) I.Moritani, Y.Yamamoto, H.Konishi, *Chem. Commun.*, 1457 (1969)

97) E.J.Corey, M.F.Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2755(1967)

98) CIBA Ltd. Brit. Pat. 649988(1951), C.A., 45, 6357(1951)

99) E.B.Womack, A.B.Nelson, "*Org. Syntheses*" John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., col vol Ⅱ, p392.

100) E.P.Kohler, F.R.Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1045(1926)

101) D.D.Phillips, *ibid.*, 76, 5834(1954)

102) W.T.Dent, R.Long, A.J.Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1585 (1964)

103) V.Heubaum, W.A.Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 5070(1930)

104) P.Clarke, M.C.Whiting, G.Papenmeier, W.Reuch, *J. Org. Chem.* 27, 3356(1962)

105) V.Gould "*Advances in Physical Organic Chemistry*" Academic Press, New York, N.Y., 1967, vol V, p331.

106) J.H.Bayless, L.Friedman, F.B.Cook, H.Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 531(1968)

107) J.Hine, "*Physical Organic Chemistry*" McGraw-Hill Inc., New York, N.Y., 1956

108) G.L.Closs, R.A.Moss, S.H.Goh, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 364 (1966)

109) D.Y.Curtin, J.A.Kampmeier, R.O'Connor, *ibid.*, 87, 863 (1965); D.Y.Curtin, J.A.Kampmeier, M.L.Farmer, *ibid.*, 87, 874(1965)

110) M.S.Newman, A.O.M.Okorodudu, *ibid.*, 90, 4189(1968); M.S.Newman, A.O.M.Okorodudu, *J. Org. Chem.*, 34, 1220(1969); M.S.Newman, C.D.Beard, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5677(1967)

111) W.M.Jones, D.L.Muck, T.K.Tandy, Jr., *ibid.*, 88, 68(1966);

D.L.Muck, W.M.Jones, *ibid.*, 88, 74(1966)

112) R.C.Schulz, H.Hartmann, *Monatsheft Chem.* 92, 303(1961)

113) E.H. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6008(1955)

114) G.H.Stempel, Jr., R.P.Mariella, *ibid.*, 72, 2299(1950)

115) Y.Iwakura, M.Sato, T.Tamikado, T.Mizoguchi, *Chem. high polymer(Tokyo)* 13, 125(1956)

116) W.Gebhardt, *Ber.*, 17, 2095(1884)

117) F.Challenger, L.Klein, *J.Chem. Soc.*, 1646(1929)

118) W.M.Jones, F.W.Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1960(1967)

119) D.S.Noyce, M.A.Matesich, M.D.Schiarelli, P.E.Peterson, *ibid.*, 87, 2295(1965); D.S.Noyce, K.E.DeBruin, *ibid.*, 90, 372(1968); D.S.Noyce, M.D.Schiarelli, *ibid.*, 90, 1020(1968)

120) L.L.Miller, D.A.Kaufman, *ibid.*, 90, 7282(1968); W.M.Jones, D.D.Maness, *ibid.*, 91, 4314(1969)