



Title	不飽和小員環化合物の合成およびその化学反応に関する研究
Author(s)	細川, 隆弘
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/660
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

不飽和小員環化合物の合成および
その化学反応に関する研究

細 川 隆 弘

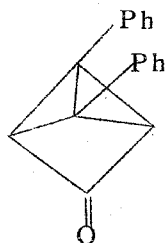
目 次

緒 言	
第 1 編 シクロプロペン誘導体	1
第 1 章 緒 言	1
第 2 章 ジアゾエステル化合物の合成	5
第 3 章 メチル 1-フェニル-1-ジアゾアセテート とジフェニルアセチレンとの反応によるシク ロプロペン誘導体の合成	13
第 4 章 メチル 4-フェニル-4-ジアゾブチレート とジフェニルアセチレンとの反応	16
第 5 章 メチル 4-フェニル-4-ジアゾブチレート とフェニルアセチレンとの反応	19
第 6 章 3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,5- ジフェニルピラゾレニンの熱転位反応	24
第 7 章 シクロプロペンカルボン酸メチルエステルの光反応	29
第 8 章 3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,5- ジフェニルピラゾレニンの光分解反応	31
第 9 章 総 括 討 論	45
第 2 編 シクロブタジェン誘導体	57
第 1 章 緒 言	57
第 2 章 $\underline{t}$ -ブチルアセチレンとビス(ベンゾニトリ ル)塩化パラジウムとの反応による, 1,2- ジ- $\underline{t}$ -ブチル置換シクロブタジェンパラジ ウム錯体の合成	62

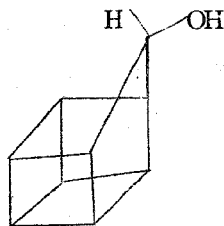
第 3 章	ジ- <u>t</u> -ブチルアセチレンとビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウムとの反応	81
第 4 章	ジ- <u>t</u> -ブチルアセチレンとエチレン塩化パラジウム錯体との反応	86
第 5 章	t-ブチルフェニルアセチレンとエチレン塩化パラジウム錯体との反応	87
第 6 章	シクロブタジェン金属錯体の光分解反応	92
第 7 章	<u>t</u> -ブチル置換シクロブタジェンパラジウム錯体の熱分解反応	97
第 8 章	総 括 討 論	109
結 論		112
引 用 文 献		115

本論文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ご指導のもとに行った不飽和小員環化合物の合成，およびその化学反応に関する研究の成果を記述したものである。

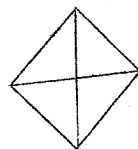
近年，有機合成化学の進歩は物理化学的手段の発展とあいまって目ざましいものがあるが，なかでもシクロプロペン，シクロブタジエンのような不飽和小員環化合物の化学の発展は，新しい合成法の開発と共に際立っており，種々の興味深い成果が報告されている。また，不飽和小員環化合物を中間原料として利用し，高度に歪を持った化合物を合成することは，ここ数年有機化学者の注目の的である。例えば，正宗らは，シクロプロペンの二重結合にカルベンを分子内付加させることにより，トリシクロ[2.1.0,0^{2,5}]ペンタン-3-オン **1** の合成に成功している。一方，Pettitらは，シクロブタジエン-鉄カルボニル錯体の反応を利用して，ホモキュウパン **2** の合成に成功している。これら高歪化合物合成の研究目的は，結合角を高度に歪めることによって有機化合物がいかなる特異性を持つに至るかを究明することにより，有機化学に新しい分野を開拓しようとするものである。と同時に，これら高歪化合物の合成は，従来の有機化学の合成的な手段では極めて困難であるため，むづかしい問題に対する挑戦であるとも言えよう。こうした化合物の中で，一つの極限体とされる正四面体構造を有するテトラヘドレン **3** は多くの努力がはらわれているにもかゝわ



1



2



3

らず、まだその合成に成功しておらず、その合成・単離の不可能さのため多くの
の人々によって“夢の化合物”の一つと呼ばれている。

すなわち、テトラヘドレンの合成のために考えられる代表的な方法としては

- I) シクロプロペニルカルベンの分子内付加
- II) シクロブタジェンの結合の移動 (bond-crossing)
- III) ビシクロ[1,1,0]ブタリデン(C_4H_4)の挿入反応
- IV) アセチレン結合の二重化反応

などがあるが、この中で III) および IV) の方法は本研究中にいくつかの研究グル
ープにより試みられたが、いずれも望ましい結果は得られていない。

著者は、テトラヘドレンを合成する目的で I) のシクロプロペニルカルベン
を用いる方法、および II) のシクロブタジェンによる方法の検討を計画した。
これらの方法では目的とするテトラヘドレンの合成までには至らなかったが、
その中間原料であるシクロプロペン誘導体の合成および新しいシクロブタジェ
ン、金属錯体の合成開発に成功し、II) の方法によりテトラヘドレン合成への
有望な足がかりを見出すことが出来た。

すなわち、I) の方法では、著者の研究と呼応し、他の数グループの研究者
により望ましい結果が得られないことが明らかとなったが、シクロプロペン誘
導体の新たな合成方法を開発している本研究過程で、ピラゾレニン誘導体の熱
反応で側鎖の脱離を伴う新しい転位反応を見い出した。一方、このものの光分
解反応でカルベン中間体を経る興味深い転位を起すことが明らかとなり、数多
くの新しい知見をうることに成功した。また、II) の方法において、シクロブ
タジェン錯体に立体的に大きな置換基を導入し、シクロブタジェン構造を歪め
テトラヘドレン骨格への異性化を容易にする目的で、t-ブチル基を置換基と
してもつシクロブタジェン-パラジウム錯体の合成を行った。その結果、1,2-
一位に t-ブチル基をもつシクロブタジェン錯体の合成に初めて成功した。さ
らに、このシクロブタジェン錯体から 1 の炭化水素同属体であるホモテトラヘ
ドレンが得られることを見出し、今まで困難とされていたテトラヘドレン合
成への道に新たな示唆を与えた。

本論文中，研究論文として学会誌に発表または投稿中のものはつぎのごとくである。

- (1) An Unusual Reaction of a Diazo Ester with Aryl Acetylenes and New Thermal and Photochemical Transformations of a 3H-Pyrazole.

守谷一郎，細川隆弘，小幡成美

J. Org. Chem., 34, 340 (1969).

- (2) 1,2-Di-*t*-butylcyclobutadienepalladium Chloride Complex.

細川隆弘，守谷一郎.

Tetrahedron Letters, No.35, 3021 (1969).

- (3) Di-*u*-chlorobis (di-*t*-butylacetylene) dipalladium and Related Complex.

細川隆弘，守谷一郎，西岡俊一

Tetrahedron Letters, No.43, 3833 (1969)

- (4) Photolysis of Tetraphenylcyclobutadienenickel Bromide.

細川隆弘，守谷一郎，

Bull. Chem. Soc. Japan, 43, No.4 (1970). (掲載決定)

- (5) *t*-Butyl Substituted Cyclobutadienepalladium Chloride and Related Complex.

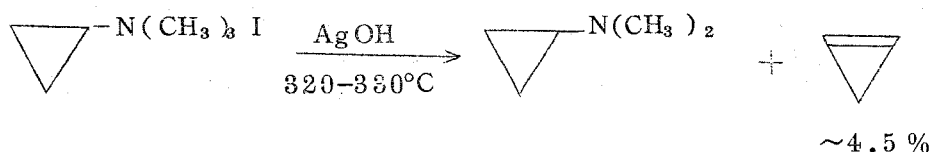
細川隆弘，守谷一郎

J. Organometallic Chem., (投稿中).

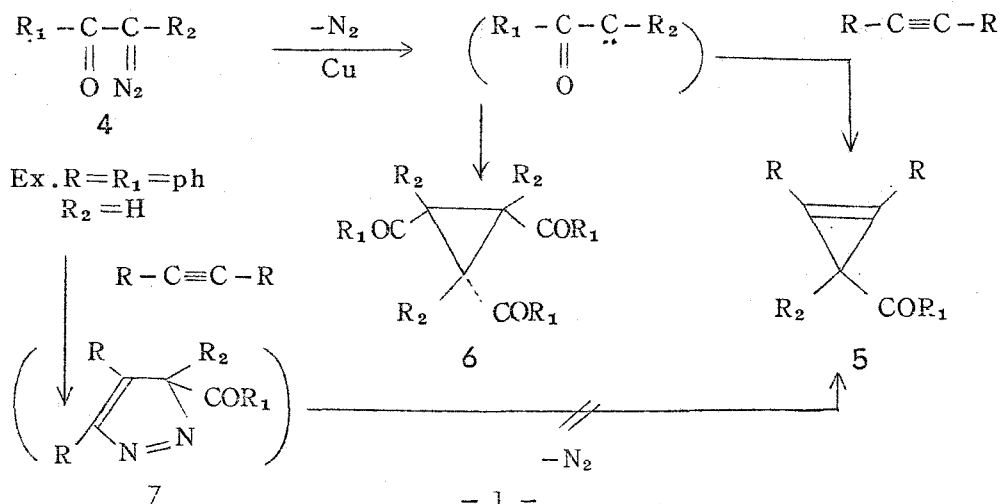
第一編 シクロプロペン誘導体

第 1 章 緒 言

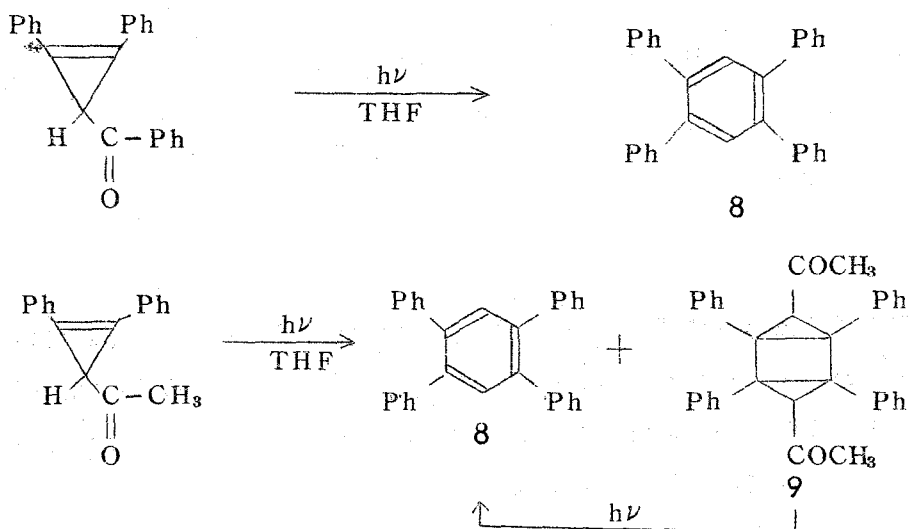
シクロプロペンの合成は、すでに 19 世紀末にその報告がみられるが、最初の確実な合成は 1923 年、Damjanov らによるホフマン分解によってなされている¹⁾。



ごく最近になって種々の方法が開発されているがもっともすぐれているのはカルベンのアセチレン類への付加による一段階合成法であろう。例えば、ジアゾケトン 4 から一段階でアシルシクロプロペン 5 が得られることが守谷研究室で見い出されている。^{2) a), b)} この反応では、同時にケトカルベンの三量体であるトリアシルシクロプロパン 6 が得られる。したがって、ジアゾ化合物 4 がアセチレン結合に 1, 3- 双極子付加して生成するピラゾレニン 7 を経てこの反応は進行するものでないことを示している。

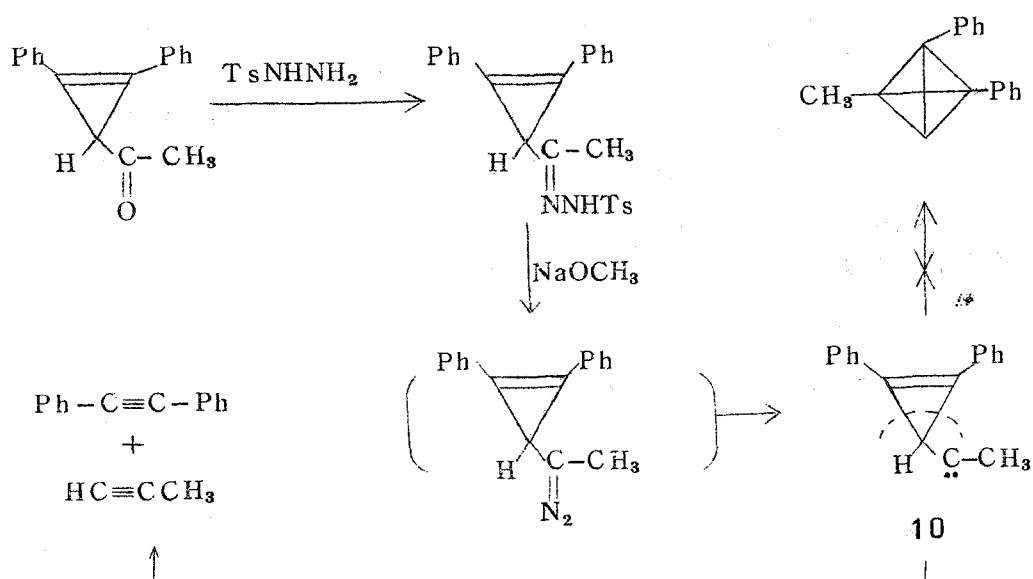


これらのアシルシクロプロペン類では、著者らの研究と呼応して、種々の興味ある化学反応が認められている。例えば、ベンゾイルシクロプロペンはその光反応でベンゼン誘導体 **8** を与えるが、アセチルシクロプロペンでは同時にトリシクロヘキサン体 **9** が得られる^{2) c), d)}。 **9** は同じ条件下で光照射を行うと **8** になることから、この光反応はシクロプロペンの二重結合の二量化によって反応は進行することを示している。

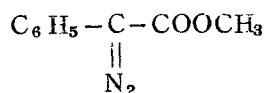


一方、アシルシクロプロペンから誘導されるシクロプロペニルカルベン **10** の反応ではトランとプロピンが得られ^{2) c), d)}、シクロプロペニルカルベン **10** は環開裂反応を引き起すことが本研究中に明らかとなった。

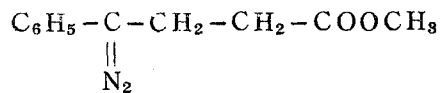
なお、この際シクロプロペニルカルベンの分子内付加生成物であるテトラヘドレンは得られていない。



著者は、以上のような研究と関連して、次の2つのジアゾエステル化合物を選び、シクロプロペン **13** を得る目的でアリルアセチレン類との反応について検討した。

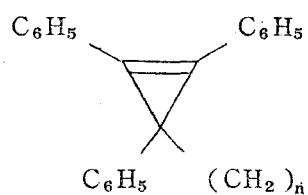


11



12

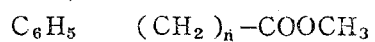
その結果、ジアゾエステル **11** からシクロプロペン **13a** が得られたが、**12** とジフェニルアセチレンとの反応からは予期に反し、シクロプロペン **13b** は得られずピラゾール誘導体を得た。ピラゾール誘導体の生成は、ジアゾエステル **12** が三重結合に1,3-双極子付加して生成するピラゾレニン誘導体から導かれると考えられた。そこで関連するピラゾレニン体の熱転位反応を検討した。



13

a, n=0

b, n=2



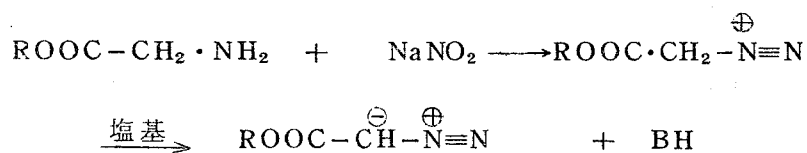
また，新たな方法でシクロプロペン 13bを得る目的でピラゾレニン誘導体の光分解反応に検討を加えた。

第 2 章 ジアゾエステル化合物の合成

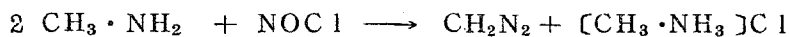
§ 2 - 1 緒 言

ジアゾ化合物の合成は下に示すように古くから種々の方法によってなされている³⁾。

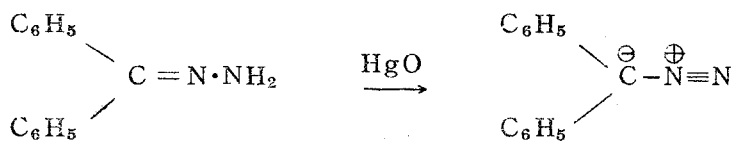
(1) アミンと亜硝酸塩による方法⁴⁾



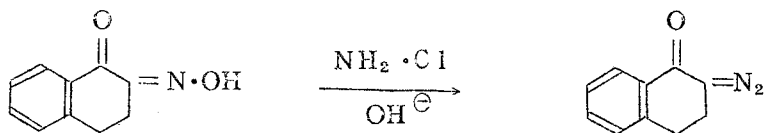
(2) 塩化ニトロシルを用いる方法⁵⁾



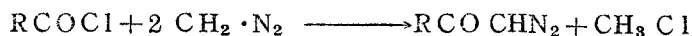
(3) ヒドラゾンの酸化反応⁶⁾



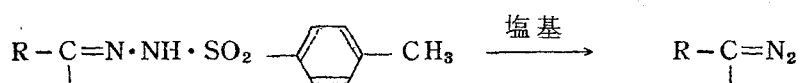
(4) オキシムとクロルアミンとの反応⁷⁾



(5) 酸クロリドとジアゾメタンとの反応⁸⁾



(6) p-トルエンスルフォニルヒドラゾンの塩基による分解反応⁹⁾

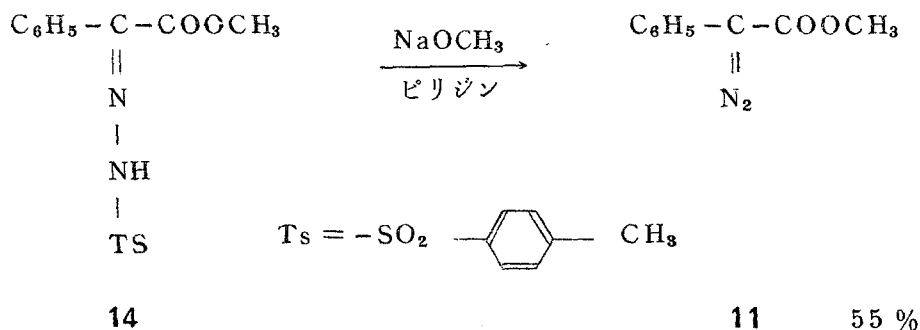


ここでは，p-トルエンスルフォニルヒドラゾンの塩基による分解反応を用いて，目的とするジアゾエステル化合物を得た。なお，他の方法についても比較検討した。

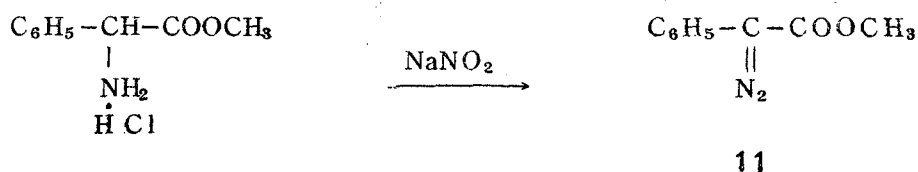
§ 2-2 結果および考察

出発原料である p-トルエンスルフォニルヒドラゾン **14**，**15** は，それぞれ相当するケトン体と p-トルエンスルフォニルヒドラジンとメタノール中で環流することにより，それぞれ 84 % (**14**) および 94 % (**15**) 収率で得た。

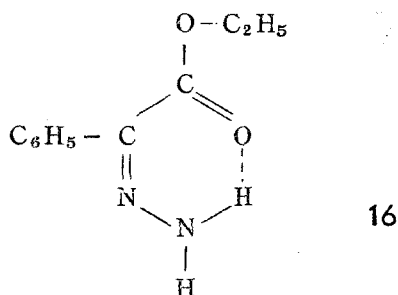
ヒドラゾン **14** をピリジン中ナトリウムメトキサイドで処理することにより，純度 63 % のメチル 1-フェニル-1-ジアゾアセテート **11** を 55 % という比較的良好的な収率で得ることに成功した。



従来，メチル 1-フェニル-1-ジアゾアセテートの合成は，アミンの塩酸塩を亜硝酸塩で処理する (1) の方法によってなされていた¹⁰⁾。

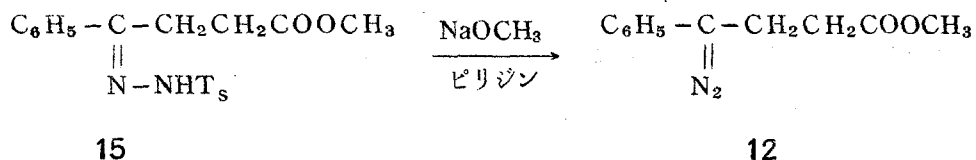


しかしこの反応は収率が悪く、文献によると 36 g のフェニルグリシンメチルエステルから 0.5 g の粗ジアゾエステルを得ているにすぎない¹⁰⁾。そこで、ヒドラゾンの酸化反応を用いる(3)の方法を適用して、ベンゾイル蟻酸エチルのヒドラゾン 16 を酸化水銀と処理して、酸化反応を試みたが、ベンゼン、エーテル、THF、等の溶媒を用いてもジアゾ化反応は進行しなかった。ヒドラゾン 16 の赤外線吸収スペクトルでカルボニル基の吸収が 1640cm^{-1} にみられ N-H とエステル基のカルボニルの酸素原子との間に強い水素結合を形成していることが認められた。そのため酸化反応は阻害されたものと考えられる。

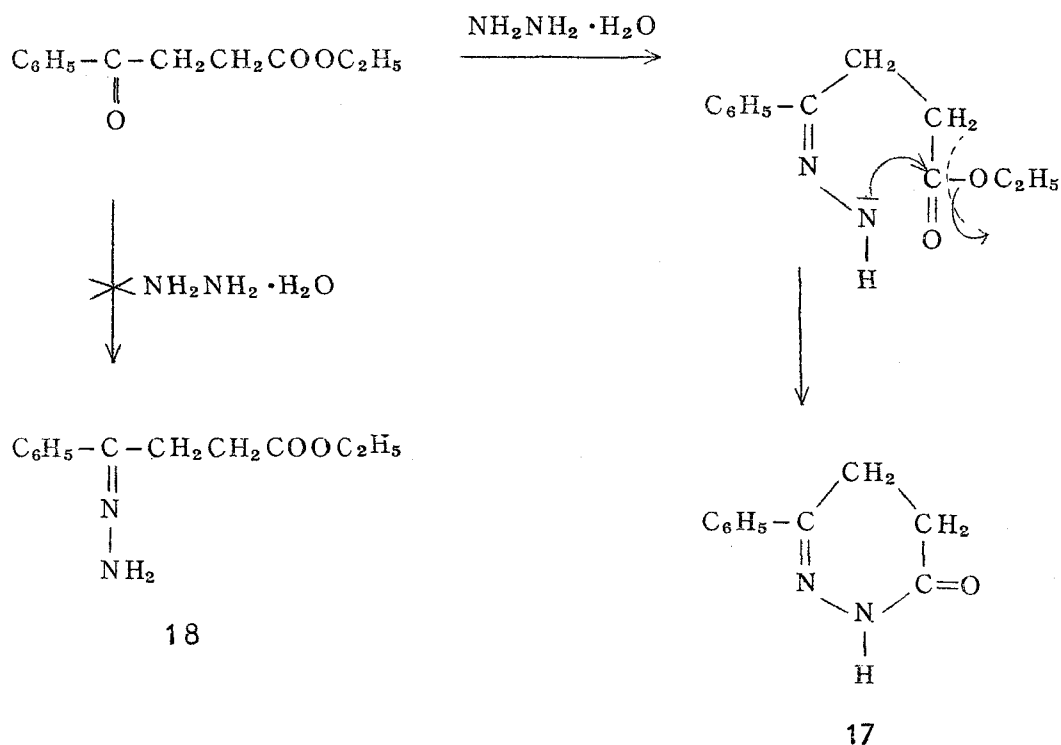


したがって、p-トルエンスルフォニルヒドラゾン 14 を用いる方法はジアゾ化合物 11 の合成の場合すぐれた方法であることを明らかにした。

一方、 β -ベンゾイルプロピオン酸メチルのヒドラゾン 15 を、同様の方法でジアゾ化を行ったところ、純度 60% のジアゾ化合物 12 を 12 % 収率で得た。



この場合も(3)の方法を検討すべく、 β -ベンゾイルプロピオン酸エチルとヒドラジンとを反応させたところピリダジノン誘導体 17 が 84 % 収率で得られ、ヒドラゾン 18 は得られなかった。ピリダジノン 17 は下に示す経路によって生成したのと考えられる。



したがって、p-トルエンスルフォニル基のような強い電子吸引性の置換基を導入した場合は、窒素原子の塩基性が低下して窒素原子の不対電子による求核攻撃が阻害されたものと考えられる。

なお、ここで得たジアゾエステル 11, 12 の確認は、赤外線吸収スペクトルにおいてジアゾ基の特性吸収をもつこと、および安息香酸との反応生成物であるベンゾエートを単離することによって行なった。

§ 2 - 3 実 験

融点および沸点は補正していない。赤外線吸収スペクトルは、日立製作所製赤外分光光度計 E P I - S 2 で、紫外線吸収スペクトルは、日立製作所製自記式分光光度計 E P S - 2 U 型で記録した。核磁気共鳴スペクトルはテトラメチルシランを内部基準にして、日本電子製 100MC の J N M - 4 H - 100 分光光度計で記録した。

2 - 3 - 1 メチルフェニルジアゾアセテート (11) ベンゾイル 蟻酸メチル 3.2g, (20mmol) と p - トルエンスルフォニルヒドラジン¹²⁾ 3.8g (20mmol) とをメタノール溶液とし (100mℓ) 3 時間、還流した。常温に放置すると無色結晶が析出した。メタノール-ベンゼン混合溶媒で再結晶して、14 の p - トルヒドラゾン 5.6g (84%) を得た。

mp 128.5 - 129°

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} 3190, (N-H), 1712 cm^{-1} (C=O)

元素分析値:

分析値: C, 57.88 %; H, 4.81 %; N, 8.76 %

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ としての

計算値: C, 57.81 %; H, 4.85 %; N, 8.42 %

ベンゾイル 蟻酸メチルの p - トルヒドラゾン 18.5g (56mmol) とナトリウムメトキサイド 4.3g (80mmol) を脱水ピリジン 150mℓ にとかし 55°C で攪拌しながら 20 分間反応させた。溶液は次第に黄赤色を呈してきた。この溶液を多量の氷水の中へ注入し、石油エーテルで抽出した。石油エーテル層を数回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、石油エーテルを減圧で留去した。黄赤色油状物質 7.6g が得られ、130°C に加熱すると窒素ガスを発生し分解した。この発生窒素ガスより計算して、油状物質のジアゾ化合物としての純度は 63.1 % であった。p - トルヒドラゾン¹⁴⁾ を基準とした収率は 55.5 % であった。以後の反応はこの純度のジアゾ化合物を用いて行った。このジアゾ化合物は赤外線吸収スペクトルにおいて 2075 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$) にジアゾ基特有の吸収を示し、また、1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$) にエステル基の存在を示した。

このジアゾ化合物のジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）溶液を80°Cに攪拌しながら安息香酸を加えると窒素ガスを発生して赤色のジアゾ化合物特有の色が消失した。この溶液を多量の水の中へ注入し、エーテル抽出し、エーテル層を5%炭酸ソーダ水で洗い、ついで水洗して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留去し、黄色油状物質を減圧蒸留して、 α -フェニル- α -ベンゾイルオキシ酢酸メチルを得た。

bp 161–162°C (1mmHg) [文献値,¹³⁾ 165°C (2mmHg)]

n_D^{25} 1.5438 [文献値¹³⁾, 1.5439]

元素分析値

分析値：C, 71.05 % ; H, 5.49 %

C₁₆H₁₄O₄としての

計算値：C, 71.10 % ; H, 5.22 %

この化合物の赤外線吸収スペクトルはマンデル酸メチルエステルとベンゾイルクロリドとの反応で得られた標品¹³⁾と全く一致した。

2-3-2 メチル4-フェニル-4-ジアゾブチレート (12)

β -ベンゾイルプロピオン酸メチルエステル¹⁴⁾ 104g (0.54mol) と p-トルエンスルフォニルヒドラゾン 132g (0.71mol) とをメタノール溶液 (400mℓ) とし4時間還流した。常温に放置すると無色のトシルヒドラゾン 15 が析出した。(183g, 94%)

mp 123–124°C (ベンゼン-メタノール)

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 3130 (–N–H), 1710 cm⁻¹ (C=O)

元素分析値

分析値：C, 60.13 % ; H, 5.58 % ; N, 7.74 %

C₁₈H₂₀O₄N₂Sとしての

計算値：C, 59.98% ; H, 5.59 % ; N, 7.77 %

β -ベンゾイルプロピオン酸メチルエステルの p-トシルヒドラゾン 45.4g (0.12mol) とナトリウムメトキサイド 8.7g (0.16mol) を脱水ピリジン 400mℓ にとかし 55-60°C で 4 時間攪拌させた。溶液は次第に赤色を呈してきた。この溶液を多量の氷水の中へ注入し、石油エーテルで抽出し、石油エーテル層を数回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、石油エーテルを減圧で留去した。赤色油状物質 5.2 g が得られこのものは 90°C で窒素ガスを発生し分解する。この油状物質のジアゾ化合物としての純度は 60 % で、p-トシルヒドラゾン 15 を基準とした収率は 12 % であった。以後の反応はこの純度のジアゾ化合物を用いて行った。この化合物の赤外線吸収スペクトルは、2048cm⁻¹ ($\nu_{N\equiv N}$) にジアゾ基特有の吸収を示し、また 1725cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$) にエステル基の存在を示した。

2-3-3 ベンゾイル蟻酸エチルエステルおよび、 β -ベンゾイルプロピオン酸エチルエステルとヒドラジン水和物との反応

a) ベンゾイル蟻酸エチルとヒドラジン水和物との反応

ベンゾイル蟻酸エチル¹⁾ 6.3 g のエタノール溶液に 80 % のヒドラジン水和物 2.5 g を加え、2 時間還流し、放置すると白色結晶が析出した。アルコールより再結晶してヒドラゾン 16 を得た。収率 76 %

mp 119-120°C [文献値¹⁵⁾, 118-120°C]

このヒドラゾンは赤外線吸収スペクトルにおいて 3200-3500cm⁻¹ (ν_{N-H}) および 1610-1640cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$ および $\nu_{C=N}$) に吸収を示し、強い水素結合をしていることがわかった。

b) β -ベンゾイルプロピオン酸エチルとヒドラジン水和物との反応

β -ベンゾイルプロピオン酸エチル 4.1 g のエタノール 20mℓ 溶液に 80 % のヒドラジン水和物 1.1 g を加え、2 時間還流して放冷すると白色結晶が析出した。エタノールより再結晶して 5-フェニルピリダジノソー 2 (17) を得た。

収率 84.5 %

mp 150 - 150°C [文献値¹⁶⁾, 149 - 150°C]

元素分析値

分析値：C, 68.83 % ; H, 5.95 % ; N, 15.81 %

C₁₀H₁₀ON₂として

の計算値：C, 68.95 % ; H, 5.79 % ; N, 16.08 %

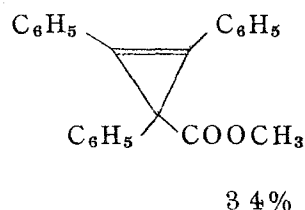
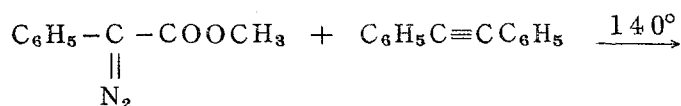
第 3 章 メチル 1-フェニル-1-ジアゾアセテートとジフェニルアセチレンとの 反応によるシクロプロペン誘導体の合 成

§ 3-1 緒 言

メチル 1-フェニル-1-ジアゾアセテート (11) とジフェニルアセチレンとの反応を検討し、目的とするシクロプロペン誘導体を得た。

§ 3-2 結果および考察

140°C に溶解したジフェニルアセチレンに攪拌しながらジアゾエステル 11 のジグライム溶液を滴下した。2 時間後に窒素ガスは定量的に発生し、カルベンの付加生成物であるメチル 1,2,3-トリフェニルシクロプロペン-3-カルボキシレート (13a) を 34% 収率で得た。



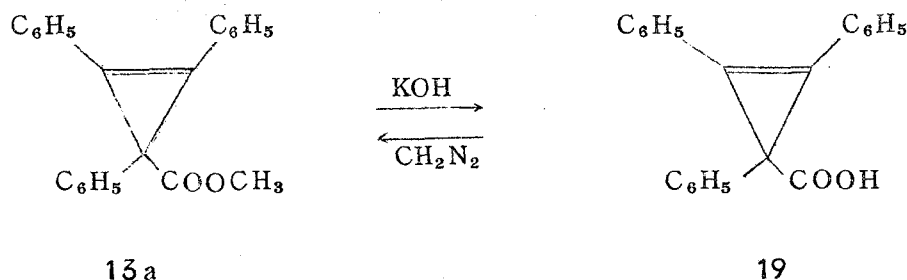
11

13a

シクロプロペン 13a の構造は、元素分析、分子量および、分光学的なデータから決定した。(実験の部参照)さらに、13a がシクロプロペン骨格を持つことは、赤外線吸収スペクトルにおいて、シクロプロペンの 2 重結合の特性吸収が 1865cm^{-1} に認められること、および紫外線吸収スペクトルに、1,2-ジフェニルシクロプロペンに特徴的な吸収¹⁷⁾が見られることから明らかである。(第 8 章参照)

また 50% KOH-メタノール溶液で常法により加水分解反応を行うとシクロプロペンカルボン酸 19 が得られた。このカルボン酸をジアゾメタンのエーテ

ル溶液に放置すると徐々に反応してメチルエステルを生成することから、ノクロプレン 13a はエステル基を保持していることは明らかである。



なお、このカルボン酸 19 は重炭酸ソーダ水溶液には CO_2 を放出することなく不溶である。これはシクロプロペンカルボン酸が弱酸であることを定性的に示すものであり、THF-水溶液中における PKa 値 (21.0°C) は 7.72 の値を示した。

§ 3 - 3 実 験

ジフェニルアセチレン 12.5 g (70 mmol) を 140°C に溶解し、攪拌しながらメチルフェニルジアゾアセテートのジグライム溶液 30 ml を 2 時間で滴下していった。窒素ガスの発生が終ると、反応液を多量の氷水の中に注ぎ有機層をエーテルで数回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィーにかけ (アルミナ 600 g) 生成物を分離した。ベンゼン展開留出分より 2.0 g (34%) の 1,2,3-トリフェニルシクロプロペンカルボン酸メチルエステル (13a) を得た。

mp $140.5 - 141.5^\circ\text{C}$ (エタノール)

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} 1865 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

紫外線吸収スペクトル: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 227 ($\log \epsilon 4.63$), 233 (4.58),

296 (4.48), 310 (4.64), 326 $\text{m}\mu$ (4.57)

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4) 2.50 (多重項, 15H), 6.40 τ

(一重項, 3H)

元素分析値：

分析値：C, 84.74 % ; H, 5.61 %

$C_{28}H_{18}O_2$ としての

計算値：C, 84.64 % ; H, 5.56 %

分子量（ベンゼン）：322（ $C_{28}H_{18}O_2$ ：326.4）

シクロプロペンカルボン酸メチルエステル 13a を 50% KOH-メタノール溶液中で常法により 16 時間還流し、加水分解した。常法により後処理してカルボン酸 19 を得た。

mp 219 - 220°C （アセトン）

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 3000 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

紫外線吸収スペクトル： $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 227 ($\log \epsilon$ 4.34), 234 (4.28),
296 (4.19), 315 (4.35), 326 $\text{m}\mu$ (4.26)

元素分析値：

分析値：C, 84.53 % ; H, 5.16 %

$C_{22}H_{16}O_2$ としての

計算値：C, 84.59 % ; H, 5.16 %

第 4 章

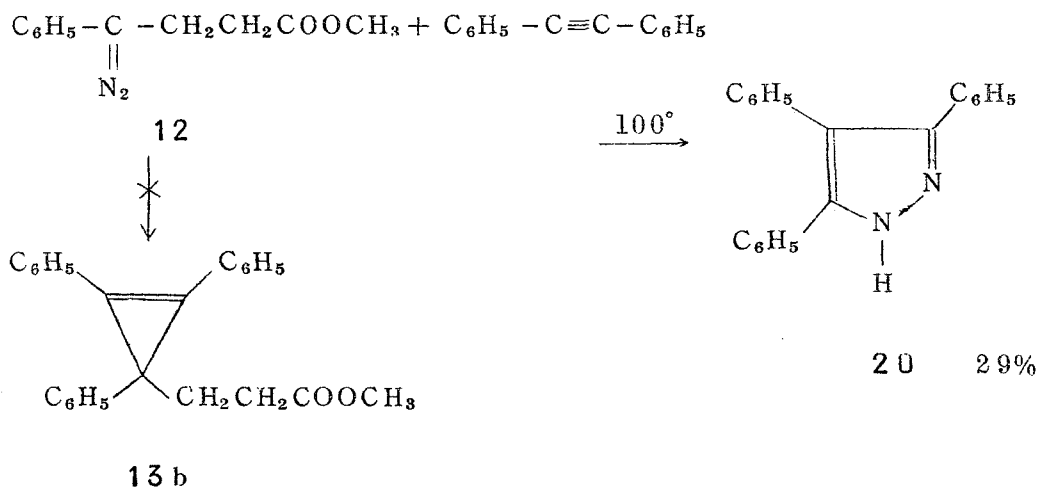
メチル 4-ジアゾ-4-フェニル ブチレートとジフェニルアセチレン との反応

§ 4-1 結 言

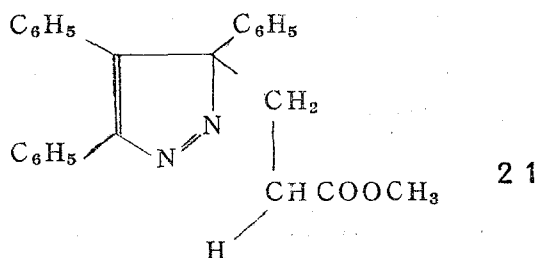
シクロプロペン誘導体 13b を得る目的でメチル 4-ジアゾ-4-フェニルブチレートとジフェニルアセチレンとの反応を行ったところ、予期に反しシクロプロペン 13b は得られず、3,4,5-トリフェニルピラゾールが得られた。これは異常にもジアゾ化合物 12 から 2'-カルボメトキシエチル基が脱離した付加生成物である。そこで、このピラゾール体の生成について考察した。

§ 4-2 結果および考察

メチル 4-ジアゾ-4-フェニルブチレート (12) を用いて、100°C の温度で前章で述べた反応と同様の反応を行った。この場合、発生した窒素ガスの量は理論値の 60% であった。反応生成物を詳細に分離・検討したが目的とするシクロプロペン誘導体の生成は認められず、3,4,5-トリフェニルピラゾール (20) を 29% で得たほかタール状油状物質を得た。



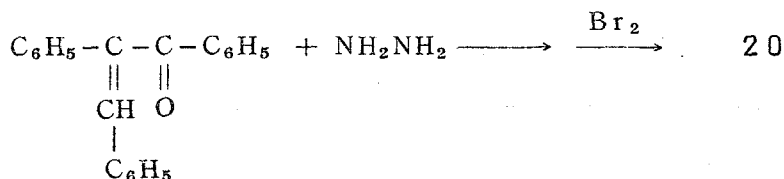
この反応でに異常なことにジアゾ化合物 12 の側鎖である 2'-カルボメトキシエチル基は脱離している。このことはジアゾ化合物 12 がジフェニルアセチレンに 1,3-双極子付加して生成するピラゾレニン体 21 で側鎖を脱離したものである。すなわち、ピラゾレニン誘導体 21 はこの反応条件下で不安定



であるため、側鎖をアクリル酸メチルエステルとして脱離し、安定な 3,4,5-トリフェニルピラゾールを与えたものとして理解される。同時に副生したタール状物質は多分、アクリル酸メチルエステルが重合したものであろう。

ピラゾレニン誘導体 21 を単離する目的で反応温度を 55°C に下げて同様の反応を行ったが、得られた唯一の生成物はピラゾール体 20 であった。これらの点に関しては引続き次章および 6 章でさらに詳しく検討した。

なお、ピラゾール 20 の構造はベンザルデソキシベンゾインとヒドラジンとから得られる化合物をさらに酸化して得られる標品¹⁸⁾との比較から間違のないものであることを確めた。



§ 4 - 3 実 験

ジフェニルアセチレン 18.7 g (0.11mol) のジグライム溶液 (10mℓ) に攪拌しながらメチル 4-フェニル-4-ジアゾブチレート (12) (14mmol) を 100°C, 2 時間で滴下した。発生した窒素ガスの生成量は理論値の 60% であった。反応生成物を氷水の中に注ぎ、有機層をエーテルで抽出した。エーテル

溶液を硫酸マグネシウムで脱水し、エーテルを留去した後生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した。(アルミナ230g)石油エーテル留出分からジフェニルアセチレン17.8gを回収し、エーテル-エタノール留出分から3,4,5-トリフェニルピラゾール20を1.2g(29%)得た。

mp 260-261°C (ベンゼン-エタノール) [文献値¹⁸⁾, 265°C]

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} 3200 cm^{-1} (N-H)

紫外線吸収スペクトル: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 250 m μ

元素分析値:

分析値: C, 84.96%; H, 5.50%; N, 9.24%

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ としての

計算値: C, 85.11%; H, 5.44%; N, 9.45%

分子量 : 284 ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$: 296.4)

ベンザルデソキシベンズインとヒドラジンの反応から得られる3,4,5-トリフェニルピラゾリンを Br_2 で酸化して得られる標品¹⁸⁾とここで得られた3,4,5-トリフェニルピラゾールとの赤外線吸収スペクトルは全く一致し、しかも混融試験を行ったところ融点降下は認められなかった。したがって20の構造は間違のないものであることを確認した。

ジアゾ化合物12を反応温度を55°Cに下げて上と同じ反応を行った。

ジアゾ化合物12(6.1mmol)のn-ヘキサン溶液(15mℓ)をジフェニルアセチレン12.3g(69mmol)のn-ヘキサン溶液に滴下した。この溶液を17時間攪拌させ黄色になった溶液をそのままアルミナカラムクロマトグラフィーにかけ生成物の分離を行った。(アルミナ300g)

エーテル-エタノール留出分から同じピラゾール20が0.18g(10%)得られたのみであった。

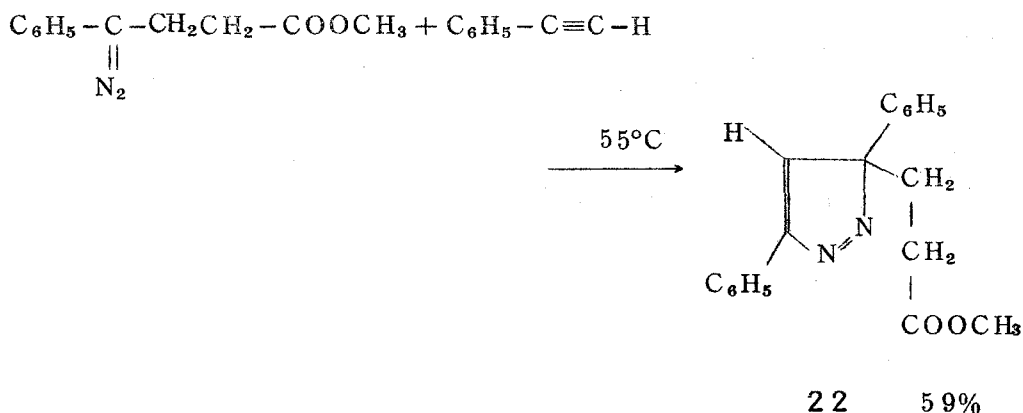
第 5 章 メチル 4-ジアゾ-4-フェニル ブチレートとフェニルアセチレン との反応

§ 5 - 1 緒 言

前章ではジアゾ化合物 **12** の側鎖である 2'-カルボメトキシエチル基が脱離する反応について述べた。本章ではこの転位反応について考察するため 2'-カルボメトキシエチル基を側鎖として保持するピラゾレニン体の単離を目的として、メチル-4-ジアゾ-4-フェニルブチレート とフェニルアセチレンとの反応について検討した。

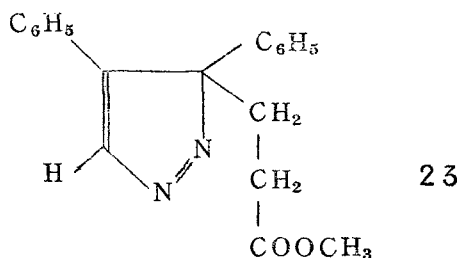
§ 5 - 2 結果および考察

ジアゾ化合物 **12** とフェニルアセチレンとを 55°C で反応させたところ、反応は容易に進み、ジアゾ化合物の 1,3-双極子付加生成物である 3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,5-ジフェニルピラゾレニン (**22**) を 59% 収率で得た。

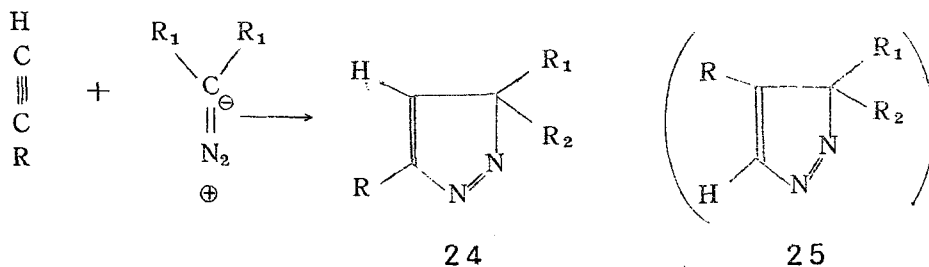


ピラゾレニン体 **22** の構造は、分析値、分光学的データおよび、次章で述べる 5-(2'-カルボメトキシエチル)-3,4-ジフェニルピラゾール²⁸⁾ への熱転位反応から決定した。この化合物には異性体 **23** の構造が考えられるが、

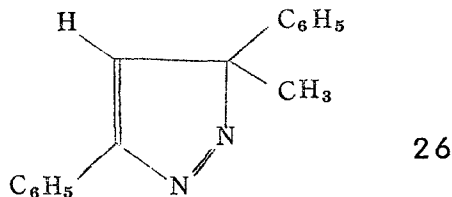
次の理由から 23 の構造は除外される。



すなわち，Hüttel およびその共同研究者らは¹⁹⁾ 二置換ジアゾ化合物とアセチレン誘導体との反応について検討し，末端アセチレンといくつかのジアゾ化合物の付加は例外なしに 24 の化合物を与えることを見い出している。この付加の方向は，ピラズレニン体 25 を与えるよりも電子的にも又立体的にもより有利な方向であると言えよう。



なお，核磁気共鳴スペクトルからは 22 と 23 とを区別しえるほどの確実な証拠は得られなかったけれど，22 と 3-メチル-3,5-ジフェニルピラズレニン (26) とは側鎖に基づく吸収を除いてほとんど同一であった。ピラズレニ

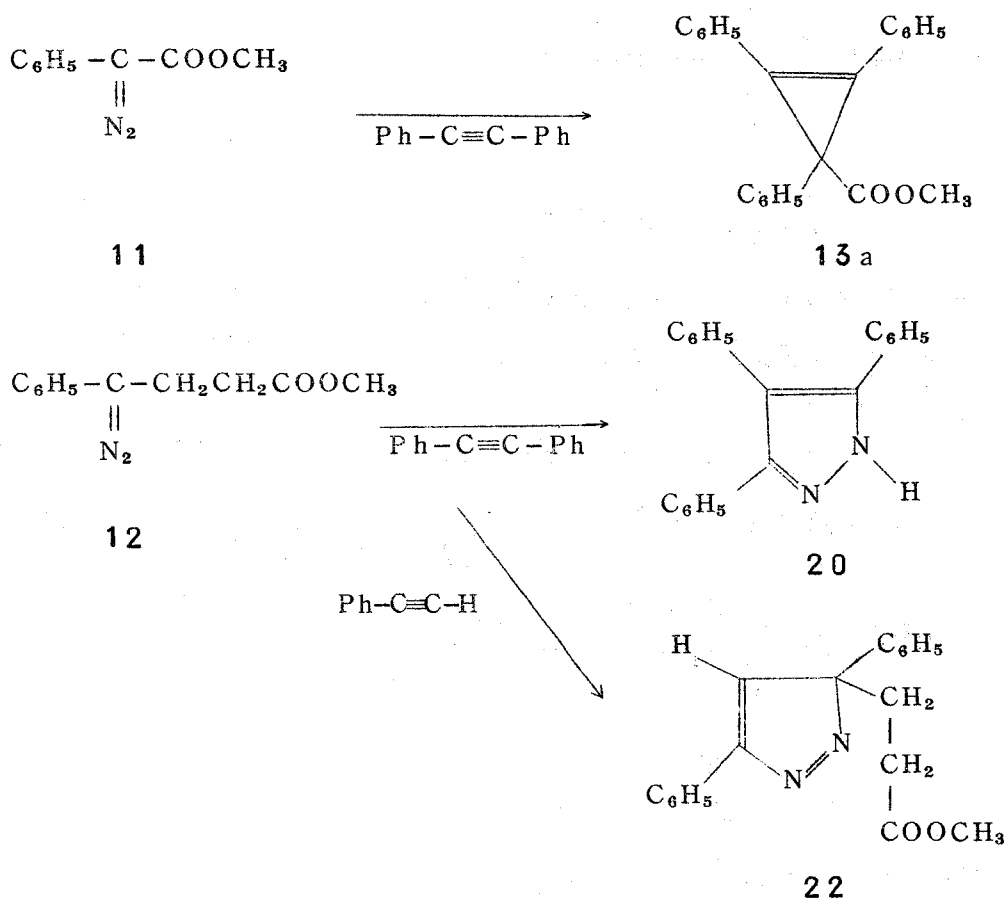


ン 26 は Hüttel らの方法¹⁹⁾ によって合成し，その構造については間違いないものである。

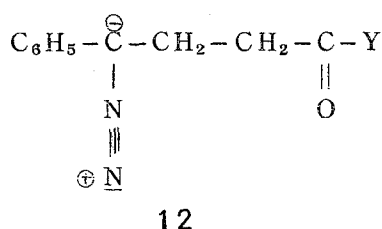
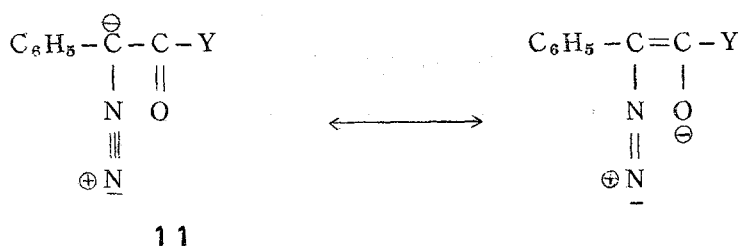
ここで行った反応と前章のジアゾエステル 12 とジフェニルアセチレンの反

応とは，極めて対照的でこの場合は側鎖が保持されたピラゾレニン体が単離された。この点については，次章でピラゾレニン体 22 の熱転位反応と合せて考察する。

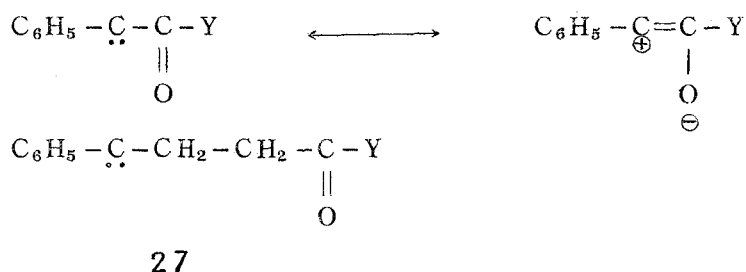
さて，第 3 章から本章迄得られた結果をまとめてみると下に示すようになる。



ここで明らかなことはジアゾ基の隣接位にカルボニル基を持つ化合物ではカルベンの付加生成物が得られ，一方ジアゾ基とカルボニル基とを 2 つのメチレンではさんだ化合物では 1,3-双極子付加生成物が優先して生成することである。このことは次のように理解されよう。すなわち，隣接位にカルボニル基をもつジアゾ化合物では下に示す共鳴構造の寄与のため，ジアゾ基の電荷が分散している²⁰⁾。したがって，このような電荷の分散の寄与のないジアゾ化合物 12 に較べると 1,3-双極子付加はよりしにくくなるであろう。



一方、カルベンの構造を考えると、隣接位にカルボニル基をもつカルペンでは下に示す共鳴構造の寄与によって安定化されている²⁰⁾。したがって、このような安定化の寄与のないカルペン27と較べると、よりカルペン反応が優先するものとして理解される。



以上のことは本編の緒言で述べたジアゾケトンとアセチレン類との反応によるアシルシクロプロペン合成のさい、カルペン反応が優先するという結果とも一致している。

§ 5 - 3 実 験

メチル4-ジアゾ-4-フェニルブチレート(16mmol)のフェニルアセチレン(30ml)溶液を攪拌しながらフェニルアセチレン18.3gに55°C 30分間で滴下した。さらに1時間攪拌をつづけるとこの溶液は退色し、黄色となった。過剰のフェニルアセチレンを減圧で留去し、残渣を放置すると結晶が析出

した。石油エーテル-ベンゼンから再結晶を行い，3,5-ジフェニル-3-(2'-カルボメトキシエチル)-ピラゾレニン(22)を2.9 g得た。

収率 59%

mp 100.5 - 101.5°

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 1733(C=O), 1180(C-O),

1623 cm^{-1} (C=C)

紫外線吸収スペクトル： $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 273 (log ϵ 4.07), 280 $\text{m}\mu$ (3.25) ^(sh)

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：1.95-2.28 (多重項, 11H) 6.53
(一重項, 3H), 7.15-7.65 (多重項, 2H), 7.80-8.03 τ
(多重項, 2H)

元素分析値：

分析値：C, 74.58 % ; H, 5.75 % ; N, 9.11 %

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ としての

計算値：C, 74.49 % ; H, 5.92 % ; N, 9.15 %

分子量：298 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$: 306.3)

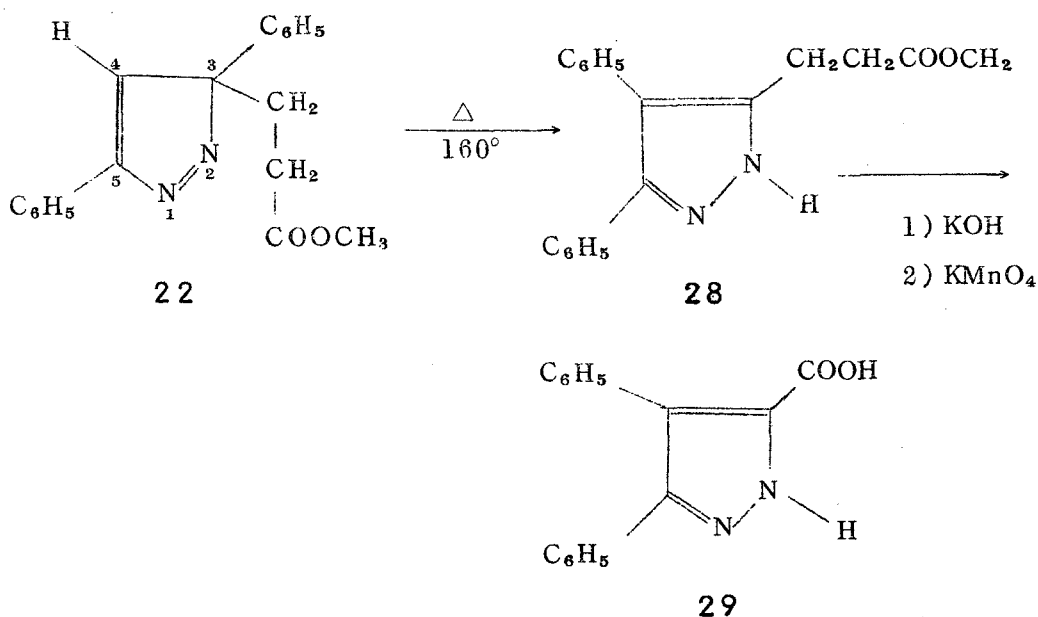
第 6 章 3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,5-ジフェニルピラゾレニンの熱転位反応

§ 6-1 緒 言

前章で、2'-カルボメトキシエチルの側鎖を保持したピラゾレニン誘導体が得られたので、第4章で述べたような側鎖の脱離を伴う転位反応がこの化合物においてもみられるかどうかについて検討した。

§ 6-2 結果および考察

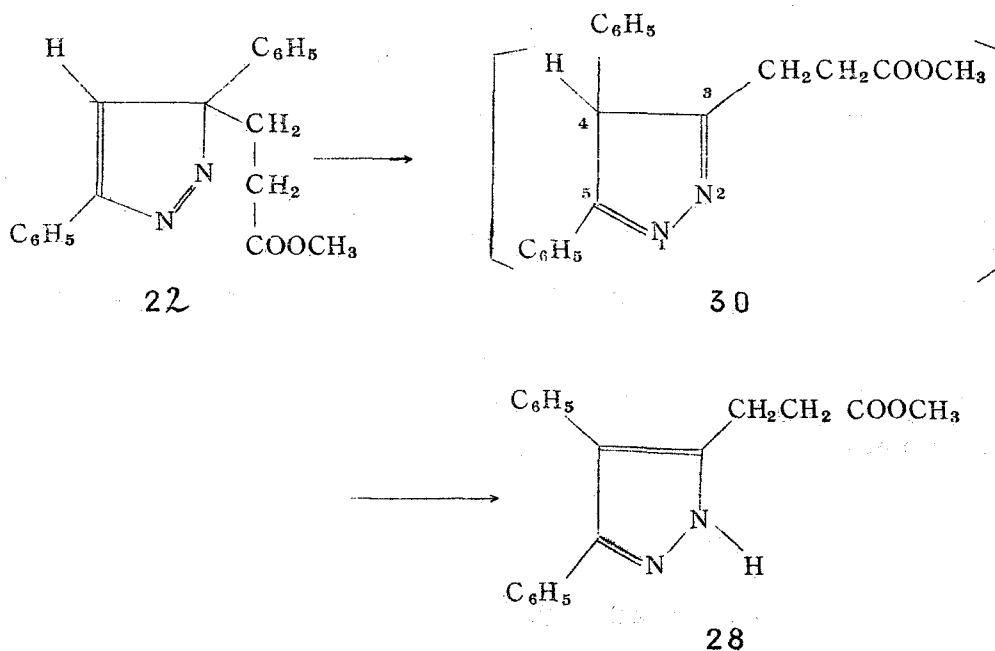
3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,5-ジフェニルピラゾレニン(22)のジグライム溶液を160°Cで3時間加熱したところ転位反応は容易に進行し、5-(2'-カルボメトキシエチル)-3,4-ジフェニルピラゾール(28)を91%収率で得た。ピラゾール体28の構造は28を加水分解した後、過マンガン酸酸化して3,4-ジフェニルピラゾールカルボン酸(29)に誘導して確認した。



カルボン酸 27 はフェニルジアゾメタンとメチルフェニルプロピオレートとの反応から得られた生成物を加水分解してえた標品¹⁹⁾との比較から間違いのないものであることを確かめた。

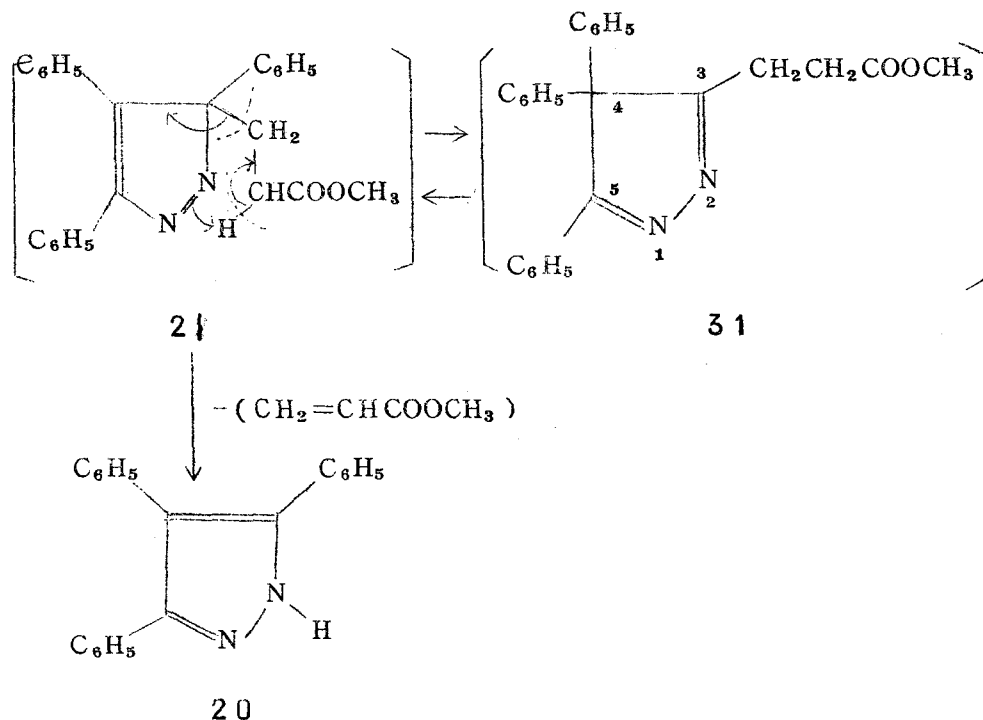
ピラゾレニン体 22 の熱転位反応で明らかなことは、側鎖の 2'-カルボメトキシエチルをそのまま保持して転位が進行したことである。すなわち、フェニル基は C-3 から C-4 に、水素が C-4 から C-2 に転位している²¹⁾。この結果はピラゾレニン 21 で側鎖が極めて容易に脱離する結果と比較して対照的である。

ピラゾレニン 21 と 22 でこの反応の相違はピラゾレニン骨格の C-4 の置換基の違いによっているものと思われる。すなわち 22 では、1,2-フェニル転位で中間体 30 が生じ、この 30 は普通のプロトトロピックな転位で極めて容易に安定なピラゾール 28 へと変化する。



ところが 21 の場合、同じ 1,2-フェニル転位で生じる中間体 31 では C-4 に水素がなく、プロトトロピック転位による安定化は出来ない。したがって、21 ではカルボニル基の隣の活性水素が引き抜かれ、下の図に示すように協

奏的 (Concerted) 側鎖をメチルアクリレートとして脱離し、ピラゾール 20 を与える。



この反応は retro-Michael 反応の一つとして理解されよう²²⁾。なお、21 のピラゾール 20 への転位はピラズレニン 21 の骨格上にある大きな置換基によって生じている立体的な障害がこの転位に重要な役割をしているものと考えられる。反応温度を 55°C に低めて行った実験 (P. 17) においてもピラズレニン 21 が単離されなかったのはこのためであろうと思われる。

§ 6 - 3 実 験

6-3-1 ピラズレニン 22 の熱転位反応

3 - (2'-カルボメトキシエチル) - 3,5 - ジフェニルピラズレニン (22)
 0.36 g (1.2 mmol) のジグライム (15 ml) 溶液を 3 時間還流した。反応溶液を水の中に注ぎ、有機層をエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを留去すると無色の結晶が析出した。石油エーテル - ベンゼンから再

結晶して5-(2-カルボメトキシエチル)-3,4-ジフェニルピラゾール²⁸⁾
0.33 g (92%)を得た。

mp 124 - 125°C

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} 3150 (N-H), 1730 (C=O),
1150 cm^{-1} (C-O)

紫外線吸収スペクトル: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 220 (log ϵ 4.08), 250 m μ (3.88)

核磁気共鳴スペクトル (CDCl_3): 2.50 - 2.90 (多重項, 10H),

6.36 (一重項, 3H), 7.03 (三重項, $J=8\text{Hz}$, 2H),

7.37 τ (三重項, 2H)

元素分析値:

分析値: C, 74.56 %; H, 5.92 %; N, 9.09 %

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ としての

計算値: C, 74.49 %; H, 5.92 %; N, 9.15 %

分子量: 318 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$: 306.3)

6-3-2 ピラゾール 28 の加水分解反応 5-(2'-カルボメトキシエチル)
-3,4-ジフェニルピラゾール (28) 1.19 g (3.8 mmol) と KOH 1.05 g
(19 mmol) のメタノール (30 m ℓ) 溶液を水浴上で2.5時間還流した。反応
溶液を水 (100 m ℓ) に注ぎ、10%塩酸 (50 m ℓ) で酸性化すると、粗3,4-
ジフェニル-5-(2'-カルボキシエチル)ピラゾール 1.07 g (96%) が沈
澱として析出した。水-アセトンから再結晶して純粋なピラゾールを得た。

mp 233 - 234°C (分解)

元素分析値:

分析値: C, 73.91 %; H, 5.69 %

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ としての

計算値: C, 73.95 %; H, 5.52 %

6-5-3 3,4-ジフェニル-2-(2'-カルボキシエチル)ピラゾールの酸化反応

3,4-ジフェニル-2-(2'-カルボキシエチル)ピラゾール 0.56 g (1.9mmol) の t -ブタノール (8mℓ) 溶液に, 過マンガン酸カリ 1.50 g (9.5mmol) の水 (10mℓ) 溶液を加え, 3時間還流した。その後, 過剰の過マンガン酸カリをメタノールで分解し, この溶液を口過し, 口液を10% 塩酸で酸性化すると, 粗3,4-ジフェニルピラゾール-5-カルボン酸 0.06 g (12%) が沈殿として析出した。水-メタノールから2回再結晶して純粋なピラゾールカルボン酸 **29** を得た。

mp 259-260°C [文献値¹⁹⁾, 261°C]

この化合物の赤外線吸収スペクトルは, フェニルメチルジアゾメタンとメチルフェニルプロピオレートとを反応させた後, 加水分解して得られた標品¹⁹⁾と全く一致し, 又混融試験を行なったところ融点降下は示さなかった。このことからピラゾールカルボン酸 **29** の構造は間違いのないものであることを確かめた。

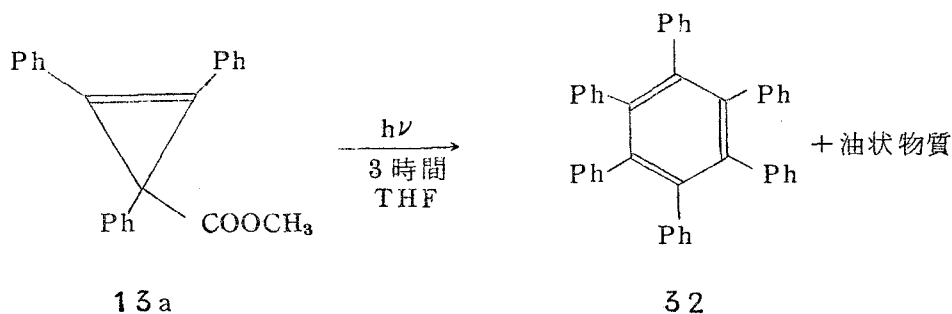
第 7 章. シクロプロペンカルボン酸メチルエステル の光反応

§ 7 - 1 緒 言

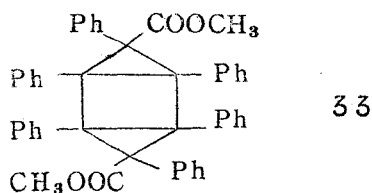
本編，緒言で述べたように，アシルシクロプロペン類の光反応では，シクロプロペンの二重結合が優先的に二量化する興味ある反応を示す。そこで，第3章で合成したカルボメトキシ基をもつシクロプロペン **13a** ではどの様になるかについて検討した。

§ 7 - 2 結果および考察

シクロプロペンカルボン酸 **13a** の THF 溶液を 500W 高圧水銀灯を用いて 3 時間光照射した。反応生成物をアルミナカラムクロマトで分離したところ，融点 416°C の結晶 **32** と大量の油状物質を得た。油状物質の詳細な検討は行なわなかったが，化合物 **32** はスペクトルデータ から ヘキサフェニルベンゼンと推定された。標品²³⁾を合成し比較したところ同一物質であったのでこの構造は間違いのないものであることを確認した。



アシルシクロプロペン類の光反応と同じく，この反応も中間体 **33** を経て **32** が生成したものである。



この反応での中間体 33 の単離および油状物質の詳細な検討を行なわなければ明確な根拠をもって結論付けられないが、ジフェニルシクロプロペン系の光反応ではシクロプロペンの二重結合が優先的に二量化すると言えよう。この点については総括討論の項を参照してもらいたい。

§ 7 - 3 実 験

1, 2, 3 - トリフェニルシクロプロペンカルボン酸メチルエステル 1.73 g (5.3 mmol) を THF 500 ml にとかし, 500W 高圧水銀灯を用いて室温で光照射した。反応を紫外線吸収スペクトルで追跡し, 3 時間光照射後 THF を留去した。一部結晶化した残渣をろ過し高融点化合物 (mp 416°C) を得た。ロ液をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離し, ベンゼン留出分から同じ高融点化合物を得た。全収量 0.094 g (10.9%)。このものは, テトラサイクロンとジフェニルアセチレンとの反応から得られたヘキサフェニルベンゼン²³⁾ と同一物質で, 赤外線吸収スペクトルおよび紫外線吸収スペクトルは全く一致し, また混融試験においても融点降下は示さなかった。なお, 石油エーテル-ベンゼン混合の留出分から微量の結晶と, エーテル, メタノール留出分から大量の油状物質をえたが, それらについては詳細な検討を行なわなかった。

第 8 章 3-(2'-カルボメトキシエチル) -3,5-ジフェニルピラゾレニンの 光分解反応

§ 8-1 緒 言

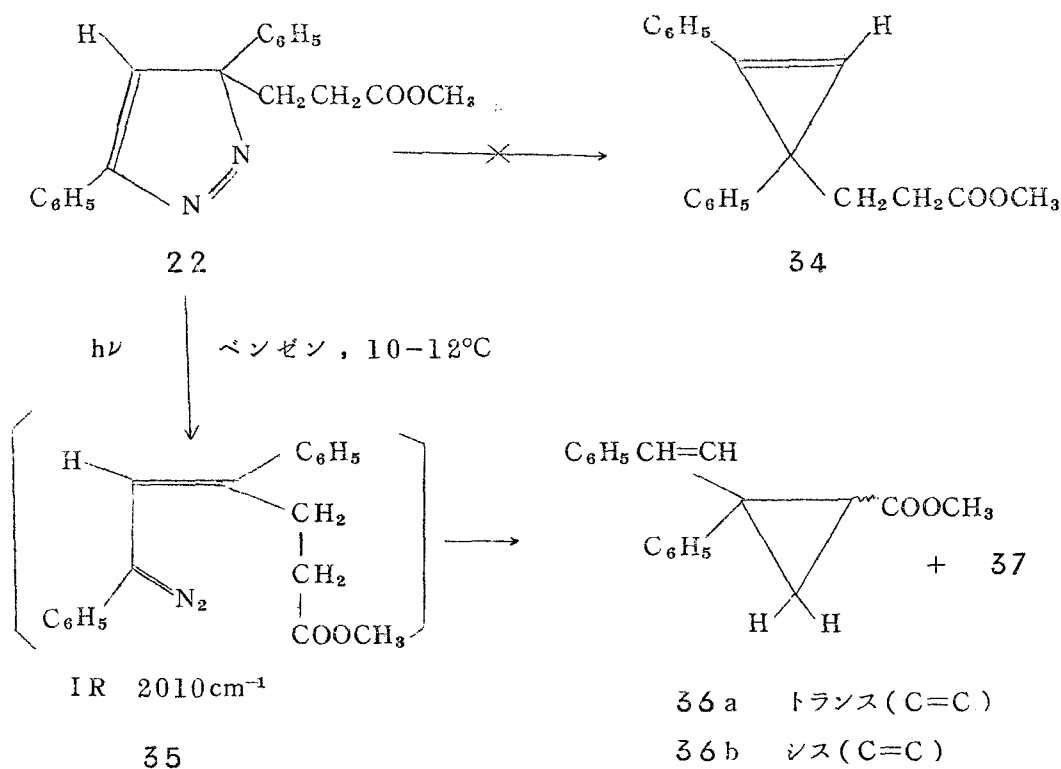
第 4 章で述べたようにジアゾエステル 12 とジフェニルアセチレンとの反応からはシクロプロペン誘導体 13b が得られなかった。そこで新たにピラゾレニン体 22 の光分解反応で窒素を放出してやることによりシクロプロペン誘導体 34 を合成しようと試みた。なお、本研究の過程中、他の数人の研究者²⁴⁾によりいくつかのピラゾレニン誘導体の光分解反応が行なわれ、シクロプロペン誘導体を得られている。

§ 8-2 結果および考察

3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,4-ジフェニルピラゾレニン(22)のベンゼン溶液を、高圧水銀灯を用い 10-12°C で光照射を行なった。照射 5 分後ベンゼン溶液は赤色を示し、窒素ガスの発生が始まった。この赤色溶液を赤外線吸収スペクトルで検討したところ、 2010cm^{-1} に鋭い吸収が認められ、ジアゾ化合物³⁵⁾が生成していることを示している。約 3 時間後に窒素ガスの発生は終了した。ベンゼンを減圧で留去した後、反応生成物を減圧蒸留したところ、沸点 132-136°C (0.002mmHg) の留分と残渣が得られた。この残渣をエーテルから結晶化させ、数回再結晶した後融点 199-200°C の無色針状結晶 37 が 7.5 % 収率で得られた。減圧蒸留によって得られた留分をアルミナカラムクロマトグラフィーによって詳細に分離・検討したところ、融点 105°C の結晶 36a と 65-67°C の結晶 37b とが、それぞれ 7.5 % および 6.5 % 収率で得られた。アルミナクロマトグラフィーによる他の留出分からガラス状物質を得たが赤外線吸収スペクトルで詳細に検討したところ、シクロプロペンの一置換二重結合にもとづく吸収^{24,9)}は認められなかった。

ここで得られた化合物 36a および 36b はそれぞれ元素分析、分子量および分光学的データの検討(実験の部参照)から、 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ の化学式を示す異性

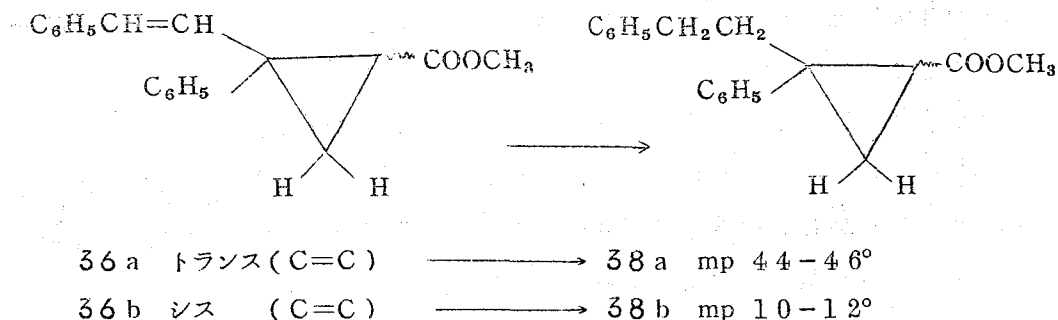
体であることがわかった。得られたデータを注意深く解析したところこの二つの化合物は、メチル 2-スチル-2-フェニルシクロプロペン-1-カルボキシレート 26 の立体異性体であることが示唆された。



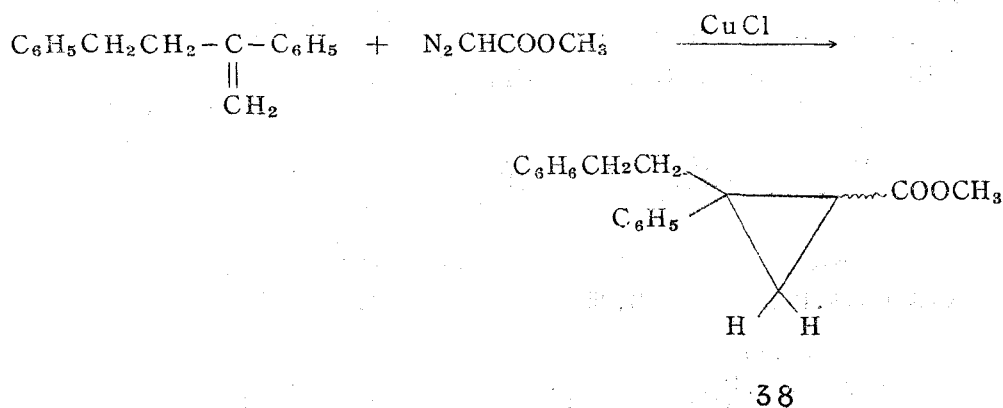
なお、核磁気共鳴スペクトルで、36a の 2 つのビニル水素の隣接結合定数 (vicinal coupling constant) は 16 cps で、一方 36b の場合はほとんどであった。このことから、36a はトランス-スチリル基を持ち、36b はシス-スチリル基を持つものと考えられる²⁵⁾。

36a と 36b の化合物をそれぞれ二重結合に関して接触還元を行なったところ、再びメチル 2-(2-フェニルエチル)-2-フェニルシクロプロペン-1-カルボキシレート (38) の二つの異性体を得られた。すなわち 36a から融点 44-46° の結晶 38a が一方 36b から融点 10-12° の 38b が得ら

れた。したがって、二つの異性体 36 a と 36 b とは二重結合だけでなく、シクロプロパン環においても異なる幾何異性体であると結論されよう。



化合物 36 の母核の構造を確かめるため接触還元した生成物 38 を、別途合成して得た標品と比較検討した。すなわち、ジアゾ酢酸メチルエステルを 2,4-ジフェニルブテン-1²⁶⁾ の沸とうエーテル中で、塩化第一銅を触媒として分解させたところ二つの付加生成物が得られた。それらは、あらゆる点に於て 38 a と 38 b と同一化合物であることが明らかであったので、36 の母核の構造は、ここに示したもので間違いのないものであることが確かめられた。

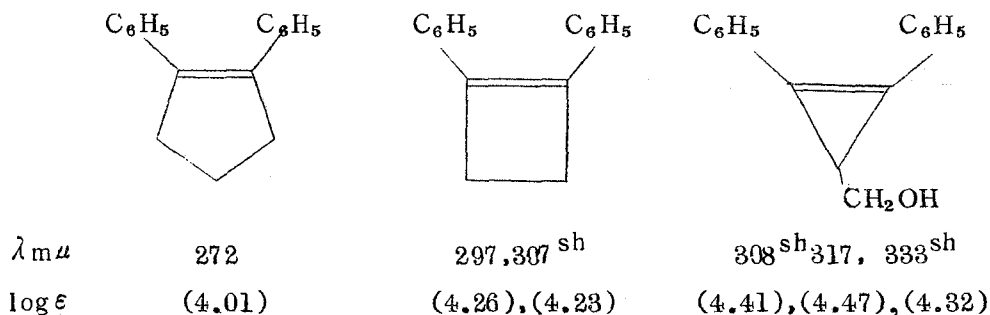
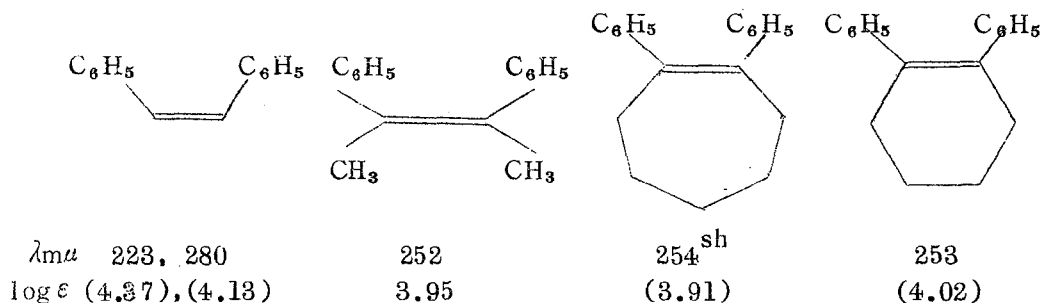


なお、得られたデータからは 36 と 38 に関して、シクロプロパン環での立体化学を決定することは出来なかった。

次に、融点 199-200°C の結晶 37 は、元素分析およびマス・スペクトルから (m/e 556) $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4$ の化学式を持つ化合物であることがわかった。すなわち、37 はピラズレニン 22 から N_2 を放出した後二量体した構造を持つ

化合物である。赤外線吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルから、この化合物は側鎖の 2'-カルボメトキシエチル基が存在することがわかり、核磁気共鳴スペクトルではさらに 20 ケのフェニル基の水素と 4.28 τ に 2 ケの水素が一重項として認められた。

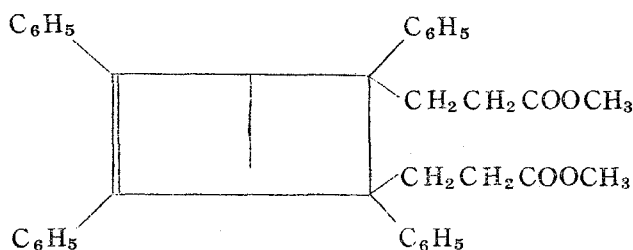
さて、この化合物の紫外線吸収スペクトルには二つの巾広い吸収が、207 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.56) と 314 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.46) に見られ、共役した系を持つことが示唆された。しかし、赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルからは、四つのフェニル基は一置換フェニルの吸収を示すのみで、この化合物が縮合芳香環系をもたないことは明らかである。したがって、この吸収はスチルベン型の発色団の一種と考えられよう。最近、White と Anhalt²⁷⁾ は一連の 1,2-ジフェニルシクロアルカンの紫外線吸収スペクトルを研究し、1,2-ジフェニルシクロブテンは異常に長波長に ($297, 307^{sh} m\mu$) 吸収を示すことを見出している。ここで得た化合物もまた普通のシス・スチルベンよりも、ずっと長波長に吸収が見られることから、1,2-ジフェニルシクロプロペンかあるいは 1,2-ジフェニルシクロブテン構造をもつものと考えられよう。



この化合物 **27** の紫外線吸収スペクトルを注意深く調べてみると，300 - 330 $m\mu$ の領域に微細構造がみられないことがわかる。この領域で 1,2 - ジフェニルシクロプロペン は 1,2 - ジフェニルシクロブテン よりも多くの微細構造が認められることが知られている。しかも Blomquist と LaLancette²⁸⁾ は次のことを指摘している。

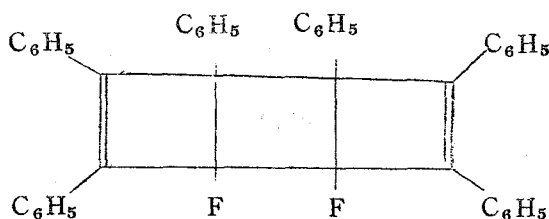
すなわち，1,2 - ジフェニルシクロプロペン 体ではもっとも吸収強度の強い吸収は長波長側にみられ，逆に 1,2 - ジフェニルシクロブテン ではこの吸収は短波長側にみられる。ここで得た化合物では，207 $m\mu$ の吸収強度の方が 314 $m\mu$ の方よりも強く，したがって，この化合物は 1,2 - ジフェニルシクロブテン 構造を持つものと結論されよう。

以上述べた考察から化合物 **37** はビシクロ[2.2.0]ヘキセン構造を持つと考えている。この化合物は，赤外線吸収スペクトルで $C=C$ 伸縮振動による吸収はみられないが，臭素の四塩化炭素溶液，および過マンガン酸カリの水溶液を脱色する。このことは **37** が対称的な構造を持つということとよく一致する。



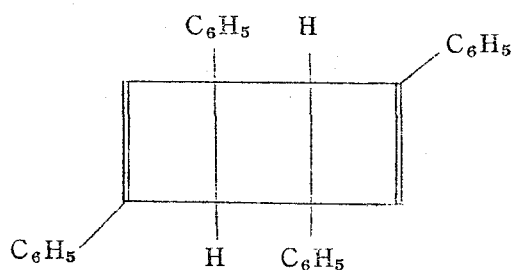
37

さらに，化合物 **37** は接触還元を受けつけないが，このこともまた **39** のような化合物が接触還元を受けつけないという事実²⁹⁾と一致し，**37** のビシクロ[2.2.0]ヘキセン構造を支持する。

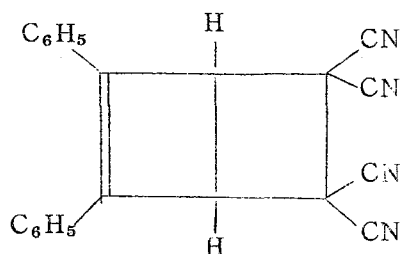


39

るノの構造として矛盾すると思われる唯一の点は，核磁気共鳴スペクトルでみとられた4.28 τ の一重項の吸収である。この τ 値は，同じような構造を持つ第3級プロトンの τ 値と較べてより低磁場シフトしている。例えば40の化合物では，第3級プロトンは6.13 τ にみられ³⁰⁾，41では5.13 τ にみられる³¹⁾。

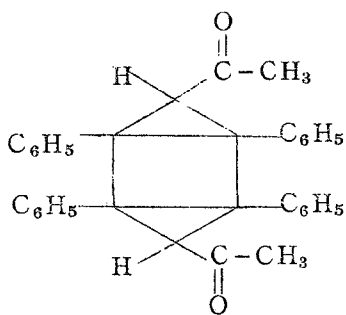


40

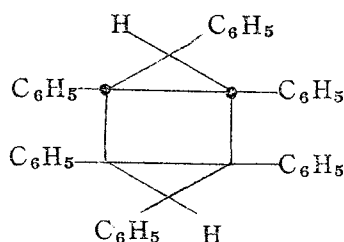


41

しかし，37のプロトンはフェニル基とメトキシカルボニル基の強いシヤヘイ効果を受けるため低磁場シフトしたものであらうと思われる。同じように低磁場に吸収がみられる例はトリシクロ[3,1,0,0^{2,4}]ヘキサン誘導体の場合に認められている。^{2), 32)} 42の第3級プロトンは4.80 τ ²⁾に現われ，43では(トランス型)4.90 τ にみられる³²⁾。

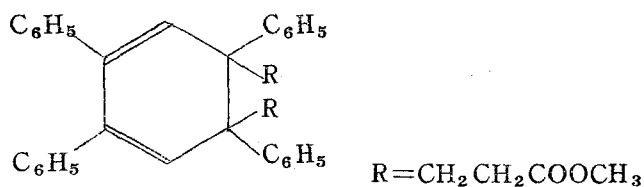


42



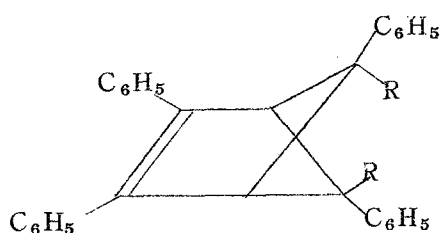
43

37以外の構造では以上述べたデータを十分に説明出来ない。例えば，ジフェニルシクロヘキサジェン誘導体44では，紫外線吸収スペクトルおよび接触還元を受けつけないということが説明出来ない。何故ならば，2,8-ジフェニル-1,3-ブタジェンの紫外線吸収スペクトルでの極大吸収は243m μ にあり³³⁾，

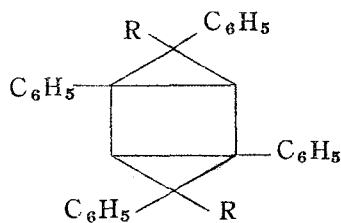
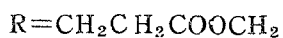


44

また1,4-ジフェニル-1,4-シクロヘキサジェンでは272m μ に吸収があり容易に白金触媒で接触還元される³⁴⁾。45や46のような構造でもまた紫外線吸収スペクトルが説明出来なく、このような構造ならば37でみられたよりもずっと短波長側に極大吸収をもつものと考えられる。



45

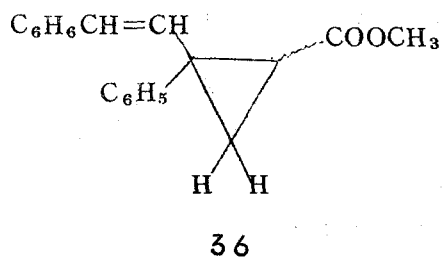
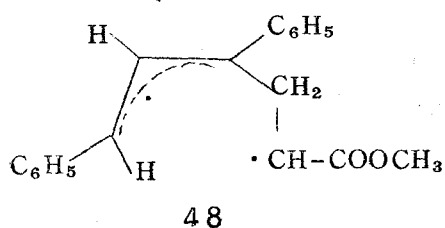
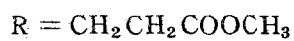
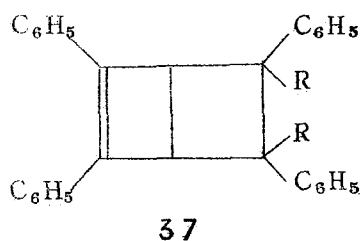
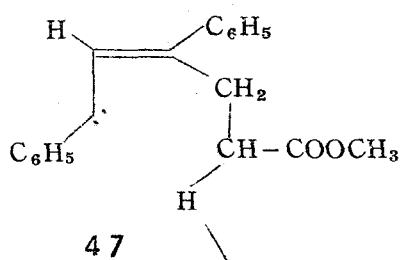
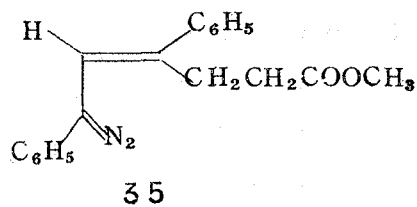


46

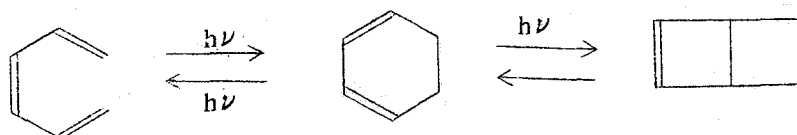
すなわち、例えば1,2-ジフェニルシクロペンテン-1では極大吸収は272m μ に、²⁷⁾トリシクロ[3,1,0,0²⁾ 4)]ヘキサシクロ誘導体では、226m μ と²⁾ c, d) 214-271m μ にみられる^{32) b)}

さて、この反応で得られたスチリルシクロプロパン36とビシクロ[2,2,0]ヘキサシクロ37の生成経路を図1に示した。

☒ 1



22の光照射によってジアゾ化合物35が生成することは，すでに述べた光照射溶液の赤外線吸収スペクトルの検討で， 2010cm^{-1} にジアゾ基の特性吸収がみとめられることから示される。このジアゾ化合物は光分解を受けカルベン47を与える。カルベン47はヘキサ-1,3,5-トリエン誘導体に二量体し，さらに光照射を受けてビシクロ[2,2,0]ヘキサンに変化したものと思われる。ヘキサトリエンからビシクロ[2,2,0]ヘキサンへの光変化はよく知られた反応である³⁵⁾。



一方，カルベン47がC-5から水素を引き抜くならばアリール共鳴によって安定化されているビラジカル48を与えるであろう。このビラジカル48でC-3とC-5とが閉環して36aおよび36bを与える。

以上のように考えることによって36と37の生成は合理的に説明することが出来る。しかし，カルベン47が分子内付加を行い，一旦シクロプロペン誘導体34が生成すると考えても36と37の生成を説明することが可能である。この点については総括討論の章で詳しく考察する。

§ 8 - 3 実 験

8 - 3 - 1 ピラゾレニン22の光分解反応

3-(2'-カルボメトキシエチル)-3,5-ジフェニルピラゾレニン(22) 4.08 g (13 mmol) の脱水ベンゼン(300 ml) 溶液を石英反応容器中500W 高圧水銀灯(英光社製，外部照射式)を用い $10-12^{\circ}\text{C}$ で光照射を行った。5分後反応溶液は赤色を呈した。この赤色溶液を一部とり出して赤外線吸収スペクトルで検討したところジアゾ基の特性吸収が認められた。窒素ガスの発生は約3時間後に終了した。反応を停止しベンゼンを減圧で留去した。反応生成物を減圧蒸留したところ bp $132-136^{\circ}\text{C}$ (0.002mmHg) の留分(2.15 g)と

残渣 (1.51 g) が得られた。この黄色の留分は、さらにアルミナカラムクロマトグラフィーによって精製した。(アルミナ 50 g) 石油エーテル留出分 140 ml からトランス・スチリル-2-フェニルシクロプロパン-1-カルボン酸メチルエステル (36a) 0.25 g が得られ、ベンゼン-石油エーテルから再結晶して純品を得た。

mp 105°C

赤外線吸収スペクトル: ν_{CCl_4} 1730, (C=O), 1638 (C=C),
1180 cm^{-1} (C-O)

紫外線吸収スペクトル: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 261 (log ϵ 4.44), 286^(sh) (3.85),
296 m μ (3.61)

核磁気共鳴スペクトル (CDCl_3): 2.63 (一重項, 5H), 2.78
(一重項, 1H), 3.44 (二重項, $J=16\text{Hz}$, 1H), 4.12 (二重項,
 $J=16\text{Hz}$, 1H), 6.25 (一重項, 3H), 7.63 (二重項 ($J=8.2$
Hz) の二重項 ($J=5.9\text{Hz}$), 1H), 8.10 (二重項 ($J=5.9\text{Hz}$)
の二重項 ($J=4.9\text{Hz}$), 1H), 8.32 τ (二重項 ($J=8.2\text{Hz}$) の
二重項 ($J=4.9\text{Hz}$), 1H)

元素分析値:

分析値: C, 81.72%; H, 6.23%

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ としての

計算値: C, 81.98%; H, 6.52%

分子量: 277 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$; 278)

さらに石油エーテル留出分 (350 ml) と石油エーテル-エーテル (3:7, 140 ml) 留出分から黄色の混合物 (0.84 g) を得た。最後にメタノール留出分からガラス状物質を得たがこのものについてはそれ以上検討しなかった。上で得た黄色の混合物を 5 g のアルミナを用いて再びアルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製した。石油エーテル留出分から黄色油状物質 (0.31 g) とシス・2-スチリル-2-フェニルシクロプロパン-1-カルボン酸メチルエステル (36b) 0.11 g が得られ、ベンゼン-石油エーテルから再結晶して

純品を得た。

mp 65-67°C

赤外線吸収スペクトル： ν_{CCl_4} 1730 (C=O), 1630 (C=C),
1160 cm^{-1} (C-O)

紫外線吸収スペクトル： $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 262 ($\log \epsilon$ 4.33), 287^(sh) (3.69)
296 $\text{m}\mu$ (3.36)

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4): 2.80 (一重項, 5H), 2.91

(一重項, 5H), 4.08 (一重項, 2H), 6.14 (一重項, 3H)

7.73-8.05 (多重項, 2H), 8.57 τ (四重項, 1H),

元素分析値:

分析値: C, 82.02%; H, 6.50%

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ としての

計算値: C, 81.98%; H, 6.52%

分子量: 261 ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 278)

石油エーテル留出分から得られた黄色油状物質を再びアルミナカラムクロマトグラフィーで分離したところ, 36a 0.03 g と 36b 0.13 g が得られ, 36a と 36b はそれぞれ全部で 0.28 g (7.5%) および 0.24 g (6.5%) 単離された。

先に述べた蒸留残渣はエーテルを加えると結晶化し, ベンゼン-石油エーテルから再結晶すると無色の針状結晶 0.28 g (7.5%) が得られた。数回再結晶をくり返して純粋なビシクロ[2.2.0]ヘキセン誘導体 37 を得た。

mp 199-200°C

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 1730 (C=O), 1160 (C-O),
760, 700 cm^{-1} (一置換フェニル)

紫外線吸収スペクトル： $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 207 ($\log \epsilon$ 4.56), 314 (4.46),
^(sh)
ca-230 $\text{m}\mu$ (4.14)

核磁気共鳴スペクトル (CDCl_3): 2.70-3.10 (多重項, 20H),

4.28 (一重項, 2H), 6.58 (一重項, 6H), 7.50 (三重項,

$J=7\text{Hz}, 4\text{H}), 7.90\tau$ (三重項, $J=7\text{Hz}, 4\text{H}$)

元素分析値:

分析値: C, 81.79%; H, 6.54%

$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4$ としての

計算値: C, 81.98%; H, 6.52%

分子量: 556 ($\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4$: 556)

この化合物 **37** は室温で臭素の四塩化炭素溶液と過マンガン酸カリの水溶液を脱色した。ところが、エタノール中、トランス・トランス-1,4-ジフェニルブタジエンが室温で白金触媒を用いて接触還元される条件では還元されなかった。

8-3-2 メチルトランス-2-スチリル-2-フェニルシクロ

プロパンカルボキシレート (**36a**) の接触還元

室温, 大気圧下でメチルトランス-2-スチリル-2-フェニルシクロプロパンカルボキシレート (**33a**) 0.078 g (0.28 mℓ) のエタノール-エーテル溶液 (18:1, 9.0 mℓ) をパラジウム黒触媒 (70 mg) を用いて接触還元を行った。水素の吸収 (1 mol 当量) は 1 時間後に終了した。溶媒を除去した後, 生じた油状物質をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製した (アルミナ 7.8 g)。

エーテル留出分からメチル 2-(2'-フェニルエチル)-2-フェニルシクロプロパンカルボキシレート (**38a**) 0.058 g (71%) が得られ, 石油エーテルから再結晶を行なって純品を得た。

mp 44-46°C

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4): 2.70-3.18 (多重項, 10H),
6.40 (一重項, 3H), 7.55-7.71 (多重項, 2H), 7.90-
8.20 (多重項, 3H), 8.46-8.82 τ (多重項, 2H)

元素分析値:

分析値: C, 81.60%; H, 7.17%

$C_{19}H_{20}O_2$ としての

計算値：C, 81.60 % ; H, 7.19 %

8-3-3 メチルシス-2-スチリル-2-フェニルシクロプロパン

カルボキシレイト(36b)の接触還元

メチルシス-2-スチリル-2-フェニルシクロプロパンカルボキシレイト(36b) 0.233 g (0.83 mmol) のエタノール溶液(40 ml)をパラジウム黒触媒(90 mg)を用いて接触還元を行なった。理論量の水素は1時間後に吸収された。エタノールを留去した後、生じた油状物質をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製した(アルミナ30 g)。石油エーテル留出分から無色の油状物質、メチル2-(2'-フェニルエチル)-2-フェニルシクロプロパンカルボキシレイト(38a) 0.166 g (71%) が得られ、冷蔵庫で結晶化させた。純品はガスクロマトグラフィー(ApiezonL, 2m, 264°C)で分取し、石油エーテルから再結晶して得た。

mp 10-12°C

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4) : 2.80-3.11 (多重項, 10H),

6.69 (一重項, 3H), 7.32-8.50 (多重項, 6H), 8.82-

9.10 τ (多重項, 1H)

元素分析値:

分析値: C, 81.53 % ; H, 7.19 %

$C_{19}H_{20}O_2$ としての

計算値: C, 81.38 % ; H, 7.19 %

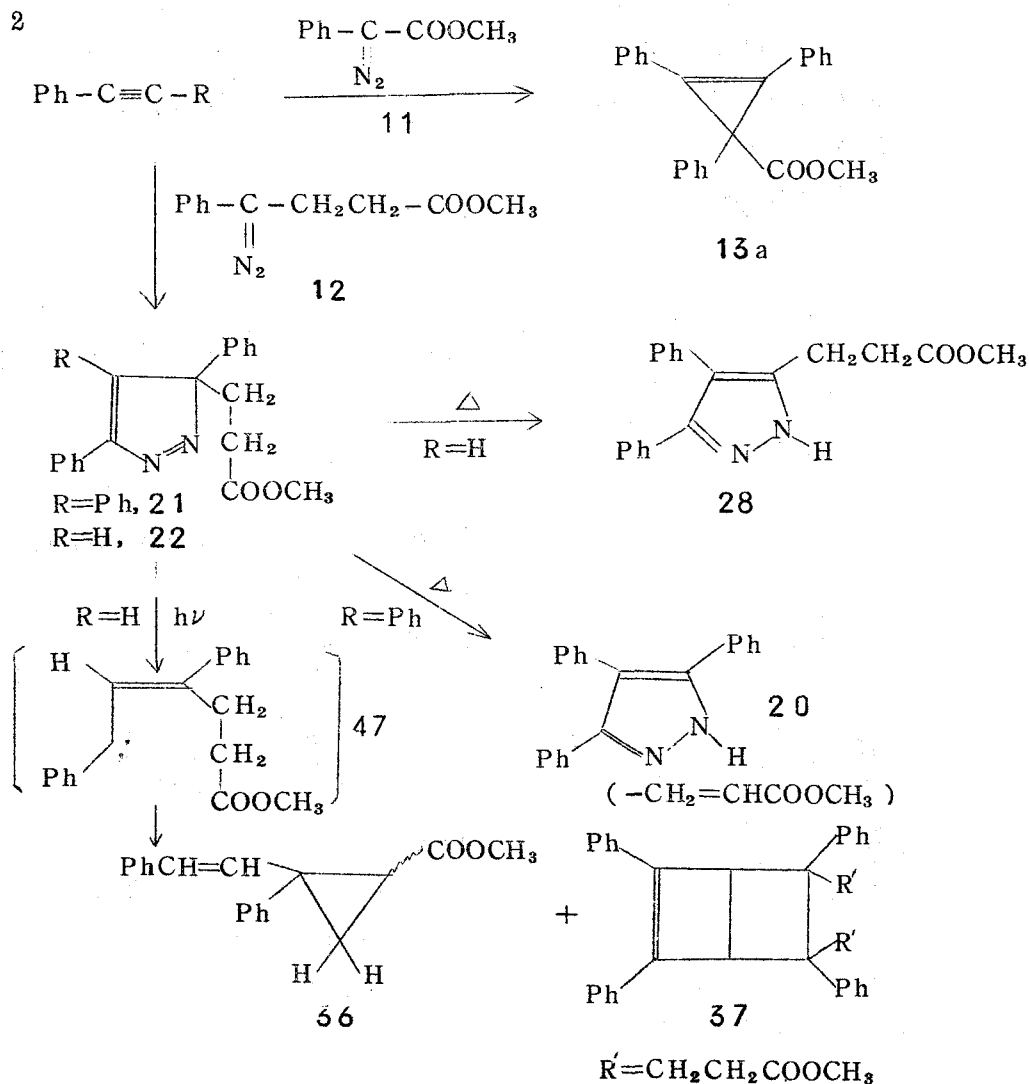
8-3-4 標品の別途合成

2,4-ジフェニルブテン-1²⁶⁾ 7.0 g (34 mmol) の塩化第一銅 (2.5 g) を含んだエーテル溶液 (10 mℓ) を攪拌しながら, ジアゾ酢酸メチルエステル 6.2 g (62 mmol) のエーテル溶液 (10 mℓ) を 35°C, 1 時間で滴下した。この溶液をさらに 1 時間攪拌した後, 塩化第一銅を口過で除き, エーテルを留去した。その結果生じた油状物質をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製した (アルミナ 130 g)。石油エーテル留出分 (130 mℓ) から無色の油状物質が得られ, さらにアルミナカラムクロマトグラフィーで分離すると出発オレフィン 4.8 g と 38 a 0.52 g が得られた。同じ溶媒でさらに展開すると (150 mℓ) 油状物質が得られ, 再びアルミナカラムクロマトグラフィーで精製すると出発オレフィン 0.2 g とシクロプロパンカルボキレイト 38 b 0.58 g が得られた。この反応で得た化合物 38 a と 38 b とは, 36 a および 36 b を接触還元して得た生成物とそれぞれあらゆる点において一致した。

第 9 章 総 括 討 論

まず，ジアゾエステル化合物 **11**，**12** の合成では p-トルエンсульフォニルヒドラゾンとして従来の合成法よりもよりすぐれた方法を適用した。ジアゾ化合物 **11** とジフェニルアセチレンとの反応からシクロプロペン誘導体 **13a** を得た。次に，ジアゾ化合物 **12** とアリルアセチレンとの反応を行い，引き続きピラゾレニン誘導体の熱転位反応および光分解反応に検討を加えた。本編で得られた結果を総括すると図 2 に示すようになる。

図 2

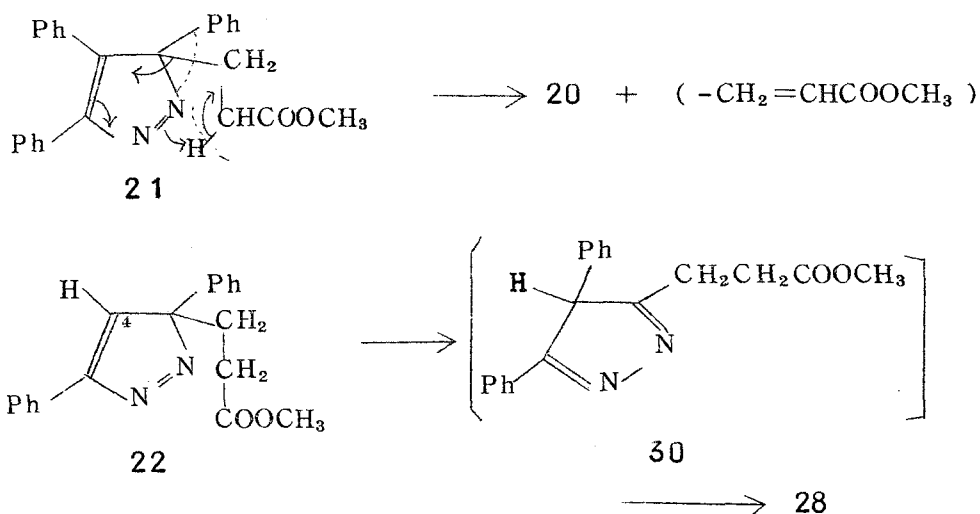


本研究で興味ある結果は次の 2 点にまとめられる。

(1) ジアゾ化合物 12 とジフェニルアセチレンとの反応で側鎖の 2'-カルボメトキシエチル基が反応中に脱離をおこす新しい転位反応がみられた。

(2) ピラゾレニン 22 の光分解反応で途中にカルベン 47 中間体が生じ、スチリルシクロプロパン誘導体 36 と構造的にも興味深いと思われるビシクロ[2,2,0]ヘキセン体 37 が得られるという新しい事実を見出した。

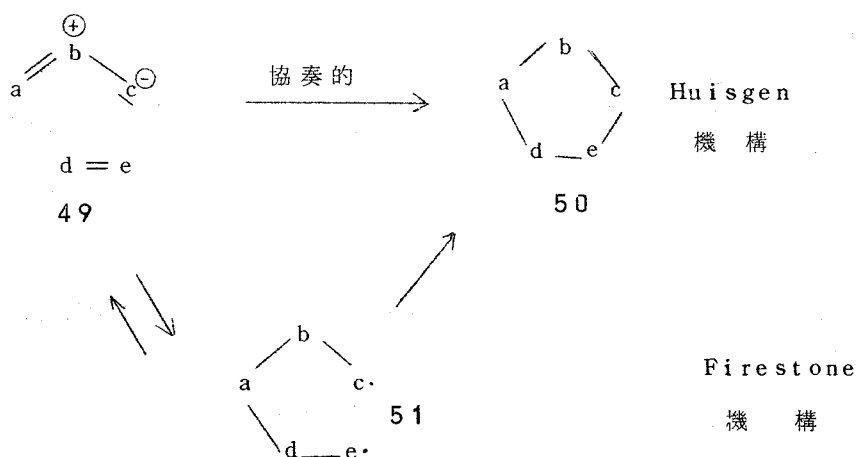
さて、(1) の点については、第 4 章から第 6 章にわたって述べたように、ジアゾエステル 12 の 1,3-双極子付加によって生じるピラゾレニン 21 での協奏的 (Concerted) な転位反応の結果であるとした。一万、4 位が水素の場合は中間体 30 での容易なプロトトロピックな転位の結果、側鎖が失なわれることなくピラゾール 28 を与えることを述べた。



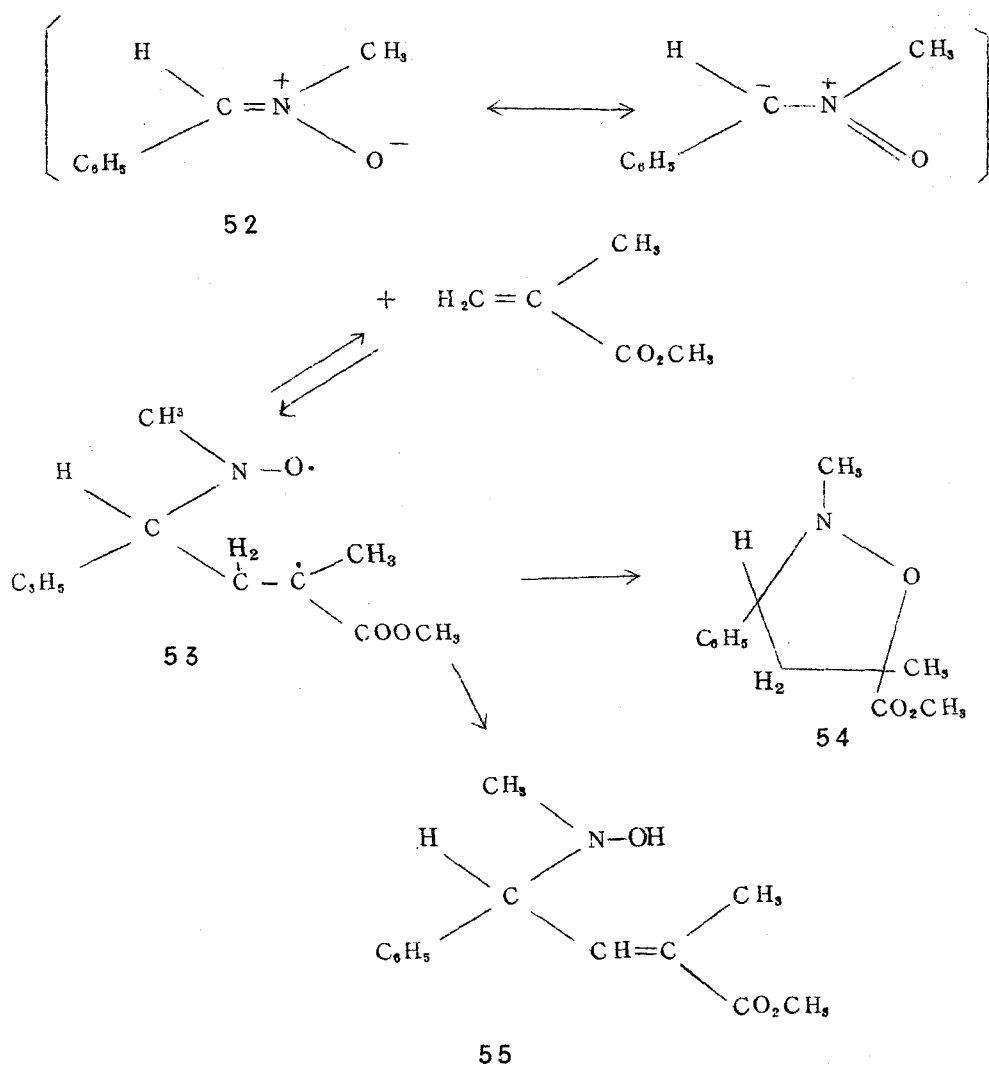
なお、ここで 1,3-双極子付加の機構については R.Huisgen 教授の主張する協奏付加機構³⁶⁾ (Concerted Cycloaddition) を経るものと考えている。この点に関してごく最近、J.Org Chem. 誌上で R.Huisgen と R. A. Firestone 博士との間に激しい論争があり³⁷⁾、Firestone 博士から著者らの得た結果について次の指摘がなされた。

「あなた方の論文は私には大変興味があります。というのは、1,3-双極子付加反応でシラジカル中間体の水素移動 (Hydrogen-transfer) の最初の例がそこに見られるからです。1,3-双極子付加に関しての私の主張するシラジカル中間体と、それについての Huisgen 教授の反論をみていただければわかりますように (J.Org.Chem., 33, 2285, 2291 (1968)), 教授はそこで次の事を指摘しています。すなわち、私の主張するシラジカル中間体では水素移動が容易におくと考えられるのに、そのような例はいままでに一例もないとして私への反論としております。* 1

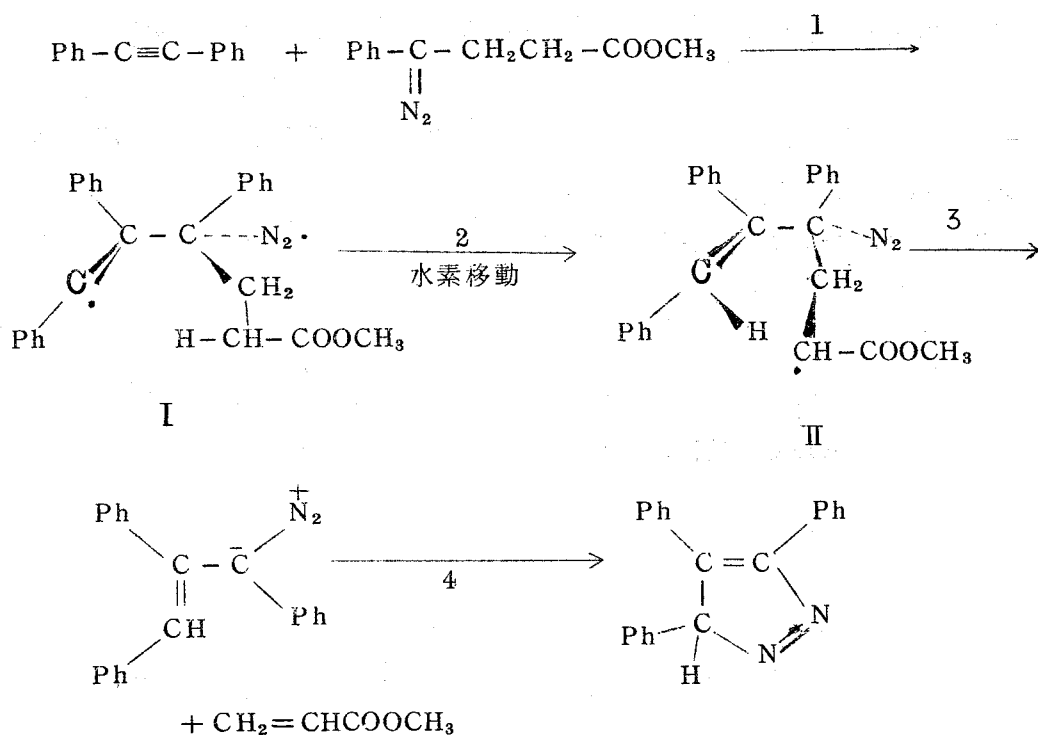
* 1) 一般によく知られている Huisgen 教授の 1,3-双極子付加の協奏反応機構について, Firestone 博士は従来の実験事実での付加方向の不合理性を根拠としてシラジカル 51 を経る機構を提唱し, Huisgen 教授と論争している。



そこで Huisgen 教授は 51 O-ラジカルは水素親和力 (Hydrogen affinity) が顕著であるから N-メチル-C-フェニルニトロソ (52) とアクリル酸メチルとの反応でもシラジカル 54 を経るなら分子内不均化反応でヒドロキシルアミン 55 が得られても良いと考えられるにもかかわらず、55 は得られない、として反論の一つとしている。さらに溶媒からシラジカル中間体 52 への水素移動の実験事実もないとしている。



あなた方の反応は私の主張するピラジカル機構で考えるならば，以下に示すようになります。



ジラジカルⅡでの単結合の回りでの回転は，ラジカル同志が閉環するよりも，あるいは反応試剤に戻るよりも遅いというのが私の主張するジラジカル説の前提であることに注意して下さい。^{* 2}

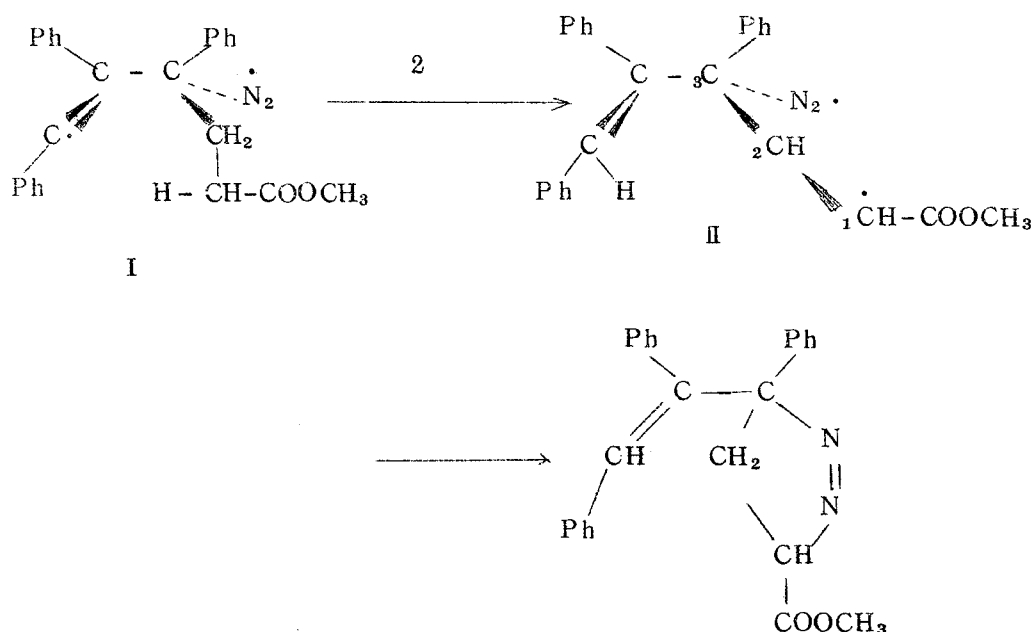
したがって，中間体Ⅱではラジカル同志の結合によって閉環出来ないで，ステップ3でアクリル酸メチルを脱離します。すなわち1,3-双極子付加の逆反応です。ステップ4はよく知られています。（例．J.A.C.S., 91, 711 (1969)）フェニルアセチレンとジフェニルアセチレンとでの反応の相違は，

* 2) Firestone 博士は1,3-双極子付加反応でみられるシス-立体特異的付加 (cis-Stereo-specificity) を説明する大前提として，C-C単結合の回転がエタンの場合2.9Kcal/mal であることから中間体51でa d結合の回転は49や50に行くよりもずっと遅いとしている。

ステップ1で8つの回転異性体 (rotamers) が可能であるという事実によっ
ています。すなわち， N_2 - 基の立体障害は明らかにフェニル基やプロピオン
酸基よりも小さいですから，上に示した回転異性体 I がジフェニルアセチレン
の場合有利になるでしょう。一方，フェニルアセチレンに関しては， N_2 ともう
一方のラジカルとが向いあった回転異性体*³が有利となり，正常な 1.8 - 双極
子付加生成物を与えます。

この指摘について，著者らは次のように考えている。ピラジカル中間体でも
この反応は説明できると考えられるが，次の2点が矢張明確でないように思え
る。

- i) 何故ピラジカル中間体 II で N_2 を放出することなしに優先的に C_2-C_3
結合の開裂が起るのか？

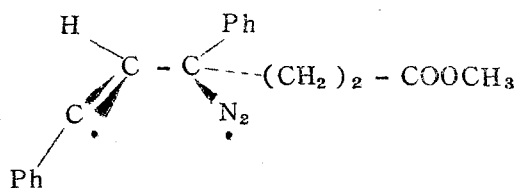


たとえⅡが形成されてもC-N結合はただちに開裂して、極めて安定なアリールラジカルとN₂分子に分解してしまうだろう。何故ならこのプロセスはエネルギー的に有利であることは明らかであるから(Large energy gain)*⁴。

Ⅱ) たとえN₂分子の放出が起らなくともピラジカルⅡでC₂-C₃を軸としてC₁-C₂の部分的な回転が起るなら、CとNラジカルの結合は起ってもよいだろう。そうするとピラゾリン56か、あるいはその熱分解でビニルシクロプロパン36が得られてもよいと考えられるが、そのような生成物はこの反応では得られなかった。

したがって、明確な根拠はないがこの反応についてのみ言えばHuisgenの機構の方がより合理的にこの結果を解釈すると言えよう。

*3

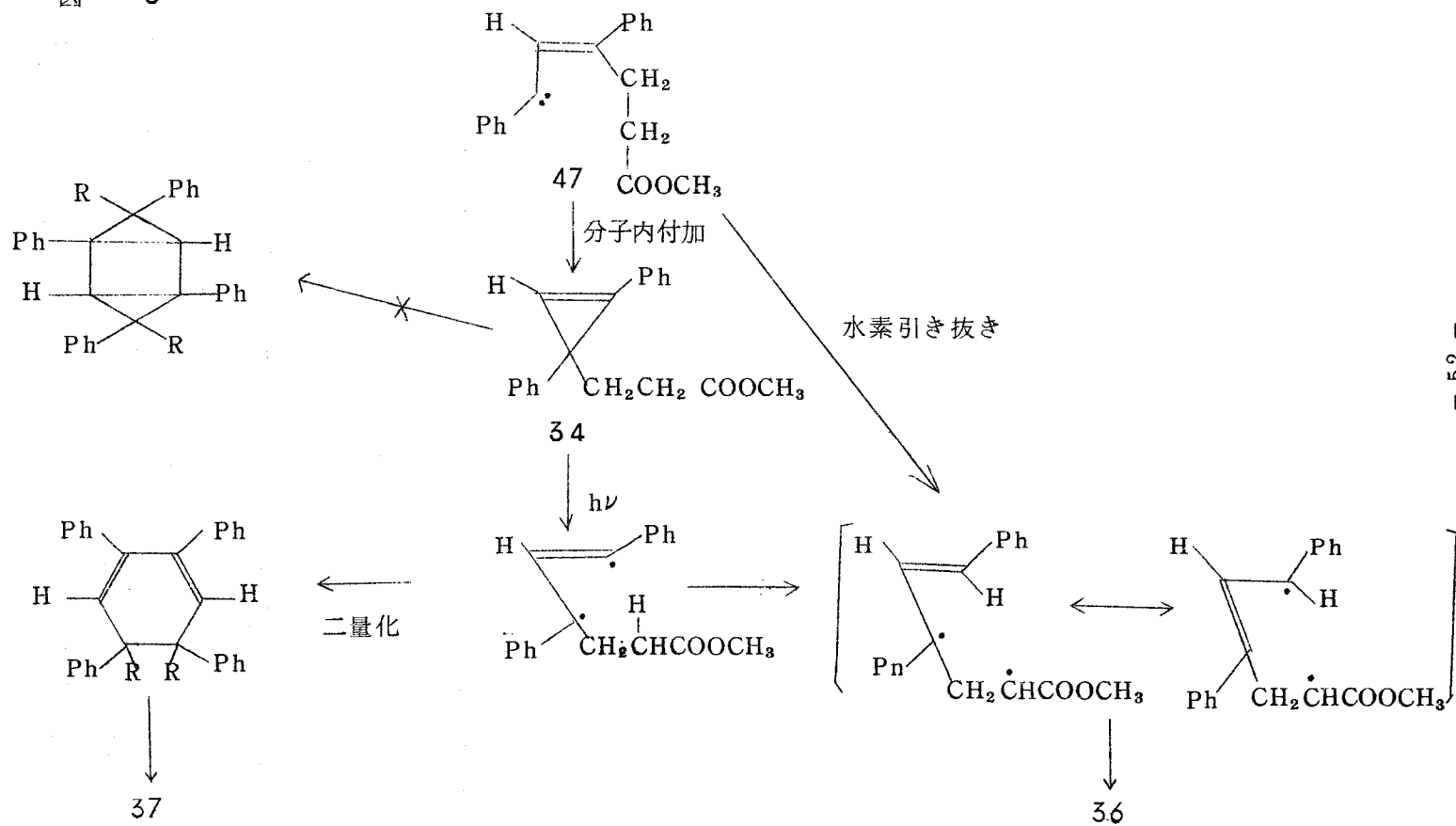


*4

逆に、N₂分子をN₂-ラジカルにするには莫大なエネルギーを必要とする。

さて、次に(2)の点については、第8章でスチリルシクロプロパン36とピシクロヘキセン37の生成物はカルベン中間体47を経ることによって合理的に説明されるとした。ところがこのカルベン47の分子内付加でシクロプロペン34になり、さらに34が2次的な光変化で環開裂を行うならば、図3に示すように66と37とを与えるだろう。

図 3



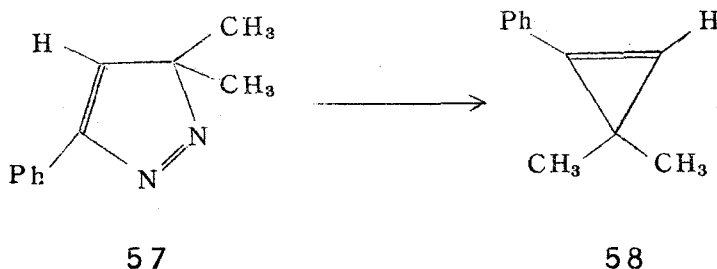
したがって、次の2点が問題となる。

(i) この反応でシクロプロペン 34 は得られているのかどうか。

(ii) シクロプロペン類の光化学的变化は一般にどのようなものであるか。

(i)の点については、カルベン 47 の分子内付加よりも、水素引き抜き反応が構造的により容易であるためシクロプロペン 34 は得られなかったとも考えられるが、確かな根拠はない。

G.L.Closs らは^{24), c)}ごく最近同じようなピラゾレニン 57 の光分解反応でシクロプロペンの二重結合がフェニル基で一置換されたシクロプロペン体 58 を得ており、このシクロプロペンは室温で急激に重合してしまうことを報告している。



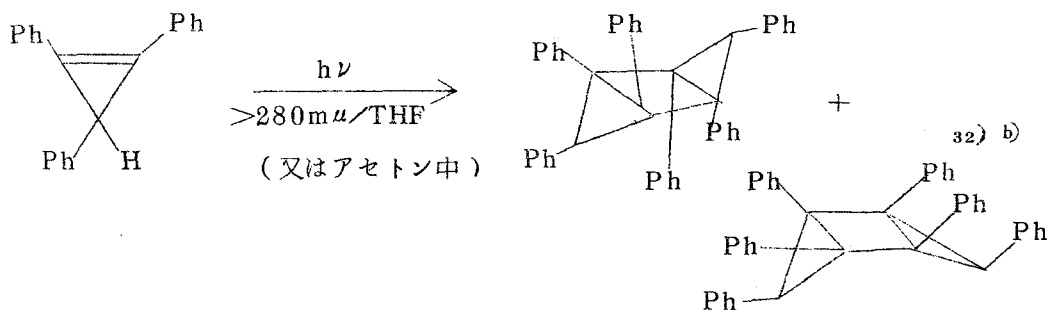
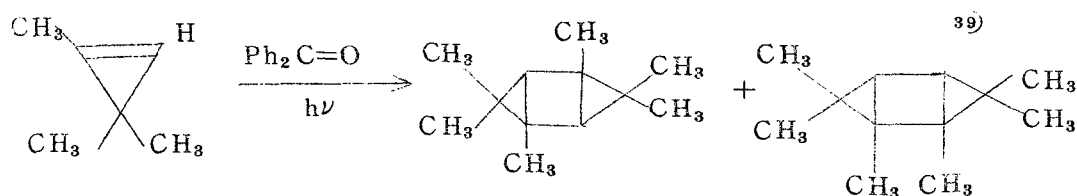
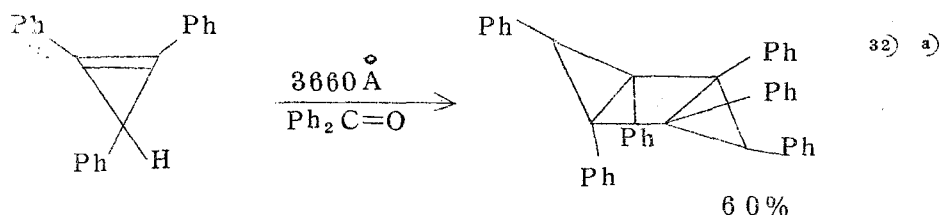
したがって、本実験においてもシクロプロペン 34 は生成しており、生成物の分離操作の過程で重合したものとする方が合理的であろう。事実、多量のガラス状物質が得られたのはシクロプロペン 34 が重合して生成したものと思われる。したがって生成物の分離操作で、熱を加えないなどの慎重な注意^{*5}を行うならば 34 の単離も可能と思われる。この点については今後の検討を持ちたい。

このように考えるならば、図 3 に示した経路によって 36 と 37 の生成も可

*5 反応の後処理で、蒸留による生成物の分離を行わず反応液を直接アルミナカラムクロマトで分離したが、この場合も 34 は得られなかった。したがって、蒸留操作をばぶくというだけでは慎重な実験といえない。

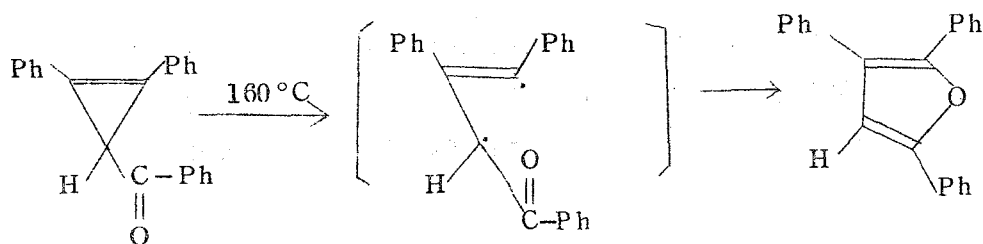
能となる。そこで第(II)の点が問題となる。

本編，緒言および第7章で，アシルシクロプロペンの光反応はシクロプロペンの環開裂を起さずに二重結合の二量化によって進むことを述べた。DeboerとBreslowによれば，一般に1,2-ジフェニルシクロプロペン類の光反応はつねにシクロプロペンの三重項(励起)状態で二重結合の二量化が起り，環開裂は起らないとされている。^{38), 32) a)} 例えば以下にその例を示す。

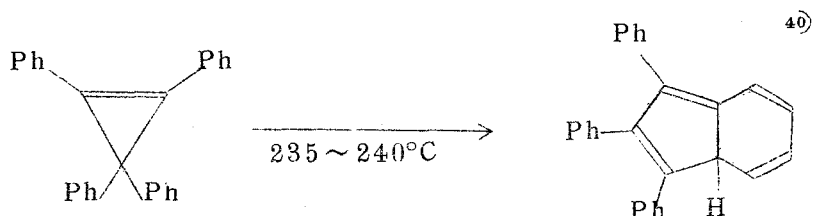


ところが，本反応ではシクロプロペンの光二量化によるトリシクロ[3,1,0,0]ヘキサンは得られておらず，ビシクロ[2,2,0]ヘキセンが得られた。したがってシクロプロペン34の2次的な光変化によって37および36が生成したとは考えられない。またさらに，シクロプロペンの環開裂反応が起って36および37が生成したとも理解しがたい。なぜなら，シクロプロペンの環開裂反応は例えば熱反応でみられ，著者の予備的な実験でもベンゾイルシクロプロペンは160°C, 27.5

時間の加熱で環開裂して生成した 2,3,5 - トリフェニルフランが 33 % 収率で得られた。



同じような例はテトラフェニルシクロプロペンの場合にもみられる。



これらの反応はいずれも高温 (234~240°C), または長時間の加熱が必要で, 本実験で適用した温度^{*6}ではこの種の転位は起り得ないものと思われる。

以上のことから, 図 3 を経る経路は合理的なものと言えず, この反応は図 1 の反応経路を経ると考えられる。

以上要するに, シクロプロペン誘導体の合成方法を開発している過程で, メチル-4-ジアゾ-4-フェニルブチレートが側鎖の脱離を行うという新しい

*6 反応生成物の蒸留の際, 200°C の附近の温度がかゝっているが, 蒸留操作を用いない実験でも 36 と 37 は得られ, 蒸留中に変化してこれらが生成したとは考えられない。なお, 蒸留操作を除いてアルミナカラムクロマトグラフィーで直接反応生成物を分離する方法は, スチリルシクロプロパンがアルミナカラム中で重合する結果 36 の収率が極めて悪い。このことは, 第 8 章の実験 § 8-3-1 で 2.15 g の蒸留生成物をアルミナカラムで分離したところ, 0.52 g の 36 しか単離され得なかったことから明らかであろう。

転位反応を見出し，またピラゾレニン 21 の光分解反応ではカルベン中間体を経るという新しい事実を見出した。

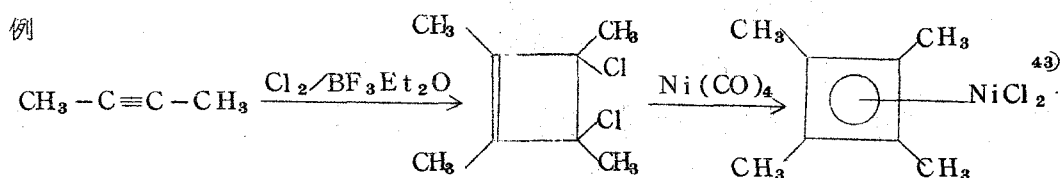
なお，本研究は緒言で述べたようにテトラヘドレン 3 の合成を目的として，その中間原料の開発のためシクロプロペン誘導体の合成とその反応の検討を行なったのであるが，第 1 編・緒言で述べたように本研究と呼応して著者の研究室でシクロプロペニルカルベンの分子内付加生成物は得られないという事実が見い出された。また他のいくつかの研究グループでも同じような事実が見い出された。⁷⁶⁾そこで，新たにシクロブタジェン-金属錯体を中間原料としてテトラヘドレン 3 の合成を試みることにした。これらの結果については引き続き第 2 編で述べる。

第 2 編 シクロブタジエン誘導体

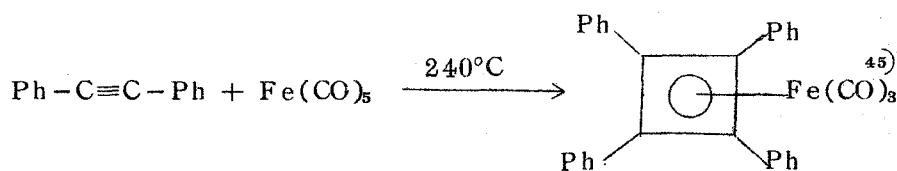
第 1 章 緒 言

シクロブタジエンは、不安定性のゆえに興味を持たれている化合物の一つである⁴¹⁾。簡単な分子軌道法の結果から、シクロブタジエンの非局在化エネルギーは $0 (DE=0)$ であり、金属錯体を形成することにより安定化されうると予想されていた。⁴²⁾ 1959 年 Criegee らはテトラメチルシクロブタジエンのニッケルブロマイド錯体を単離し初めてこの予想を実証した⁴³⁾。その後以下に示すように種々のシクロブタジエン金属錯体が合成されている^{41), 44)}。

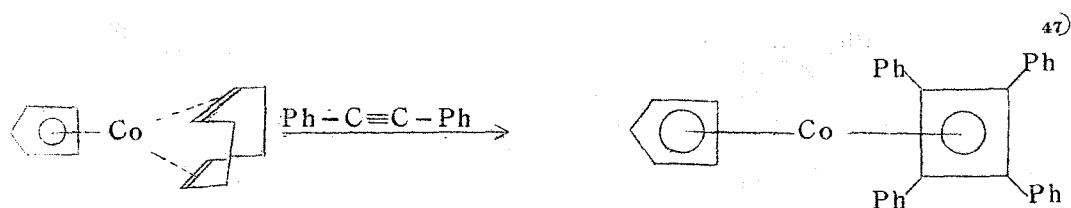
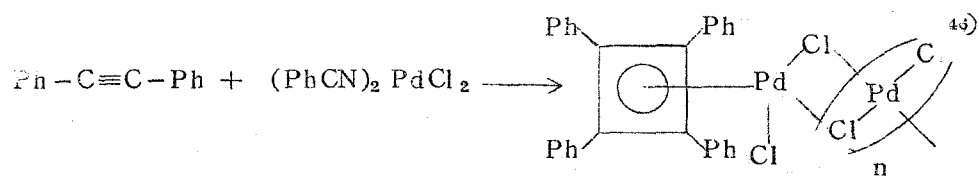
(1) 3,4-ジハロシクロブテンから、



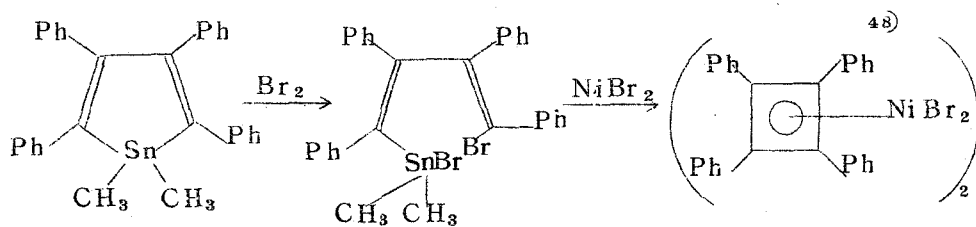
(2) アセチレンと金属カルボニルから



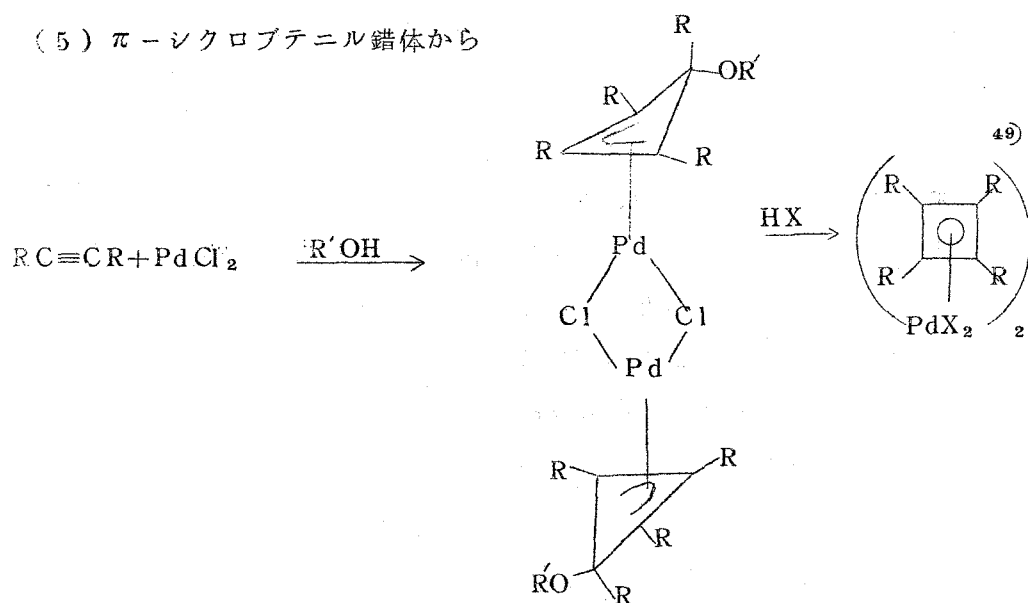
(3) アセチレンと他の金属錯体とから



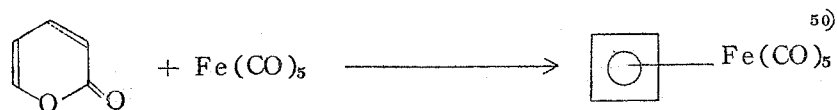
(4) 1-ヘテロシクロペンタジェンから



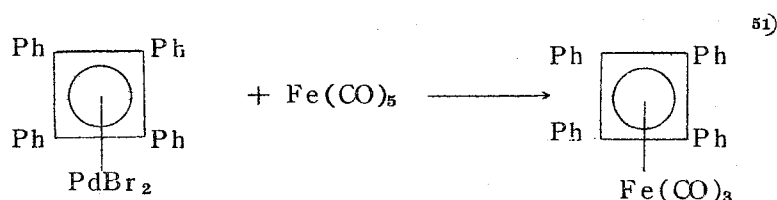
(5) π -シクロブテニル錯体から



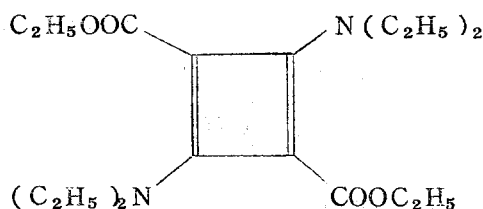
(6) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 存在下で α -ピイランの光分解から



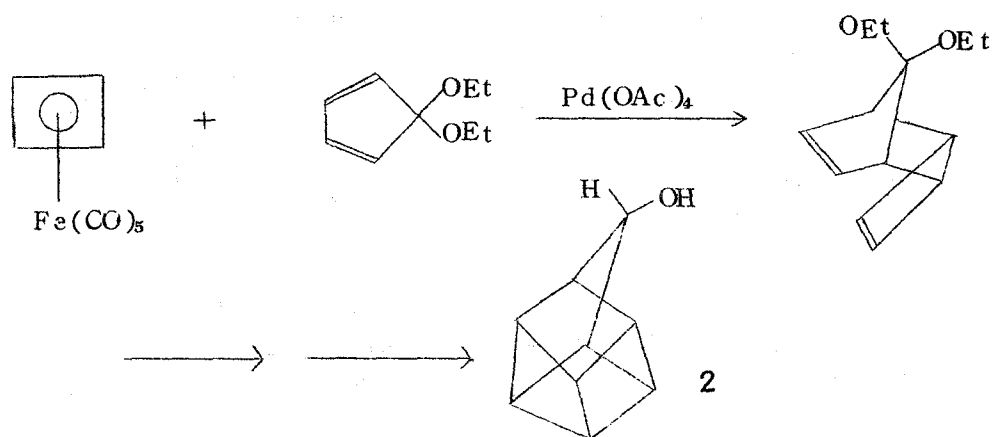
(7) 配位子交換反応から



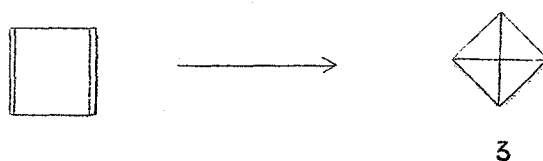
ごく最近では，シクロブタジエンの電子を置換基により分散させいわゆる“Push-Pull”効果によって安定化させた1,2-ジカルボエトキシ-2,4-ジエチルアミンシクロブタジエンの単離すら報告されている⁵²⁾。



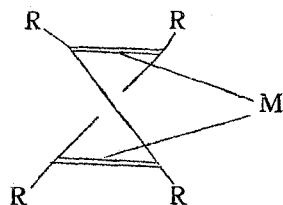
シクロブタジエン（シクロブタジエン金属錯体）の反応についてはいろいろ行なわれているが、^{41), 44)} それらは主にシクロブタジエン金属錯体の構造を決定するための手段として用いられている場合が多く、まだまだ未開拓な分野である。今後、シクロブタジエン金属錯体を用いる反応は、ますます有機合成反応に利用されていくものと思われる。Pettitらはシクロブタジエン鉄カルボニル錯体の巧くみな反応を利用して、ホモキュウパン2の合成に成功している⁵⁴⁾。これはその一つの例と言えよう。



ところで，WoodwardとHoffmanはシクロブタジェンの光反応からテトラヘドレン3への bond-crossing が起ることを予言している⁵³⁾。



そこで，著者らはシクロブタジェン金属錯体の反応でテトラヘドレンの合成を計画した。なをその際，立体的に大きな置換基を持つシクロブタジェン金属錯体では，立体反発のためシクロブタジェン構造よりも，より有利にテトラヘドレン構造をとり得るだろうと考えた。すなわち，立体的な反発のためシクロブタジェンの二重結合が，遊離した二重結合として存在し，下のような構造をとるのではないかと考えた。



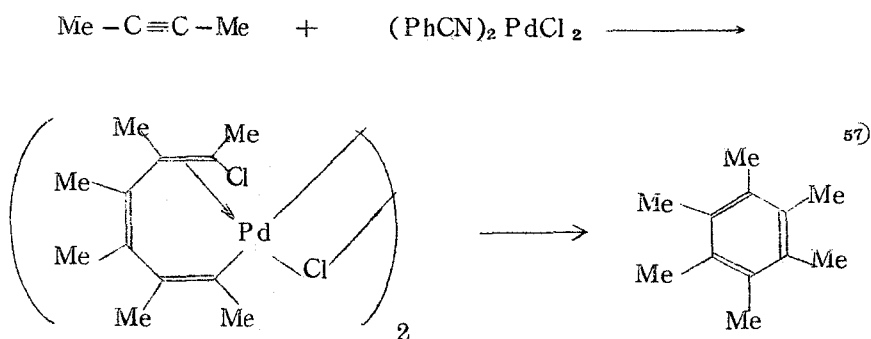
そこで、アセチレン誘導体と塩化パラジウム錯体との反応を利用し、t-ブチル置換シクロブタジエンパラジウム錯体の合成について検討した。その結果、t-ブチルフェニルアセチレンからは、1,2-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルシクロブタジエン塩化パラジウム錯体の合成に成功した。これは1,2-位にt-ブチル基で置換されたシクロブタジエン金属錯体の初めての例である。かくして得た1,2-t-ブチル置換シクロブタジエンパラジウム錯体の反応について検討を加えたところ、熱分解反応からホモテトラヘドレンが得られることが明らかとなり、テトラヘドレン合成に新たな示唆を与えた。

一方、ジ-t-ブチルアセチレンと塩化パラジウム錯体との反応からは、シクロブタジエン骨格の全てがt-ブチル基で置換されたパラジウム錯体は得られなかった。ところがt-ブチルアセチレンが一ヶ塩化パラジウムに π -配位した錯体を得られた。この錯体はアセチレンがパラジウムに π -配位した単離された初めての錯体で興味深い。そこで、アセチレン-パラジウム錯体を得る目的でここで用いたt-ブチル置換アセチレンとエチレン塩化パラジウム錯体との反応について検討を加えた。

第 2 章 μ -ブチルフェニルアセチレンとビス (ベンゾニトリル) 塩化パラジウムと の反応による 1,2-ジ- μ -ブチル置 換シクロブタジエンパラジウム錯体の 合成

§ 2 - 1 緒 言

いくつかの四置換アリルシクロブタジエンパラジウム錯体は、二置換アリルアセチレンとビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウム $\{(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2\}$ との反応によって得られる。^{49) b), 46), 55)} しかし、一置換アリルアセチレン (Ex. フェニルメチルアセチレン)⁵⁶⁾ や二置換アルキルアセチレン (Ex. ブチン-2)⁵⁷⁾ を用いた場合は、アセチレンの三量体であるベンゼン誘導体を主生成物として与え、二量体生成物であるシクロブタジエンパラジウム錯体は得られない。

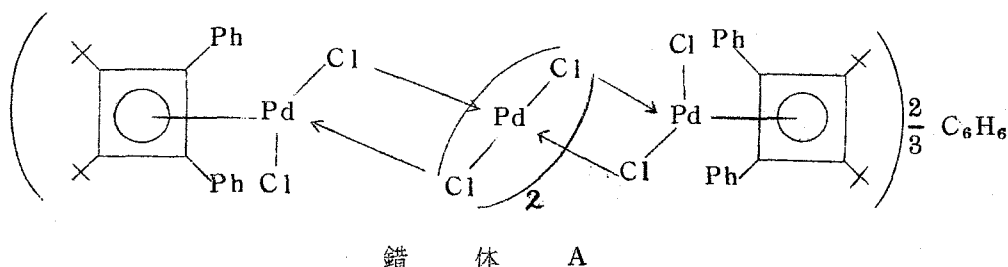


ところで，一置換アリルアセチレンに立体的に大きな t-ブチル基を導入してやると，このオリゴメリゼーション反応は阻止され，シクロブタジエン錯体が単離し得るだろうという予想のもとに，t-ブチルフェニルアセチレンと $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ との反応を検討した。その結果，この反応で，1,2-ジ-t-ブチル置換シクロブタジエン錯体の合成に初めて成功した。

§ 2-2 結果および考察

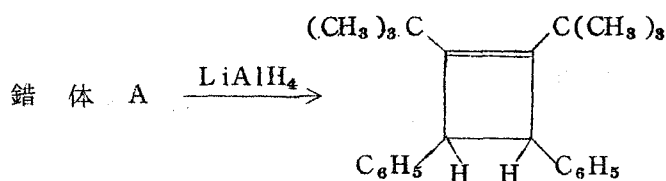
t-ブチルフェニルアセチレンは Kupin の方法により⁵⁸⁾，また $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ は Kharash の方法⁵⁹⁾により合成した。

t-ブチルフェニルアセチレンと $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ とのベンゼン溶液を室温で4時間攪拌させたところ，赤褐色の沈殿（錯体A）が得られた。このものはほとんどの有機溶媒に不溶であった。大量の塩化メチレンにとかし，石油エーテルで再沈殿を繰り返すことによって精製したものの元素分析結果は $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{PdCl}_2 \cdot \frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_6$ の値とよく一致した。また，赤外線吸収スペクトルでの有機配位子部分の吸収は，後述する 1,2-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルシクロブタジエン塩化パラジウムとのスペクトルと極めてよく類似していることから，この錯体は下に示す構造を持つであろうと推論している。



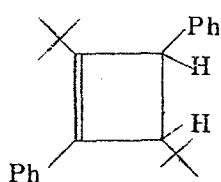
事実，錯体Aにシクロブタジエン構造をもった有機化合物が配位していることは，Aの水素化リチウム（ LiAlH_4 ）による還元によって1,2-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルシクロブテン（59）（mp $76-78^\circ\text{C}$ ）を生成すること

から示される。

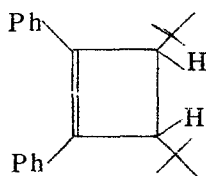


59

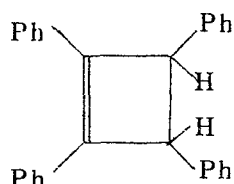
59 の構造が対称的でしかもオレフィンとフェニル基とが共役した位置をとっていないことは分光学的なデータから決定した。すなわち，核磁気共鳴スペクトルでフェニル基の水素（3.26 τ ，10H）の吸収のほか， $\pm$ -ブチル基の水素が8.48 τ （18H）にまた5.52 τ （2H）に第3級水素がそれぞれ一重項として認められる。したがって，二ケの第3級プロトンおよび，二ケの $\pm$ -ブチル基は同じような位置を占めていることを示し，60の構造でないことは明らかである。



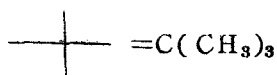
60



61



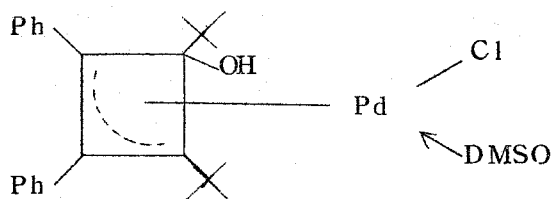
62



さらに，第3級水素の τ 値（5.52 τ ）が1,2,3,4-テトラフェニルシクロブテン（5.38 τ ）の場合と極めて類似していることから，この化合物の第3級プロトンはベンジル位を占めていることを示唆し，61の構造であるとは考えにくい。また，紫外線吸収スペクトルで，212m μ （log ϵ 4.46），243（3.38），248（3.41），225（3.45），261（3.39）にそれぞれ吸収がみられ，1,2-ジフェニルシクロブテン-1の骨格（61）を持っていないことは明らかである。²⁷⁾

このことは第8章 § 8-2 の項で詳しく述べた。したがって 59 の構造であると決定される。元素分析値，分子量もこの構造として極めてよく一致する。化合物 59 は臭素の四塩化炭素溶液，および過マンガン酸カリの水溶液を脱色するが赤外線吸収スペクトルで二重結合にもとづく伸縮振動はみられない。これは 59 が対称的な構造を持っていることとよく一致している。

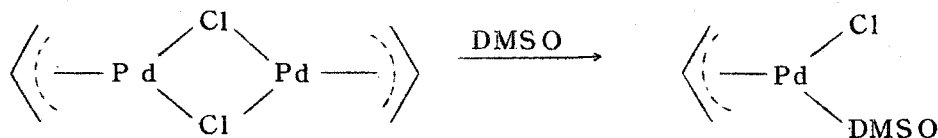
さて，錯体 A を 2 % の水を含んだジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解し，室温に放置すると黄色の結晶性物質が沈澱してきた。(錯体 B, mp 153-155°C (分解))。この新しく得た錯体で極めて特徴的なことは，核磁気共鳴スペクトルで二ケの α -ブチル基がそれぞれ異なった場所に吸収を示し (8.07 τ と 9.01 τ)，さらに DMSO 基にもとづくメチル基の吸収 (7.43 τ , 6H) と OH 基にもとづく吸収 (6.01 τ , 1H) が認められることである。また，赤外線吸収スペクトルにおいてもアルコールにもとづく O-H 振縮振動と，DMSO 基にもとづく S $\rightarrow$ O の吸収とが，それぞれ 3290 cm^{-1} と 1025 cm^{-1} にみられる。かくして錯体 B の構造は下に示すものであると考えられよう。



錯 体 B

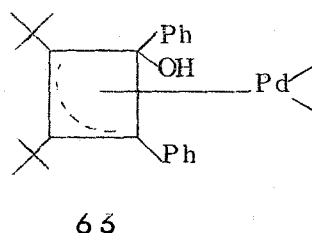
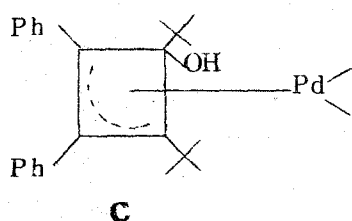
この構造として，元素分析値および分子量はよい一致を示す。

すなわち，極性が強くより配位しやすい DMSO が錯体 A の塩素ブリッジを開裂させ，錯体 B を生成した。このような例は π -アリーールパラジウムクロライドの場合にも知られている⁶⁰⁾。

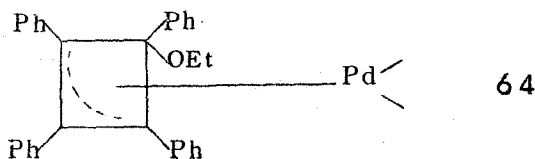


錯体Bをクロロホルムに溶かすと定量的に黄色の錯体C (mp 185-186°C (分解))に変化した。この核磁気共鳴スペクトルにおいてもまた二つのt-ブチル基は異なった位置を占め、DMSOに基づく吸収は認められなかった。(8.59τ, 8.90τ)。すなわち、錯体BからDMSOが脱離して、二量化したことを示している。このことは分子量測定から明らかである。

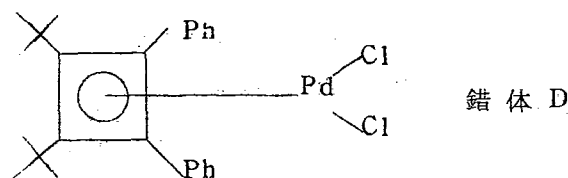
なお、錯体BとCで、1,2-ジフェニル-3,4-t-ブチル-4-ヒドロキシル-π-シクロブテニル骨格(C)の有機配位子を持っていて、63でないことは、錯体Cの紫外線吸収スペクトルが($\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, 242mμ (log ε 4.56),



278(4.42)) エンド-4-エトキシ-π-1,2,3,4-テトラフェニルシクロブテニル塩化パラジウム (64)^{49 b), 61)}のそれ($\lambda_{\max}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, 242mμ (log ε 4.62), 280(4.55))とよく一致することから示される。



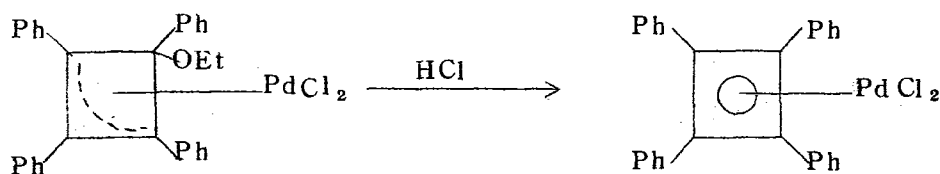
さて、錯体Cのクロロホルム溶液(あるいは塩化メチレン溶液)に塩酸ガスを吹き込み脱水すると、赤橙色のシクロブタジェン錯体(錯体D, mp 246-245°C (分解))が定量的に得られた。^{*7} 元素分析値, 分子量^{*8}からはDは、1,2-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルシクロブタジェン塩化パラジウムの化学式としてよく一致する。



この核磁気共鳴スペクトルでは，二つの t-ブチル基はたゞ一つの吸収を示し（8.38 τ ，18H），等価な位置を占めていることを示している。他の吸収はフェニル基にもとづく吸収（2.13-2.76 τ ，10H）のみで，もはや赤外線吸収スペクトルにおいてもOHの吸収は認められない。さらに，錯体Dがジフェニルシクロブタジエン構造をもつことは，紫外線吸収スペクトルからも示される。すなわち，Dの吸収値は，246m μ （log ϵ 4.16），287（4.07），310^(sh)（3.99），356（3.77）にみられ，BやCよりも相当長波長シフトしており，1,2,3,4-テトラフェニルシクロブタジエン塩化パラジウムの吸収⁶²⁾（245m μ （log ϵ 3.0），285（4.0），318（4.1），390（3.8））とよく類似している。

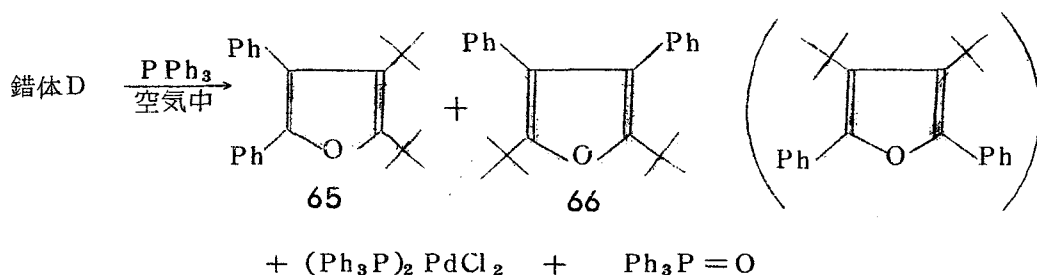
また，Dの構造はトリフェニルホスフィン（PPh₃）との反応によっても確かめた。錯体Dの塩化メチレン溶液を空气中でPPh₃と反応させたところ，1,2-ジフェニル-3,4-ジ-t-ブチルフラン（65, mp 121°C）とその異性体（66, mp 162-164°C），およびビス（トリフェニルホスフィン）塩化パラジ

*7 塩酸ガスで処理し，シクロブタジエン錯体を得る方法は，テトラフェニルシクロブタジエンパラジウムクロライド合成の場合に用いられている⁴⁹⁾。



*8 クロロホルム中での分子量は597（理論値497.0）の値を示した。理論値よりの増加は，幾分会合して二量体になっていることを示している。

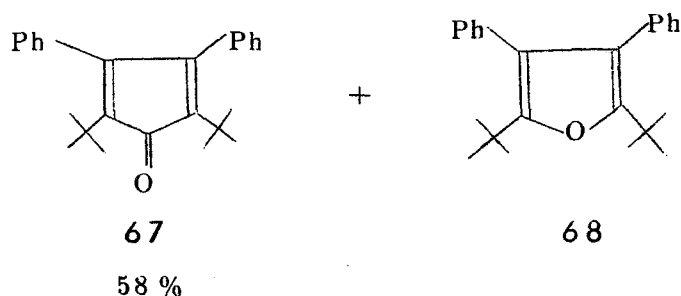
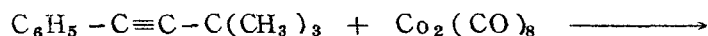
ウムとトリフェニルホスフィンオキไซด์が得られた。



この結果はPPh₃との反応によって遊離した1,2-ジ-t-ブチルシクロブタジェンが空気中の酸素と反応して65と66を与えたことを示している。

なお、65と66の構造は、分析値およびスペクトル的な手段から決定した。

すなわち、65での核磁気共鳴スペクトルには、二つのt-ブチル基と二つのフェニル基とがそれぞれ異なった位置を占める結果、4本のシングレットの吸収(2.69τ, 3.02τ, 8.84τ, 8.81τ, 5:5:9:9)が認められ、一方66では、2本のシングレット(3.07τ, 8.84τ, 10:18)のみが認められた。残念ながら、スペクトル的な手段から66での置換基の正確な位置は決定出来なかった。しかし、J.M.Bollinger博士からの私信によると、この化合物は2,5-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルフランと思われる。すなわち、コバルトオクタカルボニルとt-ブチルフェニルアセチレンとの反応から2,5-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルシクロペンタジエノン(67)が得られ、同時にフラン誘導体が副生する。フラン体の生成は、反応液を空气中にさらした



時酸素との反応から生じたものと考えられる。この構造は明確に決定されていないが、67の構造が間違いのないものであるからフラン68の構造は多分2,5-ジ-*t*-ブチル-3,4-ジフェニルフランであろうとしている。フラン68についての Bollinger らのデータを以下に示す。

mp 167 - 168°C (uncorr.)

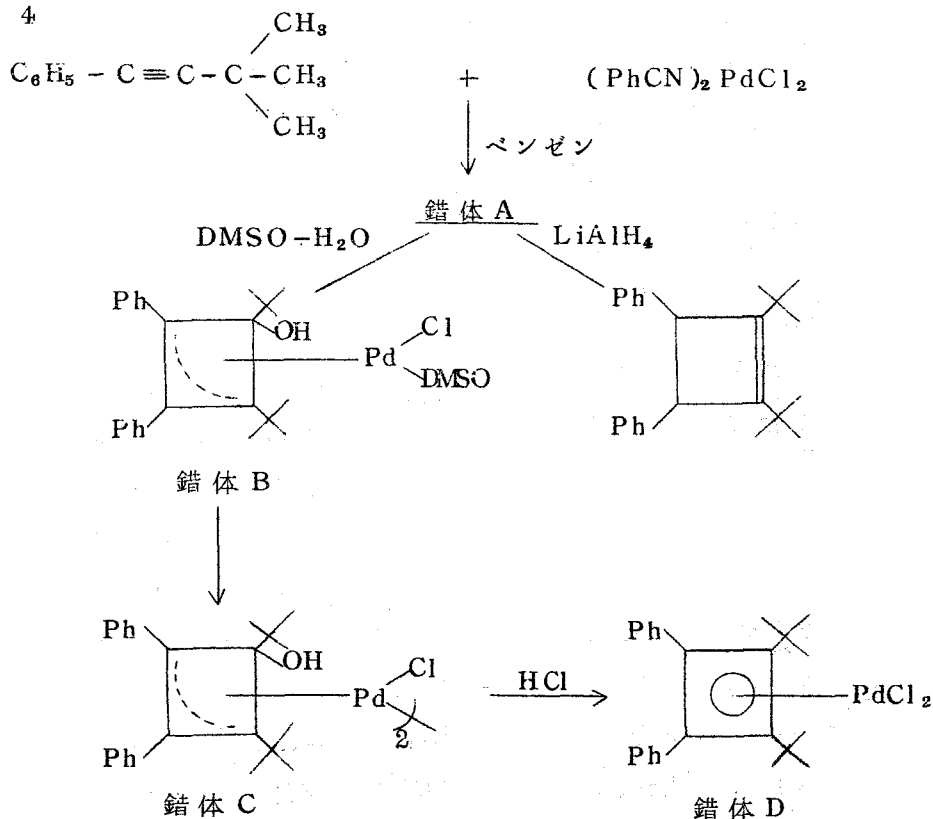
赤外線吸収スペクトル(CCl_4): 1610, 1151 cm^{-1} (スペクトル中で最大の吸収)

紫外線吸収スペクトル(*n*-hexane): 248 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 4.9 \times 10^3$)

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4): 2.94, 8.79 τ (共に一重項, 18:10)

本章で述べたフラン体のスペクトルデータは、これらの値と極めてよく類似する。したがって66の構造は2,5-ジ-*t*-ブチル-3,4-ジフェニルフランと思われる。これまでの結果をまとめると図4になる。

図 4

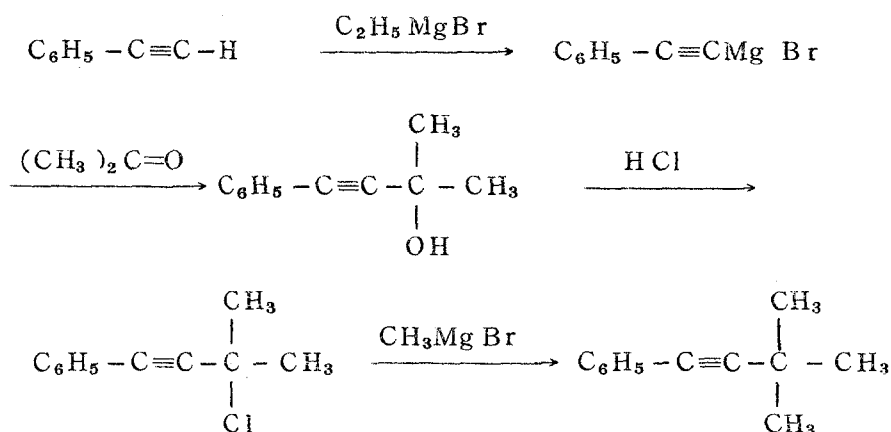


すなわち，t-ブチルフェニルアセチレンと $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ との反応から，t-ブチルフェニルアセチレンの二量化錯体が得られ，この錯体から t-ブチル基をもつ新しいシクロブタジエン錯体を合成することに成功した。また，この錯体から 1,2-位に立体的に大きな置換基をもつ，フラン誘導体の合成法を開発した。

§ 2 - 3 実 験

2-3-1 t-ブチルフェニルアセチレン

t-ブチルフェニルアセチレンは下に示す方法によって合成した。



臭化エチルマグネシウム ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) 54.4 g (0.5mol) を当量の無水エーテルにとかした溶液をマグネシウム 12.15 g (0.5mol) に数滴滴下し，反応が開始しはじめると，無水エーテル 100 ml を反応容器に入れ残りの $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ のエーテル溶液を滴下した。こうして得た $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ のエーテル溶液を滴下し，その後 20 分還流した。かくして得たフェニルアセチレンの臭化マグネシウム溶液に脱水アセトン 29.0 g (0.5 ml) の当量のエーテル溶液を滴下した後，常法に従い後処理を行い粗アルコール 81.1 g を得た。

このアルコール 81.1 g を最少量のリグロイン (bp. 75-78°C) にとかし，塩化カルシウム 15 g を入れ，塩酸ガスを 0°C で 5 時間吹き込んだ。有機層を

デカンテーションで除き炭酸カリウム (K_2CO_3) で中和・乾燥した。リグロインを減圧で留去し、減圧蒸留 ($88-89^\circ C / 3.5 mmHg$) したところクロライド 56.5 g を得た。

このクロライド 56.5 g と臭化メチルブロマイドとの反応を常法通りに行い、 t -ブチルフェニルアセチレン ($73-74^\circ C / 4 mmHg$; 文献値⁵⁸⁾ $84^\circ C / 10 mmHg$) を得た。

$$n_D^{21} \quad 1.5260 \quad [\text{文献値}^{58)} \quad n_D^{26} \quad 1.5230]$$

2-3-2 錯 体 A

ベンズニトリル塩化パラジウム ($(PhCN)_2 PdCl_2$) 1.187 g (3.1 mmol) を脱水ベンゼン 50 ml にとかし、 t -ブチルフェニルアセチレン 0.51 g (3.2 mmol) を加え室温で3時間攪拌し、その後一晩放置した。攪拌15分後に器壁に沈澱が付着した。反応後生じた沈澱を口過で除きベンゼンでよく洗いさらに2回沸とうベンゼンで洗い0.615 g の錯体Aを得た。大量の塩化メチレンにとかし、石油エーテルで沈澱させた。この操作を2回くり返した後、大量の塩化メチレンに一旦溶かし、徐々に塩化メチレンを濃縮して放置するとリン片状赤褐色結晶が析出した。

mp $250^\circ C$ (分解) $235^\circ C$ で黒変

元素分析値:

分析値: C, 44.86 % ; H, 4.33 % ; Cl, 20.15%

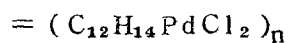
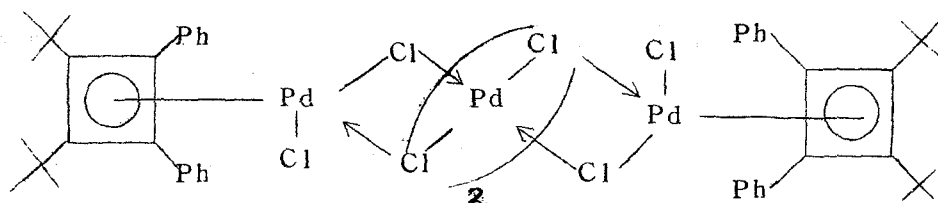
$C_{13}H_{15}PdCl_2$ としての

^{*9} 計算値: C, 44.75 % ; H, 4.33 % ; Cl, 20.32 %

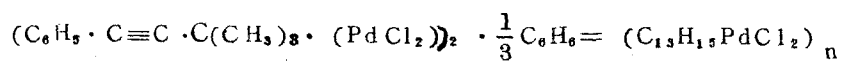
赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} . 573 ($C=C$), 341, 338 cm^{-1}
(Pd-Cl)

*9 $C_{12}H_{14}PdCl_2$ としての計算値：

C, 42.04 % ; H, 4.20 % ; Cl, 21.11 %



したがって、錯体 A は



となり、上の錯体にベンゼンが $\frac{2}{3}$ ケ組み込まれているものと推論される。

3-3-3 錯体Aの水素化リチウム(LiAlH_4)による還元

錯体A 2.00 gの脱水テトラヒドロフラン(THF) 150 ml 懸濁溶液に LiAlH_4 2.50 gをゆっくりと加えた。 LiAlH_4 を加えるとこの懸濁液はたちちに黒色に変化した。室温で30分間攪拌した後、3時間還流した。過剰の LiAlH_4 をメタノール-水でつぶし、生じた黒色沈澱をろ過で除いた。ロ液からTHFを留去し、エーテル抽出した。エーテル層を硫酸ナトリウムで乾燥し濃縮した。残渣をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した。(アルミナ 3.7 g)。石油エーテル留出分 20 ml から黄色油状物質 0.335 gを得た。このものをさらにシリカゲルクロマトグラフィー(シリカゲル 200 mesh, 9.6 gで分離したところ、石油エーテル 50 ml から油状物質がえられ、さらに石油エーテル 75 ml から無色の結晶 0.491 gを得た。メタノールから数回再結晶をくり返し、融点 $76-78^\circ\text{C}$ の 59 を得た。なお同時に得られた油状物質については検討しなかった。

元素分析値：

分析値：C, 90.52% ; H, 9.52%

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ としての

計算値：C, 90.50% ; H, 9.50%

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 1390, 1363, 1075, 1028, 768, 700 cm^{-1}

紫外線吸収スペクトル： $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 212 ($\log \epsilon$ 4.46), 243 (3.38), 248 (3.41), 255 (3.45), 261 $m\mu$ (3.39)

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：3.26 (フェニル水素, 一重項, 10H)
5.92 (第3級水素, 一重項, 2H), 8.48 τ (t-ブチル水素, 一重項, 18H)

2-3-4 錯 体 B

2%の水を含んだDMSO 10mℓに錯体A 0.497 gを少し加温して(50-55°C)溶かした。この赤色溶液を室温で一晩放置し析出した黄色結晶を口過した。得られた0.407 gの錯体Bをベンゼン-石油エーテルから再結晶して、融点153-155°C(分解)の黄色粒状結晶を得た。

元素分析値:

分析値: C, 56.77%; H, 6.32%; Cl, 6.40%

$C_{26}H_{35}SOPdCl$ としての

計算値: C, 56.42%; H, 6.37%; Cl, 6.48%

分子量(ベンゼン): 639($C_{25}H_{35}SOPdCl$: 553.4)

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} , 3290(O-H), 1574(C=C),

1025(S→O), 539(Pd-C), 335, 348 cm^{-1} (Pd-Cl).

核磁気共鳴スペクトル($CDCl_3$) 図5

2.00-3.07(フェニル, 10H), 6.01(O-H), 7.43(一重項-

- CH_3 , 6H), 8.70(一重項, t-ブチル基, 9H) 9.01 τ (一重項,

t-ブチル基, 9H)

2-3-5 錯 体 C

錯体B 0.430 g (0.78mmol)をクロロホルム5mℓにとかし少量のアルミナを通して口過した。口液を濃縮すると黄色結晶0.366 g(錯体C, 0.77mmol定量的)が得られた。塩化メチレン-ベンゼンから再結晶して分解点185-186°Cの結晶を得た。

元素分析値:

分析値: C, 60.57%; H, 6.13%; Cl, 7.71%

$C_{24}H_{29}PdClO$ としての

計算値: C, 60.64%; H, 6.15%; Cl, 7.45%

分子量(ベンゼン): 960.9(($C_{24}H_{29}PdClO$)₂: 950.62)

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} 1366, 1205, 1110, 969, 830,

787, 692, 355(Pd-Cl) 271 cm^{-1} (Pd-Cl).

紫外線吸収スペクトル: $\lambda_{max}^{CH_2Cl_2}$ 242(log ϵ 4.56), 278 m μ (4.42)

核磁気共鳴スペクトル(CDCl_3) : 1.85~2.90 (フェニル基, 多重項, 10H), 5.84 (OH基, 1H), 8.57 ($\underline{t}$ -ブチル基, 一重項, 9H), 8.90 τ ($\underline{t}$ -ブチル基, 一重項) 図6

2-3-6 錯 体 D

錯体C 0.333 g (0.28mmol) を蒸留クロロホルム 50 ml にとかし塩化カルシウムを少量入れ, 攪拌しながら室温で塩酸ガスを激しく吹き込んだ。2時間後クロロホルムを水浴上で除くと赤橙色の結晶 0.310 g (0.31mmol, 89%) が析出した。ベンゼン-クロロホルムから数回再結晶して分解点 245-246°C のシクロブタジエン錯体Dを得た。

元素分析値:

分析値: C, 57.71%; H, 5.71%; Cl, 15.40%

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{PdCl}_2$ としての

計算値: C, 58.34%; H, 5.61%; Cl, 14.35%

分子量(クロロホルム): 597 ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{PdCl}_2$: 497.0)

赤外線吸収スペクトル: ν_{Nujol} , 1440, 1418, 1361, 1310,

1179, 1021, 795, 709, 683, 317, 290 cm^{-1}

紫外線吸収スペクトル: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 246 ($\log \epsilon$ 4.16), 287 (4.07),

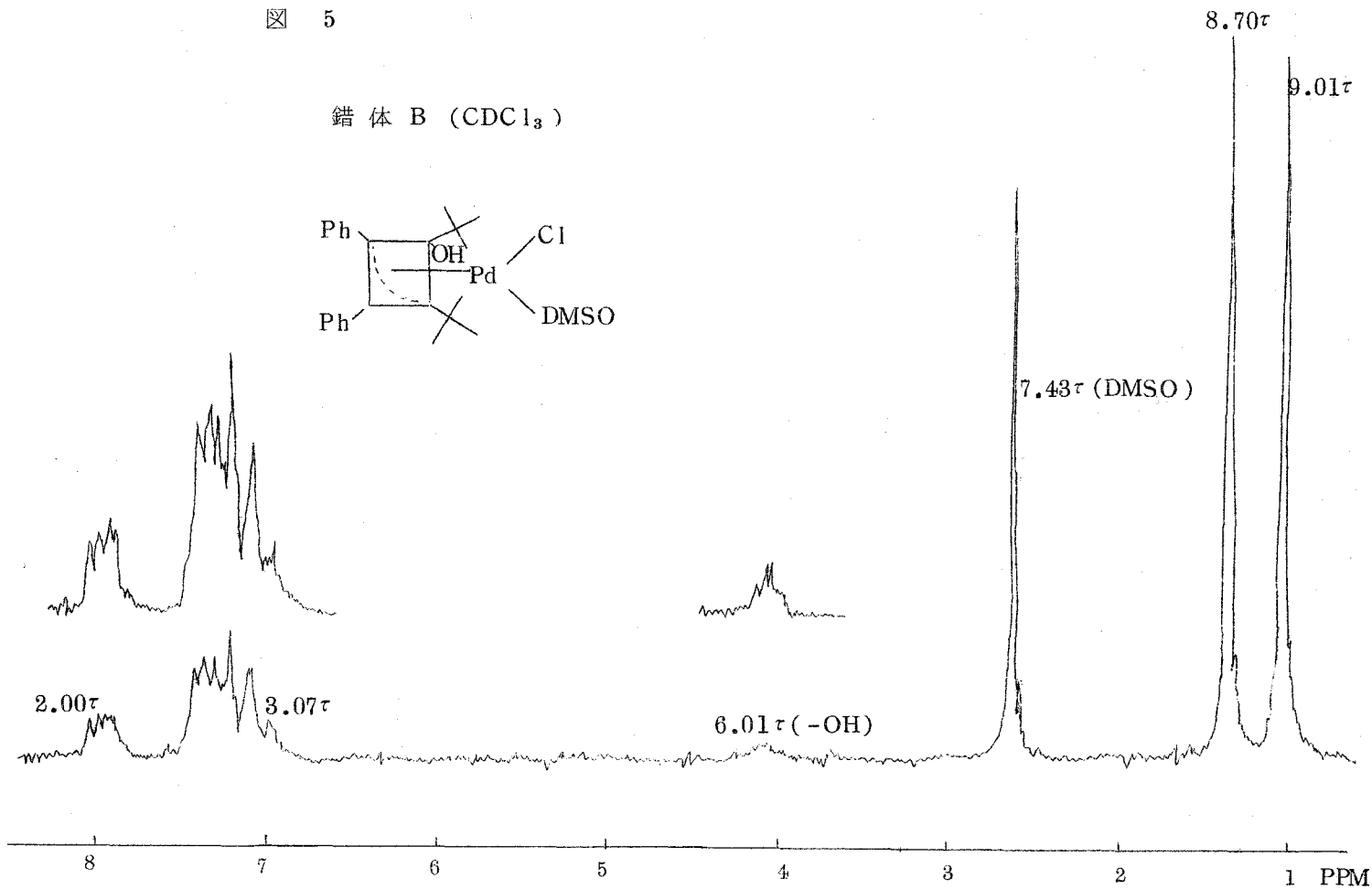
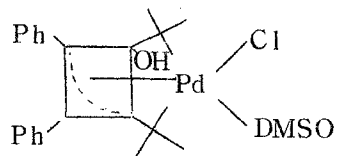
310 (3.99), 356 $\text{m}\mu$ (3.77)

核磁気共鳴スペクトル(CDCl_3): 2.13-2.76 (多重項, 10H),

8.38 τ (一重項, 18H) 図7

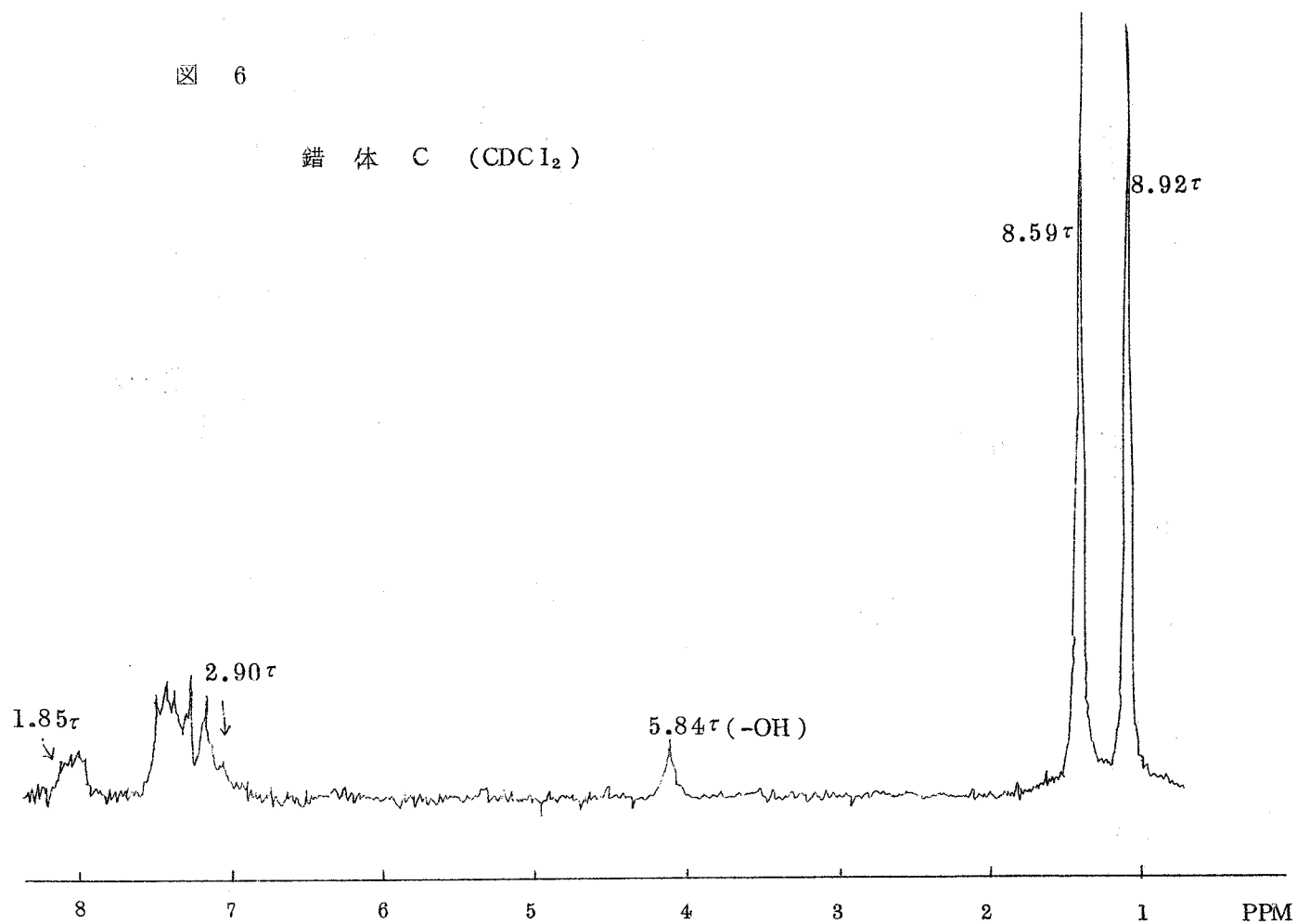
☒ 5

錯体 B (CDCl_3)

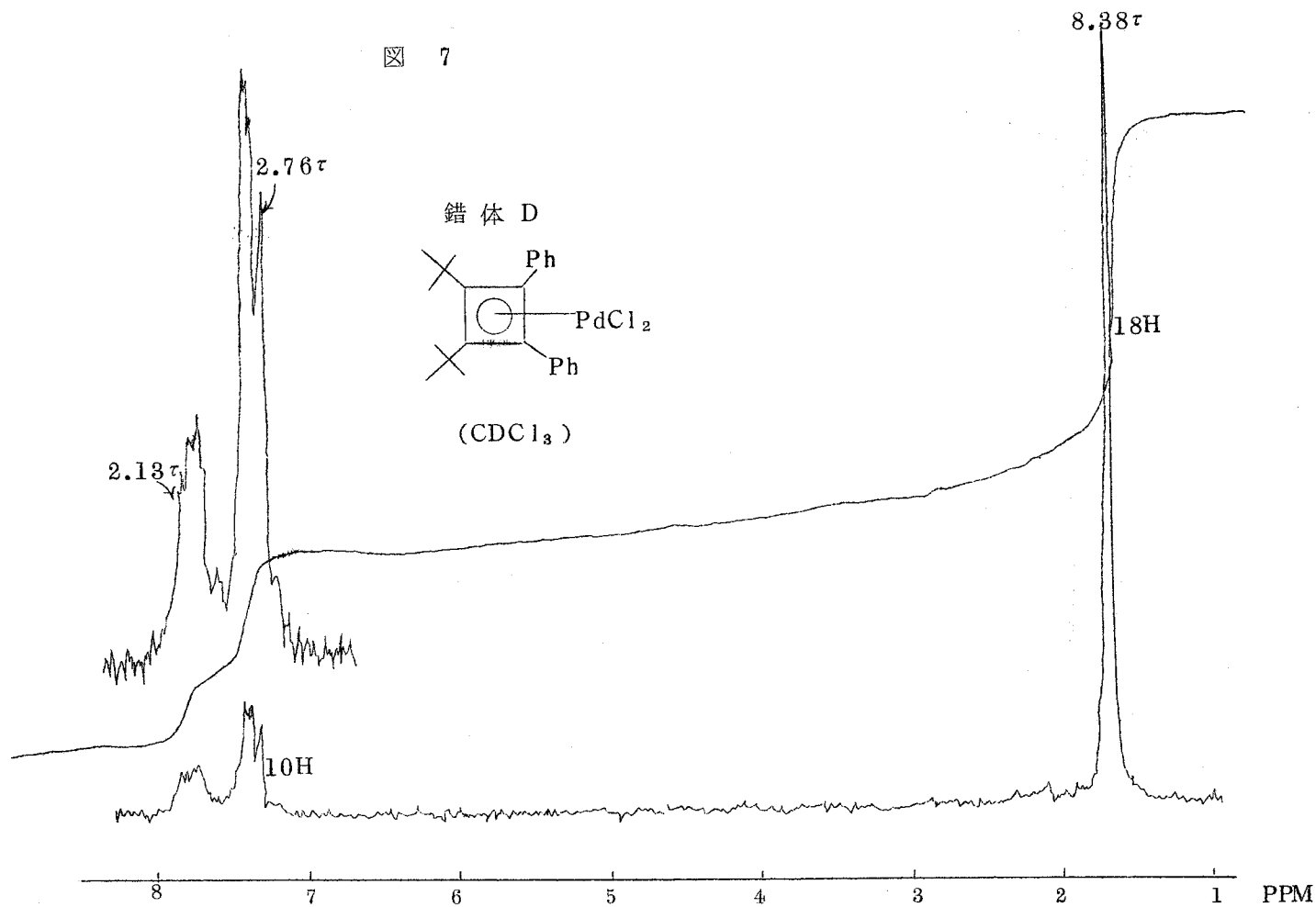


☒ 6

錯 体 C (CDCl₃)



☒ 7



2-3-7 錯体Dとトリフェニルホスフィンとの反応

錯体D 0.377g (0.68mmol) を塩化メチレン 30mℓ にとかしトリフェニルホスフィン (PPh₃) 0.712g (2.72mmol) を加え、攪拌しながら還流した。3時間後溶液は色あせ黄色となった。生じた黄色結晶 0.380g をろ過した。母液を約 20mℓ 迄濃縮してさらに析出した黄色結晶 0.036g をろ過した。この黄色結晶の赤外線吸収スペクトルと融点は、ビス(トリフェニルホスフィン)塩化パラジウム { (Ph₃P)₂ PdCl₂ } の標品のそれらと全く一致した。ロ液をアルミナカラムクロマトグラフィー (アルミナ 20.8g) で分離した。石油エーテル留出分 75mℓ から 0.366g の結晶を含む油状物質を、さらにエーテル留出分 100mℓ から末反応トリフェニルフォスフィン 0.30g をまた塩化メチレン留出分から 0.178g のトリフェニルフォスフィンオキサイド (PPh₃→O) を得た。なお、Ph₃P および Ph₃P→O の赤外線吸収スペクトルおよび融点は標品のそれらと全く一致した。結晶を含む油状物質を塩化メチレン-エーテルにとかし冷蔵庫に放置すると PPh₃ 0.056g が析出し、母液をさらにアルミナカラムクロマトグラフィー (アルミナ 11.0g) で分離した。石油エーテル留出分 50mℓ から 60mℓ (0.18mmol, 26.4%) のジ-t-ブチルジフェニルフランの混合物 (mp 112-160°C) をさらに石油エーテル 200mℓ 留出分から 0.108g の PPh₃ を得た。

ジ-t-ブチル-ジフェニルフランの混合物はアルミナクロマトグラフィー (アルミナ 11.5g) を用いて分離した。すなわち、初めの石油エーテル留出分 20mℓ から融点 160-164°C の結晶 65 が、次の 20mℓ 留出分から mp 121°C の結晶 66 を得た。

2,4-ジ-t-ブチル-3,4-ジフェニルフラン (65)

mp 162-164°C (メタノール)

元素分析値:

分析値: C, 86.50%; H, 8.60%

C₂₄H₂₈O としての

計算値: C, 86.70%; H, 8.49%

分子量 (ベンゼン) : 318 ($C_{24}H_{28}O$: 332.4)

赤外線吸収スペクトル : ν_{Nujol} 1610, 1151 cm^{-1} (スペクトル中最大の吸収)

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4) : 3.07 (フェニル, 一重項, 10H),
8.84 τ (t-ブチル基, 一重項, 18H)

1,2-ジフェニル-3,4-ジ-t-ブチルフラン (66)

mp 121°C (メタノール)

元素分析値 :

分析値 : C, 86.48 % ; H, 8.52 %

$C_{24}H_{28}O$ としての

計算値 : C, 86.70 % ; H, 8.49 %

分子量 (ベンゼン) : 308 ($C_{24}H_{28}O$: 332.46)

赤外線吸収スペクトル : ν_{Nujol} 1600, 1140 cm^{-1}

核磁気共鳴スペクトル (CCl_4) : 2.69 (フェニル基, 一重項, 5H),

3.02 (フェニル基, 一重項, 5H), 8.44 (t-ブチル基, 一重項, 9H),
8.81 τ (t-ブチル基, 一重項, 9H)

第 3 章 ジー t - ブチルアセチレンとビス (ベンゾニトリル) 塩化パラジウムとの反応

§ 3 - 1 緒 言

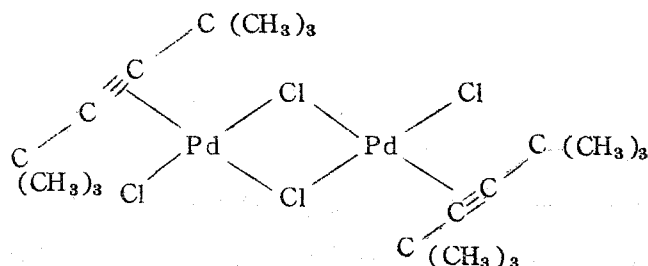
ジー t - ブチルフェニルアセチレンとビス (ベンゾニトリル) 塩化パラジウムとの反応から, 1, 2 - ジー t - ブチル置換シクロブタジェン錯体の合成について前章で述べた。ジー t - ブチルフェニルアセチレンを用いて同じ反応から四置換シクロブタジェン錯体の合成を試みた。その結果, 目的とするシクロブタジェン錯体は得られなかったが, アセチレン-パラジウム錯体を初めて単離することに成功した。

§ 3 - 2 結果および考察

ジー t - ブチルフェニルアセチレンは M. S. Newman の方法により合成した。⁴⁴⁾

ジー t - ブチルフェニルアセチレンと $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ とのベンゼン溶液を $50-55^\circ\text{C}$ で攪拌させた。この溶液を赤外線吸収スペクトルで検討したところ, 混合直後 2280cm^{-1} と 2270cm^{-1} にベンゾニトリルの $-\text{C}\equiv\text{N}$ にもとづく吸収のほか, 2050cm^{-1} に鋭い吸収が認められた。2 時間後もこの吸収強度は変化しなかった。ジー t - ブチルアセチレンは対称アセチレンのため $-\text{C}\equiv\text{C}-$ にもとづく吸収はみられない。よって 2050cm^{-1} の吸収はパラジウムの錯体形成によって生じた $-\text{C}\equiv\text{C}-$ の吸収と考えられる。したがって, ジー t - ブチルアセチレンは $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ のベンゾニトリルとたゞちに配位子を交換し, もはやそれ以上に反応は進行しないことを示している。

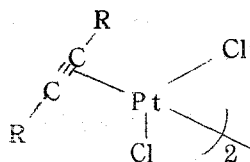
反応液をフロリジルクロマトグラフィーで分離したところ, 僅く少量であるが赤色針状結晶を得た。このものの元素分析値および分子量は $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{PdCl}_2)_2$ でジー t - ブチルアセチレンと PdCl_2 の 1 : 1 の錯体であることを示し, 核磁気共鳴スペクトルでは 8.41τ に t - ブチル基にもとづく鋭い吸収が認められた。したがって, この錯体はジー t - ブチルアセチレンの塩化パラジウム錯体であると結論される。



錯 体 E

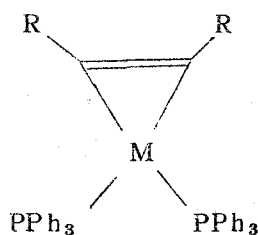
さて、一般に白金のアセチレン π -錯体の赤外線吸収スペクトルでは、アセチレンの $-\text{C}\equiv\text{C}-$ にもとづく吸収は 2000cm^{-1} 附近に認められ、錯体を形成していないアセチレンに較べて、 $\sim 250\text{cm}^{-1}$ 程度波数は低下している⁶³⁾。

一方、白金あるいはパラジウムの σ -錯体ではこの吸収は大きく移動し、 $\sim 500\text{cm}^{-1}$ 程度低下することが知られている⁶⁴⁾。



- a) $\text{R}=\text{R}'=\text{t-Bu}$
b) $\text{R}=\text{t-Bu}, \text{R}'=\text{CH}_3$

69



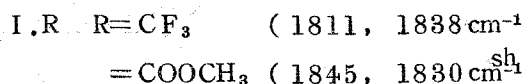
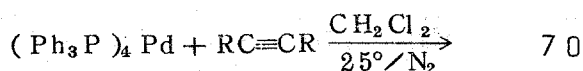
- a) $\text{M}=\text{Pt}, \text{R}=\text{Ph}$
b) $\text{M}=\text{Pd}, \text{R}=\text{COOCH}_3, \text{CF}_3$

70

ここで得た錯体Eは配位した $-\text{C}\equiv\text{C}-$ の吸収が 2050cm^{-1} にみとめられることから、明らかにアセチレンがパラジウムに π -配位していることを示している。

ところで、パラジウムのアセチレン錯体は電子吸引基 ($-\text{CF}_3$, $-\text{COOCH}_3$) をもつアセチレンと0価のパラジウム錯体 ($(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$) との反応から σ 錯体70が得られているほか、⁶⁵⁾ その例は極めて少なく^{*10)} 反応の途中に生成している

と考えられている場合が多い。



一般に、パラジウムと白金を較べた場合炭素－金属の結合はパラジウムの場合弱く、アセチレン誘導体とパラジウム錯体との反応からはオリゴメリゼーションが主反応となる^{56), 57)} (前章, 緒言参照)。事実, ジー t -ブチルアセチレンの塩化白金錯体 **69a** では $\text{C}\equiv\text{C}$ の吸収は $2023, 2005\text{ cm}^{-1}$ にみられ⁶³⁾, 錯体 **E** よりもより低波数に移動し炭素－金属の結合はより強いことを示している。またこのことは錯体 **E** の安定性と一致する。すなわち, 錯体 **E** は結晶状態では安定であるが, 溶液中では徐々に分解する。一方, 白金錯体 **69a** では両方の状態で安定である⁶³⁾。

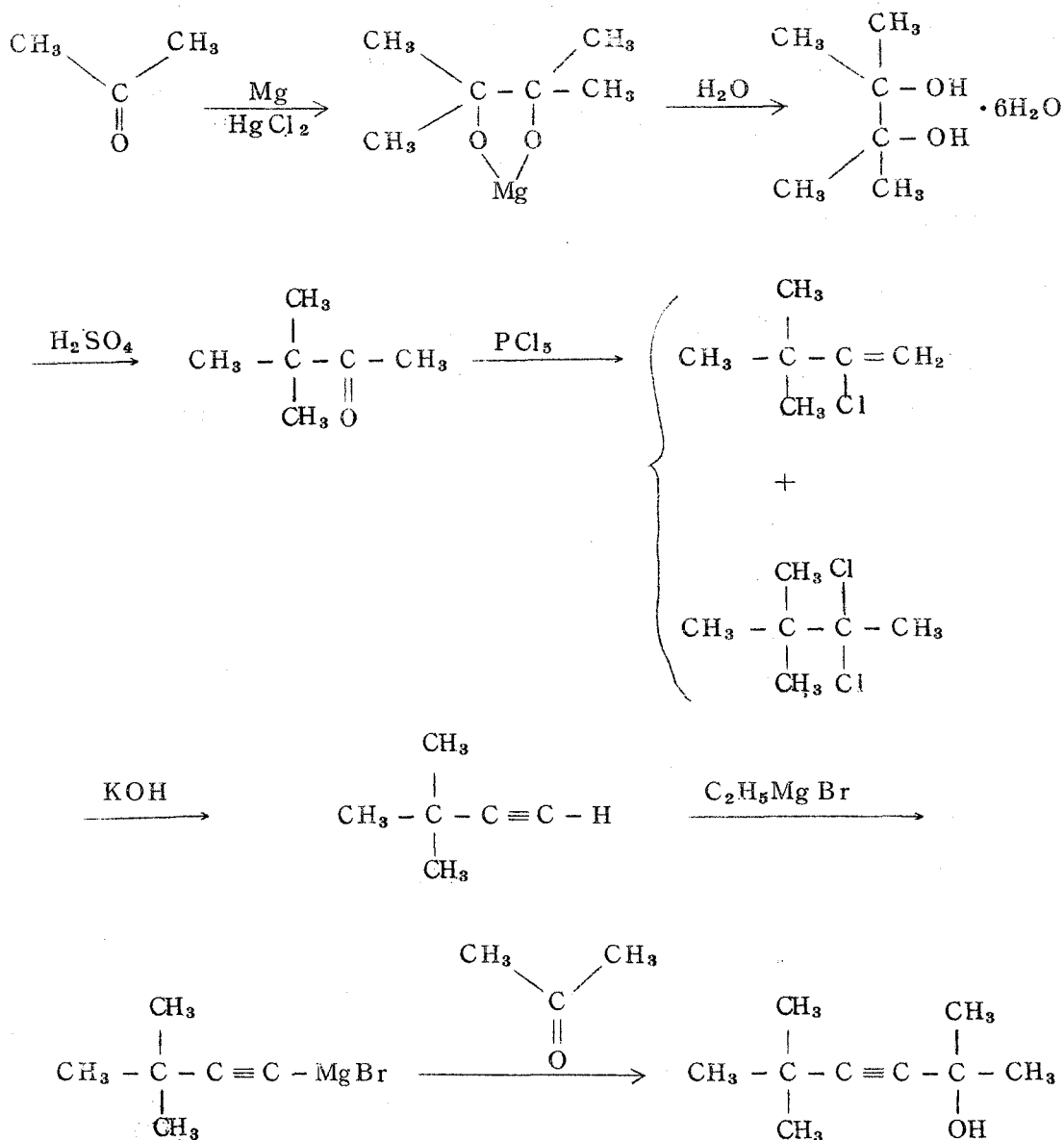
したがって, この反応でジー t -ブチルアセチレンのパラジウム錯体を得られたのは, t -ブチル基の立体障害により, オリゴメリゼーションの反応が阻止されたためと思われる。

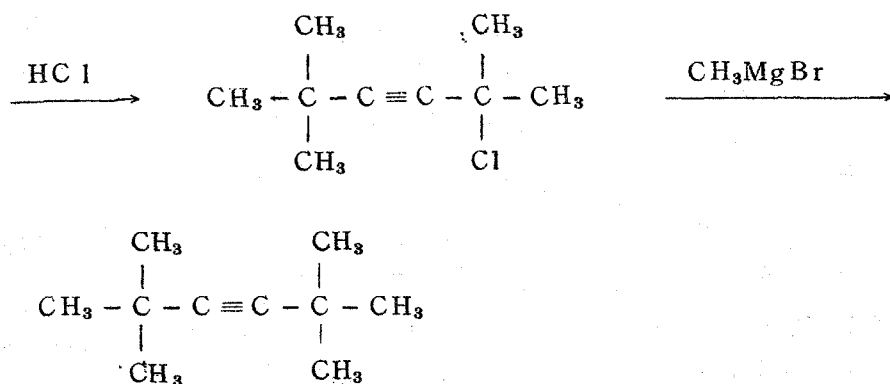
以上要約すると, この反応では目的とするジー t -ブチルアセチレンの二量化錯体は得られず, アセチレン－塩化パラジウムの π 錯体を初めて単離することに成功した。

*10 A. V. Babaeva らは, 2,5-ジメチル-2,5-ジオールとパラジウム塩とから形成されるアセチレン錯体について簡単に報告している。しかし, この構造については明らかにされていない。

§ 3 - 3 実 験

ジ-t-ブチルアセチレンは以下に示す方法によって合成した。





この方法で得たジ-*t*-ブチルアセチレンは

bp 111.1°C/730mmHg [文献値⁷⁴⁾, 111.9°C/746mmHg]

元素分析値：

分析値：C, 86.76% ; H, 13.06%

C₁₀H₁₈ としての

計算値：C, 86.88% ; H, 13.12%

ジ-*t*-ブチルアセチレン 0.66 g (4.8mmol) と (PhCN)₂PdCl₂ 0.49g (1.3mmol) とのベンゼン溶液 (40mℓ) を 50°C で 30 分間攪拌した。反応液をフロリジルクロマトグラフィーで分離した。(フロリジル 10 g) ベンゼン留出分から赤色の錯体を得られ, ベンゼン-石油エーテルから再結晶して融点 164-165°C (分解) の赤色針状結晶 (錯体 E) 0.008g (0.01mmol) を得た。

元素分析値

分析値：C, 39.16% ; H, 5.64%

C₁₀H₁₈PdCl₂ としての

計算値：C, 38.02% ; H, 5.74%

分子量 (ベンゼン) : 626 ((C₁₀H₁₈PdCl₂)₂ : 631.6)

赤外線吸収スペクトル：ν_{Nujol} 2050 (C≡C), 365.349cm⁻¹ (Pd-Cl)

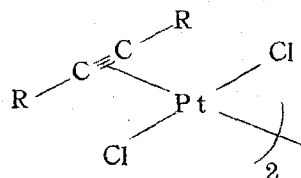
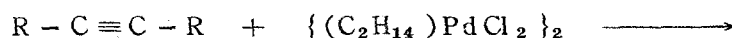
核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃) : 8.41τ (一重項, *t*-ブチル基)

第 4 章 ジー t-ブチルアセチレンとエチレン 塩化パラジウム錯体との反応

§ 4-1 緒 言

前章でアセチレン-パラジウムの π 錯体を初めて単離することに成功した。ここではこの錯体を収量よく得ることを目的とした。

白金のアセチレン π 錯体は立体的に大きな置換基を持つアセチレンとエチレンプラチナスクロライドとの反応からエチレンを直接置換することにより容易に得られる⁶³⁾。そこで、ジー t-ブチルアセチレンとエチレン塩化パラジウム $\{(C_2H_4)PdCl_2\}_2$ との反応を行った。



§ 4-2 結果および考察

$\{(C_2H_4)PdCl_2\}_2$ のベンゼン溶液にジー t-ブチルアセチレンを加え、室温で1時間攪拌させたエチレンガスの発生はほぼ定量的にみられた。ベンゼンを減圧で留去すると赤色の錯体を得られ、このものは前章でのべた錯体Eとすべての点において一致した。収率は26%であった。

§ 4-3 実 験

$\{(C_2H_4)PdCl_2\}_2$ 0.41g(1mmol) のベンゼン溶液(25 ml) にジー t-ブチルアセチレン0.32g(2mmol) 加えた。室温で1時間攪拌させた後、エチレンガスの発生がほぼ定量的に認められた。ベンゼンを減圧で留去すると赤色の錯体E 0.16g(0.26mmol, 26%) が得られた。ベンゼン-石油エーテルから再結晶して純品を得た。

第 5 章 $\underline{t}$ -ブチルフェニルアセチレンとエチレン塩化パラジウム錯体との反応

§ 5 - 1 緒 言

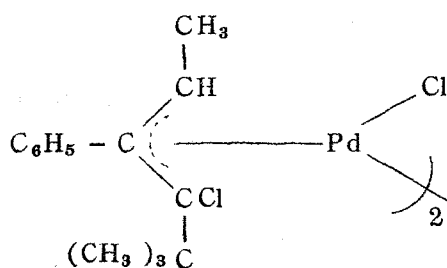
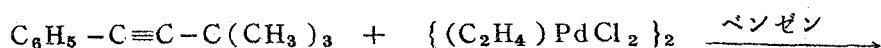
前章でジ- $\underline{t}$ -ブチルアセチレンとエチレン塩化パラジウムとの反応から収率よくアセチレン-パラジウム錯体を得ることに成功した。そこで、同じ反応から、 $\underline{t}$ -ブチルフェニルアセチレンのアセチレンパラジウム錯体を得ようとした。ところが、目的としたアセチレン錯体は得られず、 $\underline{t}$ -ブチルフェニルアセチレンが Pd-Cl 結合に挿入した錯体を得られた。

§ 5 - 2 結果および考察

前章で述べたのと同じ反応を、 $\underline{t}$ -ブチルフェニルアセチレンを用いて行った。この場合はエチレンガスの発生は僅くわずかしか認められず、黄色の安定な錯体 F (27%, mp 195-196.5°C (分解)) が得られた。したがって、エチレンはこの錯体に組み込まれていると考えられる。事実、錯体 F は元素分析および分子量測定から $(C_{14}H_{18}PdCl_2)_2$ の化学式を示し、 $\underline{t}$ -ブチルフェニルアセチレンと $((C_2H_4)PdCl_2)_2$ の 1:1 付加物であることが示された。また、エチレンの C_1 炭素から C_2 炭素に水素移動することによって導かれる $-\overset{|}{CH}CH_3$ 基の存在が、核磁気共鳴スペクトルから認められた。すなわち、4.62 τ ($J=6\text{ Hz}$) に四重項の吸収と 9.03 τ に二重項の吸収が 1:3 の比でみられ、それ以外の吸収はフェニル基 (2.55-2.78 τ) と $\underline{t}$ -ブチル基 (8.75 τ) にもとづく吸収のみであった。赤外線吸収スペクトルから 650 cm^{-1} に C-Cl の振縮振動が、1028 cm^{-1} に π -アリルの吸収⁶⁷⁾が、また 278 cm^{-1} と 222 cm^{-1} に非対称の $PdCl_2Pd$ ブリッジにもとづく吸収⁵⁷⁾がみられた。^{*11}

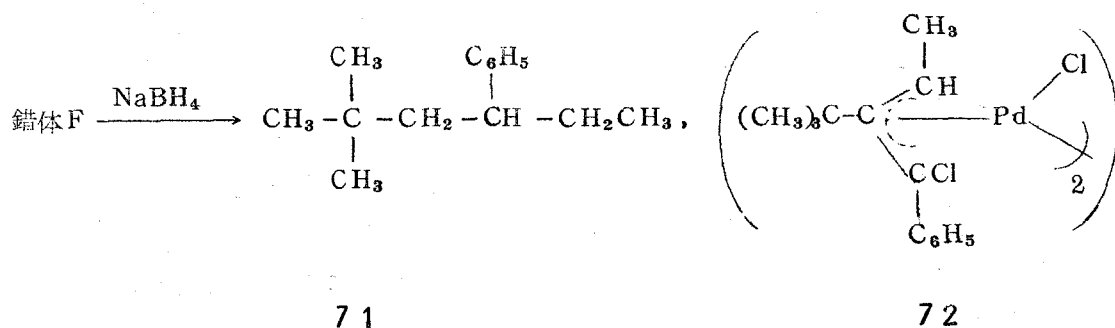
*11 P. M. Maitlis 教授から Pd-Cl の吸収が 222 と 278 cm^{-1} と普通の π -アリル錯体 (例えば π -アリルパラジウムクロライドでは 253 と 244 cm^{-1}) よりシフトしているのは、 $PdCl_2Pd$ ブリッジの非対称性の程度が大きいことを示しているだろうとの指摘があった。この点については X-線回折の結果を待てば明確にされるであろう。

以上の結果から錯体Fは1-メチル-2-フェニル-3-クロロ-3-t-ブチル- π -アリル塩化パラジウム(F)^{*12}と考えられる。



錯 体 F

他に考えられる異性体72は、錯体Fを NaBH_4 で還元すると2,2-ジメチル-4-フェニルヘキサン(71, b, p 110-112°C/2 mmHg)が得られることから除かれる。

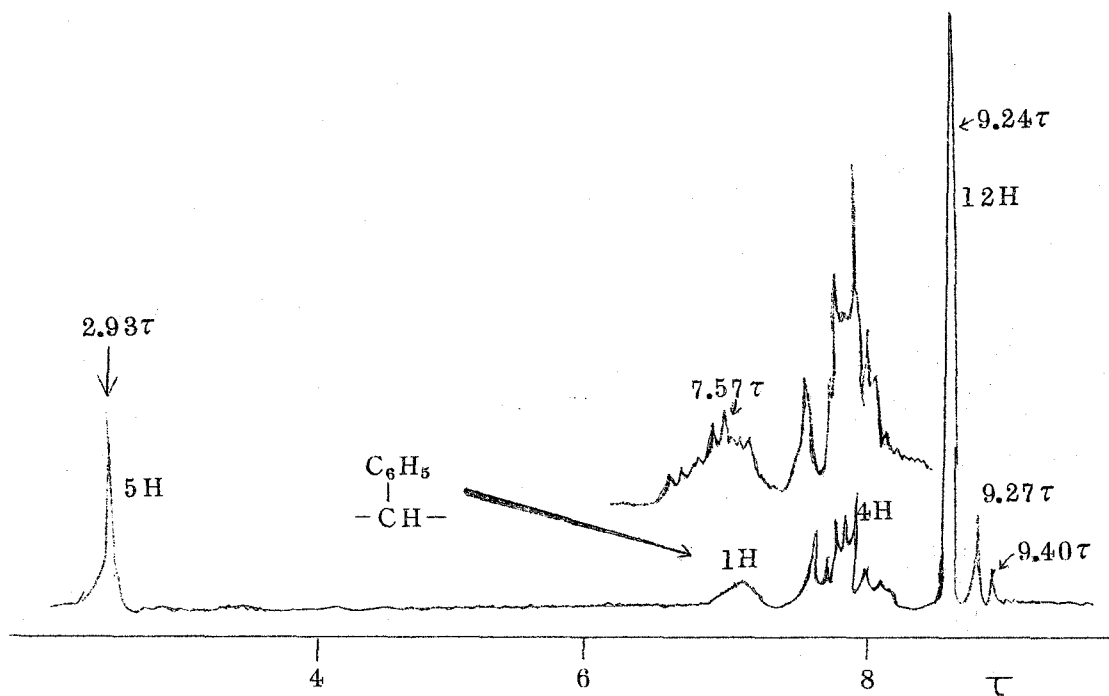


71の構造は元素分析値およびスペクトル的な手段から導いた。すなわち図8に示す核磁気共鳴スペクトルでベンジル位の水素は1ケに相当する。

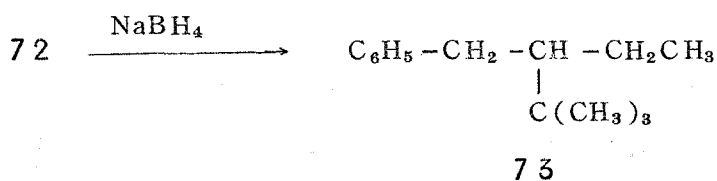
今もし錯体Fの構造が72であるとする、 NaBH_4 還元によって化合物73が生成する。

73ではベンジル位の水素は2ケでなければならないから錯体Fが72でな

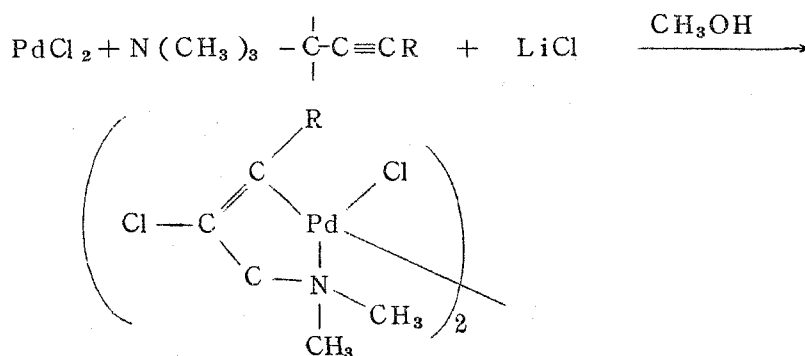
*12 σ - π 型錯体も考えられるが、この錯体はきわめて安定であるのでその可能性は除かれる。



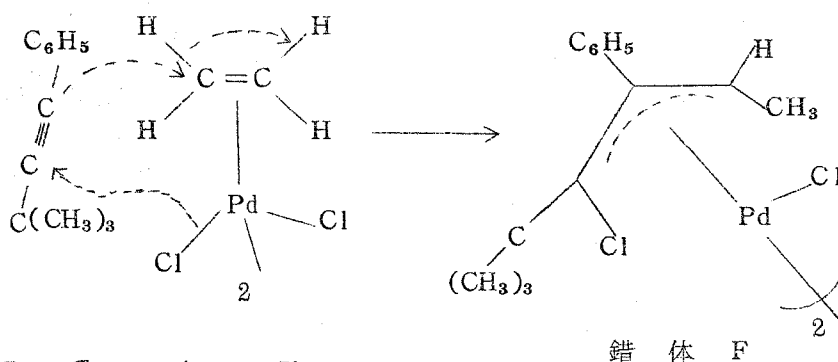
いことは明らかである。



さて、この反応では前章の反応のようにエチレンがアセチレンと配位子交換を行なわず、結果としてPd-Cl結合にt-ブチルフェニルアセチレンが挿入した錯体を得られた、このようにPd-Cl結合にアセチレンが挿入する例は下に示す例⁸⁹⁾以外にほとんどなく非常に興味ある反応例と言えよう。



何故反応の様子が前章の場合と異なるか，またFはどのようにして生成するのかは今後検討されねばならない問題として残るが，Fの生成を模式的に示すなら以下のようになるであろう。



§ 5 - 3 実 験

5-3-1 錯 体 F

$\{(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PdCl}_2\}_2$ 0.41 g (1 mmol) のベンゼン溶液 (25 ml) に t-ブチルフェニルアセチレン 0.32 g (2 mmol) を加えた。この溶液を室温で1時間攪拌させた。エチレンガスの発生はほとんど認められなかった。反応液を冷蔵庫で冷却して析出した黄色沈澱 0.194 g (0.27 mmol, 27%) をフロリジルクロマトで精製した。

mp 195-196.5°C (分解) (塩化メチレン-ベンゼン)

元素分析値：

分析値：C, 46.07% ; H, 5.02% ; Cl, 19.73%

$C_{14}H_{18}PdCl_2$ としての

計算値：C, 46.20 % ; H, 4.98 % ; Cl, 19.48 %

分子量 (ベンゼン) : 784 ($(C_{14}H_{18}PdCl_2)_2$: 727.8)

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 1551, 1028 ($C \equiv C$), 534

(CCC), 343 (Pd-Cl), 419 (Pd-C), 278, 222 cm^{-1}

(Pd-Cl)

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4) : 2.55 (多重項, フェニル基, 10H)

4.62 (四重項, $J = 6Hz$, $-CH-$), 8.75 (一重項, t -ブチ

ル基, 9H), 9.03 τ (二重項, $-CH_3$.)

5-3-2 錯体Fの $NaBH_4$ による還元

錯体F 0.723 g (1 mmol) の塩化メチレン (10 ml) - エタノール (20 ml) の懸濁溶液に $NaBH_4$ 0.094 g (~ 2 mmol) をゆっくりと加え、室温で2時間攪拌した。 $NaBH_4$ を加えるとすぐにPd-黒が析出した。Pd-黒 (0.300 g) を口過で除き、溶媒を減圧で留去し、ペンタンで抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥した後、ペンタンを留去した。生成した油状物質 (0.166 g) を減圧留出した。沸点 110-112°C / 2 mmHg の留分をガスクロで分取し、(Apiezon L, 2 m, 195°C) 0.046 g の 2,2-ジメチル-4-フェニルヘキサン (71) を得た。

元素分析値：

分析値：C, 88.57 % ; H, 11.55 %

$C_{14}H_{22}$ としての

計算値：C, 88.35 % ; H, 11.65 %

なお、沸点 125°C / 2 mmHg の留分も同時に得たが詳細には検討しなかった。

第6章 シクロプタジェン金属錯体の光分解反応

§ 6 - 1 緒 言

シクロプタジェン金属錯体を光照射することにより，シクロプタジェン配位子を遊離させ⁶⁹⁾，その光化学的な挙動について検討しようとした。ここで，シクロプタジェン錯体として第2章で合成した t-ブチル置換シクロプタジェン-，テトラフェニルシクロプタジェン-パラジウム錯体^{49) b)}，およびテトラフェニルシクロプタジェンニッケルブロマイド錯体⁴⁸⁾を用いたが，これらのパラジウム錯体は光に対して極めて安定であるためシクロプタジェン配位子が遊離せず，この詳細な検討については今後の課題として残された。

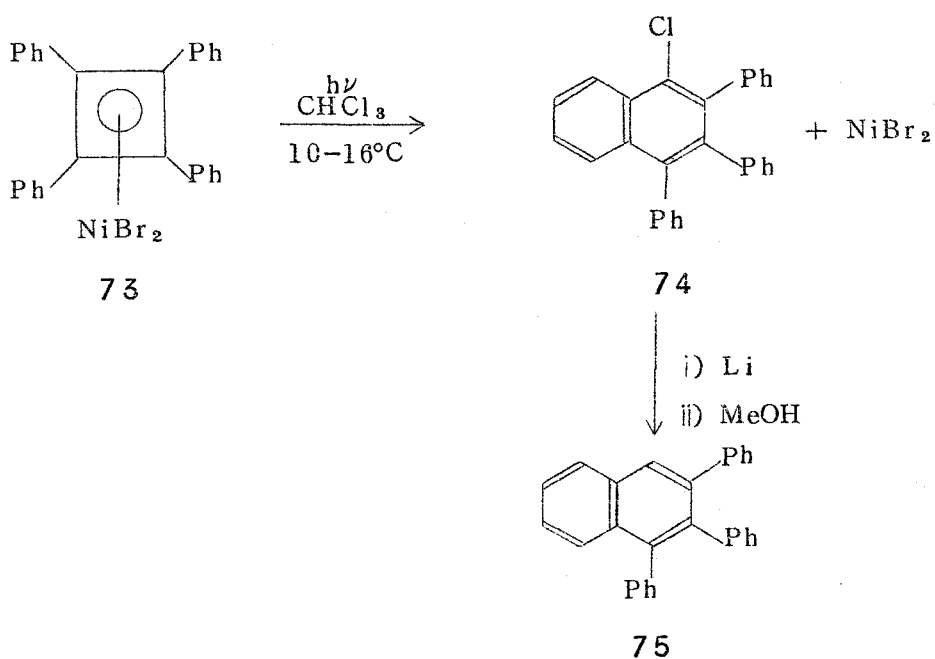
§ 6 - 2 結果および考察

6-2-1 テトラフェニルシクロプタジェン-ニッケルブロマイド

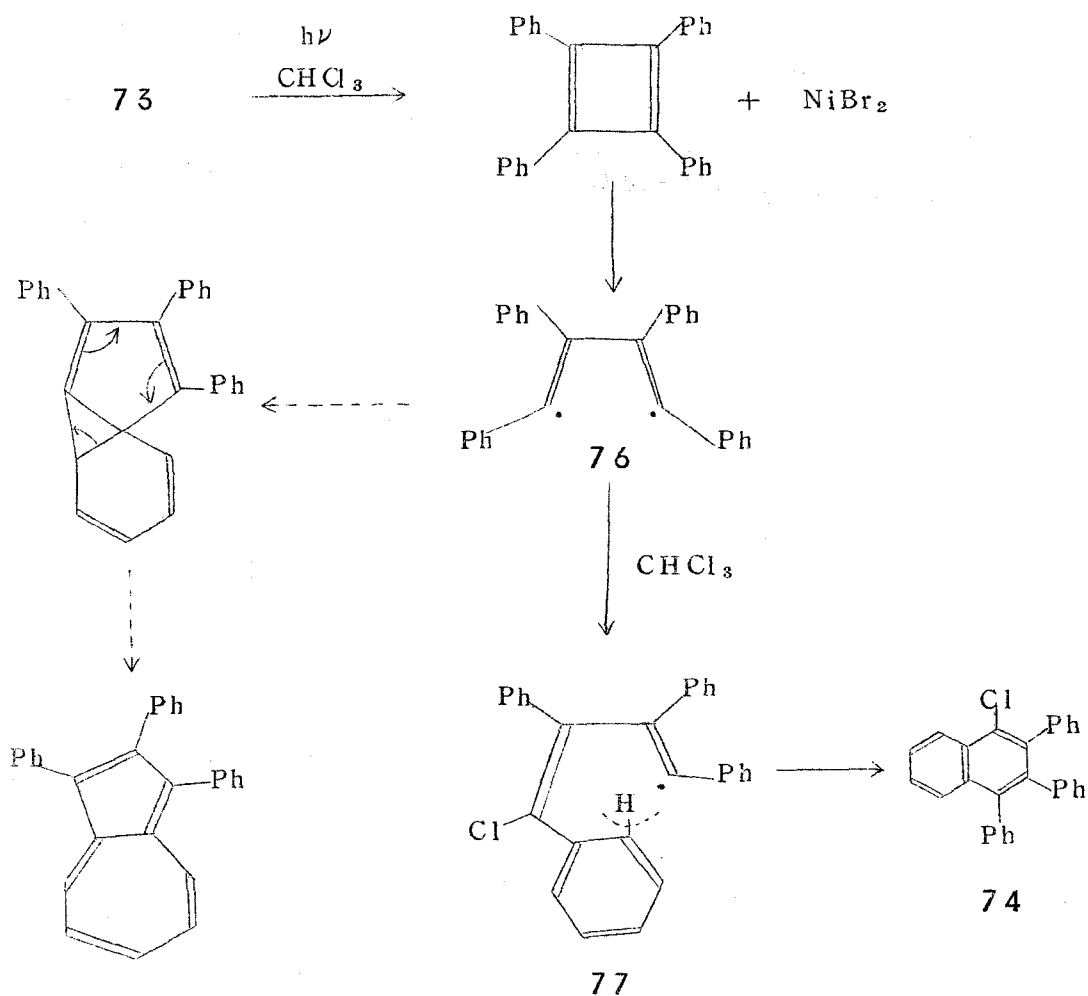
の光分解

テトラフェニルシクロプタジェン-ニッケルブロマイド(73)は 1,1-ジメチル-2,3,4,5-テトラフェニルスタノールからFreedmanの方法によって合成した⁴⁸⁾。73のクロロホルム溶液を500W 高圧水銀灯を用いて12時間10~16°Cで光照射した。反応の進行につれニッケルブロマイドが沈澱として析出した。したがって，テトラフェニルシクロプタジェンが光により遊離していると考えられる。反応生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離したところ，無色の結晶と大量のタール状物質を得た。化合物74は元素分析値，分子量およびスペクトル的なデータから，1-クロロ-2,3,4-トリフェニルナフタレンであると推定された。そこで，74をリチウム化し，メタノールで処理し，1,2,3-トリフェニルナフタレン⁷⁰⁾に誘導して確認した。

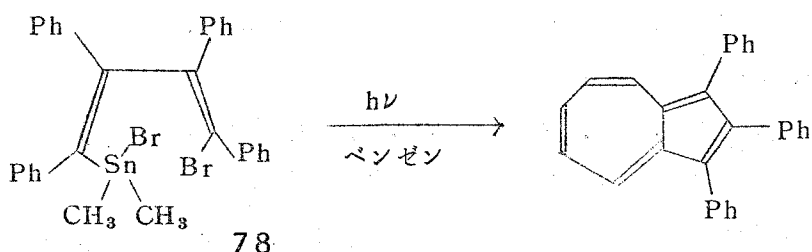
さて，n-ヘキサン中でのジフェニルアセチレンの光反応ではテトラフェニルシクロプタジェン中間体をへると考えられ，1,2,3-トリフェニルナフタレンと1,2,3-トリフェニルアズレンが生成することが報告されている⁷¹⁾。この反応と比較して興味あることは，ここで行った反応ではクロル化されたナフタ



レン74のみが得られアズレン体の生成が認められなかったことである。したがって、この反応ではある段階でクロル原子が引き抜かれなければならない。そこで、ビラジカル中間体(76)をへる以下のような経路をこの反応はとるものと思われる。



すなわち，ビラジカル 76 が分子内で転位してアズレン体になるよりもずっと容易に溶媒のクロロホルムからクロル原子を引き抜きモノラジカル 77 を与える⁷²⁾。このことは，溶媒のクロロホルムでクロル原子が引き抜かれやすいためであるといえる。事実，テトラフェニルシクロブタジェン中間体をへると考えられる（4-ブロモ1,2,3,4-テトラフェニル）-シス，シス-1,3-ブタジェニルジメチルチンプロマイド（78）のベンゼン中での光反応では，1,2,3-トリフェニルアズレンのみを与える⁷³⁾。



ところが同じ反応をクロロホルム中で行ったところ、アズレン体の生成は全く認められず、クロル化されたナフタレン74のみが得られた。

したがって、テトラフェニルシクロブタジエンを中間にへる反応では溶媒の効果を受け、ベンゼンのように水素の引き抜かれにくい溶媒ではピラジカル76の分子内転位反応の結果アズレン体を与えると結論されよう。ニッケル錯体73はベンゼンに全く溶けないので、残念ながらベンゼン中での73の光反応の検討は出来なかった。

§ 6 - 3 実 験

6-3-1 テトラフェニルシクロブタジエンニッケルブロマイドの 光照射

テトラフェニルシクロブタジエンニッケルブロマイド^{*13)} 2.43 g をクロロホルム 1000 ml にとかし、500W 高压水銀灯^{*13)} を用いて光照射した。反応容器は氷水で冷却した。紫外線吸収スペクトルで反応を追跡し、12 時間後錯体73にみられる 300 mμ 附近の特徴的な吸収が消失した^{*14)}。照射中に生成したニッケルブロマイドを口過で除き、クロロホルムを減圧で留去した。残渣に石油エーテルを加え析出した沈澱を口過で除き、口液をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した(アルミナ 48 g)。石油エーテル留出分 55 ml から得られた淡黄色の結晶 133 mg をさらにクロマトで精製し、石油エーテルから再結晶して 76 mg の 1-クロロ-2,3,4-トリフェニルナフタレン(77)を得た。

mp 187-188°C

元素分析値：

分析値：C, 85.38 % ; H, 4.87 % ; Cl, 9.01 %

C₂₈H₁₉Cl としての

計算値：C, 86.03 % ; H, 4.89 % ; Cl, 9.07 %

赤外線吸収スペクトル： ν_{Nujol} 1070, 1028, 883, 763, 700,

645 cm⁻¹

紫外線吸収スペクトル： $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 238 (log ϵ 4.79), 270^{sh} (4.20),

297 m μ (4.04)

核磁気共鳴スペクトル(CCl₄)：1.65-1.70 (多重項, 1H), 2.55

(11H), 3.27 τ (4H) *15

ここでの紫外線吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルは、2,3,4-トリフェニル-1-ナフトール^{2) a)}のそれらときわめてよく類似していた。

6-3-2 クロルナフタレン のリチウムによる還元, 1,2,3-トリ

フェニルナフタレン

クロルナフタレン 58mg の脱水エーテル 10mℓ 溶液に粒状リチウム 10mg を加え攪拌しながら還流した。8時間後紫色のリチウム化合物が生成し、さらに3時間還流をつづけた。過剰のリチウムをメタノールで分解し、水の中に注ぎ、有機層をエーテルで抽出した。エーテルを留去し残渣をアルミナカラムクロマトで分離した(アルミナ 3.9g)。石油エーテル留出分 40mℓ から 1,2,3-トリフェニルナフタレン 45mg を得た。エタノール-ベンゼンから数回再結晶したものの融点および赤外線吸収スペクトルは、ジフェニルアセチレンとリチウムとから別途に合成した標品のそれらと一致した。また、混融試験を行ったところ融点降下は認められなかった。

*13 英光社製, 内部照射式 モデル PIH-500S

*14 約3時間ごとに、光源に附着したタール状物質を塩酸で洗滌した。

*15 それぞれ多重項の中心の τ 値。

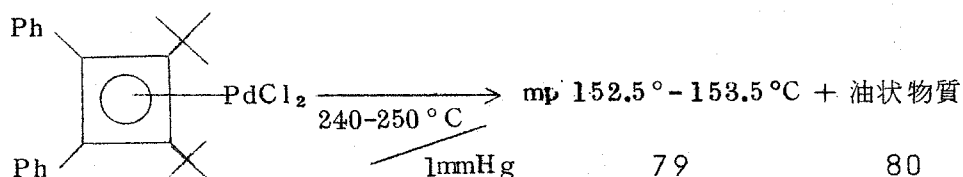
第 7 章 $\underline{t}$ -ブチル置換シクロブタジエンパラジウム錯体の熱分解反応

§ 7-1 緒 言

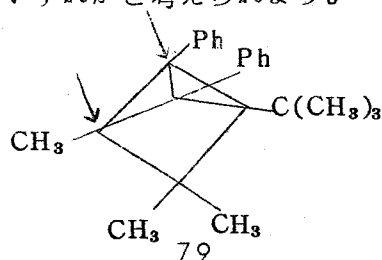
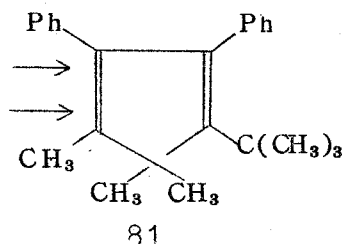
$\underline{t}$ -ブチル置換シクロブタジエンの熱的な挙動を検討するため第2章で合成したシクロブタジエン錯体Dの熱分解反応を行った。

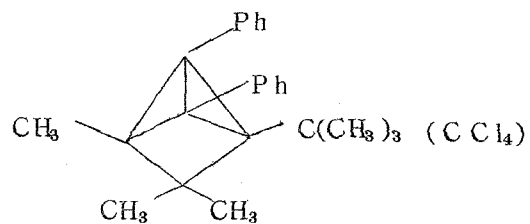
§ 7-2 結果および考察

1,2-ジ- $\underline{t}$ -ブチル-3,4-ジフェニルシクロブタジエン塩化パラジウム(錯体D)を減圧下(1mmHg)で240-250°Cで加熱した。得られた油状物質をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離したところ, 融点152.5-153.5°Cの無色の結晶79(22.6%)と油状物質80を得た。

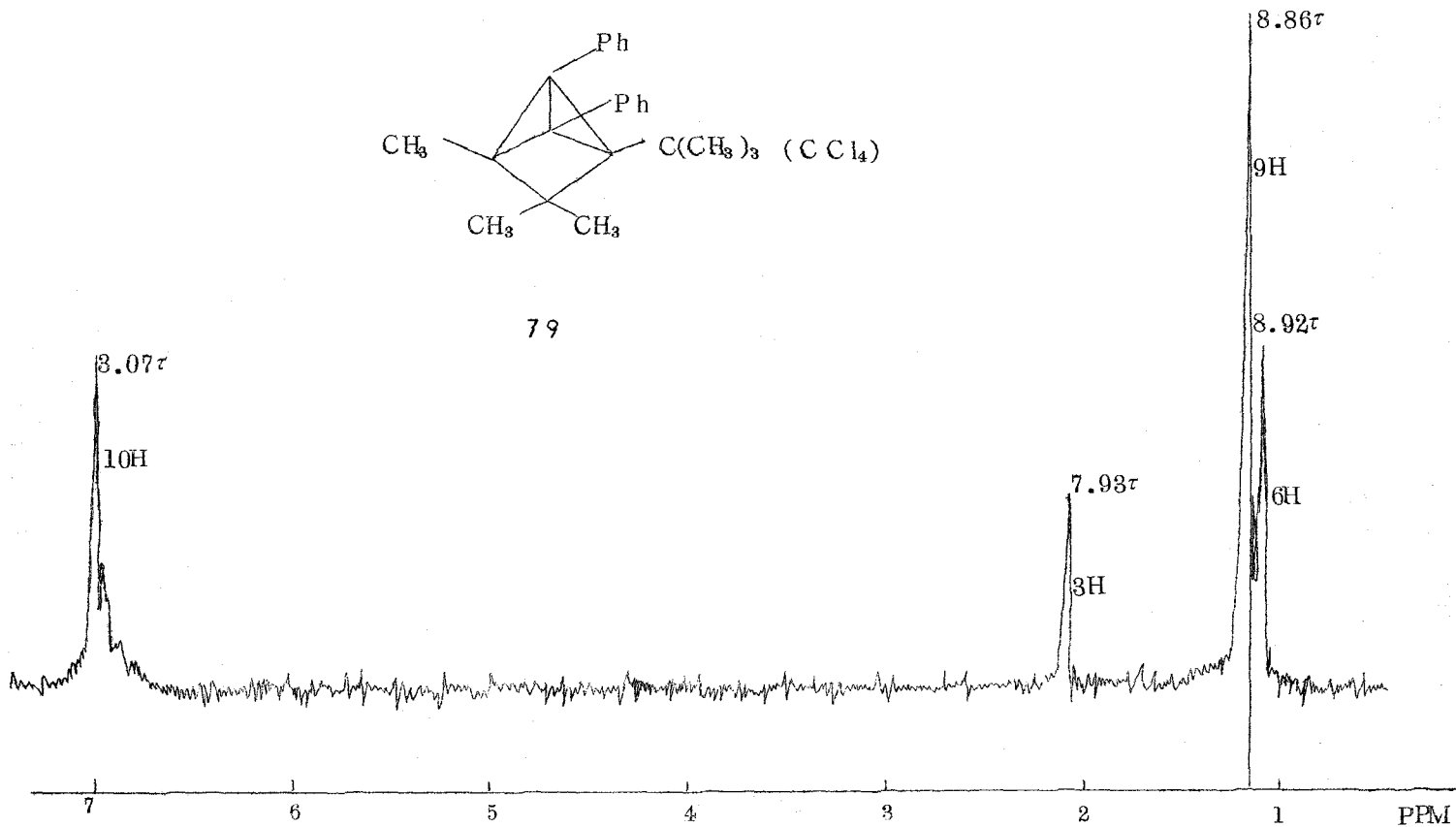


79の化学式は元素分析値および分子量から $\text{C}_{24}\text{H}_{28}$ で, この化合物はジ- $\underline{t}$ -ブチルジフェニルシクロブタジエンの異性体であることが判った。この化合物で極めて特徴的なことは図9に示すように, 核磁気共鳴スペクトルで四本の一重項の吸収が3.07 τ , 7.93 τ , 8.86 τ , 8.92 τ , に10:3:9:6の比でみられたことである。このことは $\underline{t}$ -ブチル基の一ケのメチル基が転位していることを示し, 次の二つの構造(81と79)のいずれかと考えられよう。



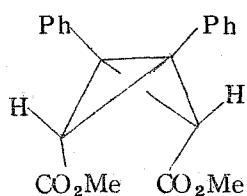


79

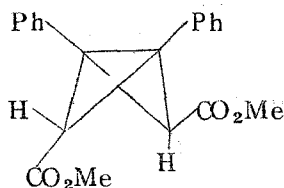


このものの赤外線吸収スペクトルには図 10 に示したように，オレフィン領域には共役ジェンにもとづく吸収は認められず強く 79 の構造を示唆する。

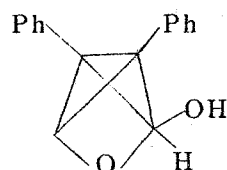
また，この化合物の紫外線吸収スペクトルでは $272\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 3.65$) に吸収がみられた。一般に，1,2-ジフェニルビシクロブタンの紫外線吸収スペクトルは下に示すように $270\text{m}\mu$ 附近に吸収が認められることが Woodward らにより指摘されており⁷⁵⁾，化合物 79 はビシクロブタン骨格を持つとして極めて合理的である。



$\lambda_{\max}$ 219 , 269
 $\log \epsilon$ 4.22, 4.13



220 , 233^{sh}
 4.11,



218 , 274
 4.09, 4.09

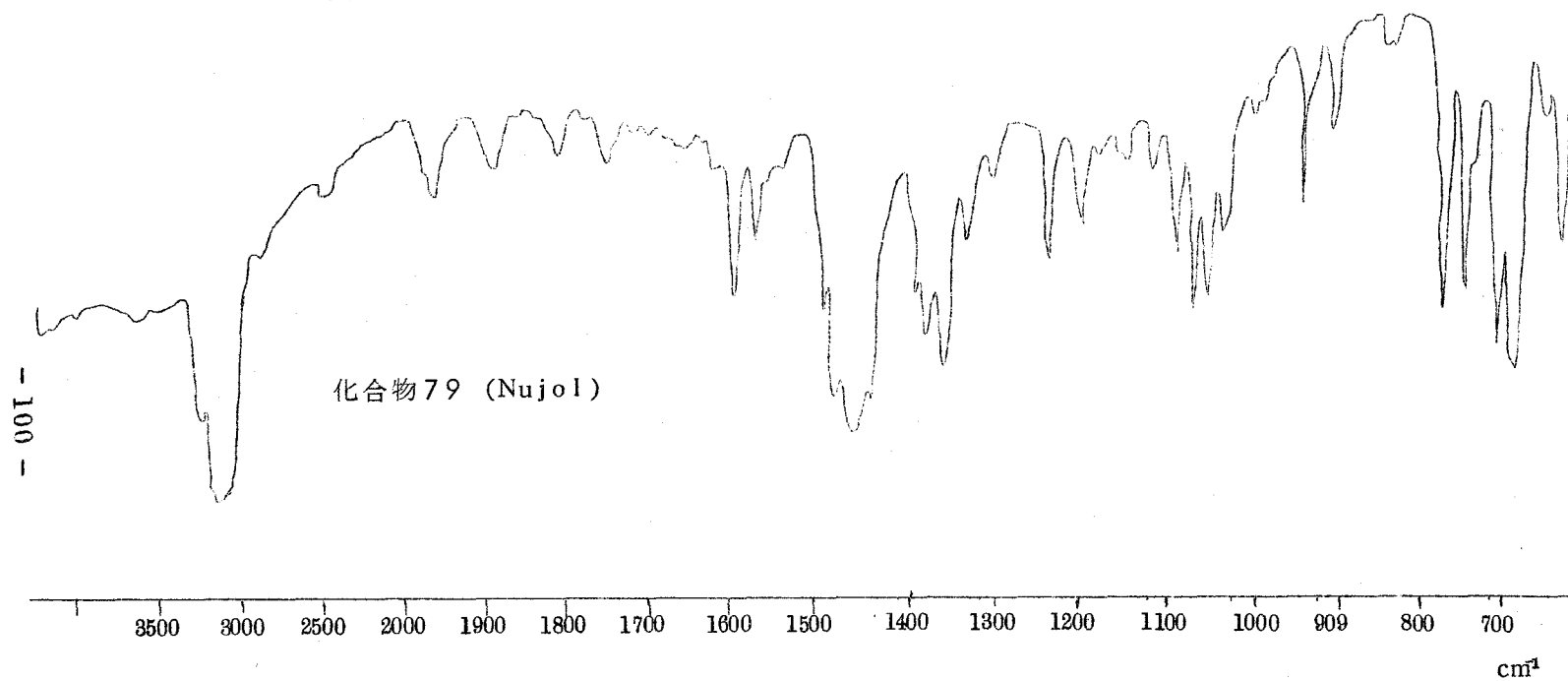
一方，2,3-ジフェニル-1,3-ブタジェン^{*16}では，極大吸収は $243\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 4.26$) にみられるから³³⁾，ここで得た化合物が 81 の構造をもつとは考え難たい。

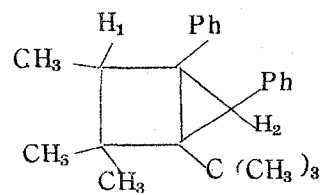
さて，化合物 79 を Pd-スポンジを用いて接触還元を行うと 1 モル当量の水素が吸収された。得られた油状物質の核磁気共鳴スペクトルでは，吸収された 2 ケの水素は 7.54τ に四重項 ($J=7\text{Hz}$) シグナルトして，またベンジル位の水素に相当する 6.63τ に一重項の吸収として現われた。その他は以下に示すような吸収であった。(図 11)

2.88 τ (フェニル基，一重項，5H)， 2.92 τ (フェニル基，一重項，5H)
 8.71 τ (メチル基，一重項，3H)， 8.91 τ (メチル基，二重項， $J=7\text{Hz}$)

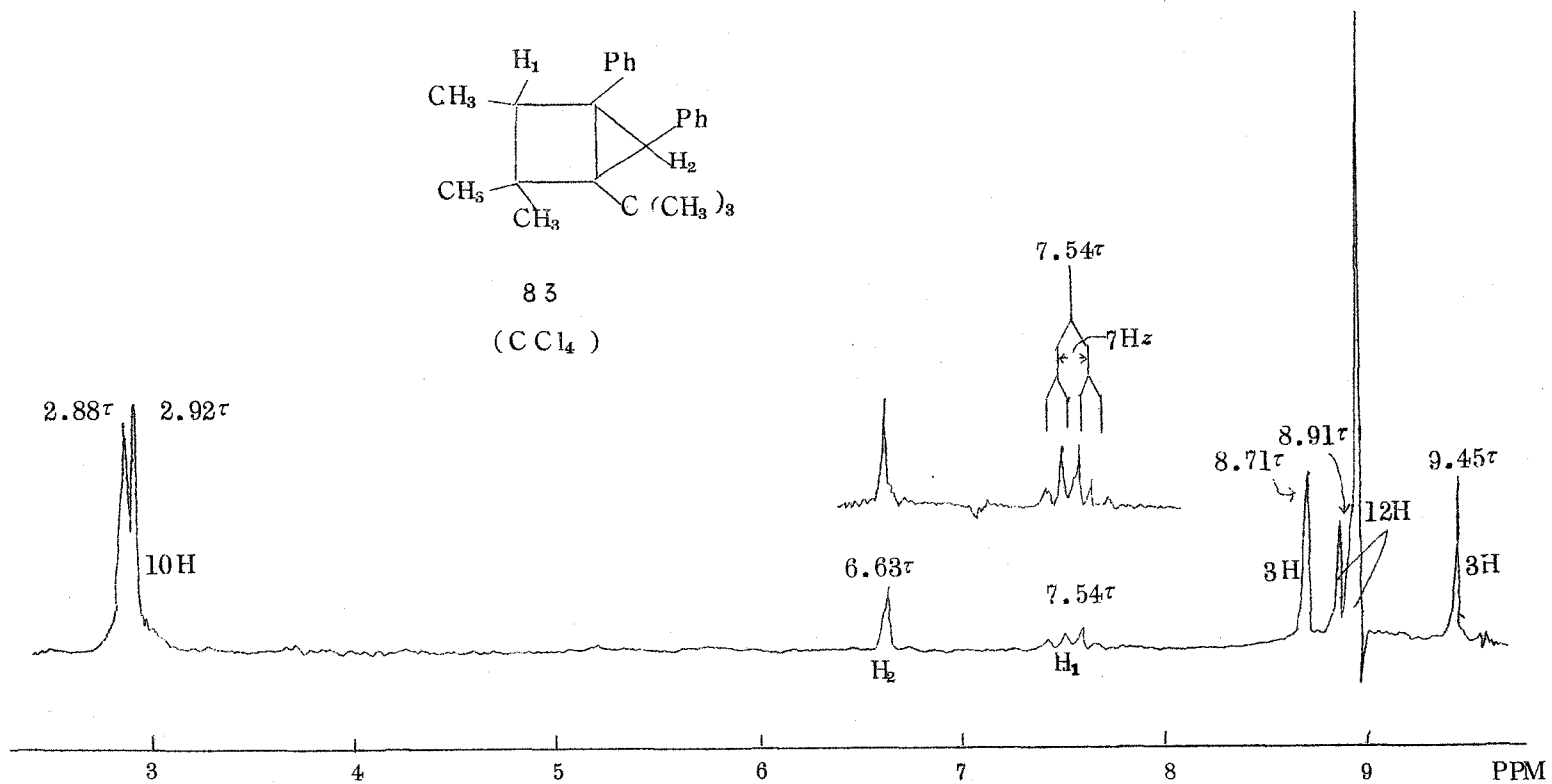
*16 2,3-ジフェニルシクロペンタジェンの紫外線吸収スペクトルが報告されていないのでこの化合物をモデル化合物として選んだ。

图 10

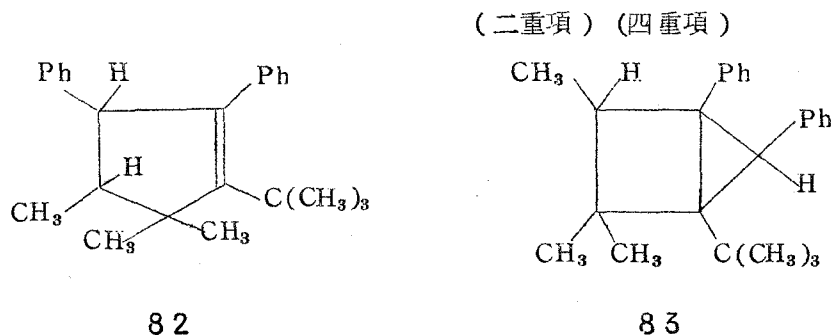




83
(CCl₄)



8.90 τ (t-ブチル基, 一重項, 9H), 9.45 τ (メチル基, 一重項, 3H)
 このスペクトルはP 97 の図で矢印の方向から水素が攻撃して生成すると考
 えられる82および83のいずれの構造としても説明出来る。



ところが, この場合も赤外線吸収スペクトルでオレフィン領域に吸収はみとめ
 られず(図 12), また紫外線吸収スペクトルでもオレフィンと共役したフェニル
 の吸収は認められなかった*¹⁷。したがってこの化合物は83の構造であると
 考えられる。

なお, この熱分解反応で同時に得られた油状物質の赤外線吸収スペクトル
 には1632 cm^{-1} に共役オレフィンにもとづくと考えられるやゝ強い吸収がみら
 れた。また, 79を加熱するとこの油状物質が得られることから, この物質は
 おそらく82の構造であると考えられるがその詳細な検討は今後に残された問
 題の一つである。

以上の結果から融点152.5-153.5°Cの結晶はホモテトラヘドレン79であ
 ると結論されよう。

さて, 化合物79の考えられる生成経路を図 13に示した。得られた結果か
 らはテトラヘドレン84から79に転位するのか, あるいはピラジカル85を

*¹⁷ この紫外線吸収スペクトルは220 $\text{m}\mu$ に肩の吸収をもつend-absorptionのみで
 あった。一般にフェニル基とオレフィンと共役したスチリール系の紫外線吸収スペク
 トルは244 $\text{m}\mu$ 附近に大きな吸収 ($\log \epsilon \sim 4$) がみられる³⁴⁾。

图 12

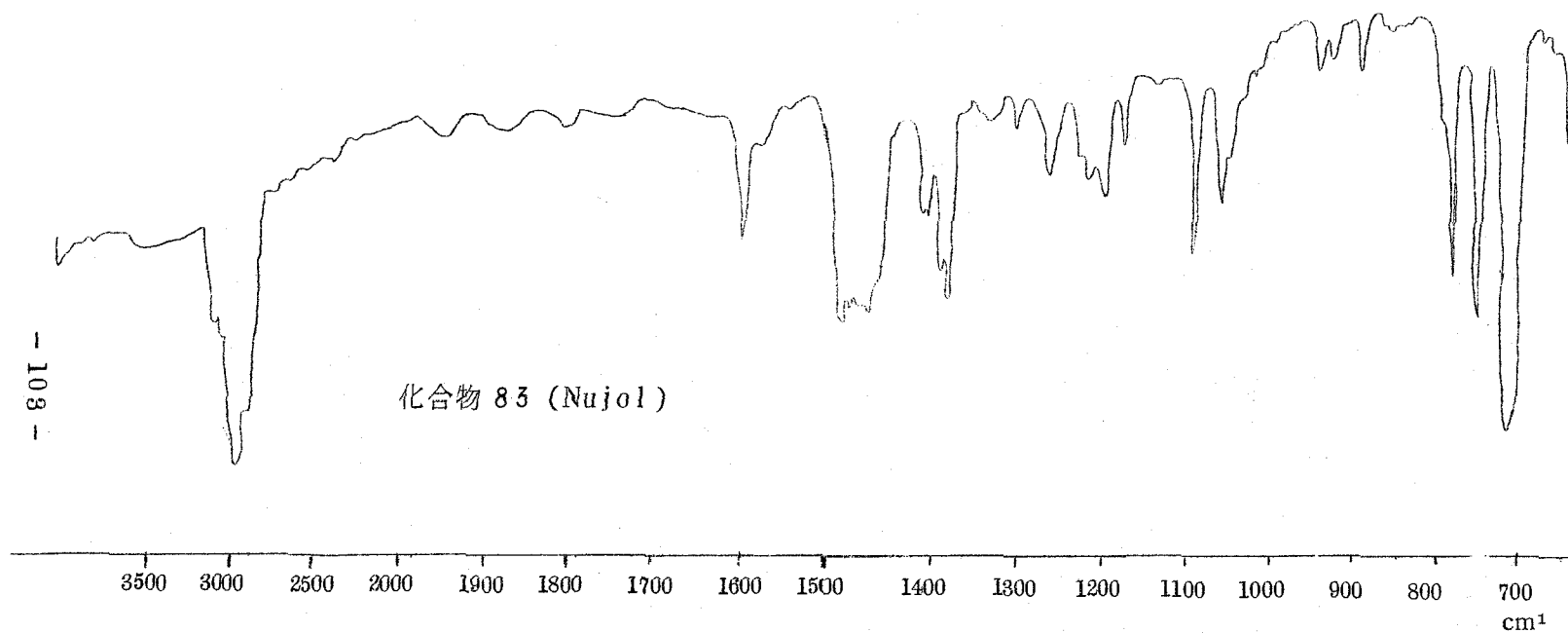
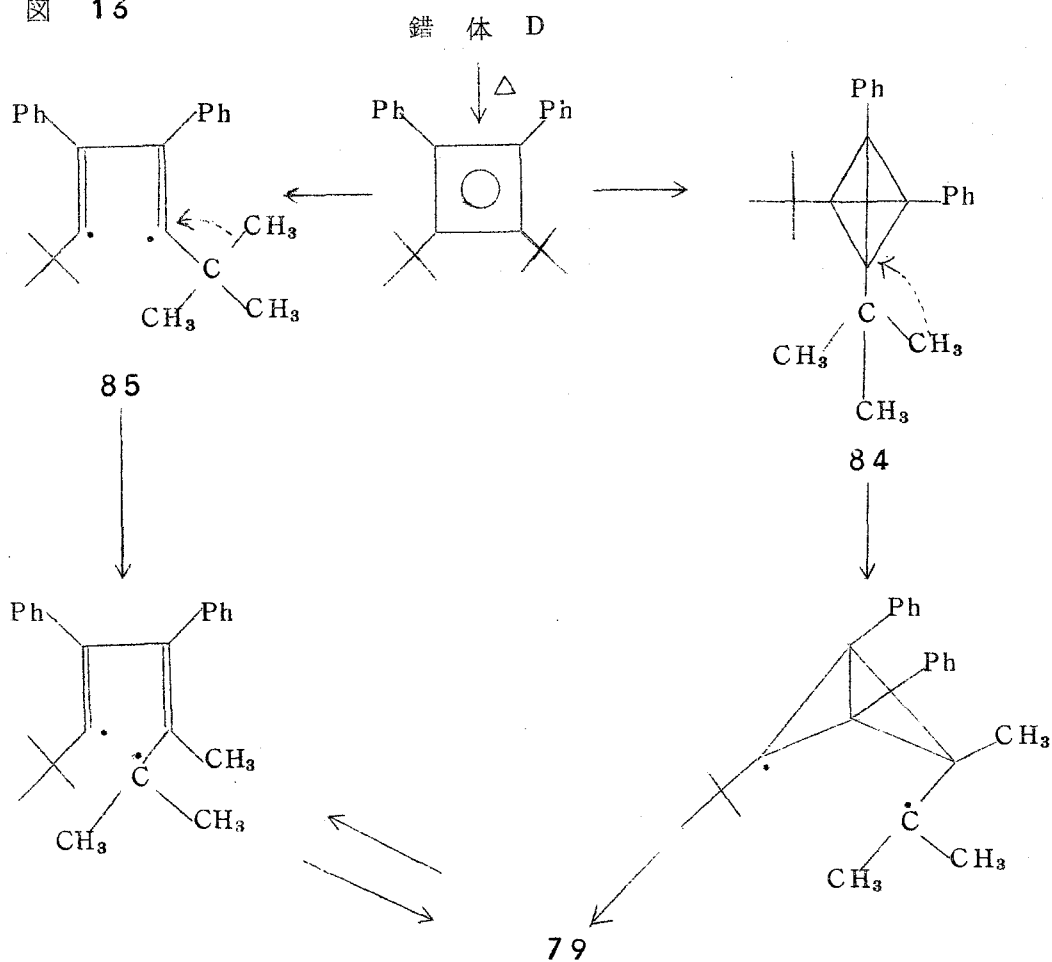
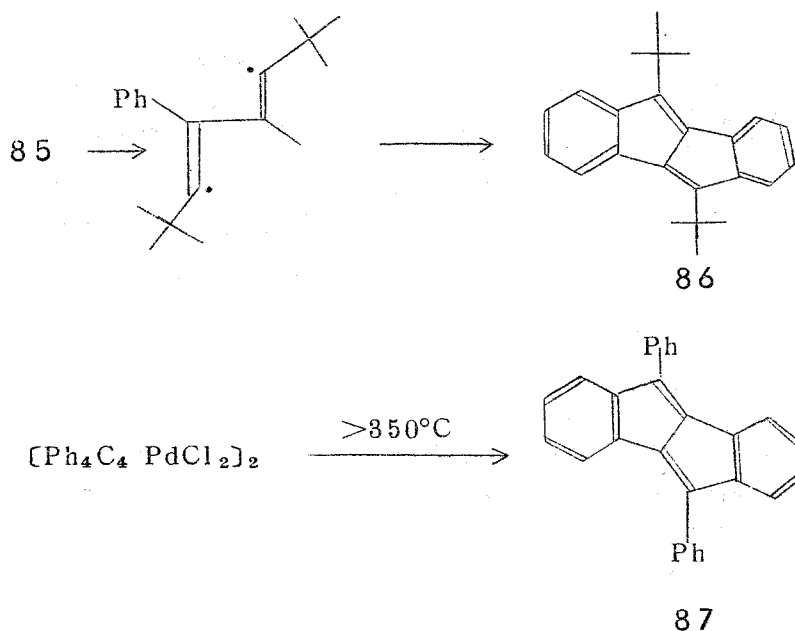


図 13



経るのかは明確に決定することは出来ない。

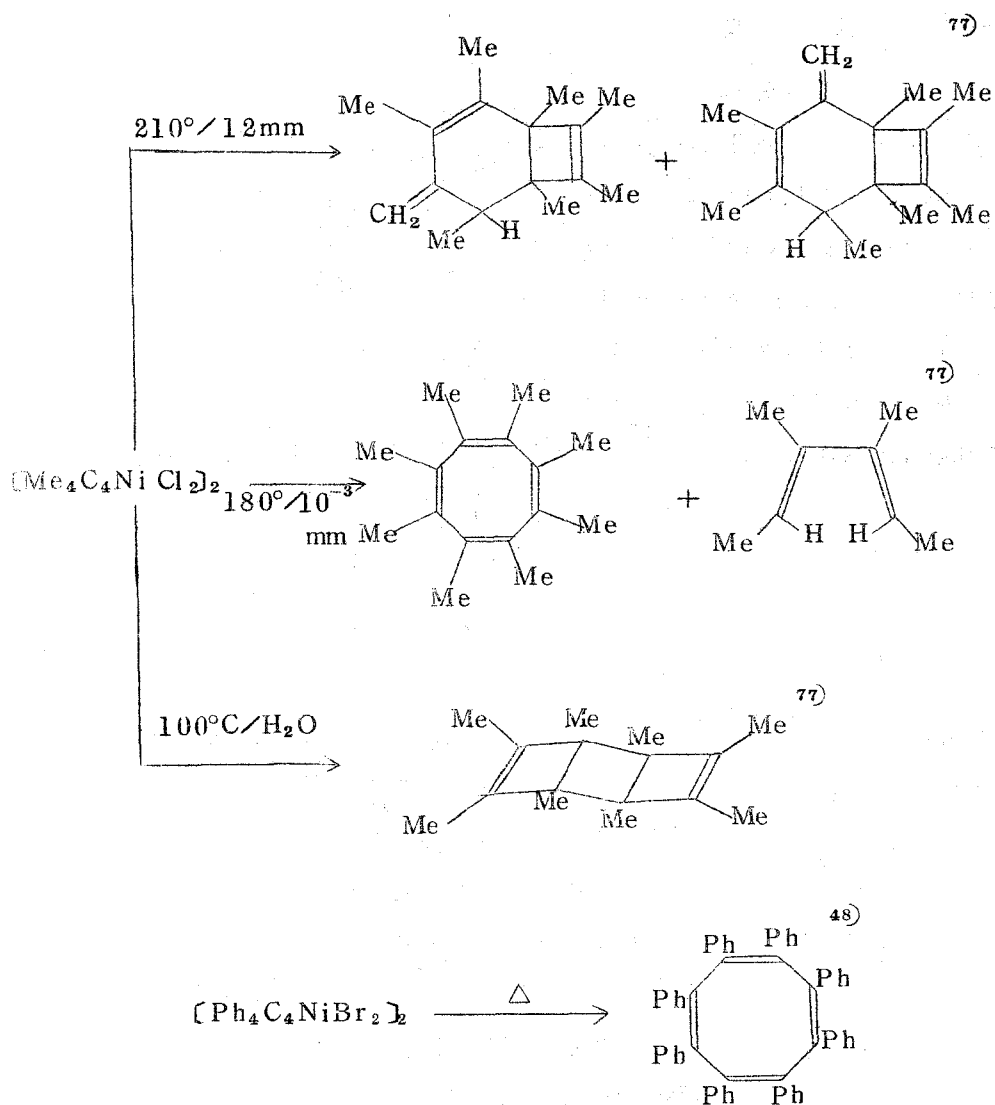
しかし、ビラジカル85を経た場合、前章の光反応で述べたようなフェニル基をも含む転位反応が考えられよう。すなわち、85で単結合の回りで回転するなら86のような化合物の生成も期待される。事実、テトラフェニルシクロブタジエン塩化パラジウムの熱分解反応で同じような化合物87が単離されている⁷⁸⁾。



本実験で86が得られていない点を考慮するなら，t-ブチル基の立体障害のためテトラヘドレン83の結合が開裂して，t-ブチル基の一つのメチル基が転位してホモテトラヘドレン79を与えたものと言えよう。いずれにしても，この反応の詳細な検討は今後に残された問題と言えるが，立体的に大きなt-ブチル基がシクロブタジエンの1,2-位に置換されているため，特徴的な反応を示したことは明らかである。今迄に報告されているシクロブタジエン錯体の熱分解反応では，例えば次頁に示すような生成物を与える。

これらの反応では，シクロブタジエンの二量化した生成物を主生成物として与えるが，本実験ではt-ブチル置換したシクロブタジエンそのものが転位した79が主生成物で二量体は得られていない。このことは明らかにt-ブチル基の立体障害がこの反応に影響していることを示し特徴的である。

以上要するに，この反応でホモテトラヘドレン79が得られたことは中間にテトラヘドレン84を経ている可能性も強く，本研究の目的としたテトラヘドレン合成^{*18}への道に強い示唆を与えた。



*¹⁸M. J. S. Dewarらは、テトラヘドレンのSCFの計算結果から、ひずみエネルギーが150Kcal/molであり、おそらく合成単離は不可能であると述べている。⁷⁹⁾

§ 7-3 実 験

7-3-1 錯体Dの熱分解

1,2-ジ-*t*-ブチル-3,4-ジフェニルシクロブタジエン塩化パラジウム (錯体D) 0.819 g (1.64 mmol) をミクロの蒸留フラスコに入れ減圧下 (1 mmHg), 240-250°C の温度で加熱した。蒸留されて得られる油状物質 (130-140°C) 0.319 g と Pd-黒 0.260 g を得た。油状物質は一部結晶化した。アルミナカラムクロマトグラフィー (アルミナ 26.8 g) で分離した。石油エーテル 100 ml 留分から無色の結晶 0.117 g (0.37 mmol, 22.6%) が得られ、メタノールから数回再結晶して融点 152.5-153.5°C の純品 79 を得た。

元素分析値：

分析値：C, 91.08 % ; H, 8.91 %

C₂₄H₂₈ としての

計算値：C, 91.08 % ; H, 8.92 %

分子量：297 (C₂₄H₂₈ : 316.6)

赤外線吸収スペクトル：ν_{Nujol} 700, 756 cm⁻¹ (一置換フェニル) 図 10

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH} 272 mμ (log ε . 3.65)

核磁気共鳴スペクトル (CCl₄) : 3.07 (フェニル基, 10H), 7.93 (メチル基, 3H), 8.89 (*t*-ブチル基, 9H), 8.92τ (メチル基, 6H) 図 9

さらに石油エーテル留出分 200 ml から淡黄色の油状物質 0.041 g が得られた。このものの赤外線吸収スペクトルには 1623 cm⁻¹ にオレフィンにもとづく吸収がみられたが、詳しい検討は行なわなかった。

7-3-2 化合物79の接触還元

化合物79 0.062 g (0.19 mmol) をエタノール 35 ml にとかし、パラジウムスポンジを少し加え室温、大気圧下で接触還元した。約5時間後、水素が1モル当量吸収された。パラジウムスポンジをろ過し、溶媒を減圧下で留去したところ、0.062 mg の油状物質が得られた。このものをガスクロマトグラフィーで (Apiezon L. lm, 210°C) 分析すると少なくとも二成分以上含まれていたが、主成分を分取し、図11の核磁気共鳴スペクトルを得た。赤外線吸収スペクトルは図12に示した。また紫外線吸収スペクトルでは特徴的な吸収はなく、220 m μ に肩の吸収をもつ end-absorption のみであった。

元素分析値：

分析値：C, 90.46 % ; H, 9.78 %

C₂₄H₃₀ としての

計算値：C, 90.50 % ; H, 9.50 %

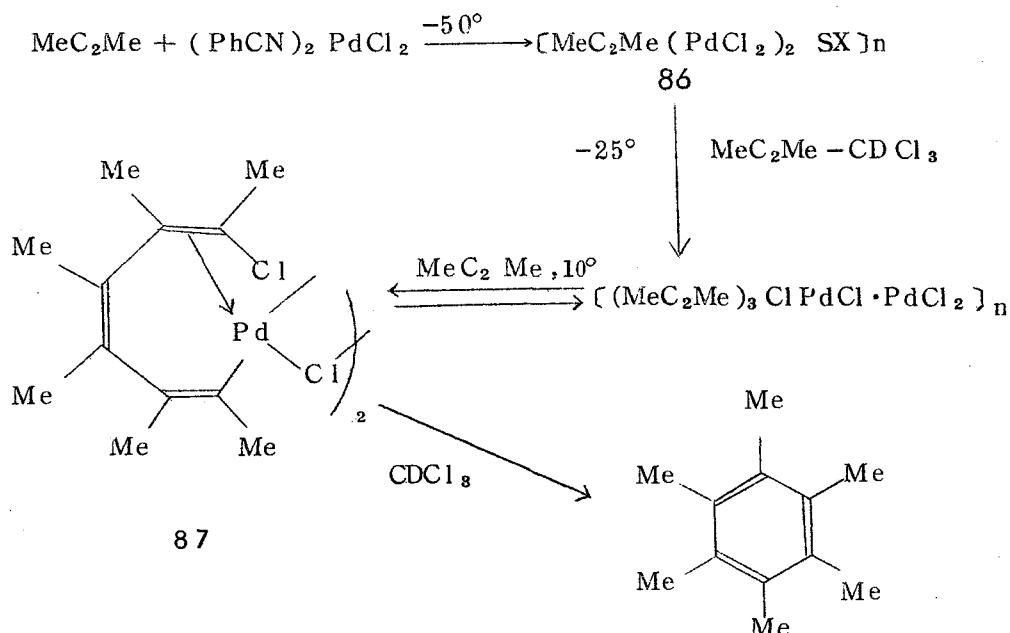
第 8 章 総 括 討 論

アセチレン誘導体とビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウムとの反応を用いて、立体的に大きな π -ブチル基を 1,2 位にもつシクロブタジエンパラジウム錯体の合成に初めて成功し、同様な反応からアセチレン-パラジウム π 錯体を初めて単離した。

アセチレン誘導体と金属錯体との反応によるアセチレンのオリゴメリゼーション反応の機構は複雑で種々の考え方が提唱されている。^{80), 81)} 中でも代表的な環化反応の機構は、次のようである。

- i) 三分子のアセチレンが金属上で同時に閉環するという機構⁸¹⁾
- ii) アセチレンのモノマー錯体からメタロシクロペンタジエンを経る機構⁸²⁾
- iii) シクロブタジエンを中間に経るという機構⁸³⁾

本編・緒言で述べたごとく、ビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウムとアセチレン誘導体との反応については、P.M.Maitlis らにより詳細に検討され、ジメチルアセチレンの環化反応はパラジウムのアセチレン π -錯体を経る機構がごく最近明らかとされた⁸⁴⁾。



アセチレン-パラジウム π 錯体86は不安定のため単離されるまでに至らなかったが、低温で核磁気共鳴スペクトルの手段を用いて確認されている。ここでアセチレン錯体86のPd-Cl結合に2分子のアセチレンが挿入して、錯体87を形成しオリゴメリゼーション反応は進むものとされた。パラジウム- π 錯体のPd-Cl結合にアセチレンが挿入するという先例は極めて少ないが、この考え方は興味深い。しかし、本編第5章で述べたt-ブチルフェニルアセチレンがエチレン-塩化パラジウムのPd-Cl結合へ挿入するという事実はこの考え方をささげる根拠ともなり極めて重要な反応例といえよう。

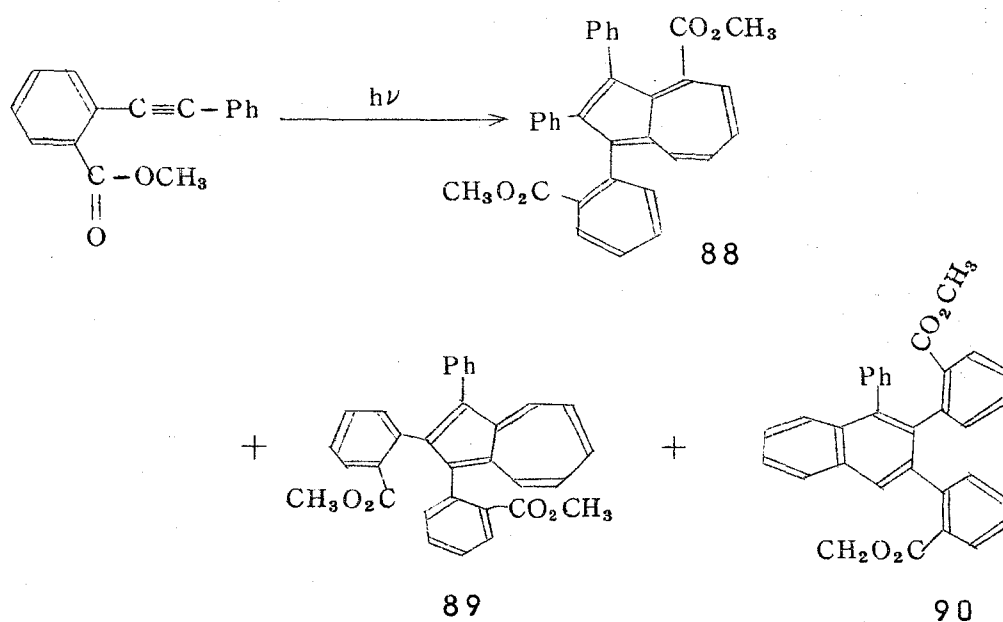
これらのアセチレンのオリゴメリゼーションの機構と関連して、本編で得られた結果を考察すると、次のように言えよう。すなわち、ジ-t-ブチルアセチレンのように立体的に大きな置換基を有するアセチレンでは、立体障害のためアセチレンのオリゴメリゼーション反応が阻止され一分子のアセチレンがパラジウムに配位した錯体を与える。ところが1つのt-ブチル基しか有しないフェニル-t-ブチルアセチレンではアセチレンの二量化段階で反応は停止し、シクロブタジエン錯体が生成する。したがって、Maitlisらの主張する機構もアセチレンの置換基の種類により少し異なってくるものと思われる。

さて次に、このようにして得られたt-ブチル置換シクロブタジエンの熱的な挙動の検討でも、t-ブチル基の影響がみられシクロブタジエンの二量化は阻止され、分子内での転位の結果ホモテトラヘドレンが得られた。この点については第7章で考察したが、この反応ではテトラヘドレンを中間に経ている可能性も強い。そこでは、t-ブチル基の立体反発によりテトラヘドレンの結合がメチル基の転位を伴って開裂するのかもしれないと考えたが、テトラヘドレンそのものが本実験の反応温度で開裂した可能性も強い。したがって、低温でこのシクロブタジエンを遊離させてやるなら、あるいはテトラヘドレンの単離も可能であるといえよう。

最後に、第6章でテトラフェニルシクロブタジエンのニッケルプロマイドの光反応において、テトラフェニルシクロブタジエンが遊離し、溶媒分子と反応したクロルナフタレンが生成することを述べた。このように有機金属錯体化合物で、不安定な有機配位子を光により遊離させその挙動を検討するという方法

は、最近注目されつつある⁸⁵⁾。この方法を用いて本研究で合成した t-ブチル置換シクロブタジエンの光化学的な挙動を検討することは極めて興味深いものと言える。本論文中では、t-ブチル置換シクロブタジエンの塩化パラジウム錯体が光に対して安定であるため、シクロブタジエンをうまく遊離させることが出来なかったため、詳しく検討するまで至らなかった。光源の選択、あるいはトリフェニルホスフィン共存下での光照射など反応条件を変えるならば、望ましい結果も期待出来る。

なお、テトラフェニルシクロブタジエンの光反応で、ナフタレン体あるいはアズレン体の生成が溶媒効果を受けるというのは興味ある事実で、従来のテトラフェニルシクロブタジエンを中間に経ると考えられる光反応も、第6章で述べたピラジカル中間体がこの効果を受けると考えて合理的に説明出来る⁸⁶⁾。例えば、*o*-メトキシカルボニルジフェニルアセチレンの *n*-ヘキサン中での光反応ではアズレン体88, 89とナフタレン体90を与えるが、水素の引き抜かれやすいエタノール中ではアズレン体の生成は抑えられる⁸⁷⁾。



正四面体構造を有するテトラヘドレンの合成を目的として、中間原料であるシクロプロペンおよびシクロブタジエン誘導体の合成開発を行い、その化学反応について検討した。本論文で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、まず、シクロプロペン誘導体の合成とその化学反応、およびシクロプロペン誘導体合成の開発過程で見い出されたピラゾレニン誘導体の反応について検討した。

第1章では、シクロプロペン誘導体の合成方法と、その化学反応での興味ある問題点について述べた。

第2章では、第1章で述べた方法によるシクロプロペン誘導体合成のため、ジアゾエステル化合物を合成した。その中で、p-トルエンスルフォニルヒドラゾンを用いる方法がすぐれていることについて簡単に考察した。

第3章では、第2章で合成したメチル1-ジアゾ-1-フェニルアセテートとジフェニルアセチレンとの反応から目的通り、メトキシカルボニル基をもつシクロプロペン誘導体の合成に成功した。

第4章では、メチル4-ジアゾ-4-フェニルブチレートとジフェニルアセチレンとの反応について検討した。その結果、目的としたシクロプロペン誘導体は得られなかったが、予期に反しジアゾエステルの側鎖(2'-カルボメトキシエチル基)が脱離を伴う転位反応を見出した。この反応では、ピラゾレニン誘導体を中間に経ると考えられたので、第5章で2'-カルボメトキシ基を側鎖に持つ関連するピラゾレニン誘導体の単離を行い成功した。そこで、このピラゾレニン誘導体の熱転位反応について、第6章で検討した。その結果、第4章でみられた転位とは対照的に、この場合は側鎖の脱離は認められなかった。そこで、これらの転位反応を引き起す誘因となるものについて考察し、ピラゾレニン骨格上の置換基の種類が重要な因子であることを述べた。

第7章では、第3章で得られたメトキシカルボニル基を持つシクロプロペン誘導体の光反応を行い、シクロプロペンの二重結合が二量化反応を起すことを述べ、シクロプロペンの興味ある反応の一つの例を与えた。

次に、第8章では、第4章で目的とするシクロプロペン誘導体が得られなかったので、新たな方法を開発すべく、第5章で得たピラゾレニン誘導体の光分解反応について検討した。その結果、スチリルシクロプロパン誘導体と、構造的にも興味あるビスクロ〔2,2,0〕ヘキセン誘導体が得られた。これらの生成は、ピラゾレニン誘導体が光によりジアゾ化合物を生成し、カルベン中間体を経て転位した結果であることを明らかとした。

第9章では、以上述べた結果について総括的に考察した。すなわちまず、ジアゾエステル化合物とアリルアセチレンとの反応について、Firestoneらの主張するピラジカル中間体を経る機構と比較・討論し、これらの反応では協奏反応機構が合理的なものであると結論した。次に、ピラゾレニン体の光分解反応では、シクロプロペン誘導体を経る機構の可能性について考察した。すなわち、第7章でみられたシクロプロペン誘導体の光反応との関連からも、この反応経路は不合理であることを述べ、この反応ではカルベン中間体の転位であると結論した。

第2編では、シクロブタジエン誘導体の合成とその化学反応について検討した。

第1章では、シクロブタジエン-金属錯体の一般的な合成法を概略し、立体的に大きな置換基（t-ブチル基）をもつシクロブタジエン錯体が、本研究の目的であるテトラヘドレン合成の中間原料となりうる可能性について述べた。こうした点から、第2章で、t-ブチルフェニルアセチレンとビス（ベンゾニトリル）塩化パラジウムとの反応を用いて、1,2-位にt-ブチル基を持つシクロブタジエン塩化パラジウム錯体の合成に初めて成功した。この方法を用いて、第3章で、シクロブタジエンの炭素すべてがt-ブチル基で置換されたパラジウム錯体を合成しようとした。ところが、このものは得られず、ジ-t-ブチルアセチレンのパラジウム π 錯体を初めて単離することに成功した。

第4章では、この錯体の収率を向上すべく、エチレン塩化パラジウム錯体と、ジ-t-ブチルアセチレンとの反応を行いその目的を達した。

第5章では、この方法を用いて、t-ブチルフェニルアセチレンの塩化パラジウム π 錯体を得ようとしたが、予期に反し、アセチレンがPd-Cl結合に挿

入するという興味深い結果を得た。

第6章および第7章ではシクロブタジェンの化学反応を検討すべく、まず第6章でテトラフェニルシクロブタジェンニッケルブロマイド錯体のクロロホルム中での光反応を行った。その結果、この錯体の光照射でテトラフェニルシクロブタジェンが遊離することを見出し、クロルナフタレン誘導体を得た。また、この反応では溶媒が反応に影響することについても考察した。第7章では、第2章で得た $\underline{t}$ -ブチル置換シクロブタジェン金属錯体の熱分解反応を検討した。その結果、ホモテトラヘドレンが得られ、この反応で本研究の目的であるテトラヘドレンが中間に生成している可能性もあることについて考察した。

第8章では以上述べた結果を総括的に考察した。すなわちまず、アセチレン誘導体とビス(ベンゾニトリル)塩化パラジウムとの反応で、アセチレンの環化機構について論じた。そこで本研究で得られた $\underline{t}$ -ブチル置換アセチレンの一分子のパラジウム錯体、および二分子のシクロブタジェンパラジウム錯体の生成は、 $\underline{t}$ -ブチル基の立体障害のため、環化反応がそれぞれの段階で阻止されたものであると結論した。次に、 $\underline{t}$ -ブチル置換シクロブタジェン錯体から、反応条件を変えてやるならテトラヘドレン単離の可能性もあることを述べ、最後に、テトラフェニルシクロブタジェン中間体を経る反応ではピラジカル中間体が溶媒効果を受けるという新しい考え方を提唱した。

以上要するに、本研究では目的とするテトラヘドレン合成までには至らなかったが、数多くの新しい知見をうることに成功し、とくに $\underline{t}$ -ブチル置換シクロブタジェン錯体から今迄困難とされたテトラヘドレン合成に新たな示唆を与えた。

終りに、本研究について終始ご懇篤なご指導を賜りました守谷教授をはじめ、終始ご指導、ご鞭撻を賜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。

また、平素身近に種々ご助言を賜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) N.J.Demjanov and M.Dojarenko, *Ber.*, 56, 2200(1923)
- 2) (a) I.Moritani and N.Obata, *Tetrahedron Lett.*, 2817(1965);
 (b) N.Obata and I.Moritani, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 39,
 1975(1966) ; (c) N.Obata and I.Moritani, *Tetrahedron
 Lett.*, 1503(1966) ; (d) N.Obata and I.Maritani, *Bull.Chem.
 Soc.Jap.*, 39, 2250(1966).
- 3) B.Eistert, "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry",
 Interscience Publishers, New York, P.513(1948).
- 4) Th.Curtius, *Ber.*, 16, 2230(1883).
- 5) E.Müller and W.Runder, *ibid.*, 91, 466(1958)
- 6) O.Kupfer, *ibid.*, 44, 2197(1911).
- 7) M.P.Cava, R.L.Little and D.R.Napier, *J.Am.Chem.Soc.*, 80,
 2257(1958).
- 8) A.C.Wilds and A.L.Meador, *J.Org.Chem.*, 13, 763(1948).
- 9) (a) W.R.Bamford and T.S.Stevens, *J.Chem.Soc.*, 4735(1952) ;
 (b) D.G.Farnum, *J.Org.Chem.*, 28, 870(1963).
- 10) Th.Curtius and E.Mueller, *Ber.*, 37, 1299(1904).
- 11) E.Baer and M.Kates, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 1482(1945).
- 12) C.H.DePuy and D.H.Froemsborf, *ibid.*, 82, 634(1960)
- 13) K.Freudenberg and L.Market, *Ber.*, 58, 1753(1925).
- 14) L.F.Somerville and C.F.H.Allen in "Organic Syntheses,"
 Coll.Vol.II, N.Rabjohn, Ed., John Wiley & Sons, Inc. New
 York, N.Y., 1963, p81.
- 15) B.B.Corson and R.A.Doger, *ibid.*, Coll.Vol.I, p241.
- 16) Th.Curtius, *J.Pr.Chem.*, [2], 50, 530(1891)
- 17) (a) R.Breslow and C.Yuan, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 5991(1958) ;
 (b) R.Breslow, T.Eicher, A.Krebs, R.A.Peterson, and J.Posner,

- ibid.*, 87, 1320(1965).
- 18) (a) E.Ector, *Chem.Zentr.*, I, 914(1924) ;
 (b) W.E.Parham and W.R.Hasek, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 799(1954).
- 19) R.Hüttel, J.Riedl, H.Martin, and K.Franke, *Ber.*, 93, 1425(1960)
- 20) 例えば, W.Krimse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York, N.Y., 1964, p95.
- 21) ピラゾレニオン誘導体の転位反応については, 例えば (a) J.van Alphen, *Rec. Trav.Chim.Pays-Bas*, 62, 485(1943); (b) R.Hüttel, K.Frank, H.Martin, and J.Riedel, *Ber.*, 93, 1433(1960)
- 22) 同じようにアクリル酸エステルが脱離するよく似た反応例は,
 E.Bullock, B.Gregory, A.W.Johnson, P.J.Brignelli, U.Eisner, and H.Williams, *Proc.Chem.Soc.*, 122(1962).
- 23) W.Dilthey and G.Hurtig, *Ber.*, 67, 2004(1934).
- 24) (a) G.L.Closs and W.A.Böll, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3904(1963) ;
 (b) G.L.Closs and W.A.Böll, *Angew.Chem.Intern.Ed.Eng.*, 2, 399(1963) ; (c) G.L.Closs, W.A.Böll, H.Heyn, and V.Dev, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 173(1968) ; (d) G.Ege, *Tetrahedron Lett.*, 1667(1963) ; (e) R.Anet and F.A.L.Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 525(1964) ; (f) A.C.Day and M.C.Whiting, *Chem. Commun.*, 292(1965); (g) A.C.Day and M.C.Whiting, *J. Chem. Soc.*, C, 1719(1967) ; (h) G.L.Closs, L.R.Kaplan, and V.I.Bendall, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3376(1967).
- 25) L.M.Jackman, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry," Pergamon Press Ltd., London, 1959, p85.
- 26) R.M.Parkurst, J.O.Rodin, and R.M.Silverstein, *J.Org.Chem.*, 28, 120(1963).
- 27) E.H.White and J.P.Anhalt, *Tetrahedron Lett.*, 3937(1965).

- 28) A.T.Blomquist and E.A.LaLancette, *J.Org.Chem.*, 29, 2331(1964).
- 29) K.Nagarajan, M.C.Caserio and J.D.Roberts, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 449(1964).
- 30) E.H.White and H.C.Dunathan, *ibid.*, 86, 453(1964).
- 31) P.Reeves, T.Devon, and R.Pettit, *ibid.*, 91, 5890(1969).
- 32) (a) C.R.Deboer and R.Breslow, *Tetrahedron Lett.*, (b) H. Dürr, *ibid.*, 1649(1967).
- 33) A.C.Cope and D.S.Smith, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 5136(1952).
- 34) C.E.Griffin and G.Witschard, *J.Org.Chem.*, 27, 3334(1962).
- 35) (a) W.G.Dauben, *Chem.Weekblad*, 60, 381(1964) ; (b) W.G. Dauben and W.T.Wipke, *Pure Appl.Chem.*, 9 539(1964)
- 36) R.Huisgen, *Angew.Chem, Intern.Ed.Eng.*, 2 565, 633(1963).
- 37) (a) R.A.Firestone, *J.Org.Chem.*, 33, 2285(1968) ; (b) R.Huisgen, *ibid.*, 33, 2291(1968).
- 38) (a) C.D.Deboer and R.H.Schlessinger, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 803(1968) ; (b) 32) (a).
- 39) (a) H.M.Stechl, *Ber.*, 97, 2681(1964) ; (b) D.A.Waitkus et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 6318(1967).
- 40) M.A.Battiste, B.Halton, R.H.Grulbs, *Chem.Comm.*, 907(1967).
- 41) M.P.Cava and M.J.Mitchell, "Cyclobutadiene and Related Compounds", Academic Press, Inc., New York, N.Y. 1967.
- 42) H.C.Longuet - Higgins and L.E.Orgel, *J.Am.Chem.Soc.*, 78 1969(1956).
- 43) R.Criegee and G.Schroeder, *Ann.*, 623, 1(1959).
- 44) P.M.Maitlis, "Advance in Organometallic Chemistry" Vol. 4, Academic Press, Inc., New York, N.Y. 1966. p.95
- 45) W.Hübel et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 9, 304(1959)

- 46) P.M.Maitlis, D.F.Pollock, M.L.Games, and W.J.Pryde, *Can.J. Chem.*, **43**, 470(1965).
- 47) A.Nakamura and N.Hagihara, *Bull.Chem.Soc. Jap.*, **34** 452(1961).
- 48) H.H.Freedman, *J.Am.Chem.Soc.*, **83**, 2194, 2195(1961).
- 49) (a) L.Malatesta et al., *Angew.Chem.*, **72**, 34(1960) ;
(b) A.T.Blomquist and P.M.Maitlis, *J.Am.Chem.Soc.*, **84** 2329 (1962).
- 50) R.Rosenblum and C.Catsonis, *ibid.*, **89**, 5074(1967).
- 51) P.M.Maitlis et al., *J.Am.Chem.Soc.*, **87**, 719(1965).
- 52) R.Compper and G.Seybold, *Angew.Chem.*, **7**, 824(1968).
- 53) R.Hoffmann and R.B.Woodward, *Accounts.Chem.Res.*, **1**, 17(1968).
- 54) J.C.Barborak and R.Pettit., *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 3080(1967).
- 55) R.Hüttel and H.J.Neuegebauer, *Tetrahedron Lett.*, 3541 (1964).
- 56) H.Dietl and P.M.Maitlis, *Chem.Comm.*, 481(1968).
- 57) H.Reinheimer, H.Dietl, J.Moffat, D.Wolff, and P.M.Maitlis, *J.Am.Chem.Soc.*, **90**, 5321(1968).
- 58) B.S.Kupin and A.A.Petrov, *Zh.Obsch.Kim*, **31**, 2958(1961),
C.A. **57**, 2126a
- 59) M.S.Kharasch, R.C.Seyler, F.R.Mayo, *J.Am.Chem.Soc.*, **60**,
882(1938).
- 60) K.C.Ramey and G.L.Statton, *ibid.*, **88**, 4387(1966).
- 61) L.F.Dahal and W.E.Oberhansli, Proceedings of the VIII
International Conference on Co-ordination Chemistry,
Vienna, 1964 p242.
- 62) ref. 41) p116.
- 63) J.Chatt, R.G.Guy, and L.A.Duncanson, *J.Chem.Soc.*, 827(1961)
- 64) F.L.Bowden and A.B.P.Lever, *Organometal.Chem.Rev.*, **3**,
227(1968).

- 65) E.O.Greaves and P.M.Maitlis, *J.Organometal.Chem.*, **6**, 104(1966).
- 66) A.V.Babaeva and T.I.Beresneva, *Russ.J.Inorg.Chem.*, **11**, 1048(1966).
- 67) D.M.Adams, "Metal Ligand and Related Vibrations" Edward Arnold,Ltd.London p213(1967).
- 68) T.Yukawa and S. Tsutsumi, *Inorg.Chem.*, **7**, 1458(1968).
- 69) W.J.Tyerman, M.Kebart, Kato, P.Kebare, S.Masamune, O.P.Straus, & H.E.Gunning, *Chem. Commun.*, 497(1969)
- 70) L.I.Smith and H.H.Hoehn, *J.Am.Chem.Soc.*, **63**, 1184(1941).
- 71) G.Buchi, C.W.Perry, and E.W.Robb, *J.Org.Chem.*, **27**, 5106 (1962).
- 72) ごく最近, フェニルフロピオリック酸の二量化反応でこのような分子間でのナフタレン生成が報告された。H.W.Whitlock, Jr., E-M.Wu, and B.J.Whitlock in *J.Org.Chem.*, **34**, 1857(1969).
- 73) H.H.Freedman, *J.Org.Chem.*, **27**, 2298(1962).
- 74) W.H.Puterbaugh and M.S.Newman, *J.Am.Chem.Soc.*, **81**, 1611(1959).
- 75) R.B.Woodward and D.L.Dalrymple, *J.Am.Chem.Soc.*, **91**, 4612(1969).
- 76) (a) S.Masamune and M.Kato, *J.Am.Chem.Soc.*, **87**, 4190(1965) ;
(b) E.H.White, G.E.Maier, R.Graeve, U.Zringible, E.W. Friend, *ibid.*, **88**, 611(1966) ;
- 77) (a) R.Criegee, *Angew.Chem., Inter.Ed.*, **L**, 519(1962) ; (b) R.Criegee et.al., *Ber.*, **96**, 2332(1963); (c) R.Criegee and G.Schroeder, *Angew.Chem*, **71**, 70(1959).
- 78) R.C.Cookson and D.W.Jones, *J.Chem.Soc.*, 1881(1965).
- 79) N.C.Baird, M.J.S.Dewar, *J.Am.Chem.Soc.*, **89**, 3966(1967).

- 80) (a) 中村 晃, 化学の領域, 22, 418(1968);
(b) Ref. 81)
- 81) G.M. Whitesides and W.J. Ehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3800
(1969), and reference therein.
- 82) A. Nakamura, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ.* 19, 81
(1962).
- 83) W. Schäfer and H. Hellman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6,
518(1967).
- 84) (a) ref. 57).; (b) P.M. Maitlis, H. Reinheimer, H. Dietl and
J. Moffat, Preprints of Symposium on Homogeneous
Catalytic Reactions Involving Palladium, B156(1969).
- 85) 守谷一郎, 細川隆弘, 化学の領域, 24 No 4 (1970).
- 86) (a) Ref. 71); (b) E. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 2473
(1966); (c) S.A. Kandil et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3027
(1966); (d) E.H. White, *Tetrahedron Lett.*, 2713(1967).
- 87) 府賀伸彦, 大阪大学基礎工学部修士論文 (1968).