The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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－ジアゾブチレイ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－ジアゾブチレイ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　　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－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－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 …… 81

第４章　ジ－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 …… 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　t－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

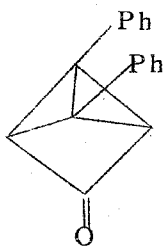
結　論 …… 112

引用文献 …… 115

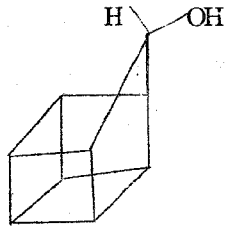
緒　　言

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。

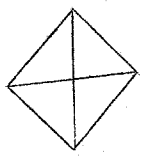
近年，有機合成化学の進歩は物理化学的手段の発展とあいまって目ざましいものがあるが，なかでもシクロプロペン，シクロブタジェンのような不飽和小員環化合物の化学の発展は，新しい合成法の開発と共に際立っており，種々の興味深い成果が報告されている。また，不飽和小員環化合物を中間原料として利用し，高度に歪を持った化合物を合成することは，ここ数年有機化学者の注目の的である。例えば，正宗らは，シクロプロペンの二重結合にカルベンを分子内付加させることにより，トリシクロ〔2,1,0,0$^{2\ 5}$〕ペンタン－3－オン1の合成に成功している。一方，Pettitらは，シクロブタジェン－鉄カルボニル錯体の反応を利用して，ホモキュウバン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（： ）の挿入反応

iv）アセチレン結合の二量化反応

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3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－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い出し，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-μ-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.

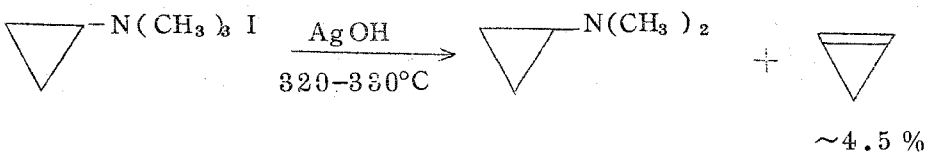
細川隆弘，守谷一郎

J.Organometallic Chem., (投稿中).

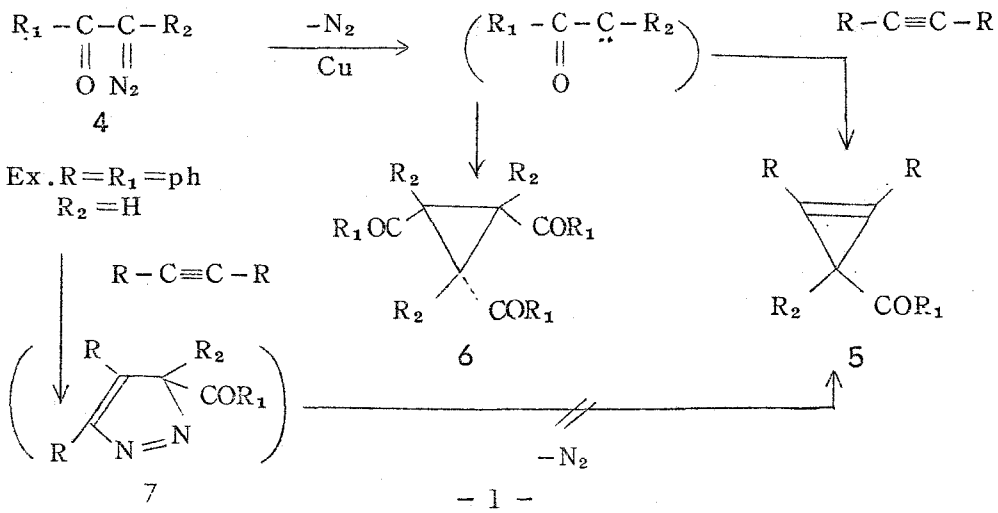
第一編　シクロプロペン誘導体

第１章　緒　　言

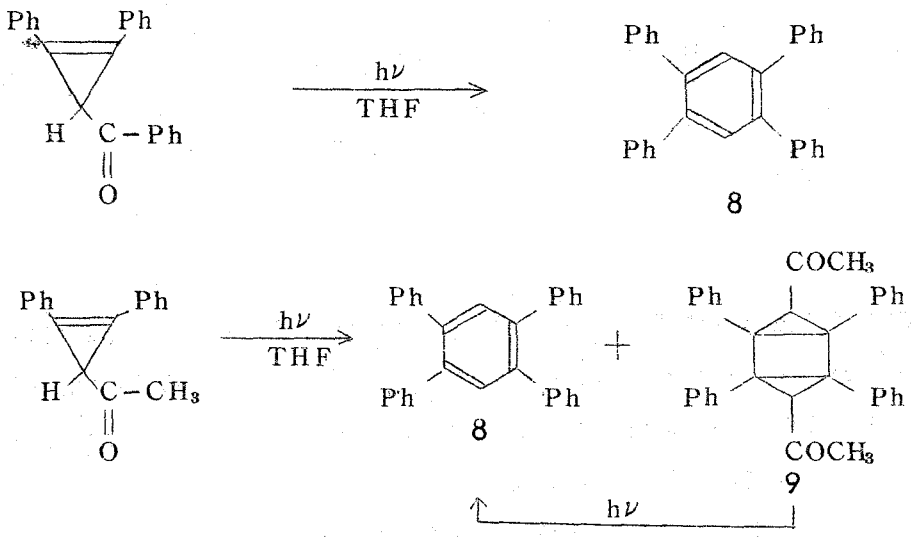
シクロプロペンの合成は，すでに１９世紀末にその報告がみられるが，最初の確実な合成は１９２３年，Damjanovらによるホフマン分解によってなされている[1]。



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。

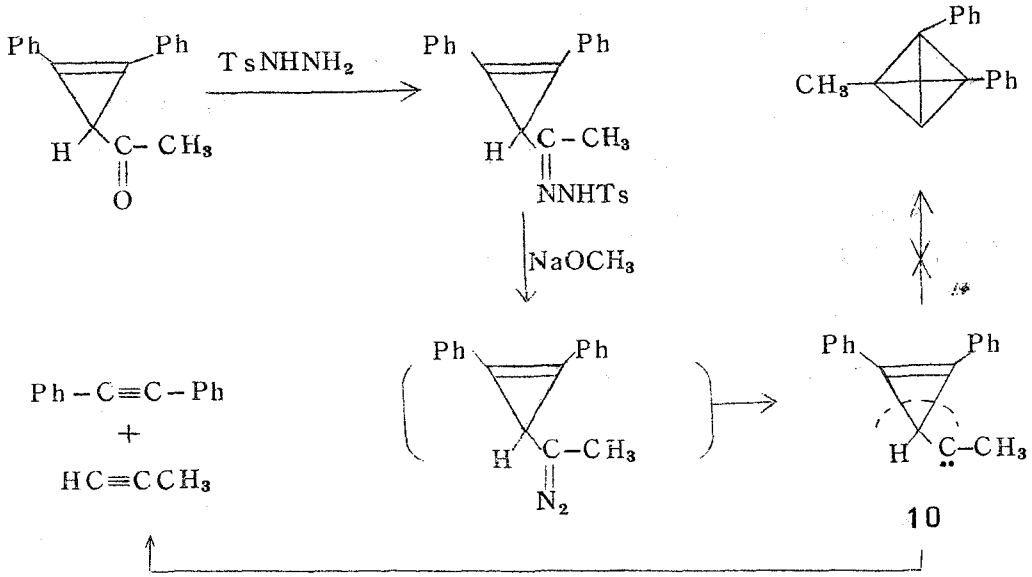


これらのアシルシクロプロペン類では，著者らの研究と呼応して，種々の興味ある化学反応が認められている。例えば，ベンゾイルシクロプロペンはその光反応でベンゼン誘導体8を与えるが，アセチルシクロプロペンでは同時にトリシクロヘキサン体9が得られる[2) c),d)]。9は同じ条件下で光照射を行うと8に変ることから、この光反応はシクロプロペンの二重結合の二量化によって反応は進行することを示している。

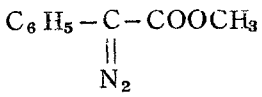


一方、アシルシクロプロペンから誘導されるシクロプロペニルカルベン10の反応ではトランとプロピンが得られ[2) c),d)]，シクロプロペニルカルベン10は環開裂反応を引き起すことが本研究中に明らかとなった。

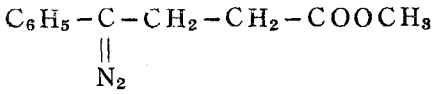
なお、この際シクロプロペニルカルベンの分子内付加生成物であるテトラヘドレンは得られていない。



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。

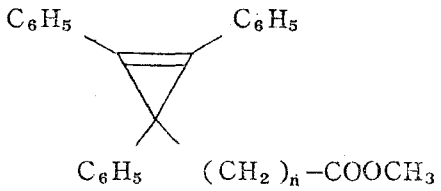


11



12

その結果、ジアゾエスエル **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]

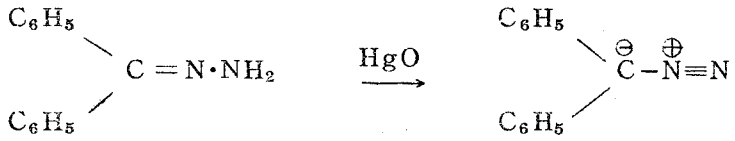
$$ROOC-CH_2\cdot NH_2 \quad + \quad NaNO_2 \longrightarrow ROOC\cdot CH_2-\overset{\oplus}{N}\equiv N$$

$$\xrightarrow{\text{塩基}} \quad ROOC-\overset{\ominus}{C}H-\overset{\oplus}{N}\equiv N \qquad + \quad BH$$

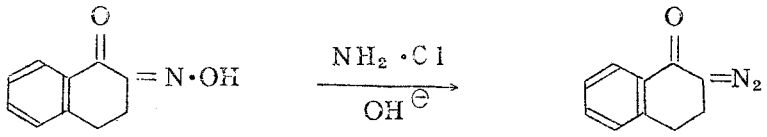
（２）塩化ニトロシルを用いる方法[5]

$$2\ CH_3\cdot NH_2 \quad + \quad NOCl \longrightarrow CH_2N_2 + [CH_3\cdot NH_3]Cl$$

（３）ヒドラゾンの酸化反応[6]



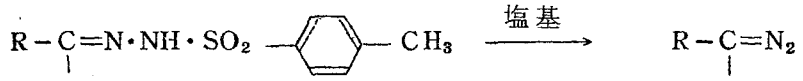
（４）オキシムとクロルアミンとの反応[7]



（５）酸クロリドとジアゾメタンとの反応[8]

$$RCOCl + 2\ CH_2\cdot N_2 \longrightarrow RCO\ CHN_2 + CH_3\ Cl$$

（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]

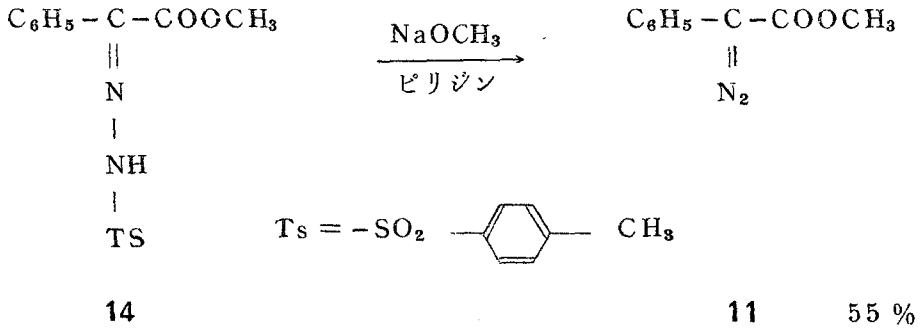


ここでは，p－トルエンスルフォニルヒドラゾンの塩基による分解反応を用いて，目的とするジアゾエステル化合物を得た。なお、他の方法についても比較検討した。

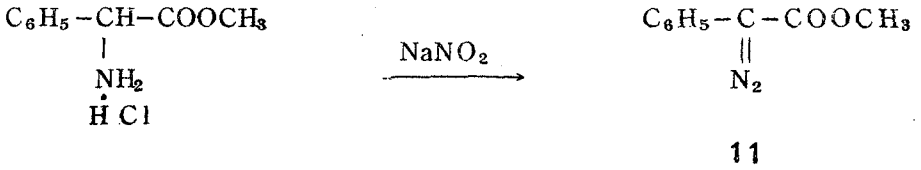
§2－2　結果および考察

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。

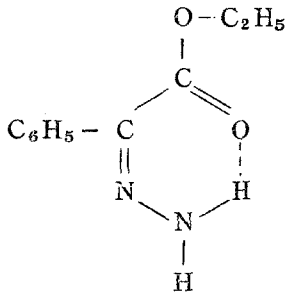
ヒドラゾン **14** をピリジン中ナトリウムメトキサイドで処理することにより，純度63％のメチル1－フェニル－1－ジアゾアセテート **11**を55％という比較的良好な収率で得ることに成功した。



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]。



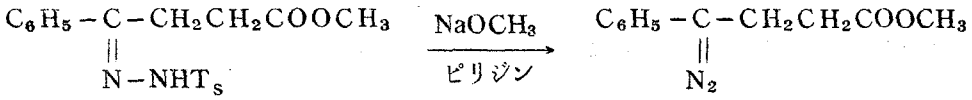
しかしこの反応は収率が悪く，文献によると36 g のフェニルグリシンメチルエステルから0.5 gの粗ジアゾエステルを得ているにすぎない[10]。 そこで，ヒドラゾンの酸化反応を用いる（3）の方法を適用して，ベンゾイル蟻酸エチルのヒドラゾン **16** を酸化水銀と処理して，酸化反応を試みたが，ベンゼン，エーテル，ＴＨＦ，等の溶媒を用いてもジアゾ化反応は進行しなかった。ヒドラゾン **16** の赤外線吸収スペクトルでカルボニル基の吸収が1640cm^{-1} にみられＮ－Ｈとエステル基のカルボニルの酸素原子との間に強い水素結合を形成していることが認められた。そのため酸化反応は阻害されたものと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



16

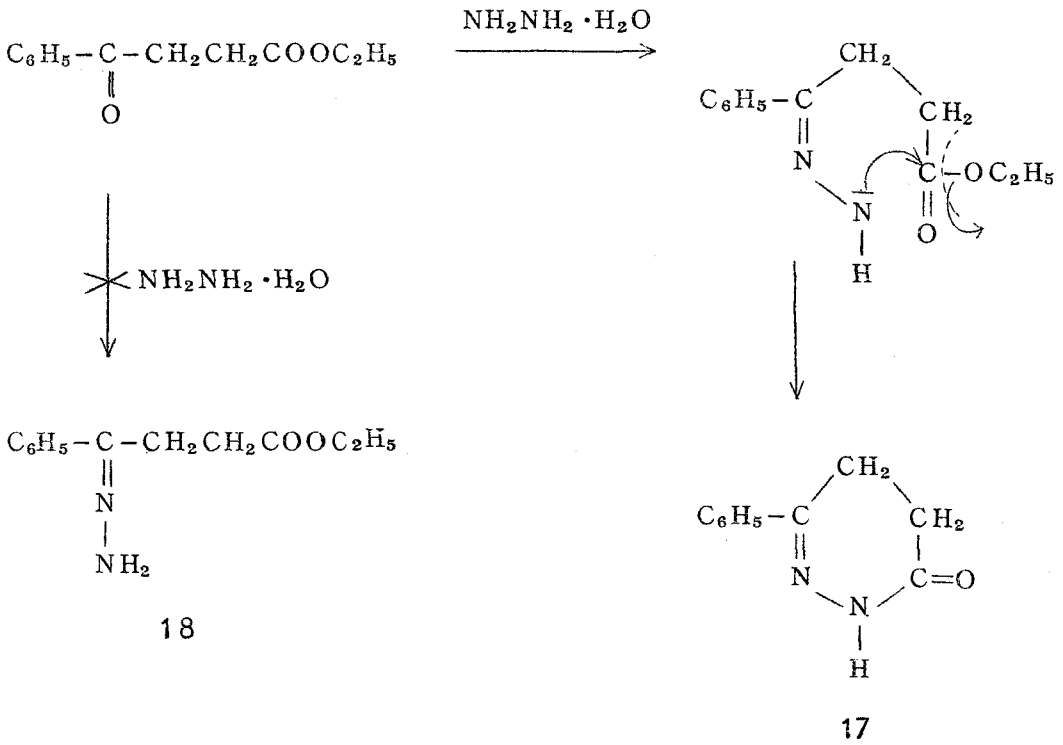
したがって、ｐ－トルエンスルフォニルヒドラゾン **14** を用いる方法はジアゾ化合物 **11** の合成の場合すぐれた方法であることを明らかにした。

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。



15 **12**

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ものと考えられる。



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ＥＰＩ－Ｓ２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ＥＰＳ－２Ｕ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ＪＮＭ－４Ｈ－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－トシルヒドラゾン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)，1712cm^{-1}(C=O)

元素分析値：

分析値：C, 57.88 %；H, 4.81 %；N, 8.76 %

$C_{16}H_{16}O_4N_2S$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－トシルヒドラゾン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で撹拌しながら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－トシルヒドラゾン[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2075cm^{-1}($\nu_{N\equiv N}$)にジアゾ基特有の吸収を示し，また，1705cm^{-1}($\nu_{C\equiv O}$)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％

$C_{16}H_{14}O_4$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－ジアゾブチレイト（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），1710cm^{-1}（C＝O）

元素分析値

分析値：C, 60.13％；H, 5.58％；N, 7.74％

$C_{18}H_{20}O_4N_2S$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5.2g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[14] 6.3gのエタノール溶液に80％のヒドラジン水和物2.5g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4.1gのエタノール20mℓ溶液に80％のヒドラジン水和物1.1g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ン－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 %

$C_{10}H_{10}ON_2$として

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

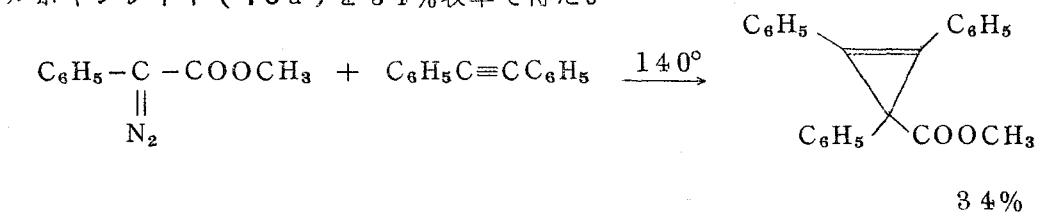
第３章　メチル１－フェニル－１－ジアゾアセテートとジフェニルアセチレンとの反応によるシクロプロペン誘導体の合成

§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

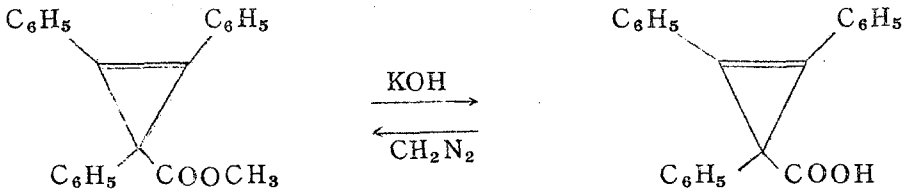
140°Cに溶解したジフェニルアセチレンに攪拌しながらジアゾエステル11のジグライム溶液を滴下した。２時間後に窒素ガスは定量的に発生し，カルベンの付加生成物であるメチル1,2,3－トリフェニルシクロプロペン－３－カルボキシレイト（１３a）を３４%収率で得た。



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1865 cm^{-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，シクロプルペン 13a はエステル基を保持していることは明らかである。



13a　　19

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（70mmol）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 30mℓ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°C　（エタノール）

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

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH}　227（log ε 4.63），233（4.58），296(4.48)，310(4.64)，326 mμ（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（$C_{23}H_{18}O_2$：326.4）

シクロプロペンカルボン酸メチルエステル**13**a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（ν_{O-H}），1670 cm^{-1}（$\nu_{C=O}$）

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH}　227（log ε　4.34），234（4.28），296（4.19），315（4.35），326mμ（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％

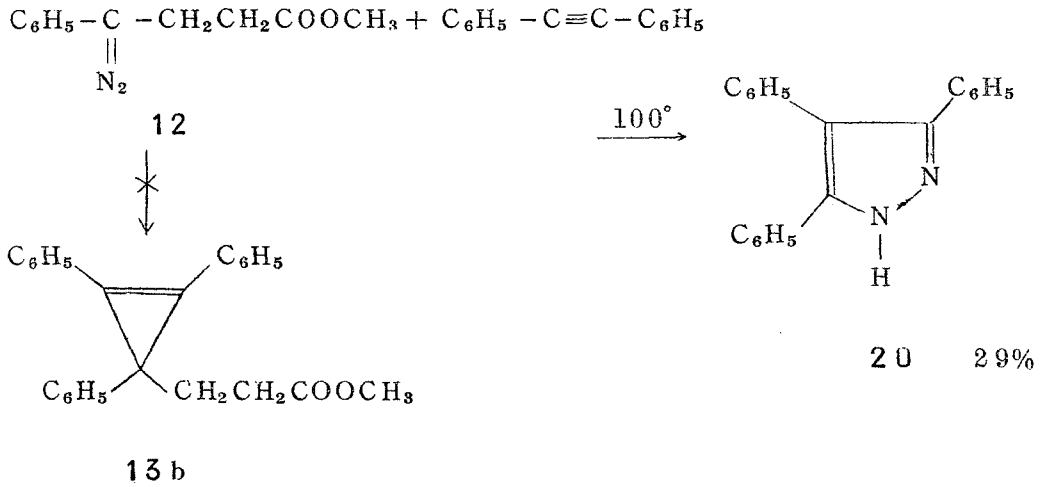
第４章　メチル４－ジアゾ－４－フェニルブチレイトとジフェニルアセチレンとの反応

§４－１　緒　言

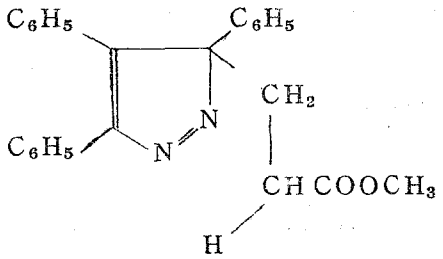
シクロプロペン誘導体１３ｂを得る目的でメチル４－ジアゾ－４－フェニルブチレイトとジフェニルアセチレンとの反応を行ったところ，予期に反しシクロプロペン１３ｂは得られず，３,４,５－トリフェニルピラゾールが得られた。これは異常にもジアゾ化合物１２から２′－カルボメトキシエチル基が脱離した付加生成物である。そこで，このピラゾール体の生成について考察した。

§４－２　結果および考察

メチル４－ジアゾ－４－フェニルブチレイト（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と思われる。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

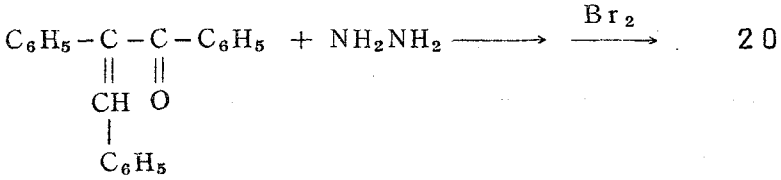


21

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－トリフェニー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18.7g(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－ジアゾブチレイト(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}　3200cm^{-1}　（N－H）

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH}　250mμ

元素分析値：

分析値：C，84.96%；H，5.50%；N，9.24%

$C_{21}H_{16}N_2$としての

計算値：C，85.11%；H，5.44%；N，9.45%

分子量　：284（$C_{21}H_{16}H_2$：296.4）

ベンザルデソキシベンゾインとヒドラジンと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ゝ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。

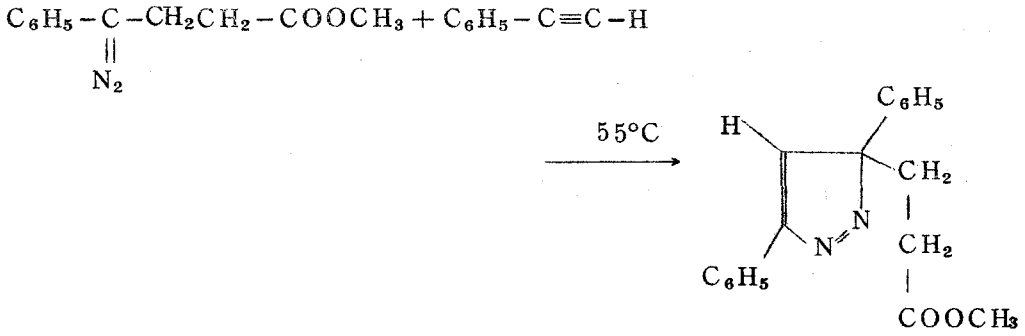
第 5 章　メチル4－ジアゾ－4－フェニルブチレイトとフェニルアセチレンとの反応

§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－フェニルブチレイト　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

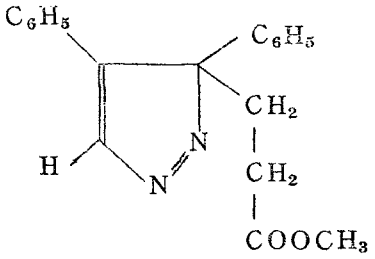
ジアゾ化合物 12 とフェニルアセチレンとを 55°C で反応させたところ，反応は容易に進み，ジアゾ化合物の 1, 3－双極子付加生成物である 3－(2′－カルボメトキシエチル)－3, 5－ジフェニルピラゾレニン (22) を 59% 収率で得た。



22　59%

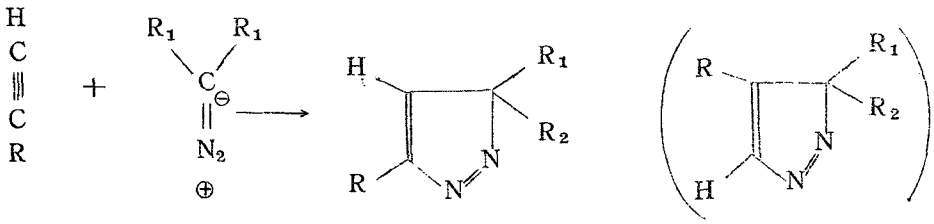
ピラゾレニン体 22 の構造は，分析値，分光学的データおよび，次章で述べる 5－(2′－カルボメトキシエチル)－3, 4－ジフェニルピラゾール[28] への熱転位反応から決定した。この化合物には異性体 23 の構造が考えられるが，

次の理由から23の構造は除外される。



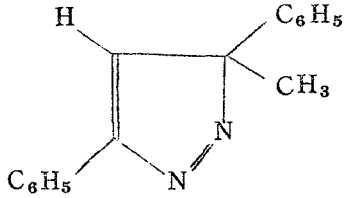
23

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，ピラゾレニン体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。



24　　25

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－ジフェニルピラゾレニン（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。ピラゾレニ



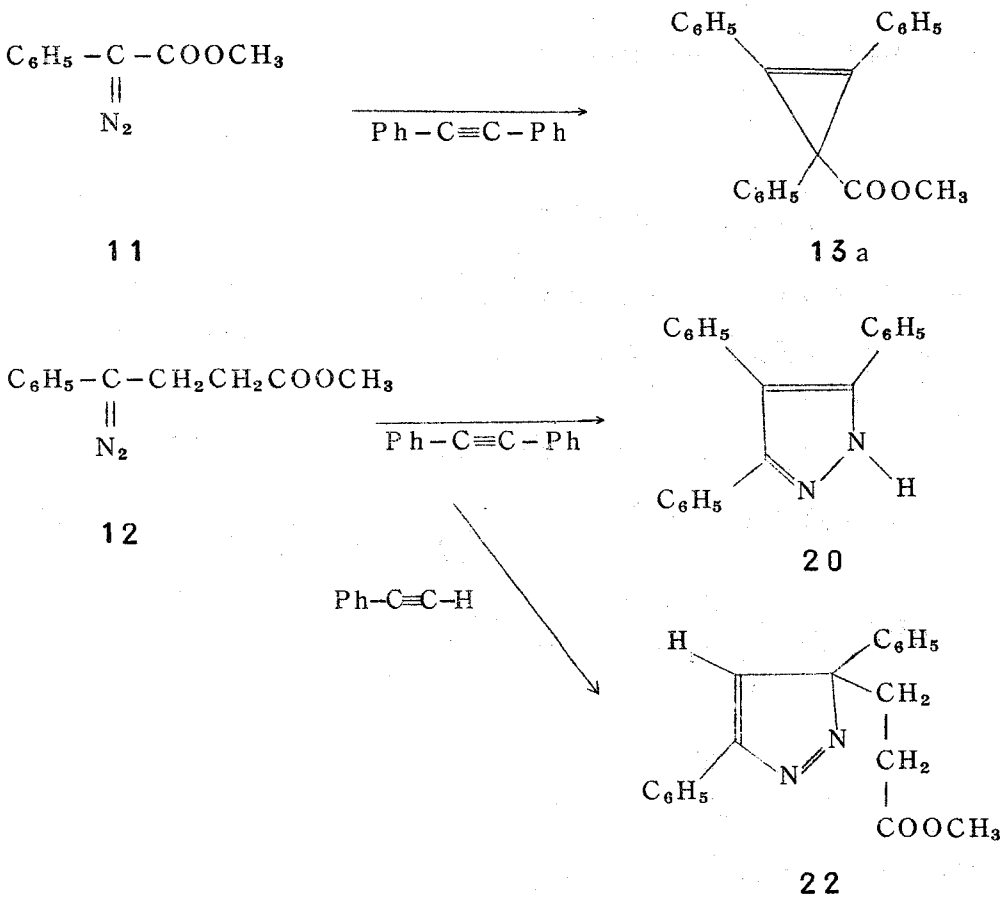
26

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のないものである。

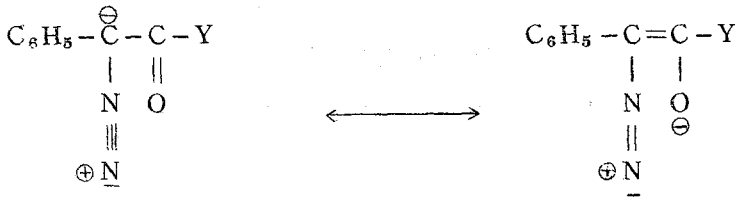
ここで行った反応と前章のジアゾエステル12とジフェニルアセチレンの反

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。

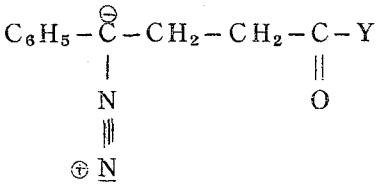
さて，第3章から本章迄得られた結果をまとめてみると下に示すようになる。



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。

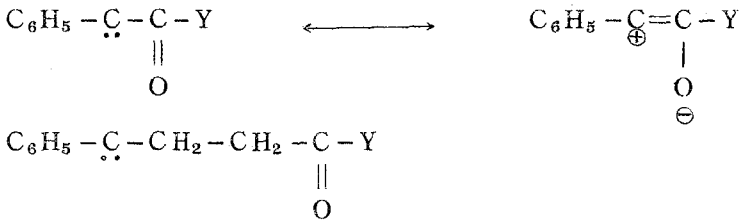


11



12

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ベ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ベン27と較べると，よりカルベン反応が優先するものとして理解される。



27

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，カルベ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－フェニルブチレイト（16mmol）のフェニルアセチレン（30mℓ）溶液を撹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時間撹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：λ_{max}^{EtOH}　273 (log ε 4.07)，280(sh) mμ (3.25)

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 %

$C_{19}H_{18}O_2N_2$としての

計算値：C，74.49 %；H，5.92 %；N，9.15 %

分子量：298 ($C_{19}H_{18}O_2N_2$：306.3)

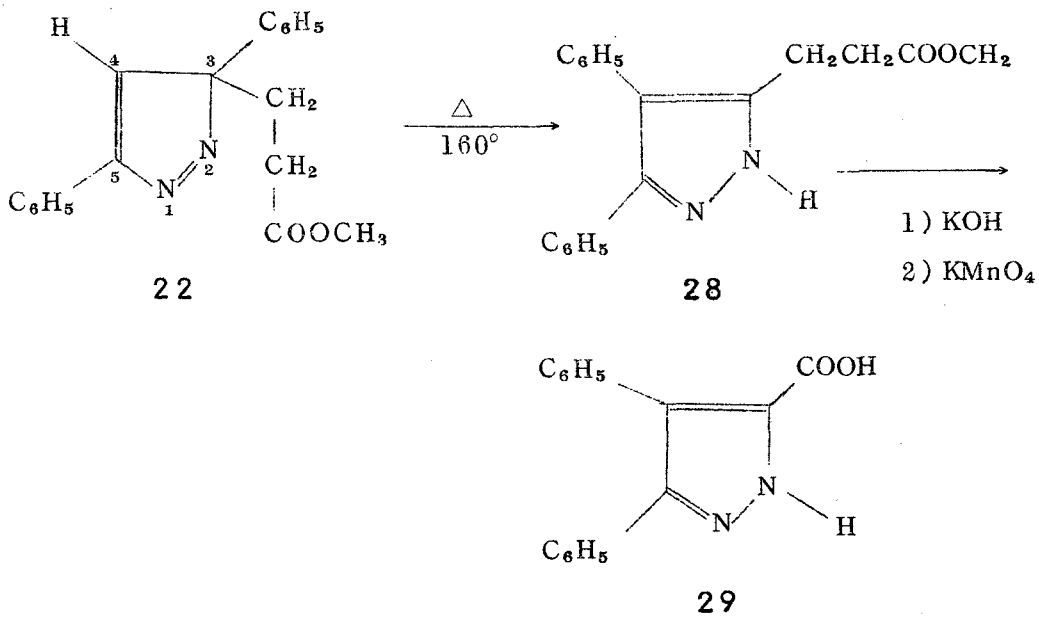
第 6 章　3－（2′－カルボメトキシエチル）－3，5－ジフェニルピラゾレニンの熱転位反応

§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

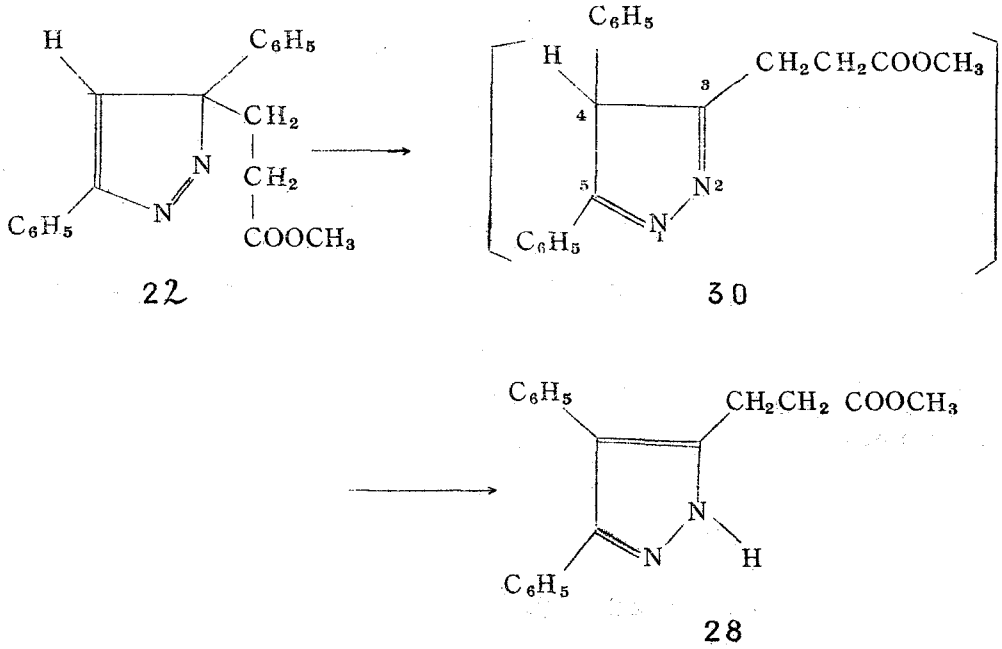
3－（2′－カルボメトキシエチル）－3，5－ジフェニルピラゾレニン（22）のジグライム溶液を160°Cで3時間加熱したところ転位反応は容易に進行し，5－（2′－カルボメトキシエチル）－3，4－ジフェニルピラゾール（28）を91％収率で得た。ピラゾール体28の構造は28を加水分解した後，過マンガン酸酸化して3，4－ジフェニルピラゾールカルボン酸（29）に誘導して確認した。



カルボン酸29はフェニルジアゾメタンとメチルフェニルプロピオレイ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。

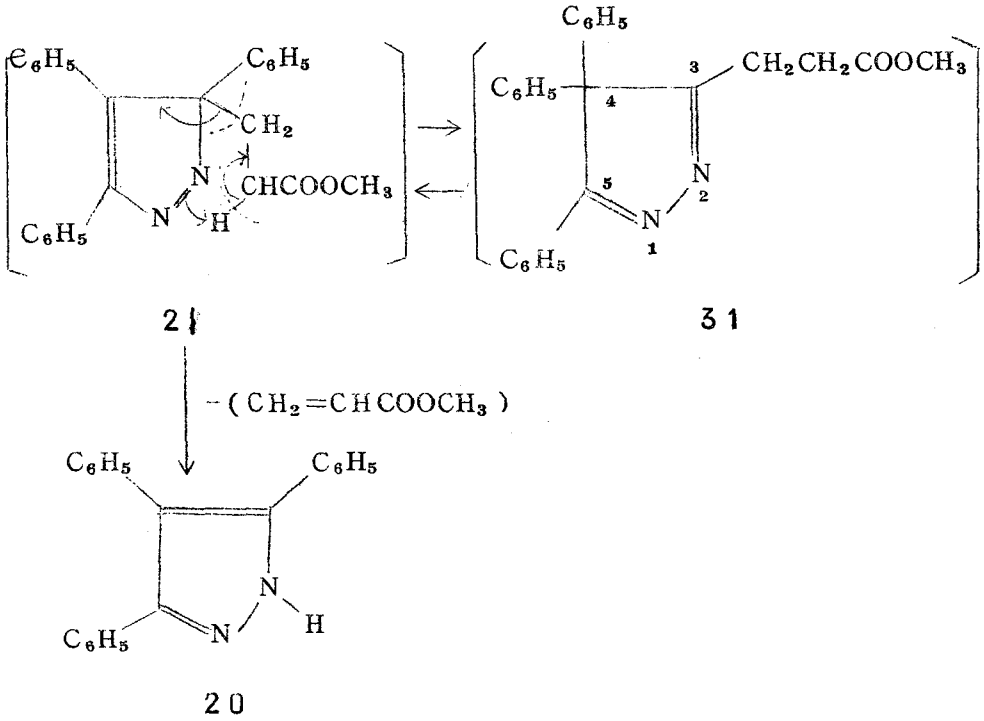
ピラゾレニン体22の熱転位反応で明らかなことは，側鎖の2′－カルボメトキシエチルをそのまゝ保持して転位が進行したことである。すなわち，フェニル基はC－3からC－4に，水素がC－4からC－2に転位している[21]。この結果はピラゾレニン21で側鎖が極めて容易に脱離する結果と比較して対照的である。

ピラゾレニン21と22での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り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イトとして脱離し，ピラゾール20を与える。



この反応はretro-Micheal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への転位はピラゾレニン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）においてもピラゾレニン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　ピラゾレニン22の熱転位反応

3－（2′－カルボメトキシエチル）－3,5－ジフェニルピラゾレニン（22）0.36 g（1.2mmol）のジグライム（15mℓ）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），1150cm^{-1}（C－O）

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH} 220（log ε 4.08），250mμ（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＝8Hz，2H），7.37τ（三重項，2H）

元素分析値：

分析値：C，74.56 %；H，5.92 %；N，9.09 %

$C_{19}H_{18}O_2N_2$としての

計算値：C，74.49 %；H，5.92 %；N，9.15 %

分子量：318（$C_{19}H_{18}O_2N_2$：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（3.8mmol）とKOH 1.05 g（19mmol）のメタノール（30mℓ）溶液を水浴上で2.5時間還流した。反応溶液を水（100mℓ）に注ぎ，10%塩酸（50mℓ）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 %

$C_{18}H_{16}O_2N_2$としての

計算値：C，73.95 %H，5.52 %

6－6－3　3,4－ジフェニル－2－（2′－カルボキシエチル）ピラゾールの
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0.56g(1.9mmol)のt－ブタノール（8mℓ）溶液に，過マンガン酸カリ1.50g（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0.06g（12％）が沈澱として析出した。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イ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。

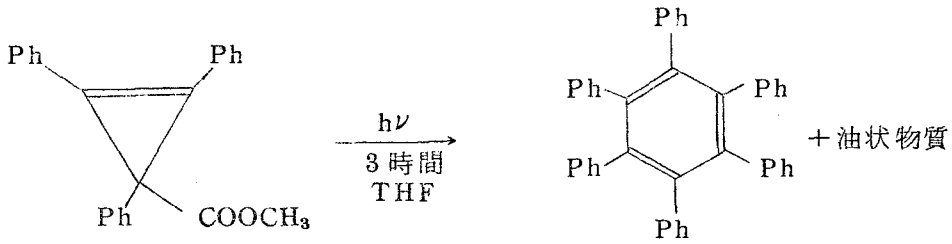
第 7 章.　シクロプロペンカルボン酸メチルエステルの光反応

§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。

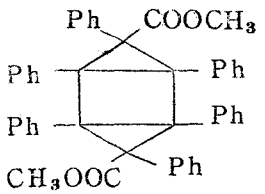
§7－2　結果および考察

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。



13a　　32

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 が生成したものと思われる。



33

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ルペンカルボン酸メチルエステル1.73 g（5.3mmol）をTHF 500mℓ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ロ過し高融点化合物（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

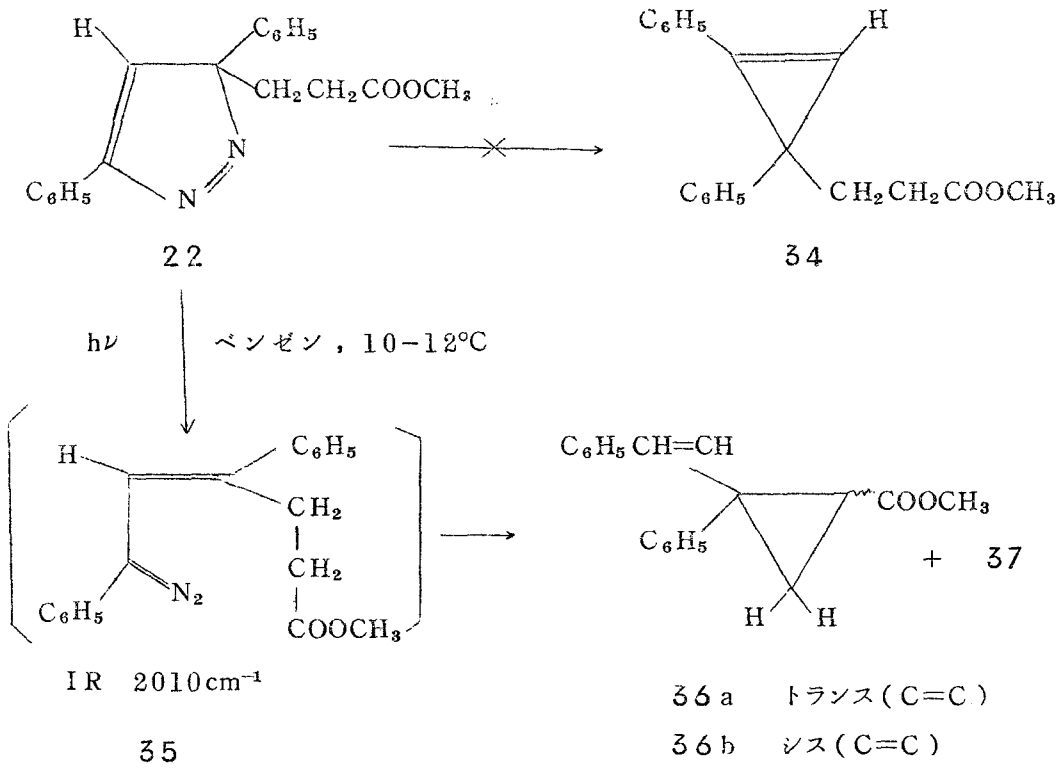
第4章で述べたようにジアゾエステル12とジフェニルアセチレンとの反応からはシクロプロペン誘導体13bが得られなかった。そこで新たにピラゾレニン体22の光分解反応で窒素を放出してやることによりシクロプロペン誘導体34を合成しようと試みた。なお，本研究の過程中，他の数人の研究者[24]によりいくつかのピラゾレニン誘導体の光分解反応が行なわれ，シクロプロペン誘導体が得られている。

§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),c)]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，$C_{19}H_{18}O_2$の化学式を示す異性

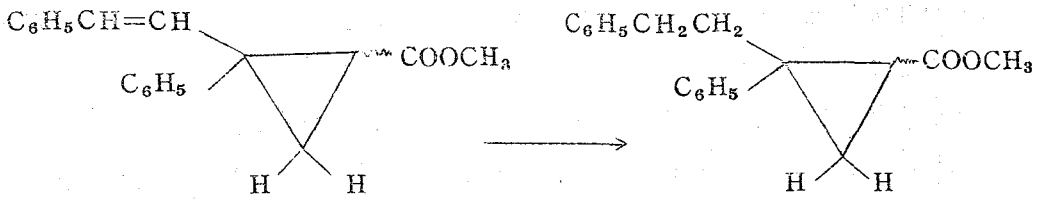
体であることがわかった。得られたデータを注意深く解析したところこの二つの化合物は，メチル２－スチリル－２－フェニルシクロプロペン－１－カルボキシレイト２６の立体異性体であることが示唆された。



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16cpsで，一方36bの場合はほとんど0であった。このことから，36aはトランスースチリル基を持ち，36b はシスー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パン－１－カルボキシレイト（38）の二つの異性体が得られた。すなわち36aからは融点44－46° の結晶38aが一方36bからは融点10－12°の38bが得ら

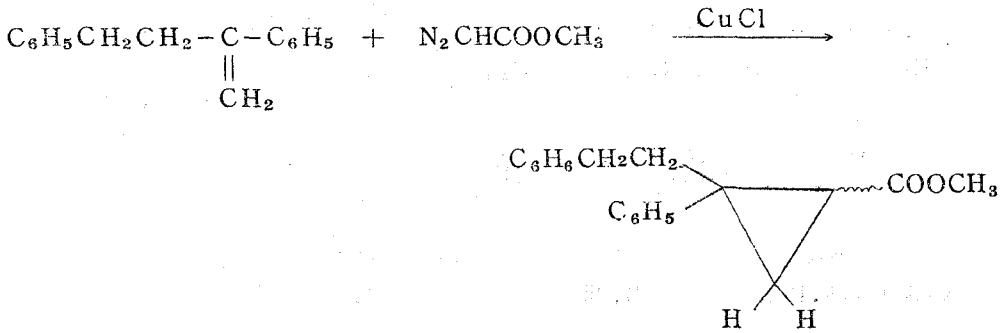
れた。したがって，二つの異性体36aと36bとは二重結合だけでなく，シクロプロパン環においても異なる幾何異性体であると結論されよう。



36a　トランス（C=C）　⟶　38a　mp 44−46°

36b　シス　（C=C）　⟶　38b　mp 10−12°

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−1[26]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38aと38b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。



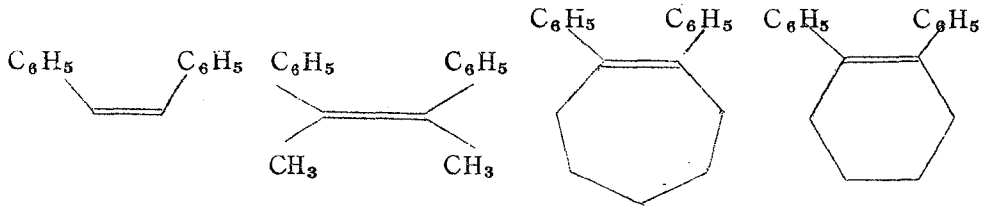
38

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。

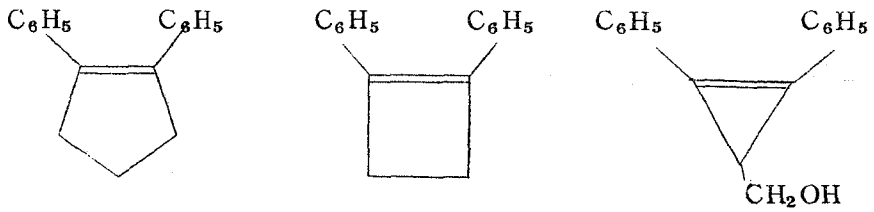
次に，融点199−200°Cの結晶37は，元素分析およびマス・スペクトルから（m/e　556）$C_{38}H_{36}O_4$の化学式を持つ化合物であることがわかった。すなわち，37はピラゾレニン22からN_2を放出した後二量体した構造を持つ

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4.28τ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，207mμ（log ε 4.56）と314mμ（log ε 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Anhalt[27]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)mμ）吸収を示すことを見い出している。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。



λmμ	223, 280	252	254sh	253
log ε	(4.37),(4.13)	3.95	(3.91)	(4.02)

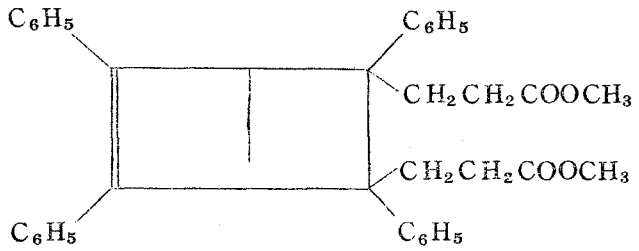


λmμ	272	297,307sh	308sh317, 333sh
log ε	(4.01)	(4.26),(4.23)	(4.41),(4.47),(4.32)

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，300－330mμ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もっと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LaLancette[28]は次のことを指摘している。

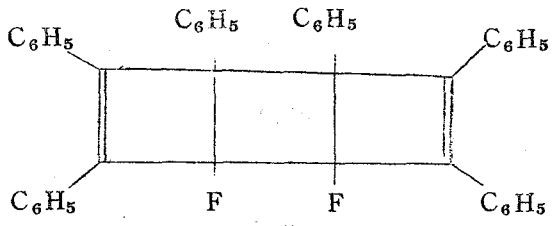
すなわち，1,2－ジフェニルシクロプロペン体ではもっとも吸収強度の強い吸収は長波長側にみられ，逆に1,2－ジフェニルシクロブテンではこの吸収は短波長側にみられる。ここで得た化合物では，207mμの吸収強度の方が314mμの方よりも強く，したがって，この化合物は1,2－ジフェニルシクロブテン構造を持つものと結論されよう。

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。



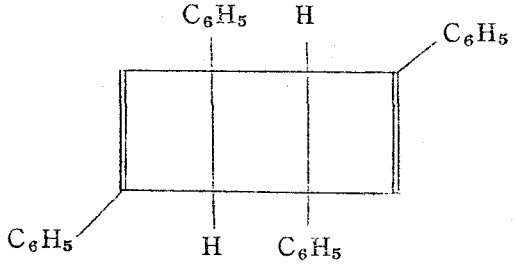
37

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。

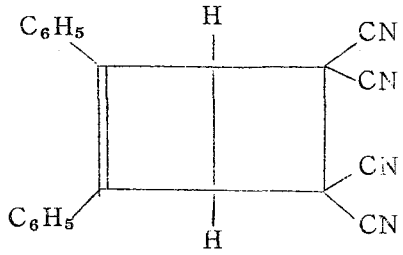


39

37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4.28τ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6,13τにみられ[30]，41では5.13τにみられる[31]。

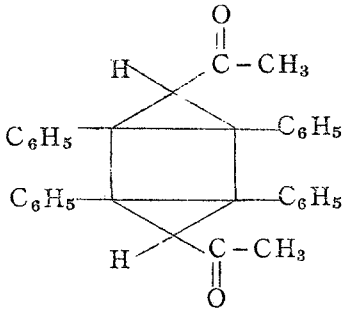


40

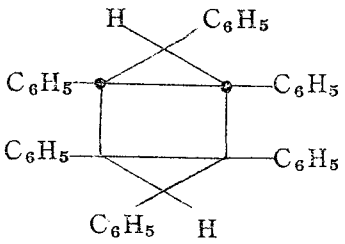


41

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ろうと思われる。同じように低磁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4.80τ[2)]に現われ，43では（トランス型）4.90τにみられる[32)]。

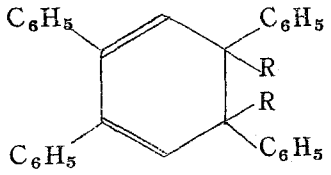


42



43

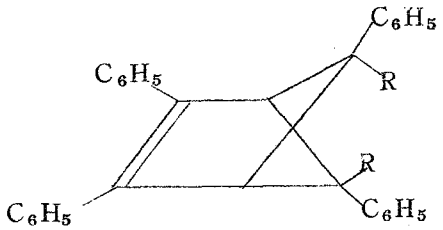
37以外の構造では以上述べたデータを充分に説明出来ない。例えば，ジフェニルシクロヘキサジェン誘導体44では，紫外線吸収スペクトルおよび接触還元を受けつけないということが説明出来ない。何故ならば，2,3－ジフェニル－1,3－ブタジェンの紫外線吸収スペクトルでの極大吸収は243mμにあり[33)]，



$R=CH_2CH_2COOCH_3$

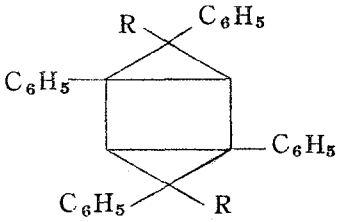
44

また1,4－ジフェニル－1,4－シクロヘキサジェンでは272mμ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

$R=CH_2CH_2COOCH_2$

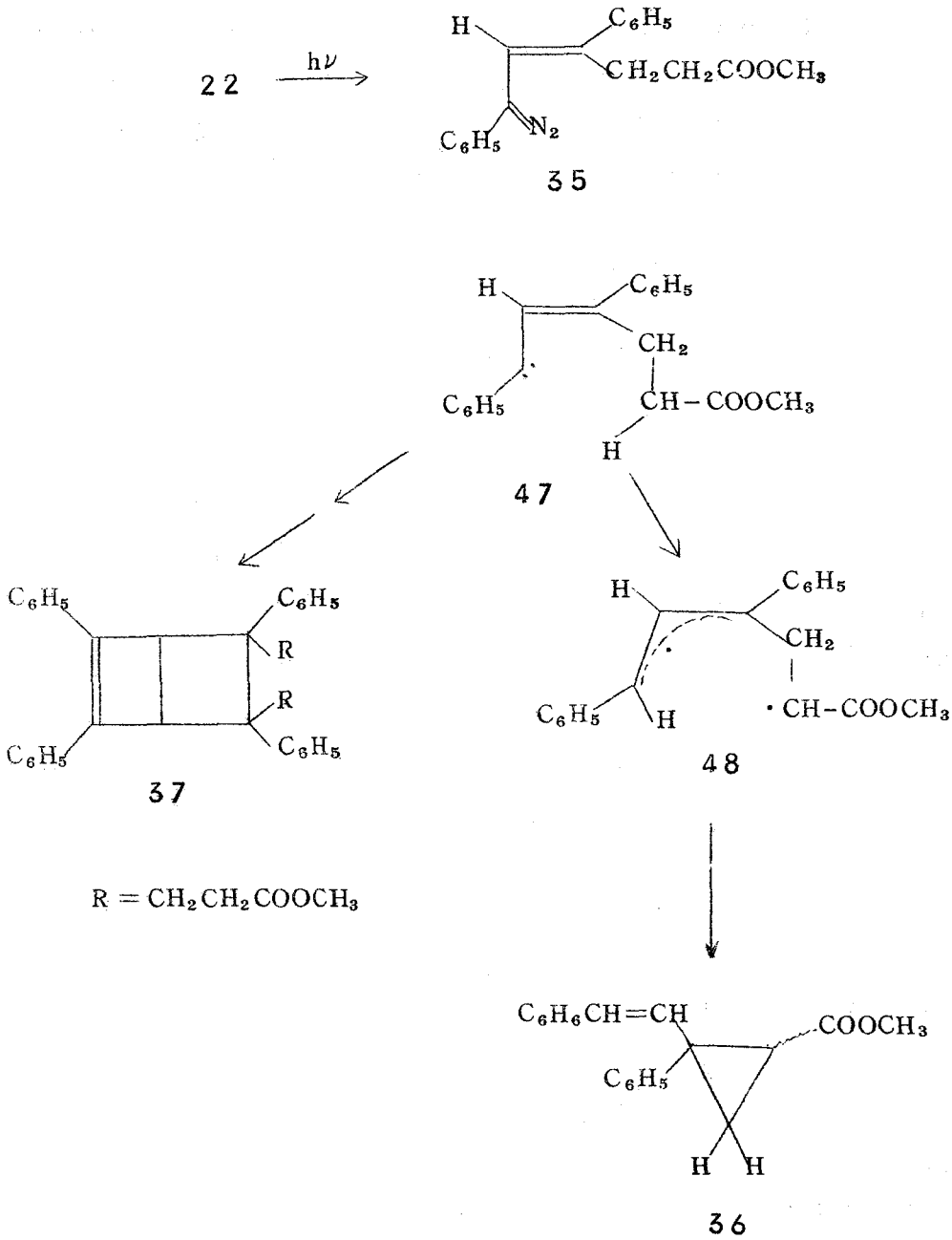


46

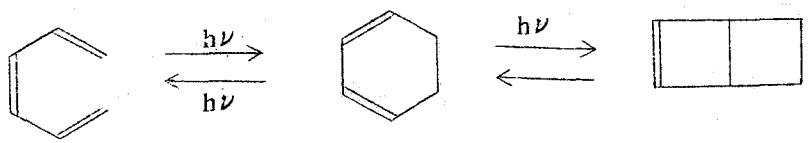
すなわち，例えば1,2－ジフェニルシクロペンテン－1では極大吸収は272mμに，[27] トリシクロ〔3,1,0,0[2)4)]〕ヘキサン誘導体では，226mμと[2)c,d)] 214−271mμにみられる[32)b)]

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〕ヘキサン37の生成経路を図1に示した。

図 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，2010 cm^{-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はヘキサー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。ヘキサトリェンからビシクロ〔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）4.08g（13mmol）の脱水ベンゼン（300mℓ）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°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°C（0.002mmHg）の留分（2.15g）と

残渣（1.51g）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50g）石油エーテル留出分140mℓからトランス・スチリール－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）0.25g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），1180cm^{-1}（C-O）

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH}　261（logε 4.44），286(sh)（3.85），296mμ（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=16Hz，1H），4.12（二重項，J=16Hz，1H），6.25（一重項，3H），7.63（二重項（J=8.2Hz）の二重項（J=5.9Hz），1H），8.10（二重項（J=5.9Hz）の二重項（J=4.9Hz），1H），8.32τ（二重項（J=8.2Hz）の二重項（J=4.9Hz），1H）

元素分析値：

分析値：C，81.72％；H，6.23％

$C_{19}H_{18}O_2$としての

計算値：C，81.98％；H，6.52％

分子量：277（$C_{19}H_{18}O_2$；278）

さらに石油エーテル留出分（350mℓ）と石油エーテル－エーテル（3：7，140mℓ）留出分から黄色の混合物（0.84g）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5g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（0.31g）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）0.11g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：λ_{max}^{EtOH}　262（logε 4.33），287 (sh)（3.69）296 mμ（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％

$C_{19}H_{18}O_2$としての

計算値：C，81.98％；H，6.52％

分子量：261（$C_{19}H_{18}O_2$：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：λ_{max}^{EtOH}　207（logε 4.56），314（4.46），ca～230 mμ (sh)（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＝7Hz，4H），7.90τ（三重項，J＝7Hz，4H）

元素分析値：

分析値：C，81.79％；H，6.54％

$C_{38}H_{36}O_4$としての

計算値：C，81.98％；H，6.52％

分子量：　556（$C_{38}H_{36}O_4$：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－ジフェニルブタジェンが室温で白金触媒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イト（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イト（33a）0.078g（0.28mℓ）のエタノール－エーテル溶液（18：1，90mℓ）をパラジウム黒触媒（70mg）を用いて接触還元を行った。水素の吸収（1mol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7.8g）。　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イト（38a）0.058g（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），8.46－8.82τ（多重項，2H）

元素分析値：

分析値：C，81.60％；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）　0.233g（0.83mmol）のエタノール溶液（40mℓ）をパラジウム黒触媒（90mg）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30g）。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）0.166g（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），8.82－9.10τ（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％

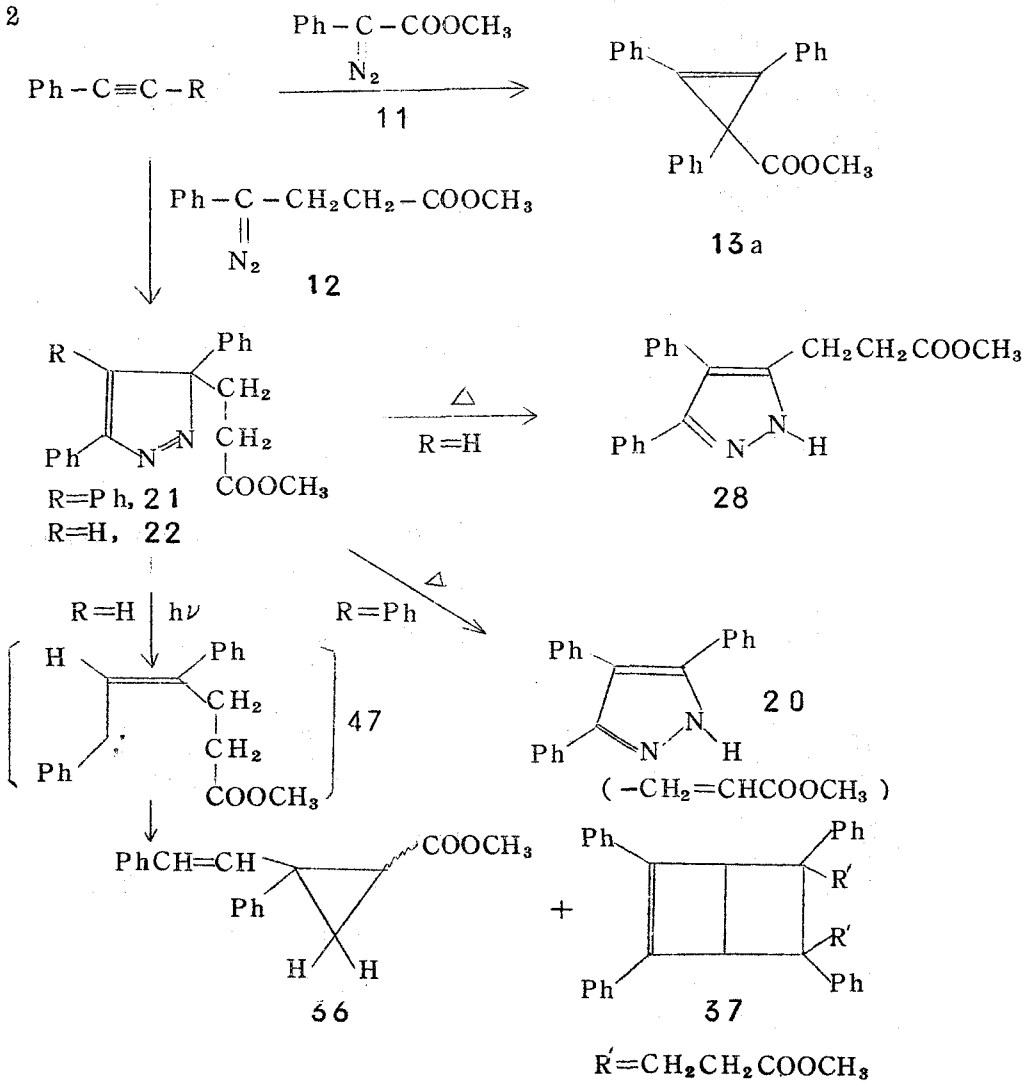
8－3－4　標品の別途合成

2.4－ジフェニルブテン－1[26]　7.0g（34mmol）の塩化第一銅（2.5g）を含んだエーテル溶液（10mℓ）を撹拌しながら，ジアゾ酢酸メチルエステル6.2g（62mmol）のエーテル溶液（10mℓ）を35°C，1時間で滴下した。この溶液をさらに1時間撹拌した後，塩化第一銅をロ過で除き，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130g）。石油エーテル留出分（130mℓ）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4.8gと38a0.52gが得られた。同じ溶媒でさらに展開すると（150mℓ）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0.2gとシクロプロパンカルボキレイト38b0.58gが得られた。この反応で得た化合物38aと38bとは，36aおよび36b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－トルエンスルフォニルヒドラゾンを原料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

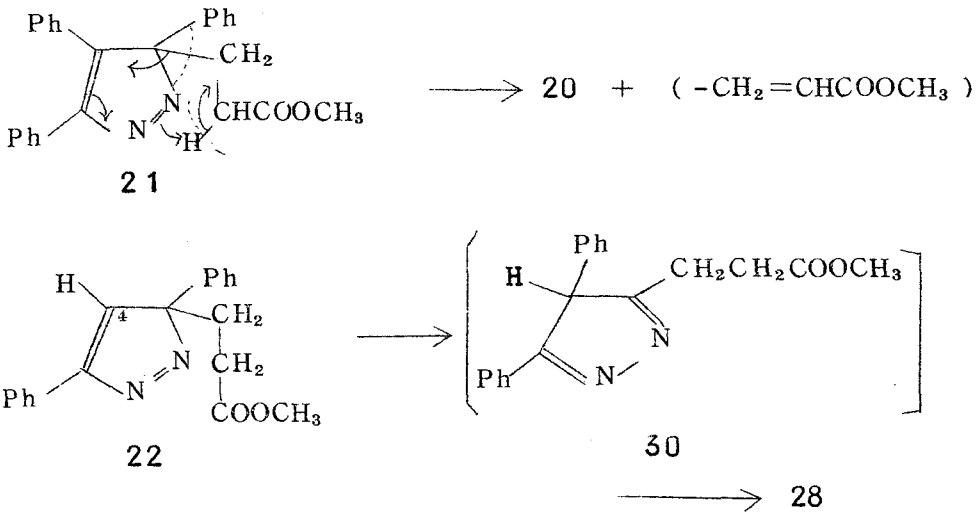


本研究で興味ある結果は次の２点にまとめられる。

（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中間体が生成し，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い出した。

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。一方，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。

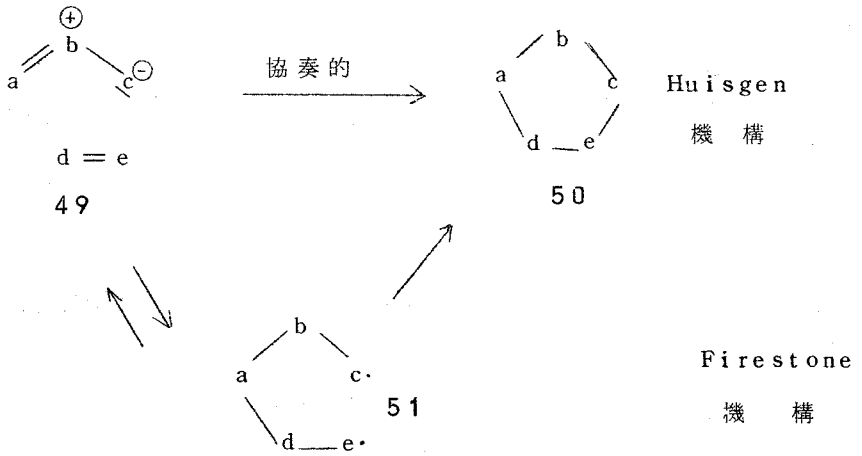


なお，ここで1,３－双極子付加の機構についてはR.Huisgen 教授の主張する協奏付加機構[36]（Concerted Cycloaddition）を経るものと考えている。この点に関してごく最近，J.Org Chem. 誌上でR.HuisgenとR. A. Firestone博士との間に激しい論争があり[37]，Firestone 博士から著者らの得た結果について次の指摘がなされた。

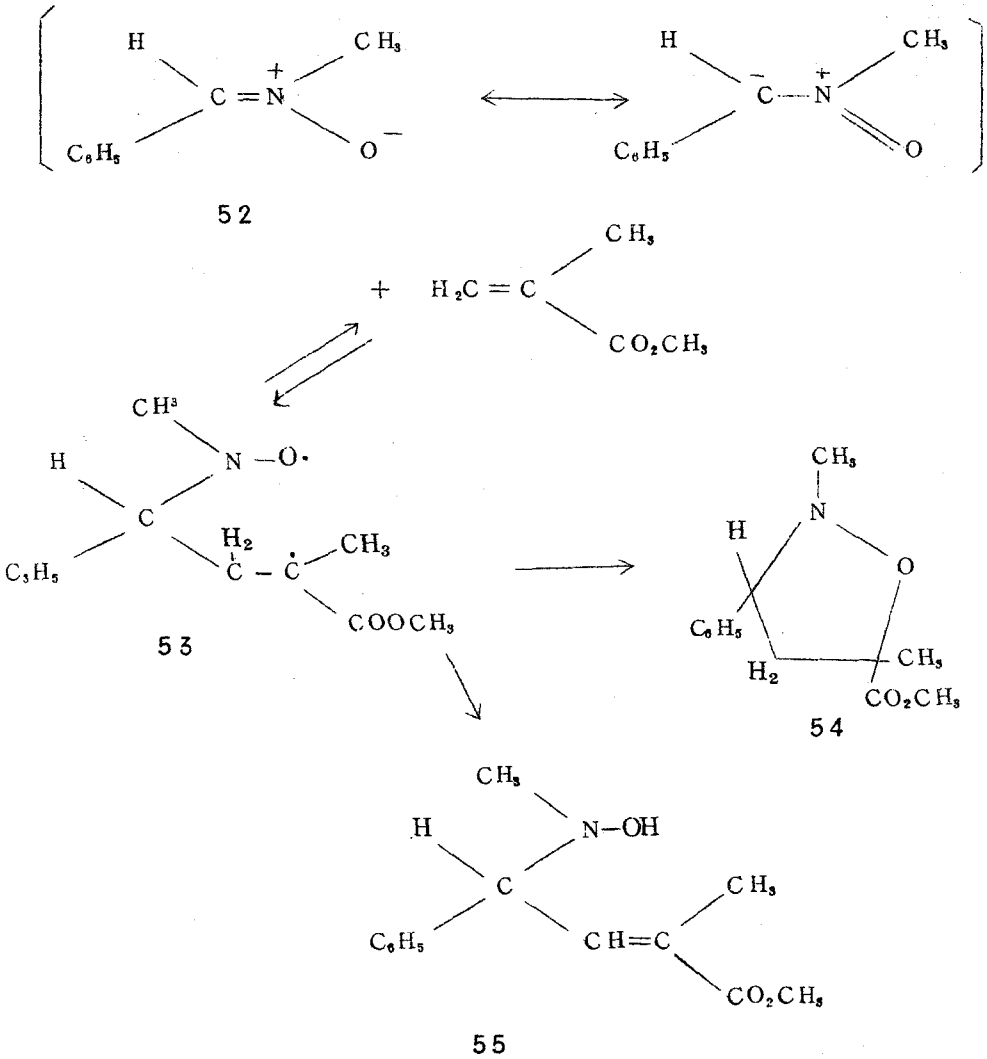
「あなた方の論文は私には大変興味があります。というのは，1,3－双極子付加反応でジラジカル中間体の水素移動（Hydrogen-transfer）の最初の例がそこに見られるからです。1,3－双極子付加に関しての私の主張するジラジカル中間体と，それについてのHuisgen 教授の反論をみていたゞければわかりますように（J.Org・Chem., 33. 2285,2291(1968)），教授はその中で次の事を指摘しています。すなわち，私の主張するビラジカル中間体では水素移動が容易におこると考えられるのに，そのような例はいまゝでに一例もないとして私への反論としております。*1

---

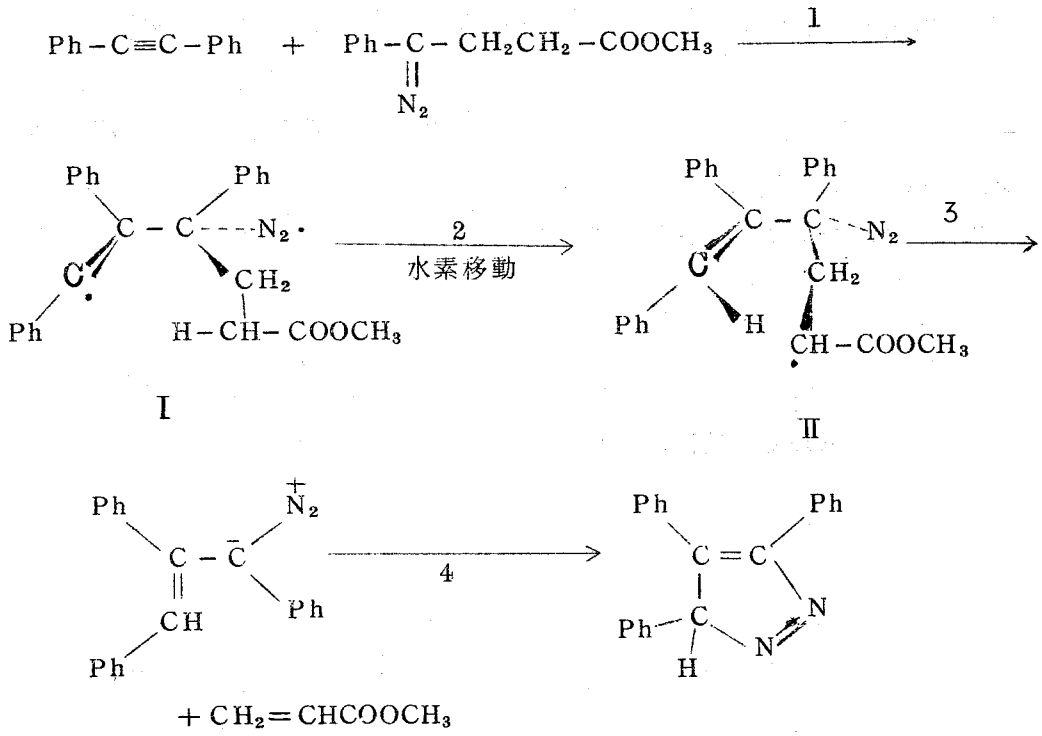
*1)一般によく知られているHuisgen教授の1,3－双極子付加の協奏反応機構について，Firestone博士は従来の実験事実での付加方向の不合理性を根拠としてビラジカル51を経る機構を提唱し，Huisgen教授と論争している。



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－フェニルニトロン（52)とアクリル酸メチルとの反応でもしジラジカル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ゝわらず，55は得られない，として反論の一つとしている。さらに溶媒からジラジカル中間体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ビ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

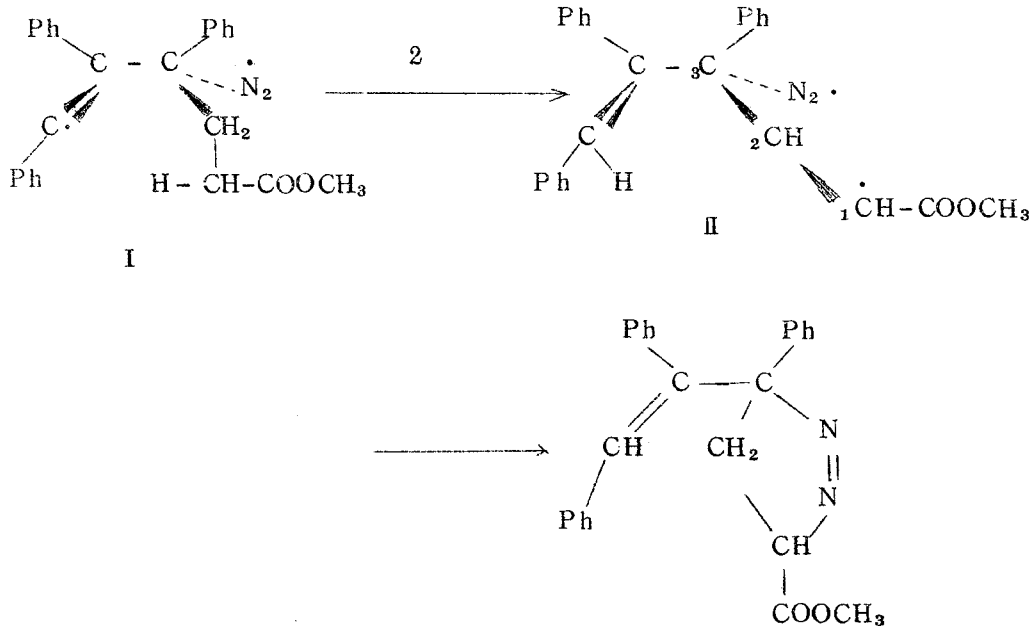
したがって，中間体Ⅱではラジカル同志の結合によって閉環出来ないで，ステップ3でアクリル酸メチルを脱離します。すなわち1,3－双極子付加の逆反応です。ステップ4はよく知られています。（例．J.A.C.S.，91,711（1969））フェニルアセチレンとジフェニルアセチレンとでの反応の相違は，

＊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ad結合の回転は49や50に行くよりもづ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1.3 －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。ビ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）何故ビラジカル中間体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？



56

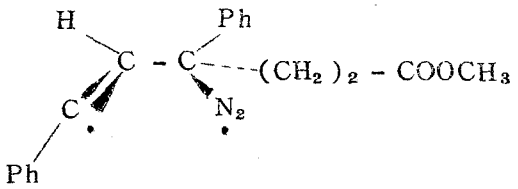
たとえⅡが形成されてもC－N結合はただちに開裂して，極めて安定なアリールラジカルとN_2分子に分解してしまうだろう。何故ならこのプロセスはエネルギー的に有利であることは明らかであるから(Large energy gain)。[*4]

ii）たとえN_2分子の放出が起らなくともビラジカルⅢでC_2－C_3を軸としてC_1－C_2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。

---

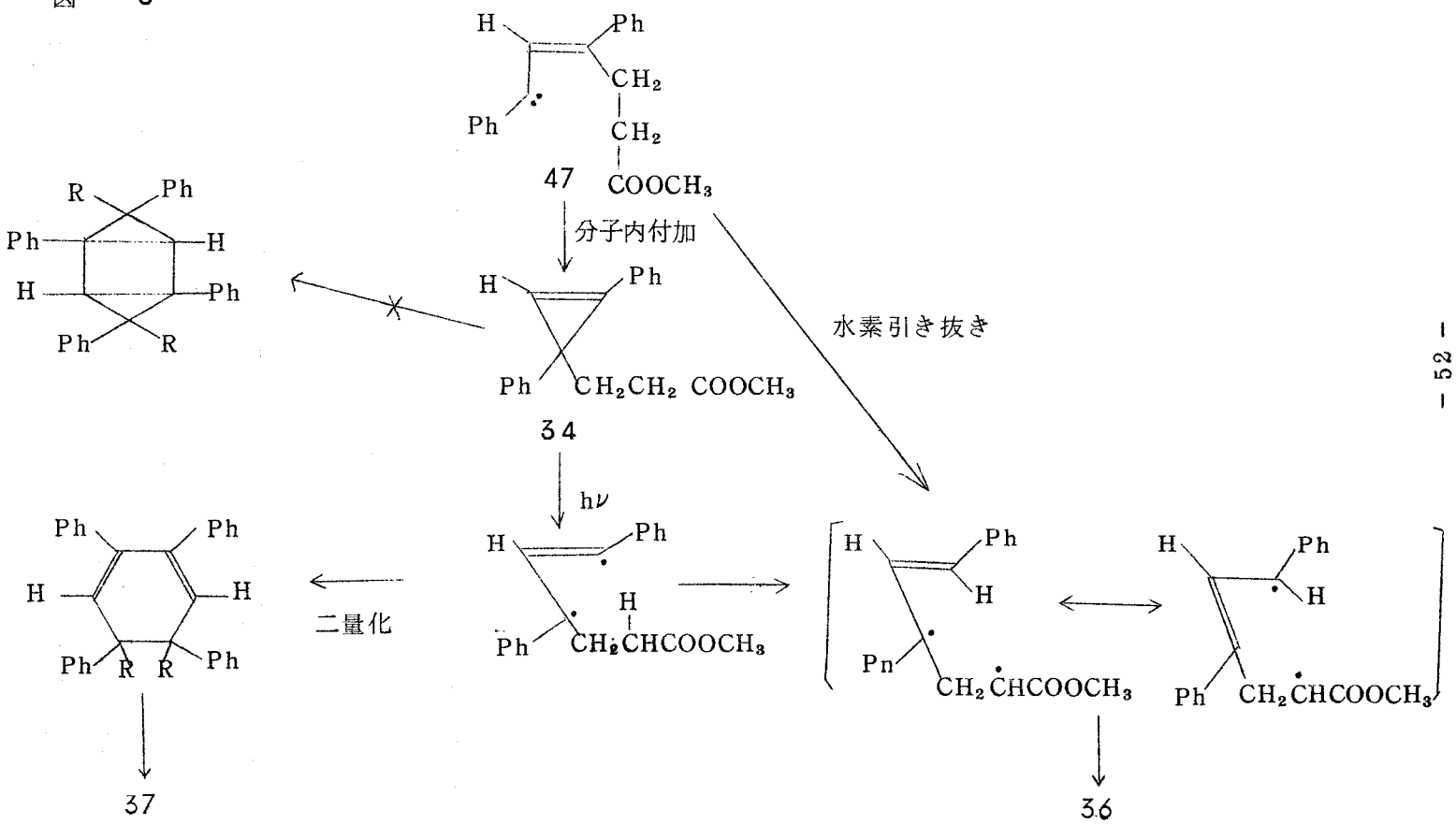
*3



*4 逆に，N_2分子をN_2・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とビシクロヘキセン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



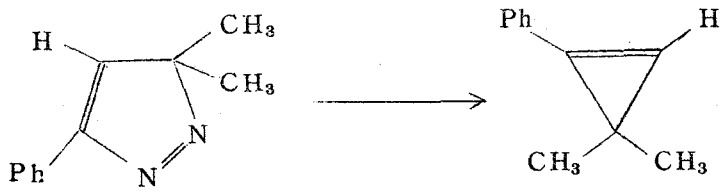
したがって，次の２点が問題となる。

（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変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。



57　　58

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考え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。

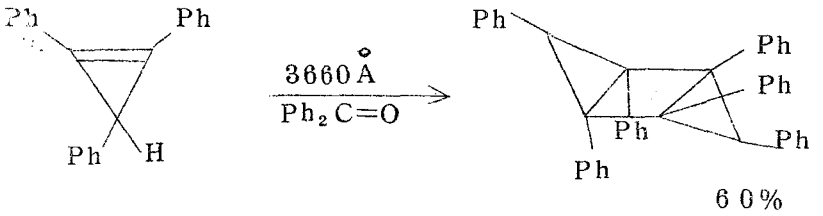
このように考えるならば，図３に示した経路によって36と37の生成も可

---

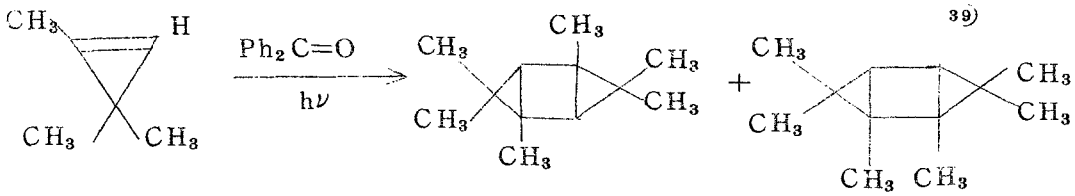
*5 反応の後処理で，蒸留による生成物の分離を行なわず反応液を直接アルミナカラムクロマトで分離したが，この場合も３４は得られなかった。したがって，蒸留操作をはぶくというだけでは慎重な実験といえない。

能となる。そこで第(II)の点が問題となる。

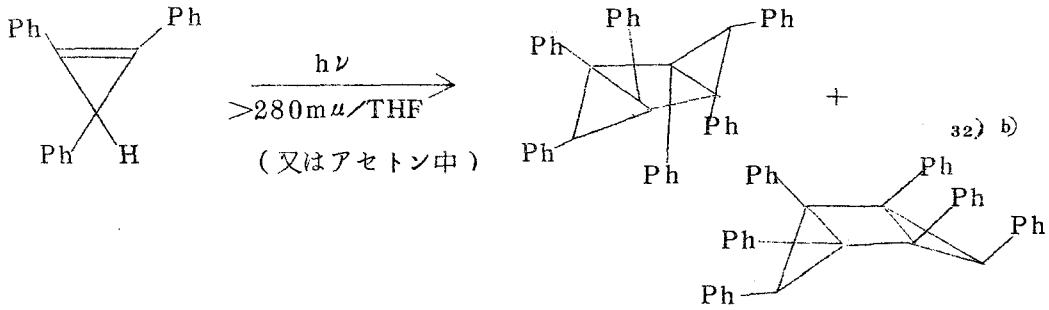
本編，緒言および第7章で，アシルシクロプロペンの光反応はシクロプロペンの環開裂を起さずに二重結合の二量化によって進むことを述べた。DeboerとBreslowによれば，一般に1,2－ジフェニルシクロプロペン類の光反応はつねにシクロプロペンの三重項（励起）状態で二重結合の二量化が起り，環開裂は起らないとされている。[38),32) a)] 例えば以下にその例を示す。



32) a)



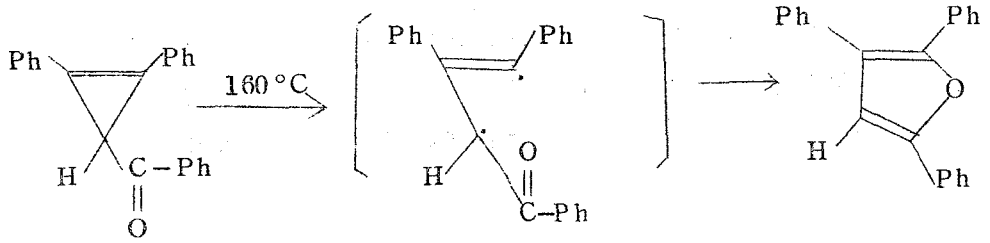
39)



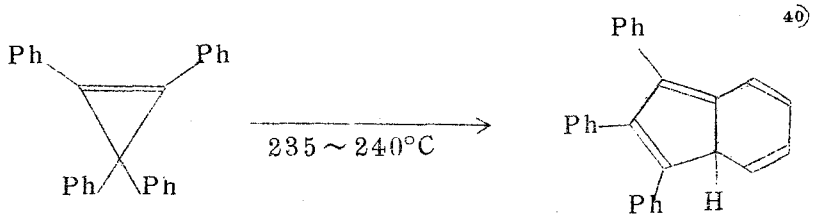
32) b)

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。



40)

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－フェニルブチレイ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2.15gの蒸留生成物をアルミナカラムで分離したところ，0.52gの36しか単離され得なかったことから明らかであろう。

転位反応を見い出し，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い出した。

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。

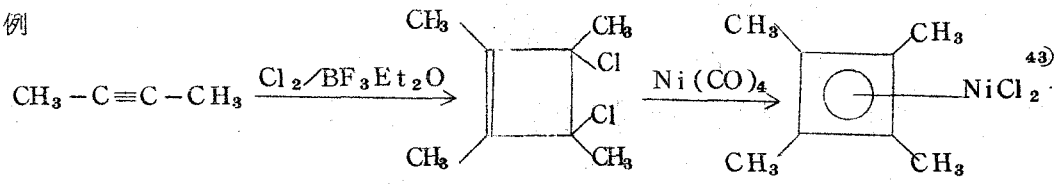
第 2 編　シクロブタジェン誘導体

第 1 章　緒　言

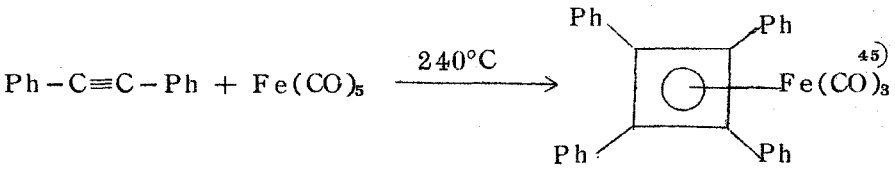
シクロブタジェンは，不安定性のゆえに興味を持たれている化合物の一つである[41]。簡単な分子軌道法の結果から，シクロブタジェンの非局在化エネルギーは O（DE＝O）であり，金属錯体を形成することにより安定化されうると予言されていた。[42]。1959年Criegee らはテトラメチルシクロブタジェンのニッケルブロマイド錯体を単離し初めてこの予言を実証した[43]。その後以下に示すように種々のシクロブタジェン金属錯体が合成されている[41],[44]。

（1）3,4－ジハロシクロブテンから，

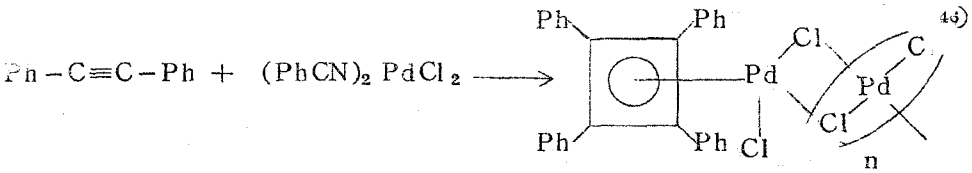
例



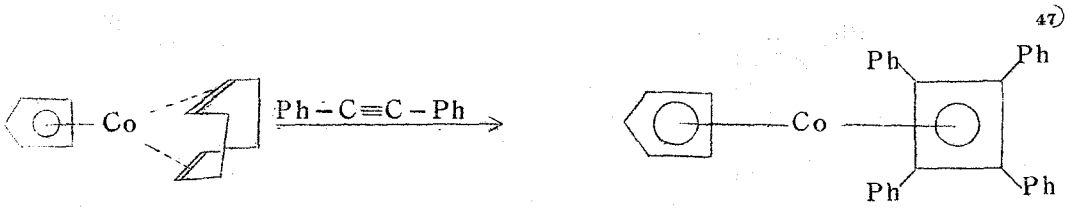
（2）アセチレンと金属カルボニルから



（3）アセチレンと他の金属錯体とから

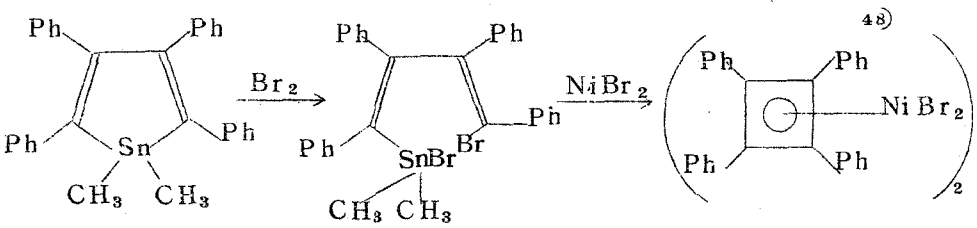


[46]



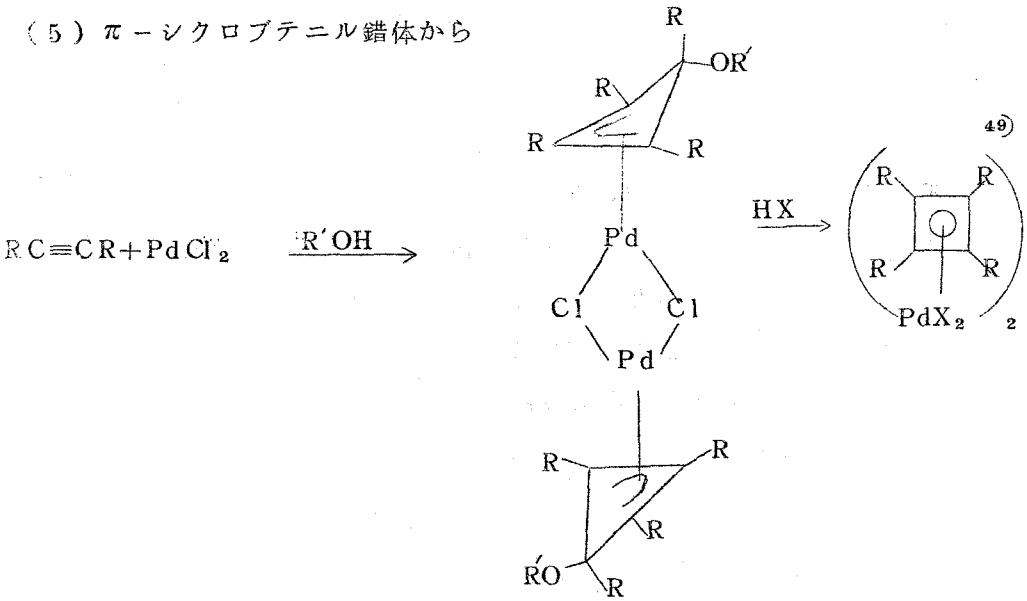
[47]

（4）1－ヘテロシクロペンタジェンから



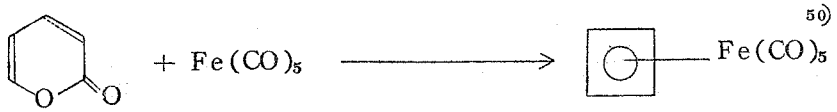
[48]

（5）π－シクロブテニル錯体から



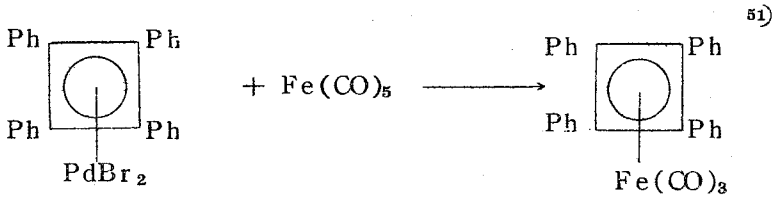
[49]

（6） $Fe(CO)_5$ 存在下でα－ピイランの光分解から



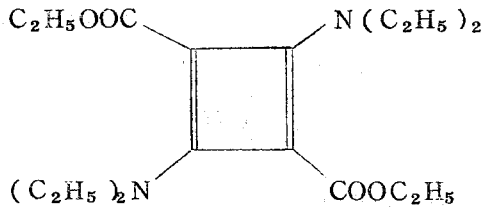
[50]

（7） 配位子交換反応から

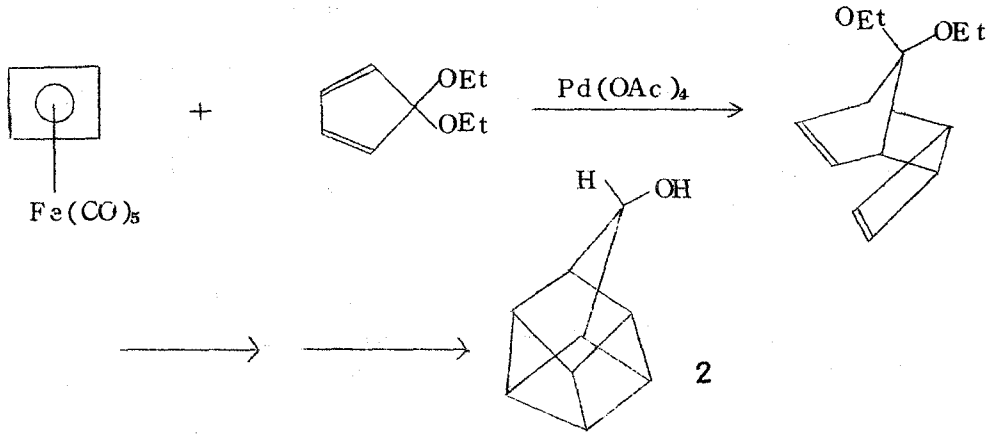


[51]

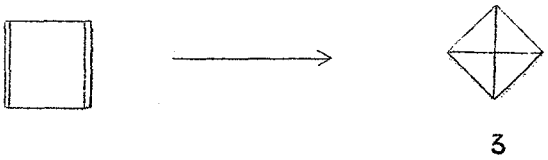
ごく最近では，シクロブタジェンの電子を置換基により分散させいわゆる“Push－Pull”効果によって安定化させた1,2－ジカルボエトキシ－2,4－ジエチルアミンシクロブタジェンの単離すら報告されている[52]。



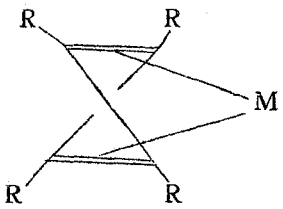
シクロブタジェン（シクロブタジェン金属錯体）の反応についてはいろいろ行なわれているが[41),44)] それらは主にシクロブタジェン金属錯体の構造を決定するための手段として用いられている場合が多く，まだまだ未開拓な分野である。今後，シクロブタジェン金属錯体を用いる反応は，ますます有機合成反応に利用されていくものと思われる。Pettitらはシクロブタジェン鉄カルボニル錯体の巧くみな反応を利用して，ホモキュウバン2の合成に成功している[54]。これはその一つの例と言えよう。



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。



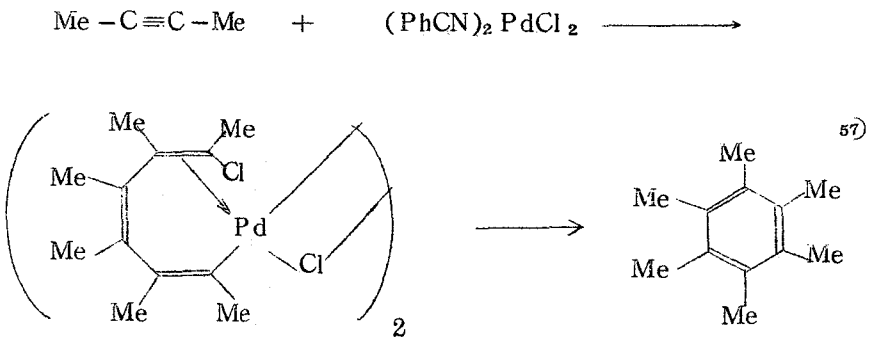
そこで，アセチレン誘導体と塩化パラジウム錯体との反応を利用し，t－ブチル置換シクロブタジェンパラジウム錯体の合成について検討した。その結果，t－ブチルフェニルアセチレンからは，1,2－ジ－t－ブチル－3,4－ジフェニルシクロブタジェン塩化パラジウム錯体の合成に成功した。これは1,2－位にt－ブチル基で置換されたシクロブタジェン金属錯体の初めての例である。かくして得た1,2－t－ブチル置換シクロブタジェンパラジウム錯体の反応について検討を加えたところ，熱分解反応からホモテトラヘドレンが得られることが明らかとなり，テトラヘドレン合成に新たな示唆を与えた。

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，シクロブタジェン骨格の全てが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ケ塩化パラジウムにπ－配位した錯体が得られた。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　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による1,2－ジ－t－ブチル置換シクロブタジェ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ェ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（$(PhCN)_2PdCl_2$）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，二量化生成物であるシクロブタジェンパラジウム錯体は得られない。

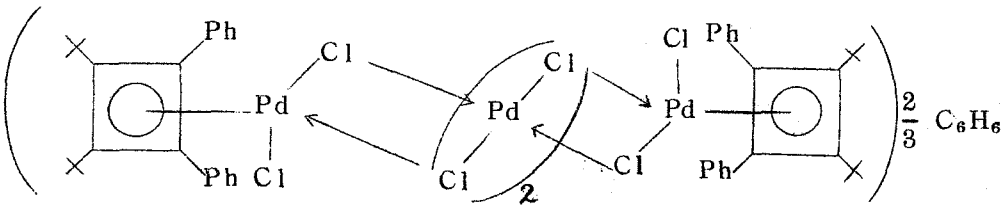


ところで，一置換アリルアセチレンに立体的に大きな t－ブチル基を導入してやると，このオリゴメリゼーション反応は阻止され，シクロブタジェン錯体が単離し得るだろうという予想のもとに，t－ブチルフェニルアセチレンと $(PhCN)_2PdCl_2$ との反応を検討した。その結果，この反応で，1,2－ジ－t－ブチル置換シクロブタジェン錯体の合成に初めて成功した。

§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 $(PhCN)_2 \cdot PdCl_2$ はKharashの方法[59]により合成した。

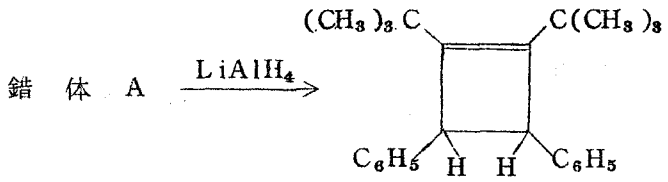
t－ブチルフェニルアセチレンと $(PhCN)_2PdCl_2$ とのベンゼン溶液を室温で4時間攪拌させたところ，赤褐色の沈澱（錯体A）が得られた。このものはほとんどの有機溶媒に不溶であるった。大量の塩化メチレンにとかし，石油エーテルで再沈澱を繰り返すことによって精製したものの元素分析結果は $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C(CH_3)_3 \cdot PdCl_2 \cdot \frac{1}{6}C_6H_6$ の値とよく一致した。また，赤外線吸収スペクトルでの有機配位子部分の吸収は，後述する1,2－ジ－t－ブチル－3,4－ジフェニルシクロブタジェン塩化パラ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。



錯　体　A

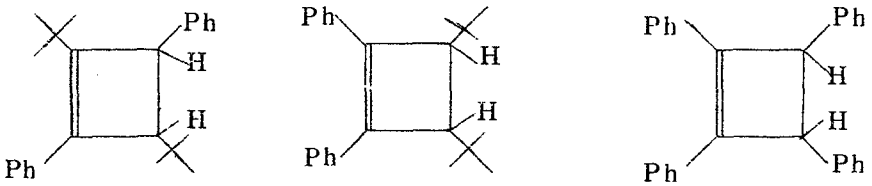
事実，錯体Aにシクロブタジエン構造をもった有機化合物が配位していることは，Aの水素化リチウム（$LiAlH_4$）による還元によって1,2－ジ－t－ブチル－3,4－ジフェニルシクロブテン（59）（mp 76－78°C）を生成すること

から示される。

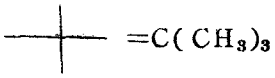


59

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（3.26τ，10H）の吸収のほか，t－ブチル基の水素が8.48τ（18H）にまた5.52τ（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t－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。



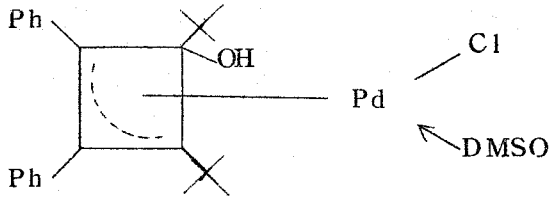
60　　61　　62



さらに，第3級水素のτ値（5.52τ）が1,2,3,4－テトラフェニルシクロブテン（5.38τ）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，212mμ（logε4.46），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ず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。

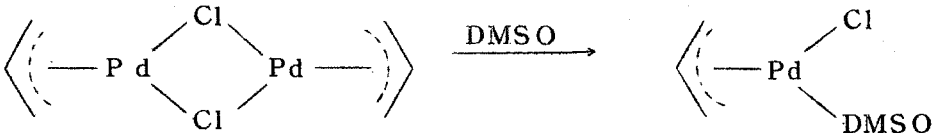
さて，錯体Aを2％の水を含んだジメチルスルホキサイド（DMSO）に溶解し，室温に放置すると黄色の結晶性物質が沈澱してきた。（錯体B，mp 153–155°C（分解））。この新しく得た錯体で極めて特徴的なことは，核磁気共鳴スペクトルで二ケのt－ブチル基がそれぞれ異なった場所に吸収を示し（8.07 τと9.01 τ），さらにDMSO基にもとづくメチル基の吸収（7.43 τ，6H）とOH基にもとづく吸収（6.01 τ．1H）が認められることである。また，赤外線吸収スペクトルにおいてもアルコールにもとづくO－H振縮振動と，DMSO基にもとづくS→Oの吸収とが，それぞれ3290 cm^{-1}と1025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

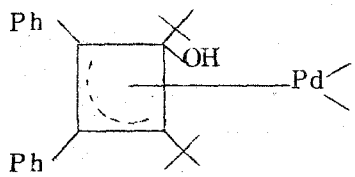
この構造として，元素分析値および分子量はよい一致を示す。

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

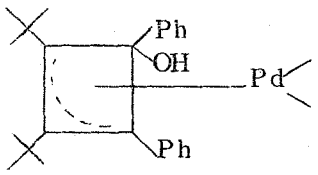


錯体Bをクロロホルムに溶かすと定量的に黄色の錯体C（mp 185−186°C（分解））に変化した。この核磁気共鳴スペクトルにおいてもまた二つのt−ブチル基は異なった位置を占め，DMSOに基ずく吸収は認められなかった。（8.59τ，8.90τ）。すなわち，錯体BからDMSOが脱離して，二量化したことを示している。このことは分子量測定から明らかである。

なお，錯体BとCで，1,2−ジフェニル−3,4−t−ブチル−4−ハイドロキシル−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（$\lambda_{max}^{CH_2Cl_2}$，242mμ（log ε 4.56），

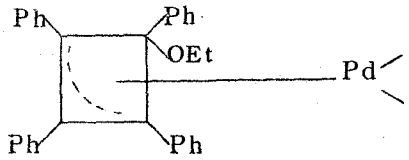


C



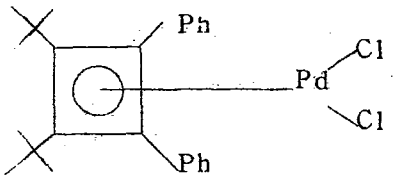
63

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（$\lambda_{max}^{CH_2Cl_2}$，242mμ（log ε 4.62），280(4.55))とよく一致することから示される。



64

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。



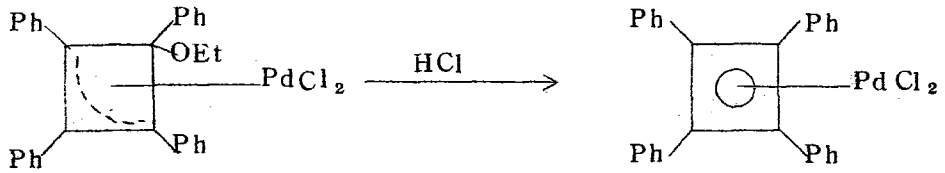
錯体 D

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（8.38τ，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（2.13-2.76τ，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ェ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，246mμ(logε 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ェン塩化パラジウムの吸収[62]（245mμ(logε 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（PPh_3）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気中でPPh_3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

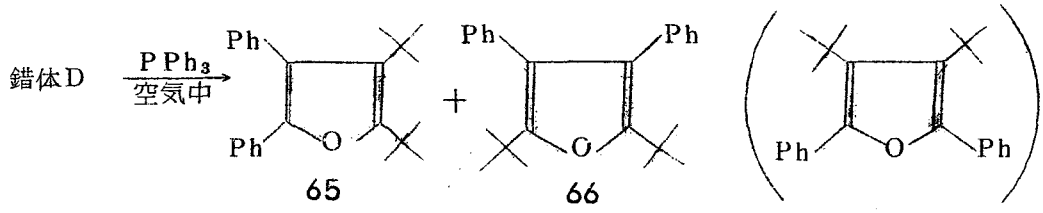
---

*7 塩酸ガスで処理し，シクロブタジェン錯体を得る方法は，テトラフェニルシクロブタジェ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，幾分会合してい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サイドが得られた。

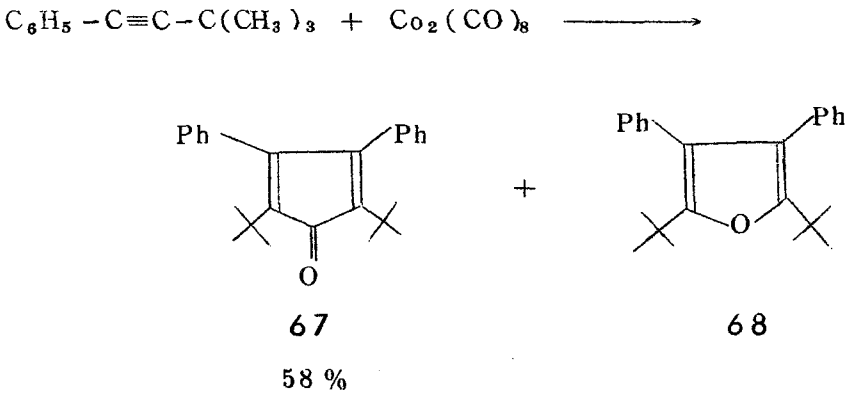


$+ (Ph_3P)_2PdCl_2 \quad + \quad Ph_3P=O$

この結果はPPh_3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ェノン（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，反応液を空気中にさらした



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.)

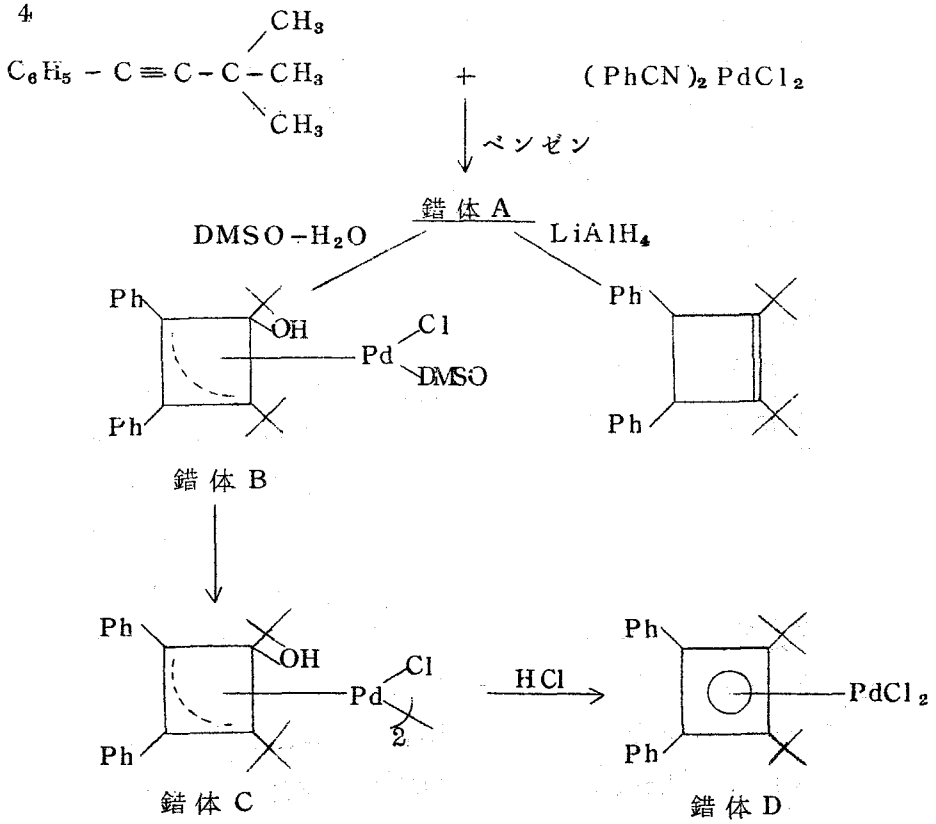
赤外線吸収スペクトル(CCl_4)：1610,1151 cm^{-1}（スペクトル中で最大の吸収）

紫外線吸収スペクトル(n-hexane)：243 mμ（ε＝4.9×10^3）

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：2.94,8.79τ（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

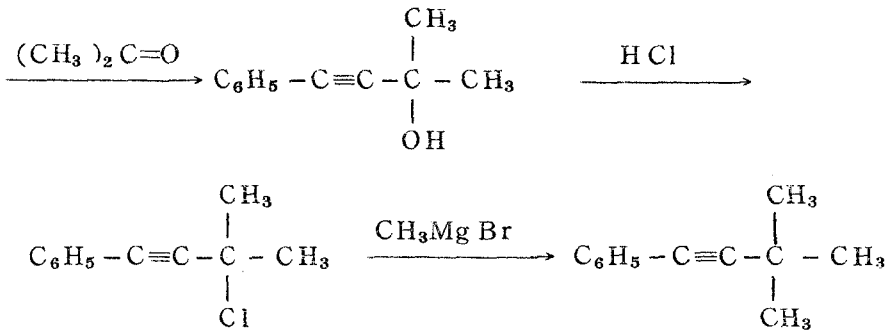


すなわち，t－ブチルフェニルアセチレンと（$PhCN)_2PdCl_2$ との反応から，t－ブチルフェニルアセチレンの二量化錯体が得られ，この錯体からt－ブチル基をもつ新しいシクロブタジェン錯体を合成することに成功した。また，この錯体から1,2－位に立体的に大きな置換基をもつ，フラン誘導体の合成法を開発した。

§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（C_2H_5Br）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を反応溶器に入れ残りのC_2H_5Brのエーテル溶液を滴下した。こうして得たC_2H_5MgBr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°C／3.5mmHg）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°C／4 mmHg；文献値[58]，84°C／10mmHg）を得た。

n_D^{21} 1.5260 〔文献値[58]，n_D^{20} 1.5230〕

2−3−2 錯　体　A

ベンゾニトリル塩化パラジウム（$(PhCN)_2PdCl_2$）1.187 g（3.1mmol）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（3.2mmol）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ロ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°C（分解）　235°Cで黒変

元素分析値：

分析値：C，44.86 %；H，4.33 %；Cl，20.15%

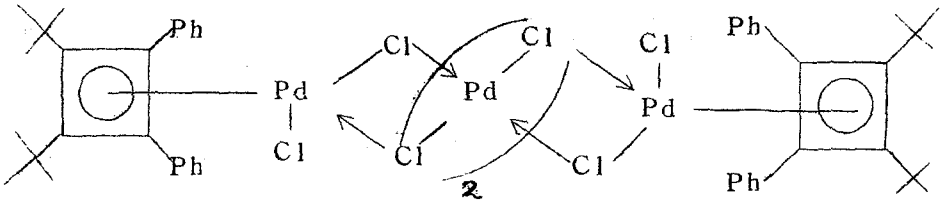
$C_{13}H_{15}PdCl_2$としての

*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％



$$= (C_{12}H_{14}PdCl_2)_n$$

したがって，錯体Aは

$$(C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C(CH_3)_3 \cdot (PdCl_2))_2 \cdot \frac{1}{3}C_6H_6 = (C_{13}H_{15}PdCl_2)_n$$

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。

2－3－3　錯体Aの水素化リチウム（$LiAlH_4$）による還元

錯体A 2.00gの脱水テトラヒドロフラン（THF）150mℓ懸濁溶液に$LiAlH_4$ 2.50gをゆっくりと加えた。$LiAlH_4$を加えるとこの懸濁液はたゞちに黒色に変化した。室温で30分間撹拌した後，3時間還流した。過剰の$LiAlH_4$をメタノール－水でつぶし，生じた黒色沈殿をロ過で除いた。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3.7g）。石油エーテル留出分20mℓから黄色油状物質0.335g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200mesh，9，6gで分離したところ，石油エーテル50mℓから油状物質がえられ，さらに石油エーテル75mℓから無色の結晶0.491gを得た。メタノールから数回再結晶をくり返し，融点76–78°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％

$C_{24}H_{30}$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} 1390，1363，1075，1028，768，700cm^{-1}

紫外線吸収スペクトル：λ_{max}^{EtOH} 212（log ε 4.46），243（3.38），248（3.41），255（3.45），261mμ（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），8.48τ（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）　9.01τ（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 mμ（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（t－ブチル基，一重項，9H），8.90τ（t－ブチル基，一重項） 図6

2－3－6 錯　体　D

錯体C 0.333g（0.28mol）を蒸留クロロホルム50mℓ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0.310g（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のシクロブタジェン錯体Dを得た。

元素分析値：

分析値：C，57.71%；H，5.71%；Cl，15.40%

$C_{24}H_{28}PdCl_2$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（$C_{24}H_{28}PdCl_2$：497.0）

赤外線吸収スペクトル：ν_{Nujol}，1440，1418，1361，1310，1179，1021，795，709，683，317，290cm^{-1}

紫外線吸収スペクトル：$\lambda_{max}^{CH_2Cl_2}$ 246（log ε 4.16），287（4.07），310（3.99），356mμ（3.77）

核磁気共鳴スペクトル（$CDCl_3$）：2.13-2.76（多重項，10H），8.38τ（一重項，18H） 図7

図　5

錯体 B（$CDCl_3$）

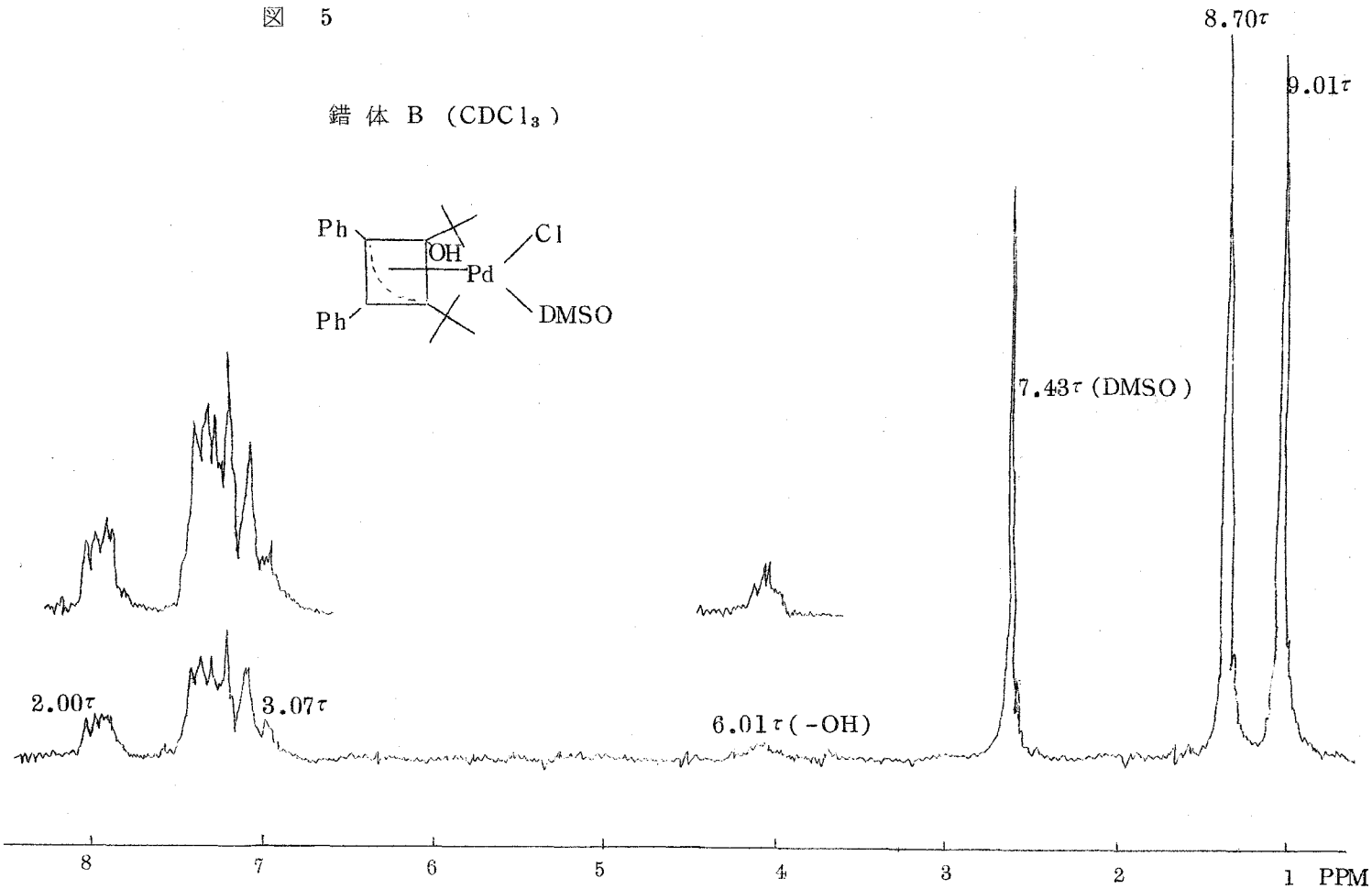

Ph
OH
Cl
Pd
Ph
DMSO
8.70τ
9.01τ
7.43τ (DMSO)
2.00τ
3.07τ
6.01τ(-OH)
8
7
6
5
4
3
2
1
PPM

図 6

錯 体 C (CDCl$_2$)

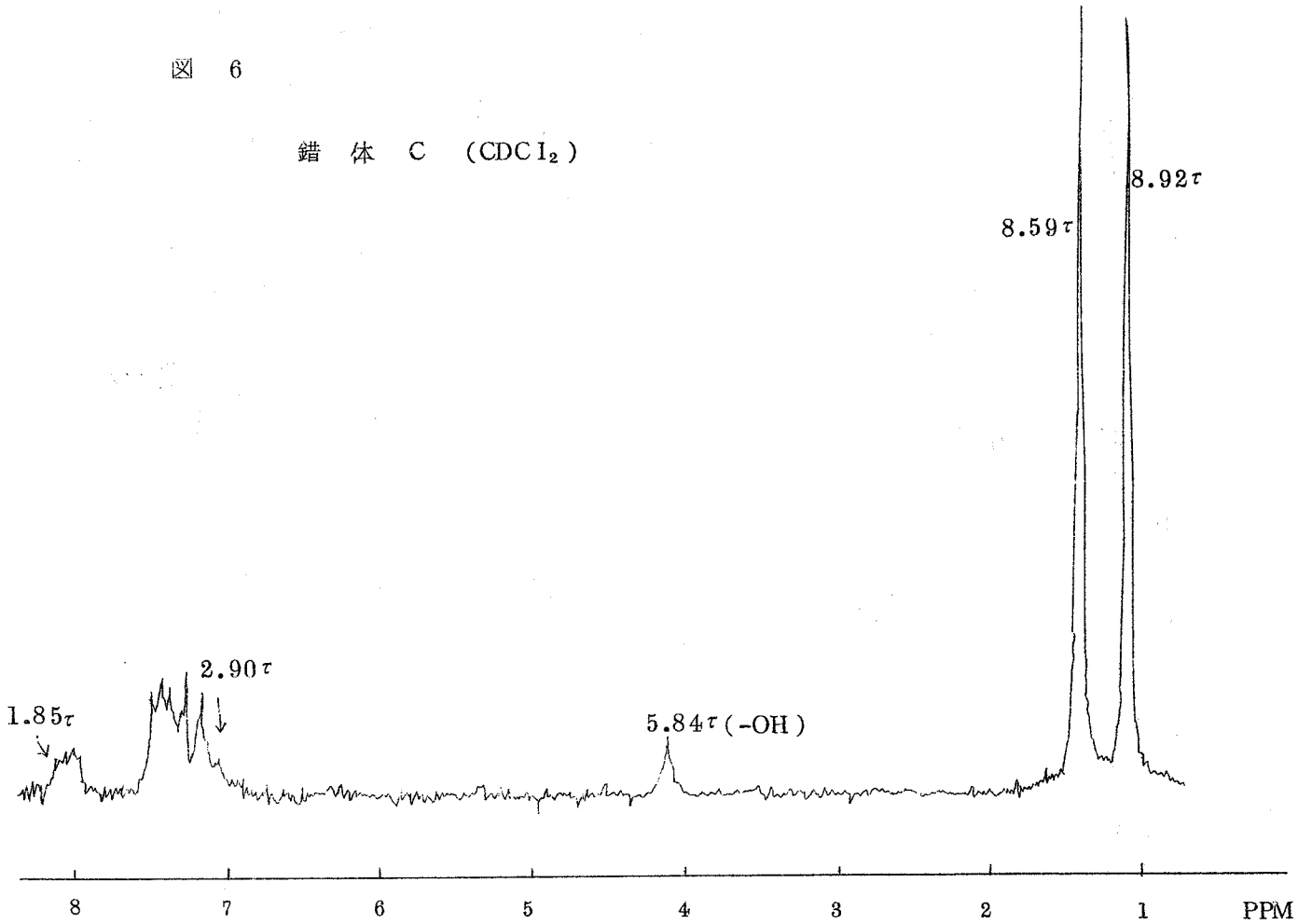
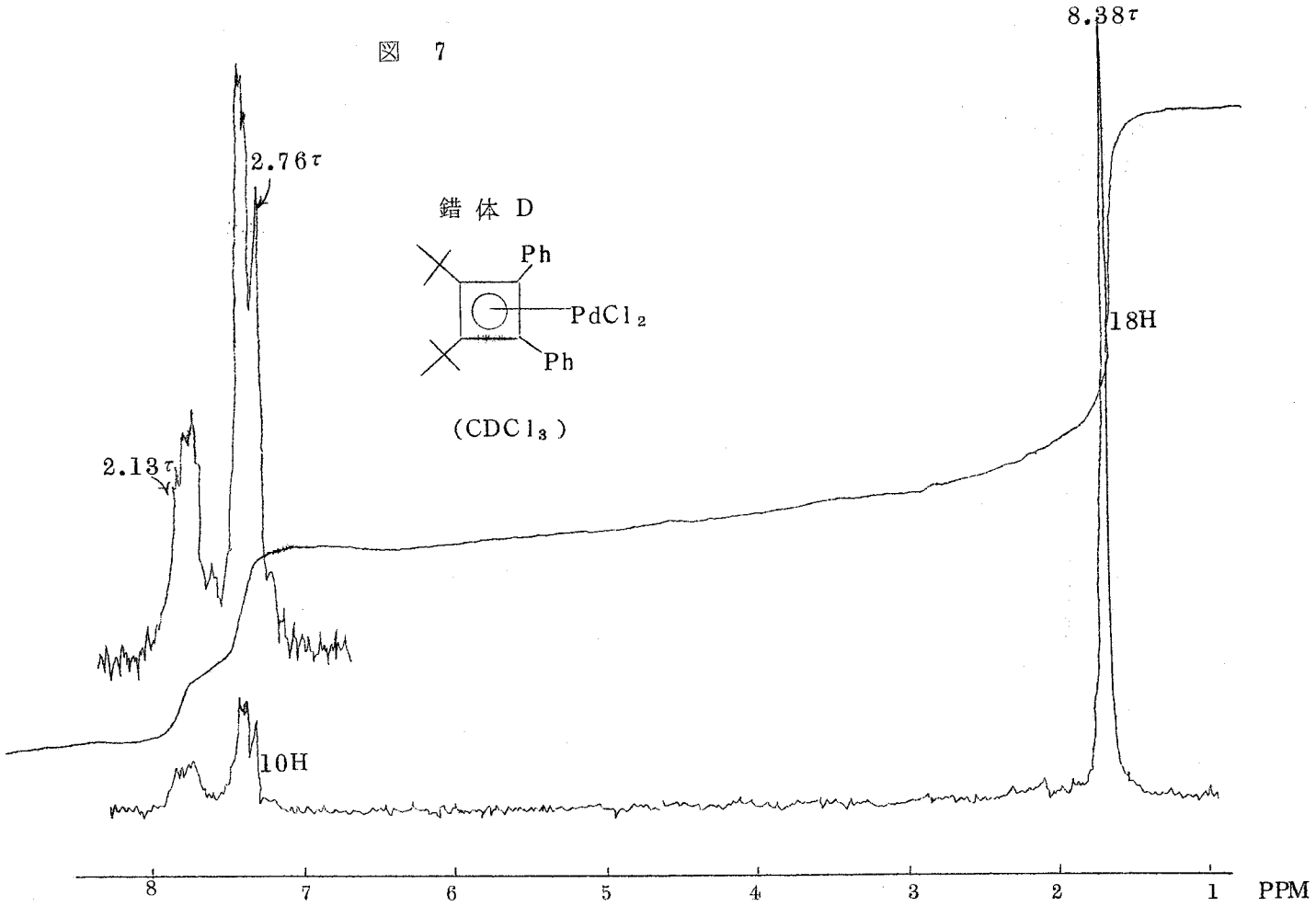


図 7



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（PPh_3）0.712g（2.72mmol）を加え，撹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を口過した。母液を約20mℓ迄濃縮してさらに析出した黄色結晶0.036gを口過した。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｛$(Ph_3P)_2PdCl_2$｝の標品のそれらと全く一致した。口液をアルミナカラムクロマドグラフィー（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から未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（$PPh_3 \rightarrow O$）を得た。なお，Ph_3Pおよび$Ph_3P \rightarrow O$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$PPh_3$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PPh_3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％

$C_{24}H_{28}O$としての

計算値：C，86.70％；H，8.49％

分子量（ベンゼン）：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），8.84τ（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），8.81τ（t－ブチル基，一重項，9H）

第3章　ジー t ー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 ー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 ー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 ー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。

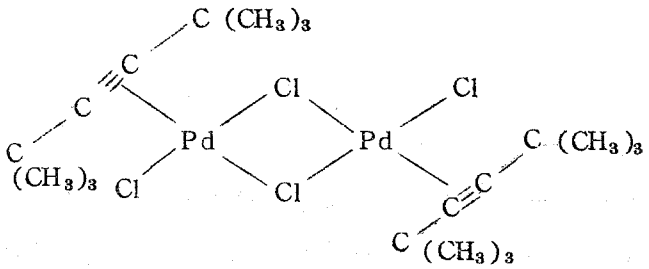
§3－2　結果および考察

ジー t ー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 ーブチルフェニルアセチレンと $(PhCN)_2PdCl_2$ とのベンゼン溶液を50–55°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 2280 cm^{-1} と 2270 cm^{-1} にベンゾニトリルの－C≡Nにもとづく吸収のほか，2050 cm^{-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 ーブチルアセチレンは対称アセチレンのため－C≡C－にもとづく吸収はみられない。よって 2050 cm^{-1} の吸収はパラジウムの錯体形成によって生じた－C≡C－の吸収と考えられる。したがって，ジー t ーブチルアセチレンは $(PhCN)_2PdCl_2$ 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 $(C_{10}H_{18}PdCl_2)_2$ でジー t ー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 8.41 τ に t ー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 ー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。

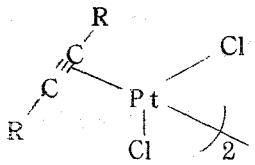
$(CH_3)_3C-C\equiv C-C(CH_3)_3 \quad + \quad (PhCN)_2PdCl_2 \longrightarrow$



錯　体　E

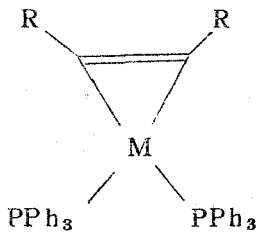
さて，一般に白金のアセチレンπ－錯体の赤外線吸収スペクトルでは，アセチレンの－C≡C－にもとづく吸収は2000 cm^{-1} 附近に認められ，錯体を形成していないアセチレンに較べて，～250 cm^{-1} 程度波数は低下している[63]。

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，～500 cm^{-1} 程度低下することが知られている[64]。



a）R＝R′＝t－Bu
b）R＝tBu，R′＝CH_3

69



a）M＝Pt，R＝Ph
b）M＝Pd，R＝$COOCH_3$，CF_3

70

ここで得た錯体Eは配位した－C≡C－の吸収が2050 cm^{-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（$-CF_3$，$-COOCH_3$）をもつアセチレンと0価のパラジウム錯体（$(Ph_3P)_4Pd$）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。

$$(Ph_3P)_4Pd + RC{\equiv}CR \xrightarrow[25°/N_2]{CH_2Cl_2} \quad 70$$

I.R　R＝CF_3　（1811，1838 cm^{-1}

＝$COOCH_3$（1845，1830 cm^{-1} sh

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－t－ブチルアセチレンの塩化白金錯体69aでは C≡C の吸収は 2023，2005 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－t－ブチルアセチレンのパラジウム錯体が得られたのは，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ゝめと思われる。

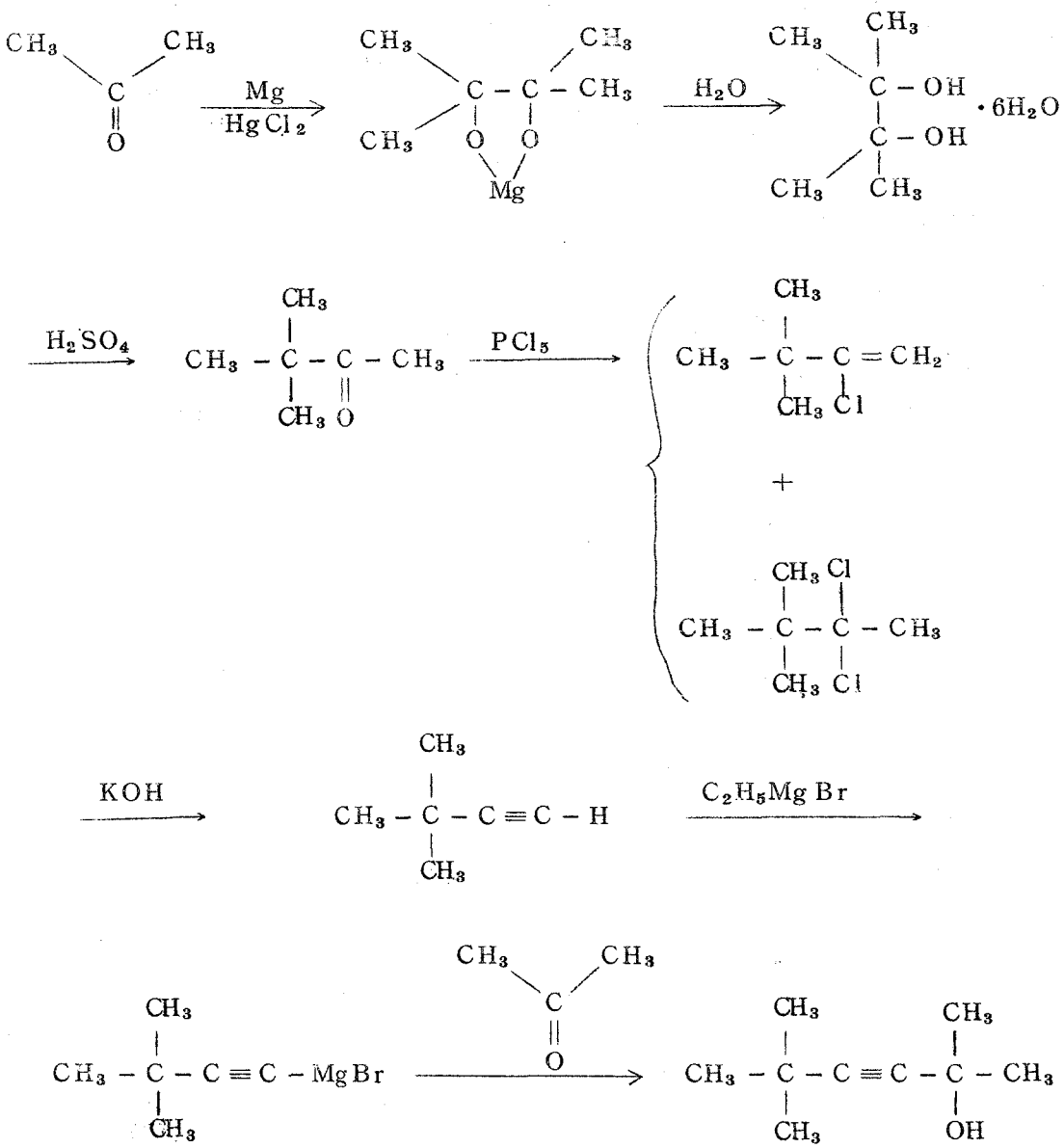
以上要約すると，この反応では目的とするジ－t－ブチルアセチレンの二量化錯体は得られず，アセチレン－塩化パラジウムのπ錯体を初めて単離することに成功した。

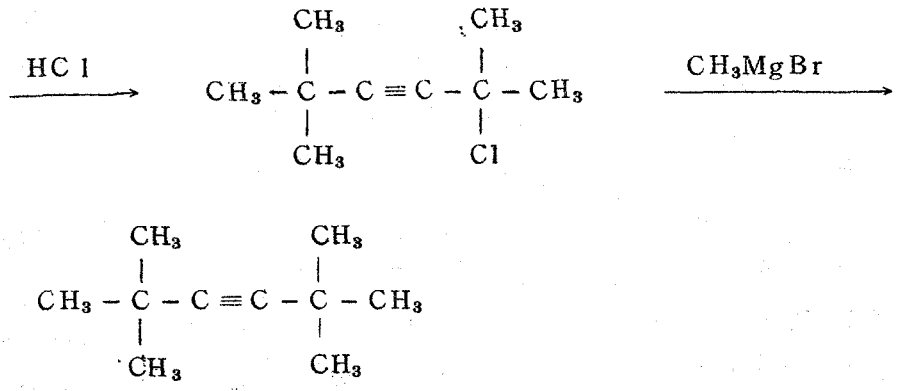
---

*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／730 mmHg　〔文献値[74]，111.9°C／746 mmHg〕

元素分析値：

分析値：C，86.76％；H，13.06％

$C_{10}H_{18}$ 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（4.8 mmol）と $(PhCN)_2PdCl_2$ 0.49 g（1.3 mmol）とのベンゼン溶液（40 mℓ）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が得られ，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）0.008 g（0.01 mmol）を得た。

元素分析値

分析値：C，39.16％；H，5.64％

$C_{10}H_{18}PdCl_2$ としての

計算値：C，38.02％；H，5.74％

分子量（ベンゼン）：626　（$(C_{10}H_{18}PdCl_2)_2$：631.6）

赤外線吸収スペクトル：ν_{Nujol}　2050（C≡C），365，349 cm^{-1}（Pd－Cl）

核磁気共鳴スペクトル（$CDCl_3$）：8.41τ（一重項，t－ブチル基）

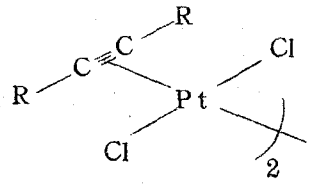
第 4 章　ジー t－ブチルアセチレンとエチレン塩化パラジウム錯体との反応

§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。

$$R-C\equiv C-R \quad + \quad \{(C_2H_{14})PdCl_2\}_2 \longrightarrow$$



§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が得られ，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　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－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，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，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が得られた。

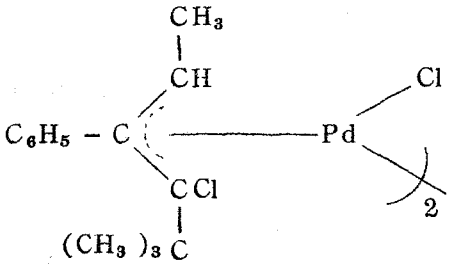
§５－２　結果および考察

前章で述べたのと同じ反応を，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，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－CHCH$_3$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，4.62τ（J＝6Hz）に四重項の吸収と9.03τ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（2.55－2.78τ）とt－ブチル基（8.75τ）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650cm^{-1}にC－Clの振縮振動が，1028cm^{-1}にπ－アリルの吸収[67]が，また278cm^{-1}と222cm^{-1}に非対称のPdCl$_2$Pd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278cm^{-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244cm^{-1}）よりシフトしているのは，PdCl$_2$Pdブリッヂ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。

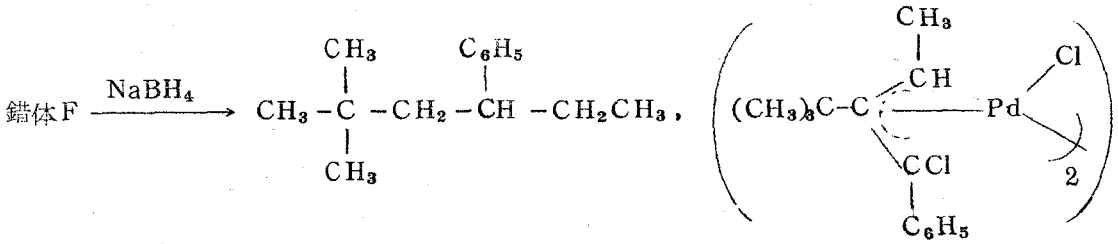
以上の結果から錯体Fは1－メチル－2－フェニル－3－クロロ－3－t－ブチル－π－アリル塩化パラジウム（F）[*12]と考えられる。

$$C_6H_5-C\equiv C-C(CH_3)_3 \;+\; \{(C_2H_4)PdCl_2\}_2 \xrightarrow{\text{ベンゼン}}$$



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　　72

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。

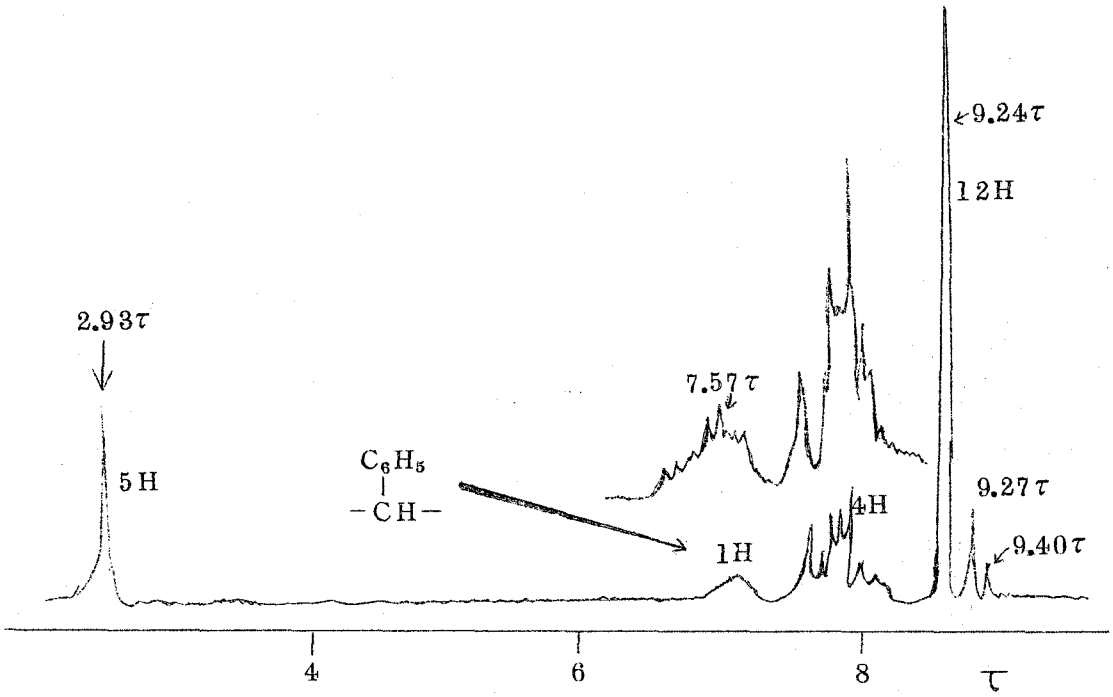
今もし錯体Fの構造が72であるとすると，NaBH$_4$還元によって化合物73が生成する。

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

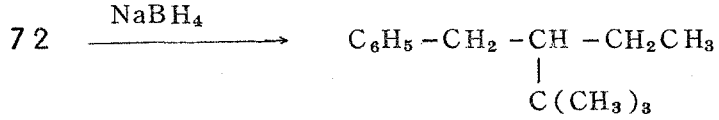
---

*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。

図　8

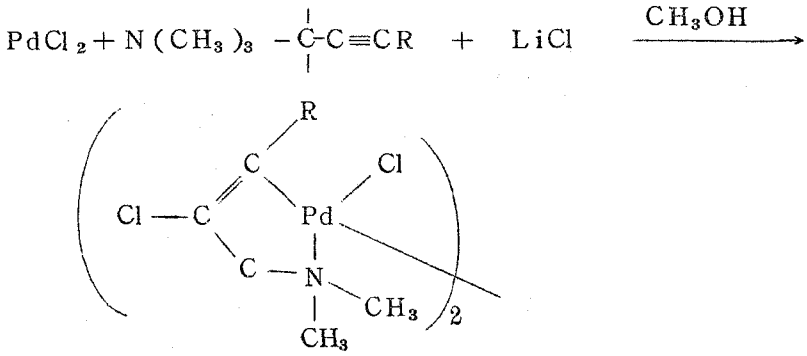


いことは明らかである。

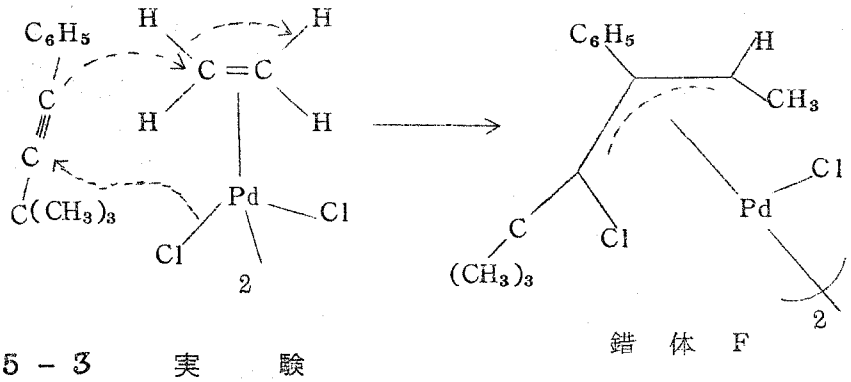


73

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が得られた，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[88]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。



錯　体　F

§5－3　実　験

5－3－1　錯　体　F

$\{(C_2H_4)PdCl_2\}_2$　0.41g（1mmol　）のベンゼン溶液（25mℓ）に t－ブチルフェニルアセチレン0.32g（2mmoles）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0.194g（0.27mmol，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⋯C），534（CCC），343（Pd−Cl），419（Pd−C），278,222cm^{-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），9.03τ（二重項，$-CH_3$，）

5−3−2　錯体FのNaBH$_4$による還元

錯体F 0.723g（1mmol）の塩化メチレン（10mℓ）−エタノール（20mℓ）の懸濁溶液にNaBH$_4$ 0.094g（〜2mmol）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−黒が析した。　Pd−黒（0.300g）をロ過で除き，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（0.166g）を減圧留出した。沸点　110−112°C／2mmHg　の留分をガスクロで分取し，（Apiezon L，2m，195°C）　0.046g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／2mmHg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

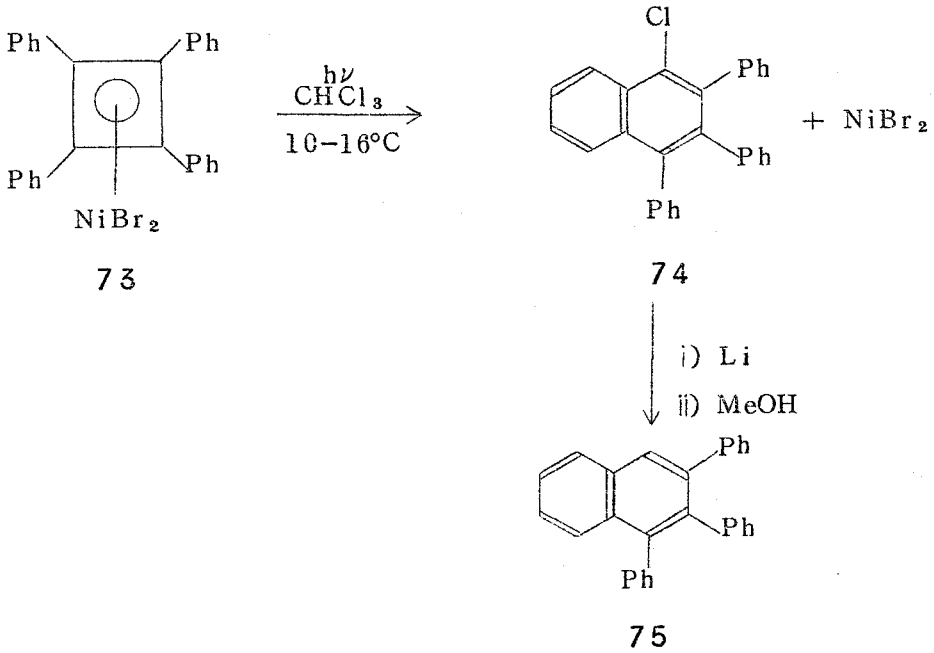
シクロブタジェン金属錯体を光照射することにより，シクロブタジェン配位子を遊離させ[69]，その光化学的な挙動について検討しようとした。ここで，シクロブタジェン錯体として第2章で合成したt－ブチル置換シクロブタジェン－，テトラフェニルシクロブタジェン－パラジウム錯体[49) b)]，およびテトラフェニルシクロブタジェンニッケルブロマイド錯体[48]を用いたが，これらのパラジウム錯体は光に対して極めて安定であるためシクロブタジェン配位子が遊離せず，この詳細な検討については今後の課題として残された。

§6－2　結果および考察

6－2－1　テトラフェニルシクロブタジェン－ニッケルブロマイドの光分解

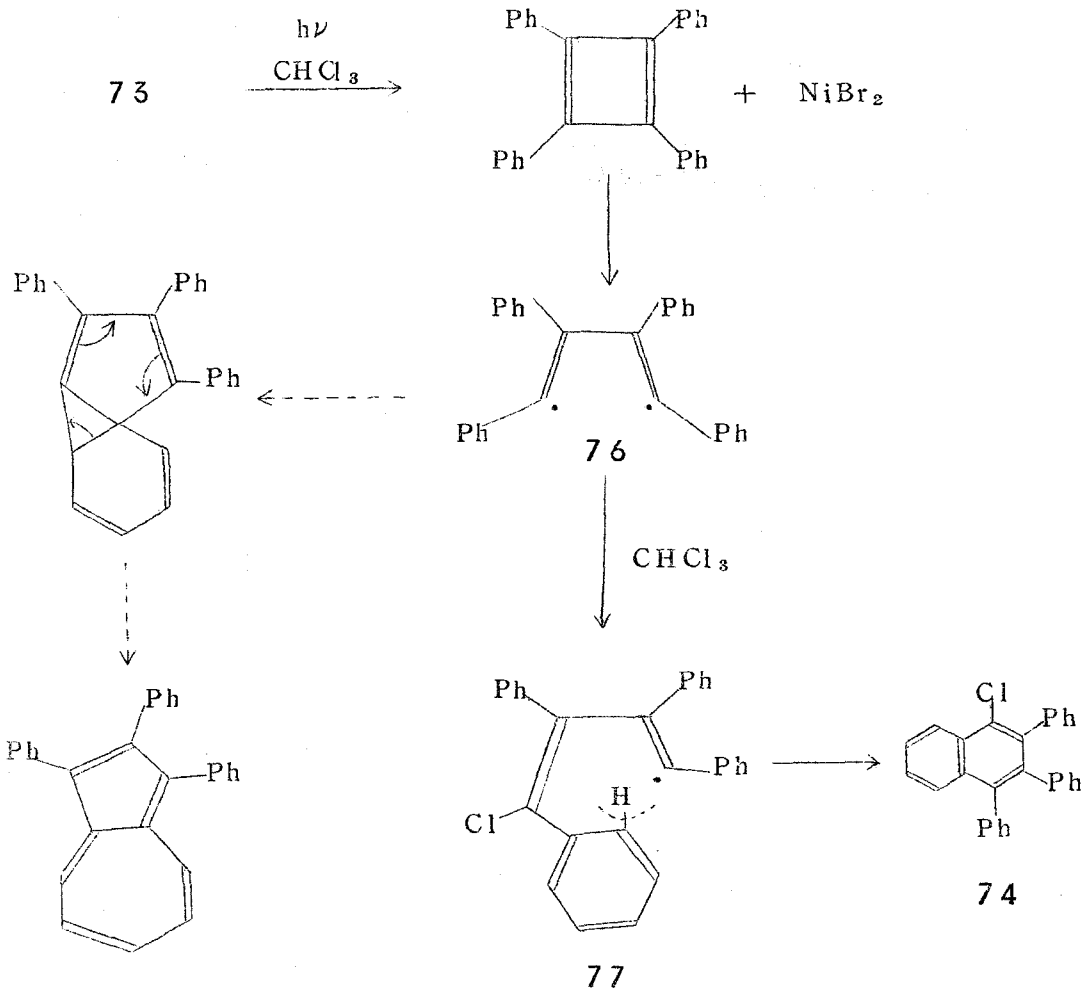
テトラフェニルシクロブタジェン－ニッケルブロマイド（73）は 1,1－ジメチル－2,3,4,5－テトラフェニルスタノールからFreedman の方法によって合成した[48]。73のクロロホルム溶液を500W 高圧水銀灯を用いて12時間10～16°Cで光照射した。反応の進行につれニッケルブロマイドが沈澱として析出した。したがって，テトラフェニルシクロブタジェンが光により遊離していると考えられる。反応生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離したところ，無色の結晶と大量のタール状物質を得た。化合物74は元素分析値，分子量およびスペクトル的なデータから，1－クロロ－2,3,4－トリフェニルナフタ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

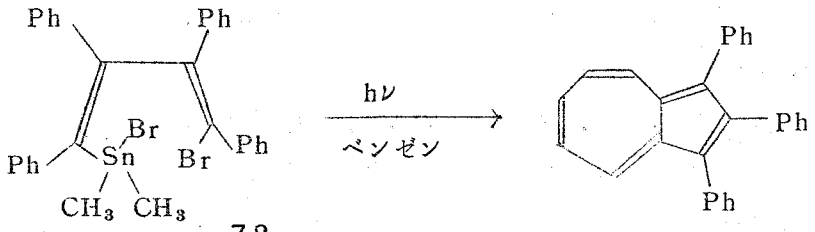


73　　74　　75

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変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ブロマイド（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]。



78

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ェ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ビラジカル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ェ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ェンニッケルブロマイド[48] 2.43g をクロロホルム1000mℓにとかし，500W高圧水銀灯 *13 を用いて光照射した。反応溶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300mμ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48g）。石油エーテル留出分55mℓから得られた淡黄色の結晶133mg 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76mg 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％

$C_{28}H_{19}Cl$ 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：λ_{max}^{EtOH} 238(log ε 4.79)，270^{sh} (4.20)，297 mμ (4.04)

核磁気共鳴スペクトル(CCl_4)：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。

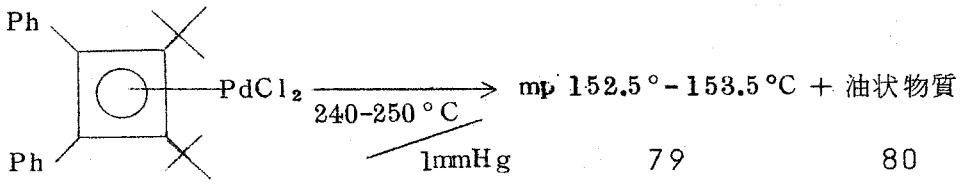
第 7 章　t－ブチル置換シクロブタジェンパラジウム錯体の熱分解反応

§7－1　緒　言

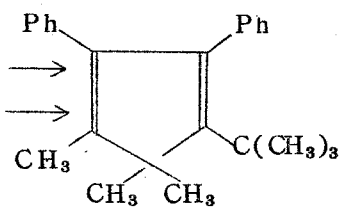
t－ブチル置換シクロブタジェンの熱的な挙動を検討するため第2章で合成したシクロブタジェン錯体Dの熱分解反応を行った。

§7－2　結果および考察

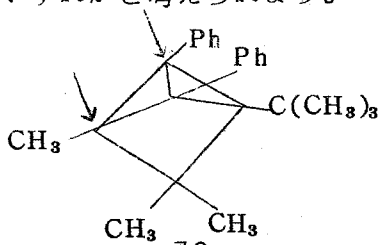
1,2－ジ－t－ブチル－3,4－ジフェニルシクロブタジェン塩化パラジウム（錯体D）を減圧下（1mmHg）で240－250°Cで加熱した。得られた油状物質をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離したところ，融点152.5－153.5°Cの無色の結晶79（22.6%）と油状物質80を得た。



79の化学式は元素分析値および分子量から$C_{24}H_{28}$で，この化合物はジ－t－ブチルジフェニルシクロブタジェ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3.07τ，7.93τ，8.86τ，8.92τ，に10：3：9：6の比でみられたことである。このことは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。

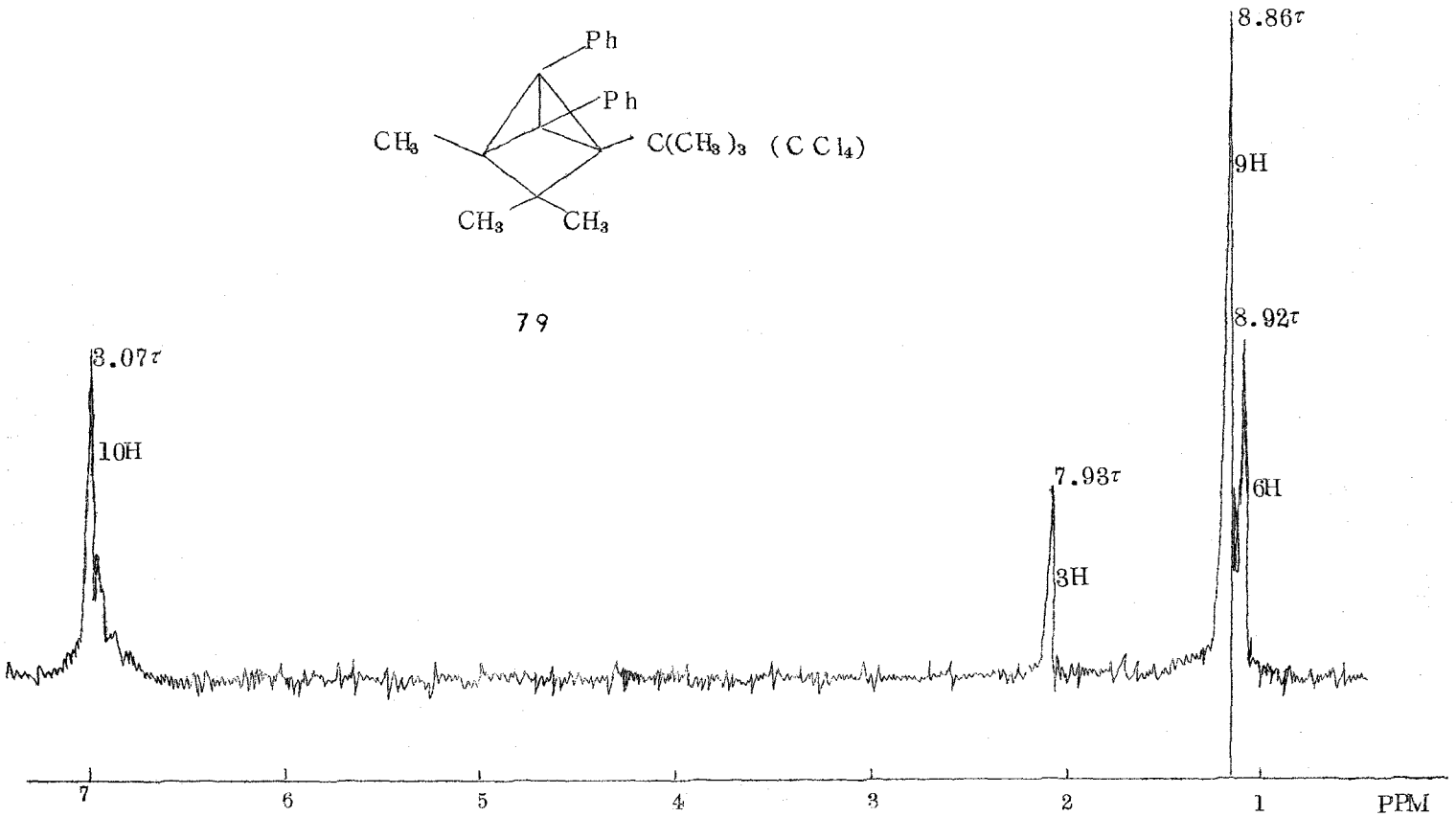


81



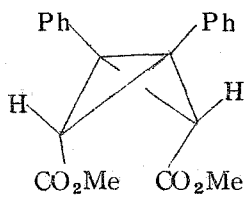
79

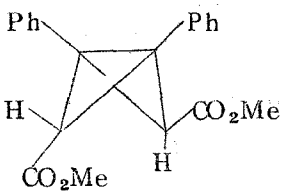
図 9

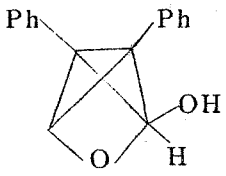

Ph
Ph
CH3
C(CH3)3 (CCl4)
CH3
CH3
79
3.07τ
10H
7.93τ
3H
8.86τ
9H
8.92τ
6H
7
6
5
4
3
2
1
PPM

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272mμ(logε 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270mμ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。







λ_{max}	219 , 269	220 , 233^{sh}	218 , 274
log ε	4.22, 4,13	4.11,	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243mμ(logε 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＝7Hz)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)

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

---

*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。

図 10

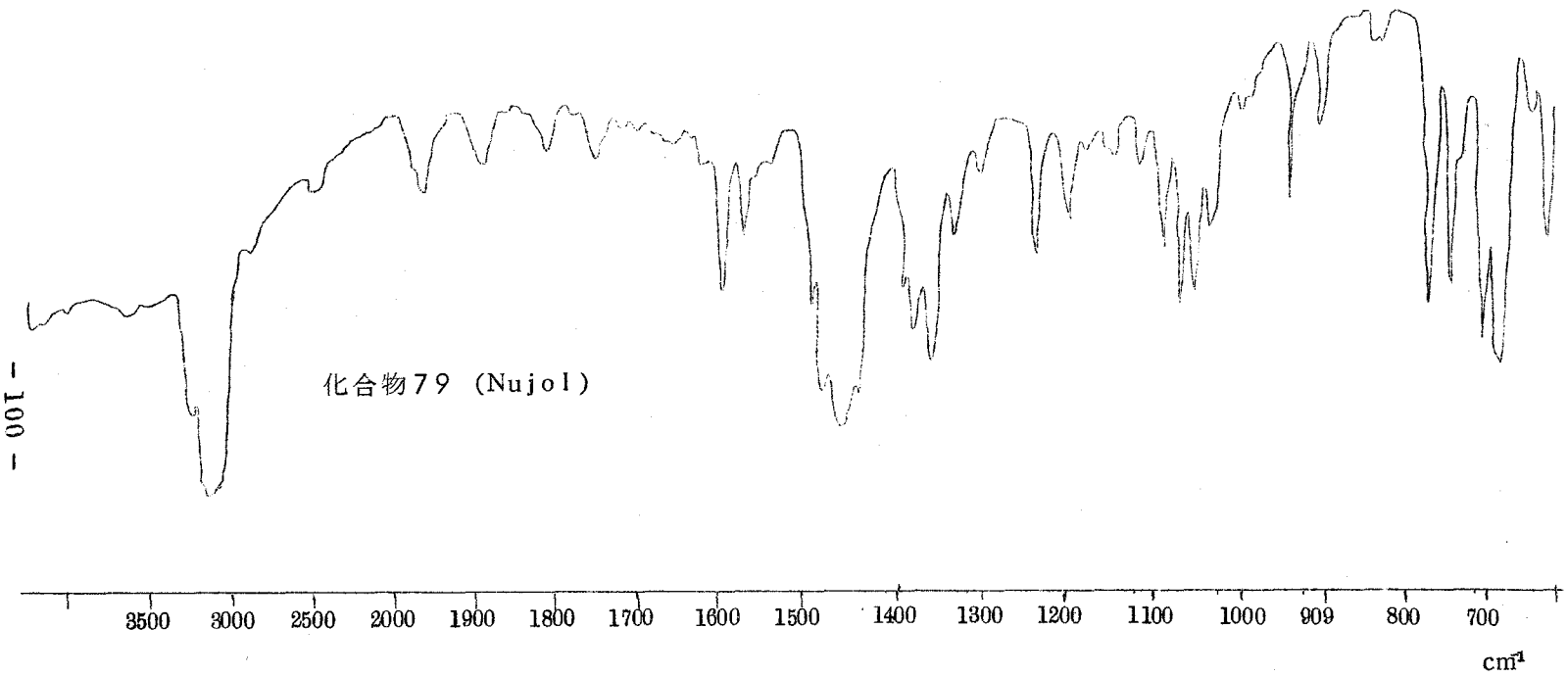
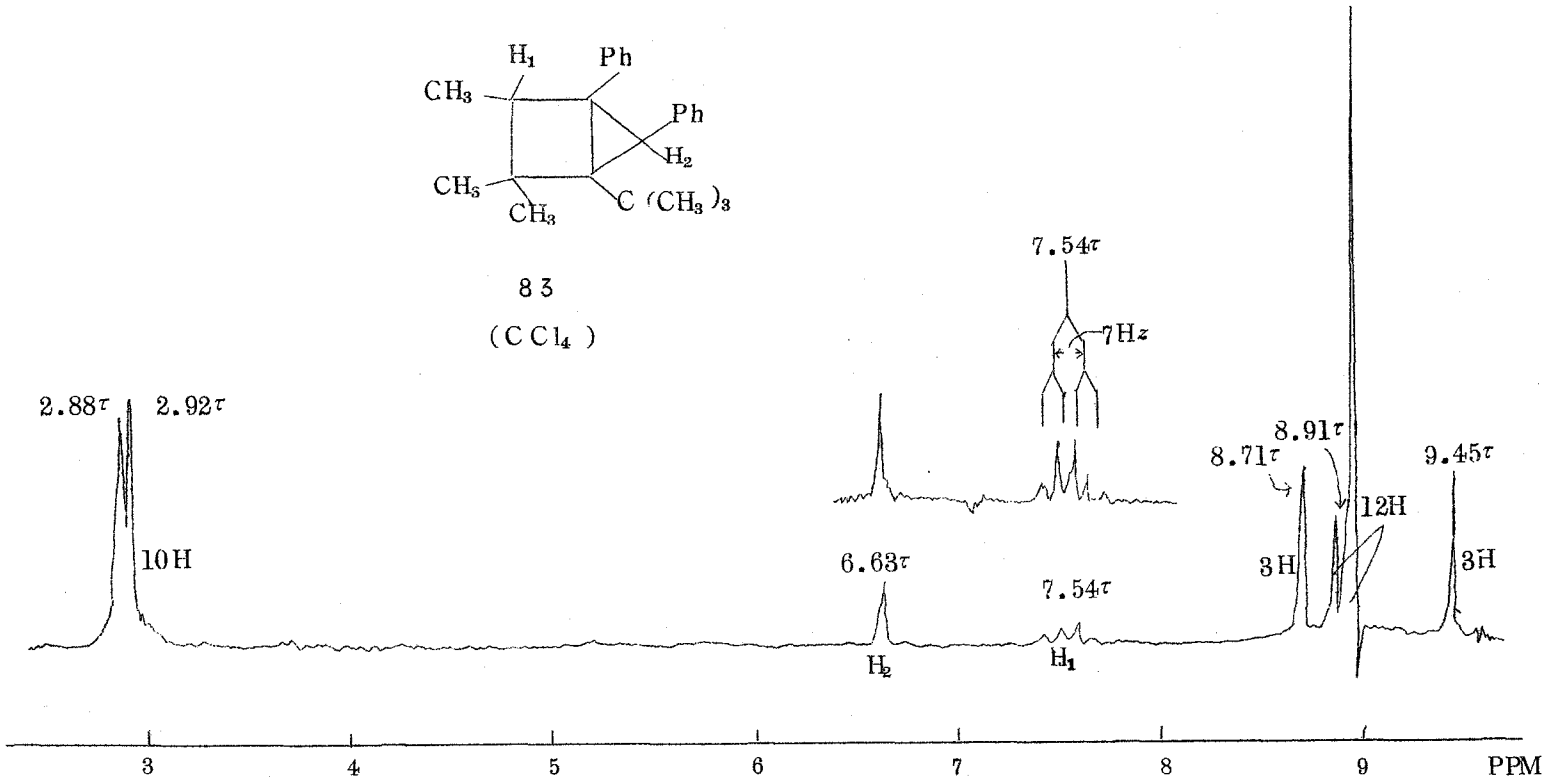
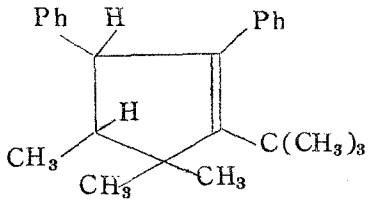

化合物79 (Nujol)
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
909
800
700
cm⁻¹

図 11

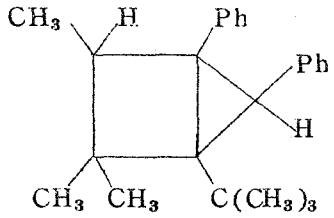

H1
Ph
CH3
Ph
H2
CH3
CH3
C (CH3)3
83
(CCl4)
7.54τ
7Hz
2.88τ
2.92τ
10H
6.63τ
H2
7.54τ
H1
8.71τ
8.91τ
3H
12H
9.45τ
3H
3
4
5
6
7
8
9
PPM

8.90τ（t－ブチル基，一重項，9H），　9.45τ（メチル基，一重項，3H）このスペクトルはP97　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。



82

（二重項）（四重項）



83

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，あるいはビラジカル85を

---

*17 この紫外線吸収スペクトルは220 mμ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 mμ附近に大きな吸収（log ε ～ 4）がみられる[34]。

図 12

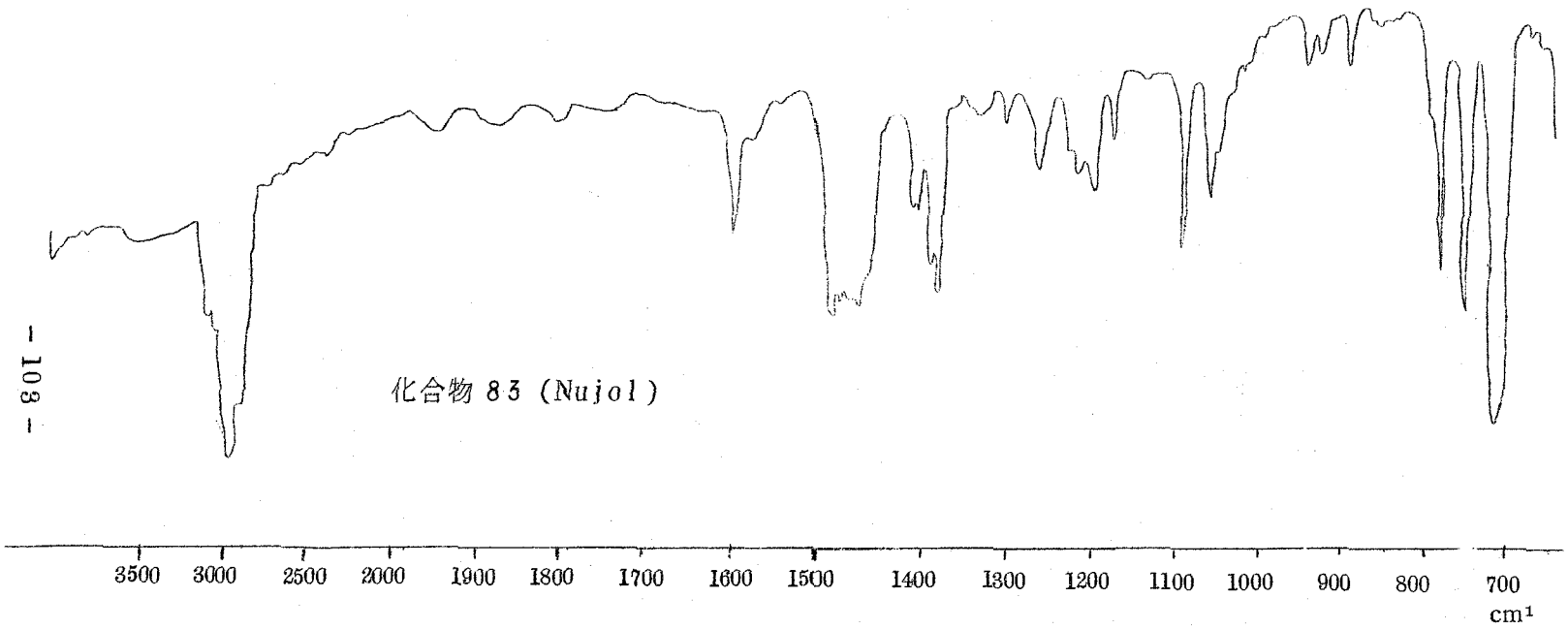
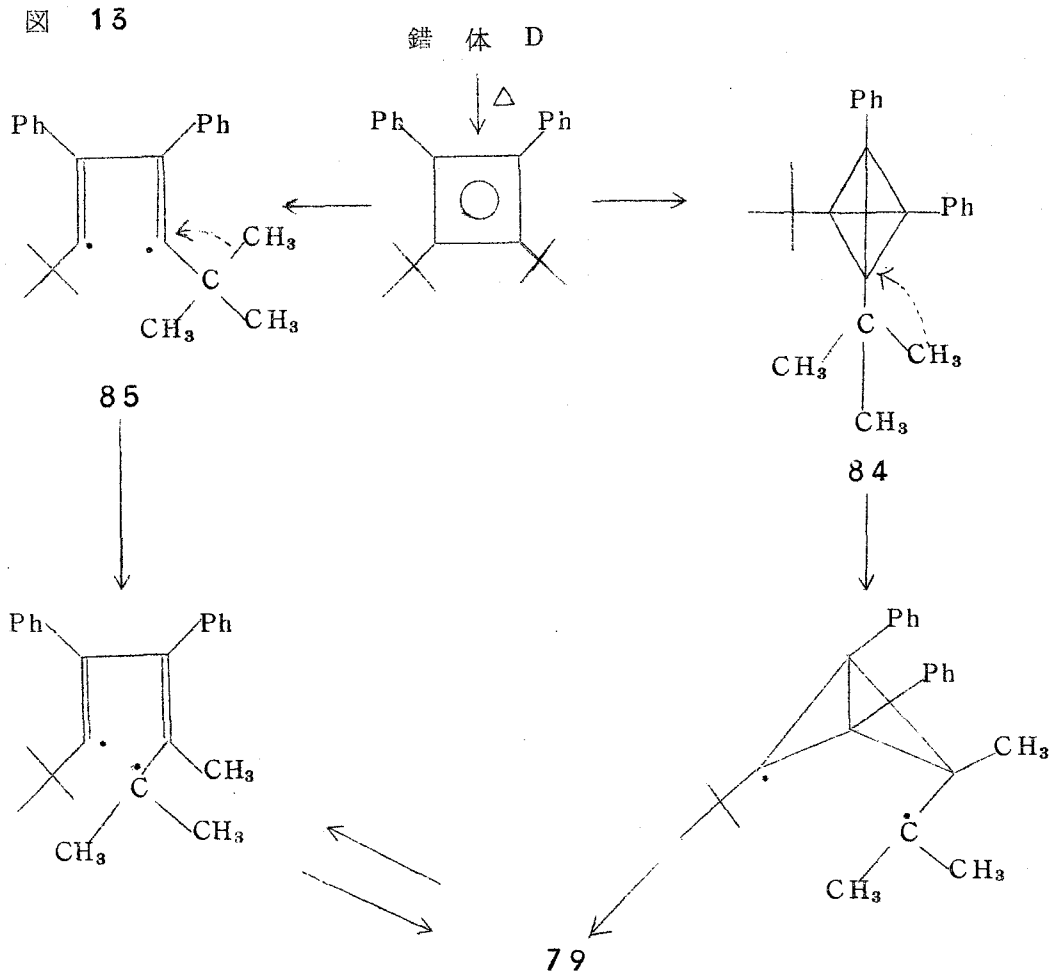
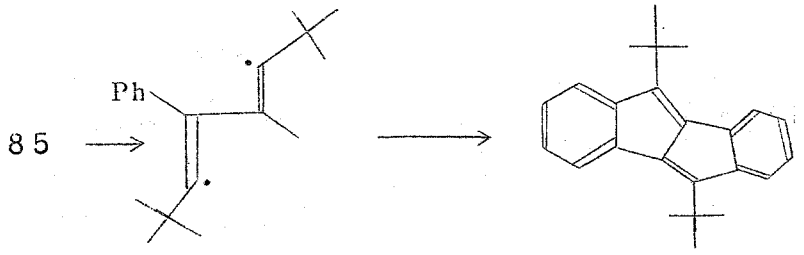

化合物 83 (Nujol)
3500
3000
2500
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
cm¹

図 13

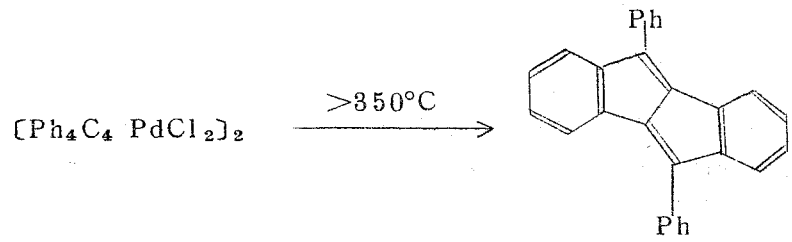


経るのかは明確に決定することは出来ない。

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ェ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]。



86

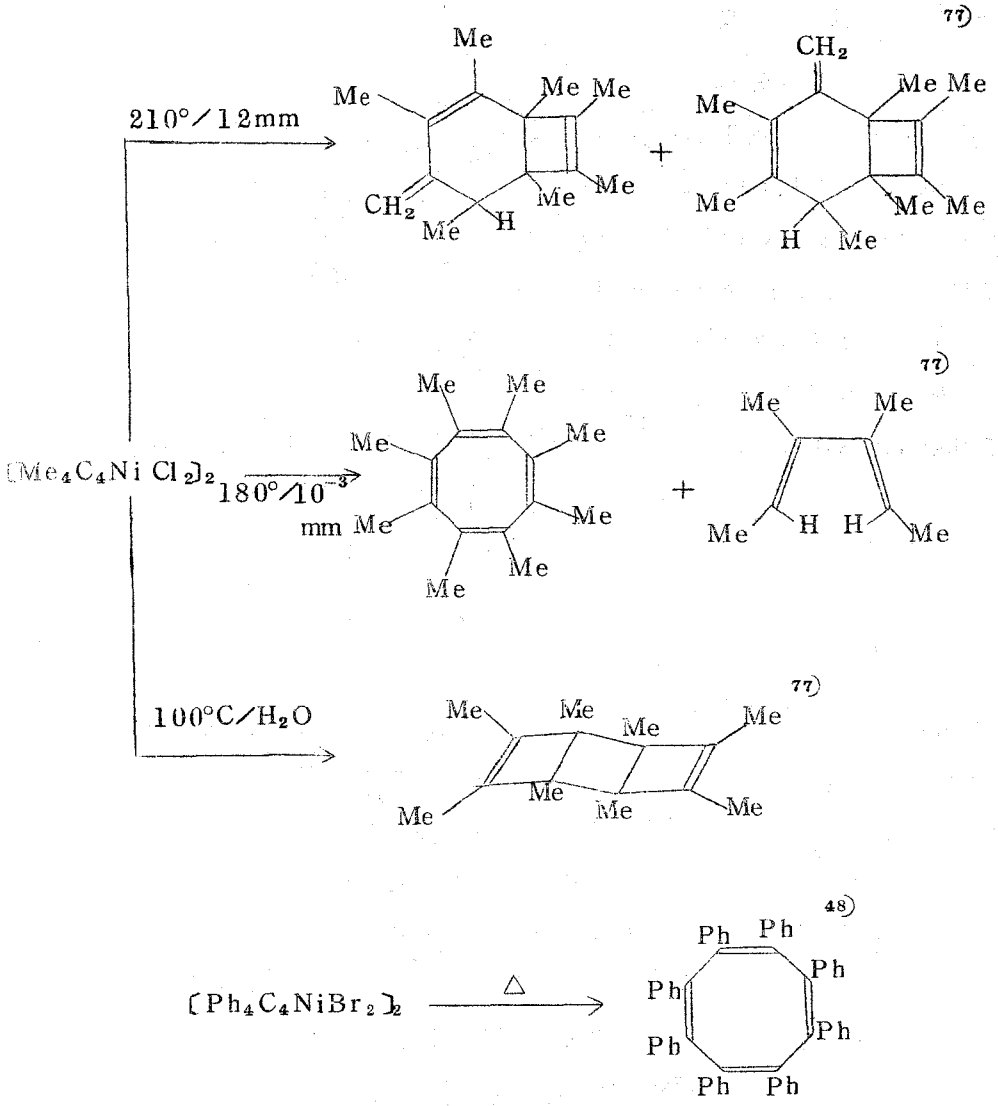


87

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ェンの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ェ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,シクロブタジェ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ェ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。



*18 M. J. S. Dewar らは，テトラヘドレン3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ェン塩化パラジウム（錯体D）0.819g（1.64mmol）をミクロの蒸留フラスコに入れ減圧下（1mmHg），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）0.319g とPd－黒0.260g を得た。油状物質は一部結晶化したが，アルミナカラムクロマドグラフィー（アルミナ26.8g）で分離した。石油エーテル100mℓ留分から無色の結晶 0.117g（0.37mmol，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％

$C_{24}H_{28}$としての

計算値：C，91.08％；H，8.92％

分子量：　297（$C_{24}H_{28}$：316.6）

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

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

核磁気共鳴スペクトル（CCl_4）：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200mℓから淡黄色の油状物質0.041gが得られた。このものの赤外線吸収スペクトルには1623cm^{-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 0.062g(0.19mmol)をエタノール35mℓ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口過し，溶媒を減圧下で留去したところ，0.062mg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(ApiezonL.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，220mμ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％

$C_{24}H_{30}$ 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 t－ブチル基を 1, 2 位にもつシクロブタジェ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。

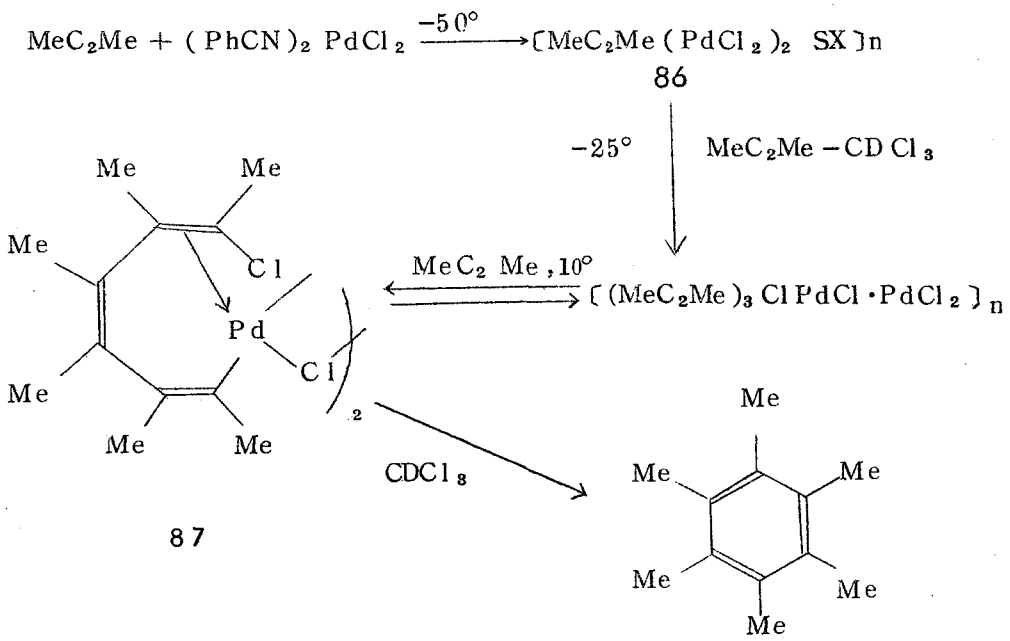
アセチレン誘導体と金属錯体との反応によるアセチレンのオリゴメリゼーション反応の機構は複雑で種々の考え方が提唱されている。[80), 81)] 中でも代表的な環化反応の機構は，次のようである。

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ェンを経る機構[82)]

iii）シクロブタジェ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ゝえる根拠ともなり極めて重要な反応例といえよう。

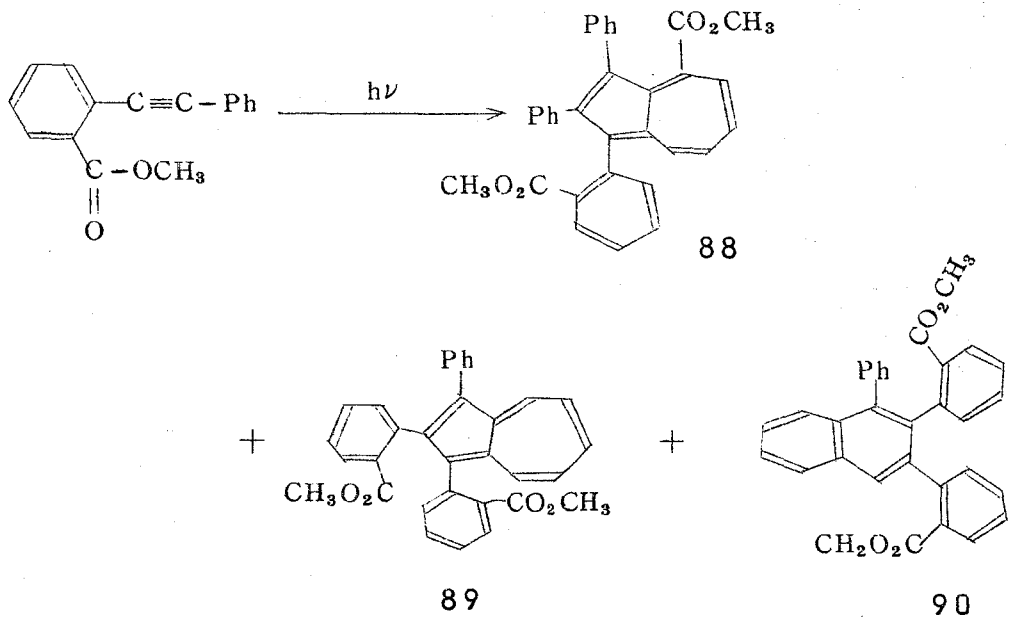
これらのアセチレンのオリゴメリゼーションの機構と関連して，本編で得られた結果を考察すると，次のように言えよう。すなわち，ジ－t－ブチルアセチレンのように立体的に大きな置換基を有するアセチレンでは，立体障害のためアセチレンのオリゴメリゼーション反応が阻止され一分子のアセチレンがパラジウムに配位した錯体を与える。ところが1つのt－ブチル基しか有しないフェニル－t－ブチルアセチレンではアセチレンの二量化段階で反応は停止し，シクロブタジェン錯体が生成する。したがって，Maitlis らの主張する機構もアセチレンの置換基の種類により少し異なってくるものと思われる。

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ェ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ェ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な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ェ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ェンのニッケルブ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ェンが遊離し，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ェ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。本論文中ででは，t－ブチル置換シクロブタジェンの塩化パラジウム錯体が光に対して安定であるため，シクロブタジェンをうまく遊離させることが出来なかったので，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よう。

なお，テトラフェニルシクロブタジェンの光反応で，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ェンを中間に経ると考えられる光反応も，第6章で述べたビ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]。



第9章　結　論

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ェ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－フェニルブチレイ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い出した。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る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シクロ〔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 らの主張するビ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，シクロブタジェ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，シクロブタジェン－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ェン錯体が，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ェ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，シクロブタジェンの炭素すべてが 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，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，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ビ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わりました守谷教授をはじめ，終始ご指導，ご鞭達を賜わりました化学教室の教授の皆様に謹し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わりました西田助教授をはじめ守谷研究室の諸氏に厚く感謝の意を表します。

引　用　文　献

1) 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, *Bvll.Chem. Soc.Jap*., 39, 2250(1966).

3) B.Eistert, "Newer Methods of Preparatiue Organic Chemistry", Interscience Publishers, New Yok, 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.Litle and D.R.Napier, *J.Am.Chem.Soc*., 80, 2257(1958).

8) A.C.Wilds and A.L.Meader. *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.Müeler, *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 "Oiganic 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.Brignell, 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.Boll, 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.Weekbald*, 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.Commun.*, 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.Commun.*, 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.Proceecling of the VIII Inteinational 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.Orgonometal.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. Tsutumi, *Inorg.Chem.*, 7, 1458(1968).

69) W.J.Tyerman,M.Kebarl,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，フェニルプ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, 2362(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.Nakamunra, *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).