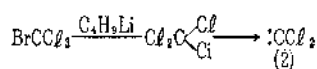
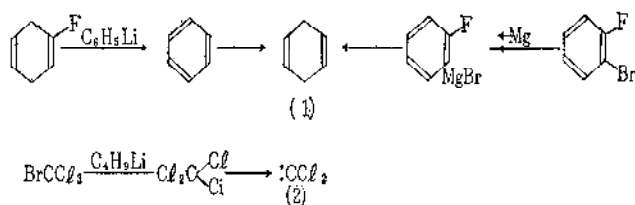


2. 有機金属化合物を用いる合成化学

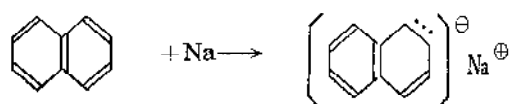
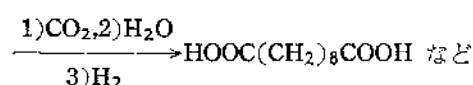
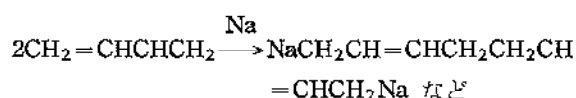
京都大学工学部合成化学教室 熊 田 誠

グリニャール試薬、有機リチウム化合物など、いわゆる、活性な有機金属化合物はかなり古くからアルキル化剤として広く利用されてきたことはすでに周知のとおりである。

これらの化合物が発見される以前はもっぱらアルキル亜鉛およびアリアル水銀がアルキル化剤として用いられた。しかし、今日でもなお、アルキル化の過程にある段階でとどめたいというような特殊な場合（たとえばカルボン酸クロリドからケトンの合成、三塩化ホウ素の部分アルキル化など）にはこれらの有機金属や有機カドミウムなどが利用されている。有機リチウム（および時にはグリニャール試薬）は上記アルキル化剤以外に、今日、各種のオレフィン、ジオレフィンなどの重合触媒として、あるいはベンザイン(1)やカルベン(2)のごとき反応性中間体の生成試剤としても重要な役割を演じている。



今日では Na-dispersion の使用によってフェニルナトリウムをはじめいくつかの化合物が容易に合成できるようになったので、有機ナトリウムも (Wurtz反応の過程と中間的に生成するというだけでなしに) アルキル化剤、重合開始剤として広く利用され、数多くの研究がなされている。特に最近、プタジエン、ナフタリン、ピフェニル、アントラセンなどの共役炭化水素に適当な溶媒中で金属ナトリウムを付加して得られる化合物は合成化学ならびに重合化学の面で興味深い。



有機アルミニウム化合物は Ziegler および協同研究者の独創的な、かつ広範囲にわたる研究の結果、有機金属に対する従来の認識をすっかり変えてしまった。オレフィンと水素と金属アルミニウムとから工業的規模において容易に製造する方法が確立されたこととその多岐にわたる反応性の発見とによって有機アルミニウムの化学は化学工業の一つのユニットプロセスとして重要な地位を占めるようになった。Aifol 法とよばれる、エチレンより直鎖状第一アルコールの合成、いわゆる Ziegler-Natta 触媒によるエチレンおよび α -オレフィンの重合プロピレンの二量化によるイソプレンの合成、 $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の電解によるテトラエチル鉛の製造とアルミニウムの精練、その他各種の有機合成への利用など、有機アルミニウムの応用は各方面におよんでいる。

以上のべたほか、反応の過程において有機金属あるいは有機金属錯体が中間体として形成され、それが合成化学反応の重要なポイントとなっているものが数多くある。

つまり、これらは、有機金属が触媒として作用する場合であり、主として遷移金属のオレフィンあるいはアセチレン錯体である。エチレンの直接酸化によるアセトアルデヒドの合成におけるエチレン-塩化パラジウム錯体、アセチレンの水和によるアセトアルデヒドの合成における水銀錯体、オキソ合成におけるアルキル-およびアシルコバルトカルボニルなどがその例である。

また最近、有機メタロイド化合物の合成化学への利用にも注目すべきものが少なくない。特に H.C. Brown によって見出され、かつ発展されたヒドロボレーションと G. Wittig によって発見されたアルキリデントリフェニルホスホランを用いるカルボニル化合物からオレフィンの合成法（いわゆる Wittig 反応）はその代表的なものであり、実験室においてそれらが示す価値は測り知れぬほど大きい。

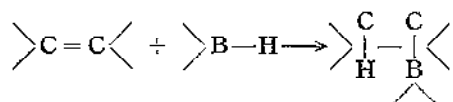
以上あげたのは有機金属化合物を用いる合成化学の一部にすぎず、それだけでもきわめて広範囲で、いずれも興味深く、かつ重要なものばかりである。紙数が許せば一つ一つを詳しく解説してみたいのであるが、できないことでもあり、またグリニャール試薬、有機リチウムおよび有機アルミニウムを用いる合成化学についてはすでに

にわが国においても多数の総説が書かれているので、多少偏った感じはするが、ここでは、ハイドロボレーション、Wittig 反応、金属カルボニルを用いる合成化学、および遷移金属触媒を用いるアセチレンとブタジエンの環化重合に焦点をしばって解説してみたいと思う。

2.1 ハイドロボレーション

2.1.1 概要と操作法

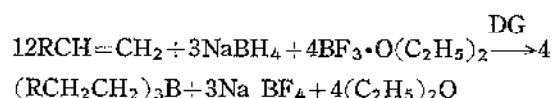
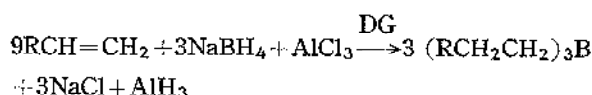
B-H結合は、簡単なアルケンより複雑なステロイドおよびビシクロペンテンにいたる、きわめて広範囲のオレフィン構造に容易に付加して有機ホウ素化合物を与える。



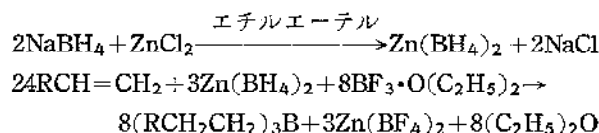
たとえば、1,2-ジメチルペンテン、 α -ピネンのようなシクロオレフィン、11-ジフェニルエチレン、*trans*-スチルベン、トリフェニルエチレンのような二重結合にアリール基が結合しているオレフィン、あるいは立体的に非常に強く障害をうけた二重結合を有する多くのステロイドなどがB-Hを付加する。つまり、臭素がC=Cに付加すると同じ程度にこの反応はうまく進行する。

この反応は1956年H.C. Brown らによって見出され、ハイドロボレーション (hydroboration) と呼ばれた。1)有機ホウ素化合物の重要な合成法の一つであるばかりでなく、むしろ、このようにして生成した有機ホウ素に対して酸化、プロトンリシス、異性化、置換などの反応を適用して、はじめに用いたアルケンから直接アルコール、アルカンあるいはアルケン異性体 (α -オレフィン) などを得る新しい合成化学反応として今口、実験室において広く用いられるようになった点に重大な意義がある。

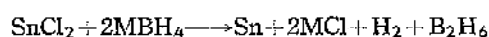
本反応の実際の操作にはいくつかの方法が提出されているが水素化ホウ素、ナトリウムをジグライム(diglyme, ジエチレングリコールジメチルエーテル, DGと略記)中で塩化アルミニウム、フッ化ホウ素エーテラート、三塩化ホウ素のような Lewis 酸 (この処理で発生期のジボラン B_2H_6 が生成する) とともにオレフィンと反応させる方法が最も簡便である。特に $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (bp 125° の液体) を、DGに溶かしたオレフィンと NaBH_4 との混合物に滴下させる方法が最もよく用いられる。反応式は次のとおり。



DGのかわりにテトラヒドロフラン (THF) を用いてもうまくいく。THFに懸濁させた NaBH_4 とオレフィンのなかへ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ のTHF溶液を添加するのである。この方法で、反応は 25° 、1 hr 後に99%完結する。 NaBF_4 は THF に溶けないからオルガノボランの溶液を容易に塩から分離できる。またジエチルエーテルに懸濁させた NaBH_4 に無水塩化亜鉛を添加すると水素化ホウ素亜鉛のエーテル溶液が得られる。これに $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ とオレフィンを添加することによってほとんど定量的に反応を進めることができる。

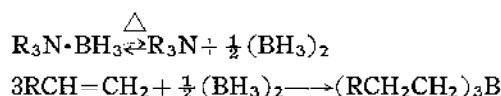


DGの使用をさけるための別法としてはかにも二、三が提案されている。たとえば、エーテル中で LiAlH_4 とフッ化ホウ素からいったんジボランを発生させ、これをオレフィンのエーテル溶液のなかへ通じる方法、あるいはオレフィンとフッ化ホウ素のエーテル溶液に LiAlH_4 を添加させ、ジボランの外部発生をさける方法など、いくつかの方法がある。ジボランの発生の一つの便法として、アルカリ金属ボロヒドリドを塩化スズ(II)と高温で反応させる方法も報告されている。2)



ジボランのかわりにアミン-ボランを用いる方法もある。3)

この物質はジボランと第三アミンとの反応で容易に得られる比較的安定な化合物である (トリメチルアミン-ボラン $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ は $\text{mp} 94^\circ$ の固体、ピリジン-ボランおよびトリエチルアミン-ボランは液体)。このアミン-ボランをオレフィンとともに $100 \sim 200^\circ$ に加熱するとハイドロボレーションが行なわれる。



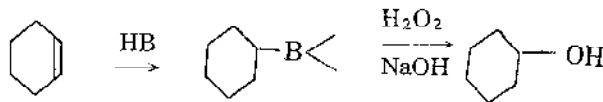
しかし一般に、さきに述べたボロヒドリド金属錯化合物を用いる場合に比べてこの場合は過酷な条件を必要とするため適当でない。たが、Hawthorne 4)によって新しくつくられたトリメチルアミン-*t*-ブチルボラン、*t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{BH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ を用いると 60° で 2 hr 以内でオレ

フィンのヒドロボレーションを行なうことができる。第三ブチル基の I 効果と立体効果が、ともに B←N 結合の解離を容易にするためである。このアミン-ボランはメチルポラートに t-C₄H₉MgBr を低温で反応させ、トリメチルアミンの存在において水素化リチウムアルミニウムで還元すると得られる。

2.1.2 ホウ素-炭素結合の反応

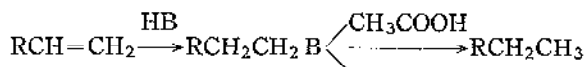
ヒドロボレーションによって有機ホウ素化合物がオレフィンから直接、かつ容易に得られるようになったため、有機ホウ素の反応を一般有機合成に利用しようとする研究が盛んに行なわれ、今日いくつかの重要なプロセスが確立されるにいたった。

酸化 オルガノボランをアルカリ性過酸化水素によって酸化するとアルコールになる。

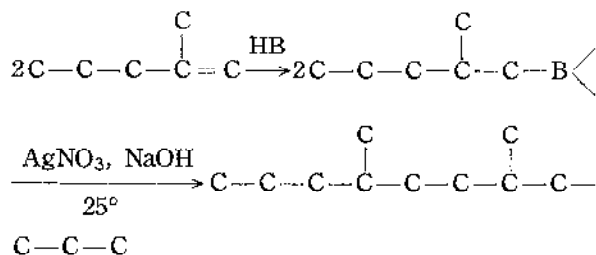


この反応は実際上定量的に、かつ普遍的に行なわれる。オルガノボラン中のホウ素が結合していたちようどその位置のところに OH 基が導入され、転位などの煩わしい反応を全く伴わない。従ってこの反応はヒドロボレーションにおける配向効果（二重結合のどの炭素にホウ素が結合するかということ）および反応の立体化学を研究する上きわめて重要な意義をもっている。

プロトノリシス オルガノボランはカルボン酸によってきわめて容易にプロトノリシスを受ける（酸および塩基の水溶液には比較的安定）。従ってヒドロボレーションに引続いてプロトノリシスを行なうことは一つの便利な二重結合の水素添加法である。

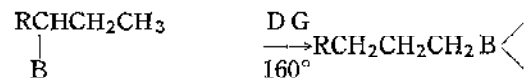
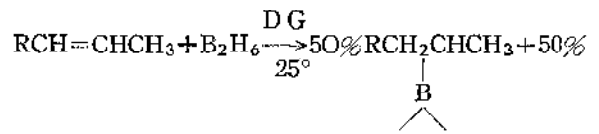


カップリング トリアルキルボランを水酸化ナトリウムの存在において硝酸銀で処理すると直ちにカップリングが起こる。この方法で、たとえば2-メチルペンテンのようなオレフィンを容易に4,7-ジメチルデカンに75~80%の収率で変えることができる。

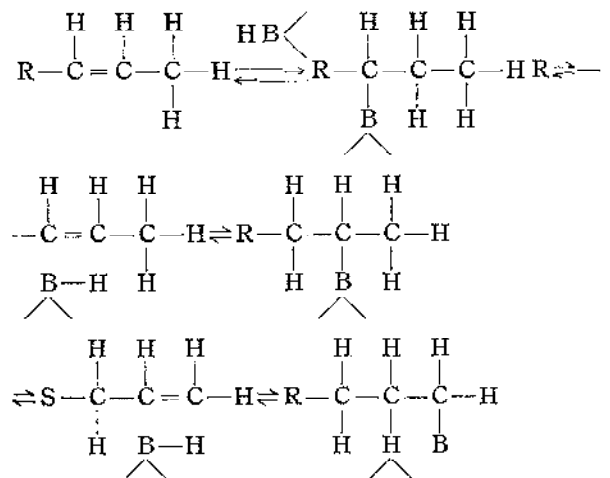


ヒドロボレーションには各種の官能基を有するオレフィンも使用できるから、この反応はいろいろの構造の化合物を合成する方法として有望である。

異性化 オルガノボランは100~200°Cにおいて容易に異性化して最も立体障害の程度の低いアルキル基にホウ素原子が結合するような化合物に変わる。つまりホウ素原子が炭素鎖の末端にむかって移動する。たとえば、2-ペンテンおよび2-ヘキセンはヒドロボレーションを行なった直後に酸化すればそれぞれの2-および3-アルコールの等量混合物が得られるが、ヒドロボレーション混合物を DG 溶液中で2, 3時間煮沸還流せしめた後酸化すると1-アルコールが得られる。



異性化の機構はおそらく次のとおりであろう。すなわちオルガノボランがまず部分解離しオレフィンと B-H 結合になる。引続いて再び付加が起こる。このプロセスが繰返して行なわれ、最後にホウ素原子が分子の最も障害を受けにくい位置にきて反応は停止するのである。



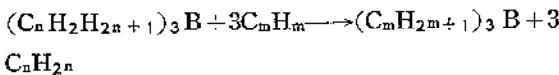
ジオレフィンをヒドロボレーションするとビス（1-ポロシクロアルキル）アルカンが生成するが、これを加熱して異性化すると環の拡大または縮小によって熱力学的に最も安定なヘテロ環を含む化合物に変わる。環の安定性は次のとおりで、表1は3種のジエンをヒドロボレーションした直後と異性化した後におけるホウ素の位置を示した Saegerbarth⁵⁾の結果である。



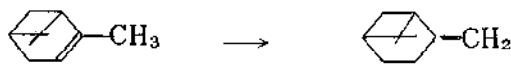
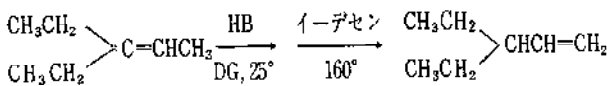
第1表 ハイドロボレーションされたジエンにおける異性化前後のホウ素の位置

ジエン	初期生成物 %	異性化生成物 %
1.3-ペンタジエン		
		70
		~100
1.5-ヘキサジエン		80
1.4-ヘキサジエン		100
		61
		39

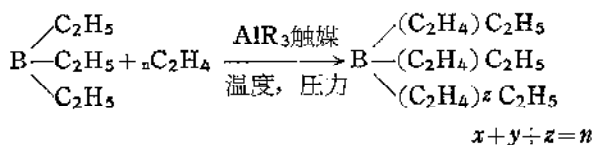
置換 上述の異性化の機構で示されるとおり、もし系内に他の同程度の、またはもっと反応性の大きいオレフィンが存在させるなら、始めに用いたオルガノボランのアルキル基をこのオレフィンによって置換することができるであろう。実際、Köster⁶⁾およびBrownらによって、この置換反応の例がいくつか報告されている。



この反応を利用して熱力学的に安定な内部オレフィンを、熱力学的に安定度の低いα-オレフィンに変えることができる。置換のためのオレフィンとしては1-デセンがよく用いられる。

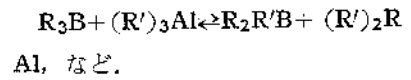


オルガノボランのエチレンへの付加 トリアルキルアルミニウムがエチレンに付加する反応は非常に容易に進行するが、トリアルキルボランの同様な反応はきわめてのろいかなり高温(200°C)においてのみ進行する。しかし触媒量のトリアルキルアルミニウムが存在するとトリエチルボランは比較的低温でエチレンに付加してトリアルキルボランの混合物が生成する。



ここでエチレンと反応したのは実はトリアルキルボラ

ンではなしに、トリアルキルアルミニウムであるように思われる。そしてアルキル交換が速に行なわれた結果としてオルガノボランのエチレンへの付加が観察されたのである。この交換反応はよく知られている。

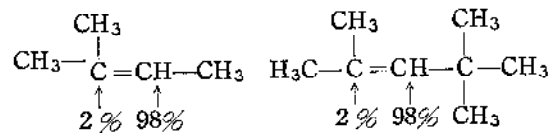


2.1.3 配向効果

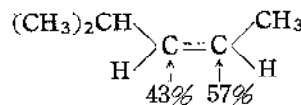
末端に二重結合を有する簡単なオレフィンのハイドロボレーションは主としてMarkownikoffの規則とは逆の方向に、つまり末端炭素にホウ素原子が結合するように行なわれる。しかしスチレンのようなアリール置換オレフィンでは非末端炭素へのホウ素原子の結合の割合が著しく増大する。以下に示した%はホウ素の結合する割合である。

スチレンへの付加の場合、*p*-位の置換基によって割合が大きく左右される。

内部二重結合を有するオレフィンでも、置換された程度が低い炭素原子にホウ素が結合する。

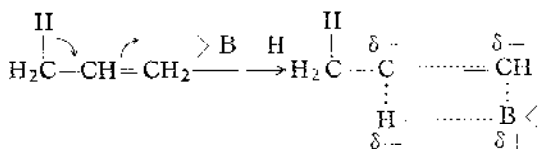


また立体障害の度合いが著しく異なる置換基を含む内部オレフィンの二つの位置についても、付加の配向性に著しい差はあらわれない。



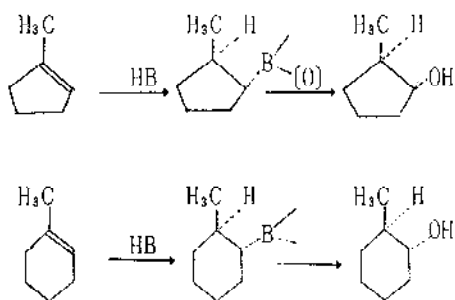
(ただし水素化ホウ素としてビス(3-メチル-2-ブチル)ボラン [(CH₃)₂CHCH(CH₃)₂]BH (ジシヤミルボラン disiamylborane とよばれる)を用いると、立体障害の程度の低いオレフィンの位置を選択的にハイドロボレーションすることができる。)

要するにハイドロボレーション反応は四中心遷移状態を経て進み、著しい立体障害のない限り、付加の方向は主としてB-H結合の極値>Bδ+—Hδ-によって左右されるものと考えることができる。

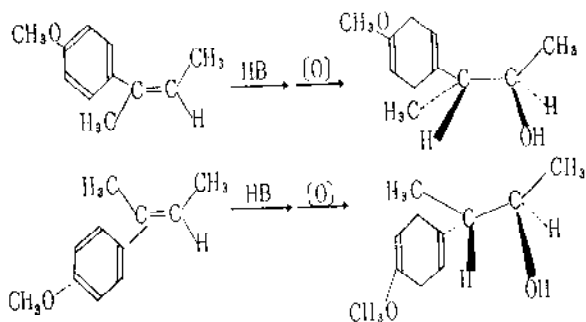


2.1.4 立体化学

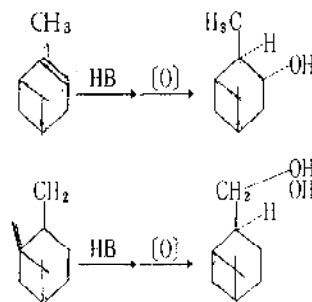
ハイドロボレーションは二重結合に対する B-H 結合のシス付加で、しかも二重結合の障害をうける程度の低い側からこれが行なわれるということが多くの例によって確立されている。たとえば1-メチルシクロペンテンおよび1-メチルシクロヘキセンをハイドロボレーションし、次いでアルカリ性過酸化水素で酸化すると、それぞれ純粋な *trans*-2-メチルシクロペンタノールおよび *trans*-2-メチルシクロヘキサノールが得られる。酸化のプロセスは立体配置を保持して進むから、ハイドロボレーションはシス付加でなければならない。



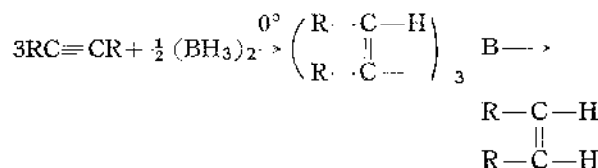
シス-水和反応はアルコールのジアステレオマーの合成に利用される。



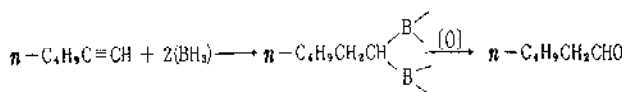
ノルボルネンはほとんどもっぱら *exo*-2-ノルボルネオールを、 α -ピネンはいソビノカンフェオールを、 β -ピネンは *cis*-ミルタノールを与える。



ペンテン-2、ヘキシン-2などのような二基置換アセチレン炭化水素はエーテル溶液中でジボランを付加して不飽和ホウ素化合物を形成し、氷酢酸の作用により高収率で対応する純粋なシスオレフィンになる。



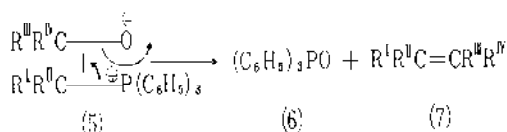
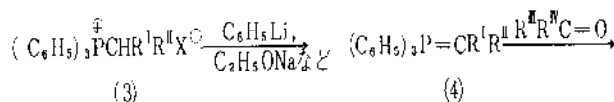
ヘキシン-1を大過剰の、立体的に障害をうけていないボランと処理すると二重のハイドロボレーションがおこり、2原子のホウ素が主として同一炭素原子上に結合した化合物を与える。酸化の結果、主生成物として1-ヘキサノールが得られる。



2.2 Wittig 反応

2.2.1 概 要

アルキルあるいはアラルキルトリフェニルホスホニウムハロゲン化物(3)に、適当な塩基を作用させることによって得られるアルキリアンあるいはアリーリデントリフェニルホスラン(4)は、アルデヒドおよびケトンと容易に反応して双性イオン(5)を与え、これは自発的あるいは加熱によって酸化トリフェニルホスフィン(6)を脱離してオレフィン(7)を生成する。



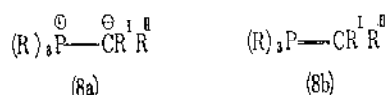
この反応は1954年 Wittig, Schöllkopf⁷⁾によって見出されたもので、今日 Wittig 反応としてよく知られており、>C=O結合を>C=C<結合に直接変換させる

方法として、合成化学上きわめて重要となっている。反応は一般に円滑に、かつ高収率をもって進行するので、テリケートな有機合成、特に天然物および関連物質（ポリアセチレン、テルペン、カロチノイド、ビタミンA、ビタミンD₂、ステロイドなど）の合成に広く利用されている。上記アルキリデントリフェニルホスホラン(4)のみならず、メチレントリメチルホスホラン $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ や $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{COCH}_3$, $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{HC}_6\text{H}_5$ ($n=0, 1, 2, 3$) および $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{P}=\text{C}(\text{H})-\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ のとき化合物もカルボニル化合物と円滑に反応するし、またメチレントリフェニルアルサン $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$ をはじめとしていくつかの類似構造をもつヒ素の化合物も同様にベンゾフェノンなどと反応してオレフィンを与えることも知られている。

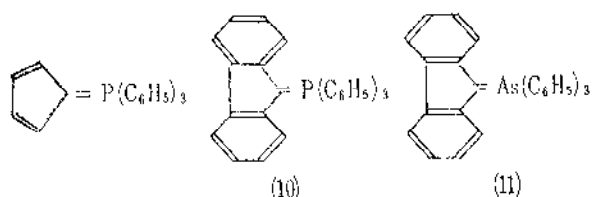
Wittig 反応に関してはすでに多くの総説⁷⁾が発表されているので、応用例の詳細についてはそれらに譲り、ここでは Wittig 試薬の合成法、反応性、反応機構などについて簡単に解説し、最後に関連反応に少し触れてみたいと思う。

2.2.2 Wittig 試薬の反応性

アルキリデンホスホランは構造 (8a) と (8b)、すなわちイオン結合型 (Ylid) と共有結合型 (Ylen) の二つによって表わされる。



ホスホランの安定性とカルボニル化合物に対する反応性の大小は主として、ホスホラン分子中における負電荷の分布状態が決まる。そしてこれはアルキリデン上の置換基R、Rと、リン上の置換基Rの性質に依存する。カルボアニオン (8a) の形を強化するような置換基の効果が大きいほど、カルボニル化合物に対する反応性の大きいことは、さきに書いた反応式から想像できよう。実際、共有結合型に近い構造を有するシクロペンタジエニリデントリフェニルホスホラン(9)はカルボニル化合物と反応しないし、フルオレニリデントリフェニルホスホラン(10)は反応するが反応性はメチレントリフェニルホスホランに比して低い。



リンに結合しているRの誘起効果(-I)が大きく、その結果リンの上に正の形式電荷を与える程度が大きいもののほど、リン原子のd軌道使用を容易にして共有結合型を安定化する。従ってこのような化合物は、-I効果の小さいRがリンに結合したホスホランに比して反応性は低い。表2に示したフルオレニリデントリフェニルホスホラン(10)とフルオレニリデントリ-n-ブチルホスホランとのカルボニル化合物に対する反応性を比較してみるとこのことがよくわかる。またこの表においてフルオレニリデントリフェニルアルサン(11)の反応性が上の二つ物質の反応性の中間に位置することがみられるが、この順位は各ホスホランの酸強度とちょうど逆になっている：pkaの値はトリフェニルホスホラン7.5、トリフェニルアルサン7.8、トリ-n-ブチルホスホラン8.0である。

Wittig 試薬は安定性および反応性に従って三つの群に大別できる。

(1) きわめて不安定で、かつ反応性の高いもの、多くのアルキリデントリフェニルホスホラン類がこれに属する。冷時、容易にカルボニル化合物、その他の極性試剤と反応する。

(2) 安定であるが、反応性が比較的高いもの。アセチルメチレントリフェニルホスホランやカルボエトキシメチレンホスホランなどでその数はあまり多くない。結晶しやすい無色の物質で、長時間保存できる。アルデヒドと反応するがケトンとは反応しない。

(3) 安定性がきわめて高く、反応性が最も低いもので、その数も最も少ない。代表的な化合物はシクロペンタ

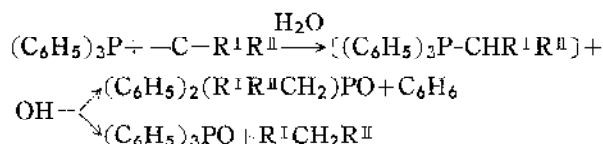
第2表 フルオレニリデントリフェニルホスホラン、トリフェニルアルサンおよびトリ-n-ブチルホスホランとカルボニル化合物との反応

カルボニル 化合物	オレフィンの収率% (Wittig試薬を基礎)		
	$(\text{C}_{13}\text{H}_8)_3\text{P}$	$(\text{C}_{13}\text{H}_8)_3\text{As}$	$(\text{C}_{13}\text{H}_8)_3\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
CH_3CHO	90	91	93
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	96	92	99
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	93	98	96
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	84	74	96
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	37	84	94
<i>p</i> - $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	0	97	94
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$	0	—	93

ジエニリデントリフェニルホスホラン(9) (黄色結晶, mp 230°) である。これはベンゾフェノン、フルオレノン、シクロヘキサノンおよびその他のケトンとは種々の有機溶媒中で長時間加熱しても反応しない。ベンズアル

デヒドとは反応するらしいが、はっきりした生成物は単離されていない。類似構造のフルオレニリデントリフェニルホスホラン(10)は表2に示したとおり二、三のアルデヒドと反応するが、アセトン、シクロヘキサノンなどは反応しない。

第2群および第3群の Wittig 試薬は水と反応しないから、反応を行なう際湿気の排除について心配しなくてよいが、第1群の試薬は次のとおり水と反応し、水酸化物の形成を経て分解していく。



2.2.3. Wittig 試薬の合成法

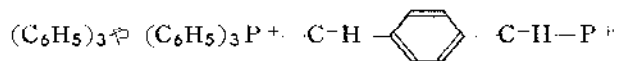
Wittig 反応の行なうにはまず第四ホスホニウム塩(9)

くり、それよりアルキリデントリフェニルホスホラン(4)を遊離させなければならない。第四ホスホニウム塩は普通、適当な溶媒中で、当量のトリフェニルホスフィンと有機ハロゲン化物との反応(放置または加熱)でつくられる。溶媒としてはエーテル、ベンゼンが最もよく用いられるが、トルエン、キシレン、クロロホルム、あるいは塩の生成しにくい時にはエトロメタン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミドなども用いられる。またこの方法で得にくいホスホニウム塩は、溶媒を用いず、トリフェニルホスフィンと過剰のハロゲン化物を加熱するとともに融解するといった方法で得られる。

Wittig 反応で最も重要な段階はホスホニウム塩からアルキリデンホスホランをつくることである。その方法は、生成するホスホランの性質で決まる。第1群に属

化合物は非水溶液中で有機金属をプロトン・アクセプターとして用いて得られる。エーテル、THFなどの中、窒素の雰囲気において、 C_6H_5Li 、 $n-C_4H_9Li$ のエーテル溶液を用いて行なわれることが最も多い。反応は低温で進み、アルキリデントリフェニルホスホランの形成の結果、溶液はオレンジないし桜色に着色する。また、ホスホニウム塩を液安中でナトリウムアミドで処置した後、アンモニアをエーテルまたはTHFで置換して反応を行なうことも行なわれる。またジメチルホルムアミドにホスホニウム塩を溶かし、アルカリ金属アセチドを作用させてホスホランをつくる方法もある。多くのホスホニウム塩はジメチルホルムアミド中でうまくつくられるから、この方法を用いるとホスホニウム塩を途中で単離することなしに Wittig 反応を行なえる。

ホスホニウム塩からアルキリデントリフェニルホスホランを遊離させる第2の方法は、プロトン・アクセプターとしてNa, K, Liなどのエチラートまたはメチラートを用いる方法で、第2群、第3群の安定なホスホランの単離に用いる。第1群のものでも比較的安定なホスホラン、たとえば $(C_6H_5)_3P^+ - C - H(CH_2)_2C - H - P^+$

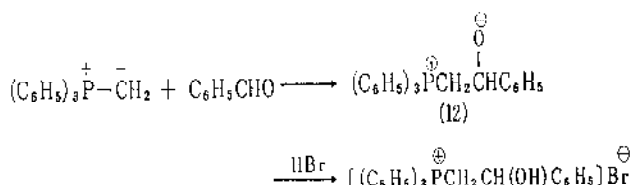


$(C_6H_5)_3$ などの合成にはこの方法が適用できる。

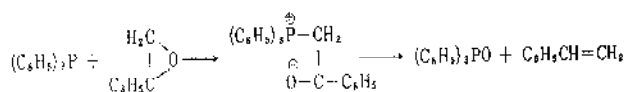
さらにまた、第2、第3群の安定なホスホランを得るにはホスホニウム塩の水溶液にカセイアルカリ水溶液を作用させるのが最もよい。この場合生成するホスホランはすぐ結晶として沈澱するから、これを集めて空气中で乾燥した後、反応に用いるのである。安定なホスホランとカルボニル化合物との縮合は普通ベンゼン、THF、クロロホルムなどの溶媒中において煮沸して行なわれる。

2.2.4. 反応機構と立体化学

さきに書いた式のとおり、まず第一にアルキリデントリフェニルホスホラン(4)と分極したカルボニル基からベタインが生成し、環状遷移状態を経てトリフェニルホスフィンオキシドとオレフィンになるという機構がWittigによって提出されている。ベタインの形成は次の反応で生成する安定なベタイン(12)の単離によって確認されている。

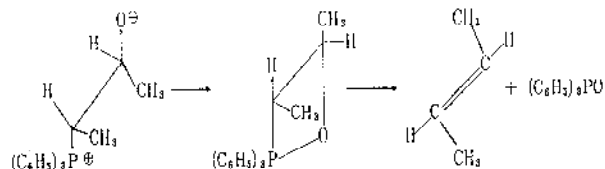


ベタインはHBrによって結晶性のよいブロムヒドリドとしてとらえられ、またこれはRLiによってもとのベタインに換えられる。このベタインをエーテルサスペンションにして60—65°で2、3時間加熱するとトリフェニルホスフィンオキシド(91%)とスチレン(67%)に分解する。同じベタインはスチレンオキシドとトリフェニルホスフィンから得られ、またこれは165°でスチレン(50%)とトリフェニルホスフィンオキシドになる。



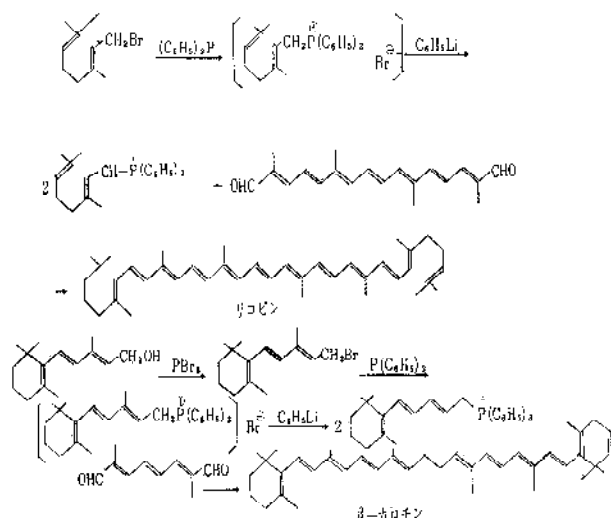
Boskin, Denneyはtrans-ブテン-2-オキシド、Cis-ブテン-2-オキシドとトリフェニルホスフィンとの反応を研究し、前者からは72%のCis-ブテン-2と28%のtrans-

ブテン-2が、後者からは81%の trans-ブテン-2と19%の Cis-ブテン-2の生成することを明らかにした。反応条件(50°)の下でこれら二つのオレフィンの相互間の異性化は2%以下であったから、この結果は次のとおりを示され、さきに提出された Wittig の機構を支持するものである。



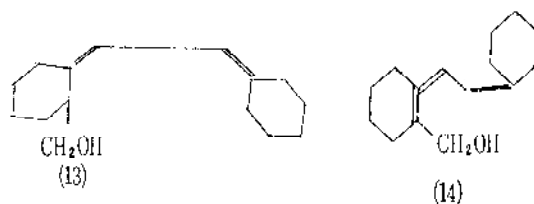
Wittig 反応の律速段階は、最近の Johnson⁹⁾ の研究によれば、ホスホランとカルボニル化合物からベタインが形成する過程であり、ベタインの開裂する段階が律速的となるのは立体効果が特に重要な場合のみであるといわれる。

非対称アルキリデントリフェニルホスホランとカルボニル化合物との反応の場合、一般的にいって、シスとトランスの両異性体の混合物が生成する。たとえば、ビニルメチレントリフェニルホスホランとベンズアルデヒドとの反応において、収率58%で、1-フェニルプタジエン-1,3の50%—50%のシス-トランス混合物が得られる。しかし多くの場合、トランス異性体が好んで、あるいはもっぱら生成する。かくて、ベンジリデントリフェニルホスホランとベンズアルデヒドから、70%のトランスと30%のシス異性体からなるスチルベン(収率82%)が得られる。また天然物(リコピン、β-カロチンなど)の合成の場合、多くはトランス異性のみが生成する。

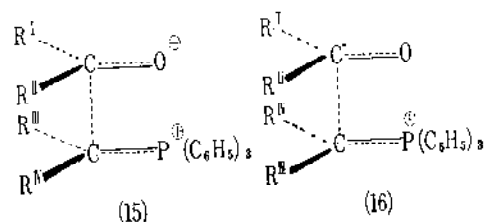


Wittig 反応の立体化学に関する系統的な研究はまだあまり行なわれていない。反応条件によってもシス-トランスの生成割合も変化するのである。たとえば、O-オキシメチルシクロヘキサリデンエチリデントリフェニル

ルホスホランとシクロヘキサノンとの反応で、-25°ではほとんどもっぱらシス-ジエン(13)が生成するのに、室温では多量のトランス体(14)を含む混合物が生成する。



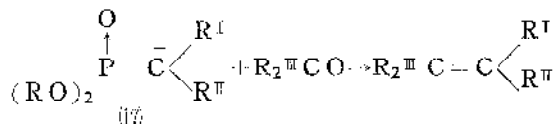
Wittig 反応で多くの場合、トランス異性体が生成しやすいという。反応の立体の特異性について *Lev-isalles*¹⁰⁾ は次のように考えている。オレフィン $R^I R^II C=C R^III R^IV$ が生成する立体化学は、ベタインの形成に先行して起こる遷移状態によって決定される。最も可能性の高い遷移状態は C^+-O^- と C^--P^+ の二つの双極子が、それらの間の静電的相互反撥が最小となるようにおかれた(15) (または16) であろう。そして遷移状態では次の二つ

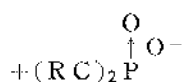


の相拮抗する力が働いている。(1)酸素からリン原子への電子移動、それによって四員環の形成が行なわれる。(2)結合していない炭素原子相互反撥による $C-C$ 軸のまわりの回転しようとする傾向。 R^I, R^II, R^III, R^IV の立体効果と極性効果に依存して、これらの間の相互反撥が最小であるような、従って最も大きな原子団がたがいに最も遠い位置におかれるような四員環の遷移状態(15)または(16) が最も好んで生成することになり、結局、最終生成物のオレフィンでは、最も大きな基がトランスの位置にくるようになるのである。大きな二つの基がシスに位置するような遷移状態では、大きな反応のエネルギー障壁を克服せねばならないだろうし、またそうでなければもとの成分に解離してしまうであろう

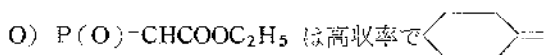
2.2.5. 関連反応

最近 Wadsworth, Emmon¹¹⁾ は Wittig 試薬よりも原料的に簡単な、反応操作も楽な、かつ広範囲に使用できるホスホナートカルボアニオン(17)を用いたケトンおよびアルデヒドとの反応によるオレフィン合成法を報告している。

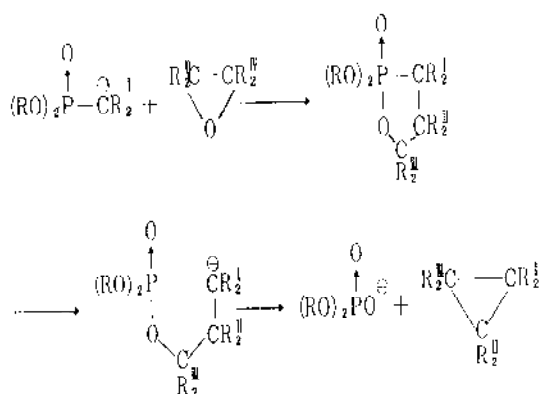




たとえば Wittig 試薬 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ とベンズアルデヒドとはテトラヒドロフラン中で 30hr 還流することによって、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ を生成するが、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}=\text{HCOC}_6\text{H}_5$ は室温でベンズアルデヒドと容易に反応し、Wittig 反応の場合と同じ収率で同一生成物を与える。また $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ はシクロヘキサノンと反応しないが、 $(\text{C}_2\text{H}_5$



$\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ を与える。あるいはまた、ホスホナートカルボアニオンにエポキシドを作用させるとシクロプロパン誘導体が得られる。



実験操作は次のとおりである：1, 2-ジメトキシエタン中に NaH を懸濁させておき、室温で $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}$ を加え、次いでこれにアルデヒドあるいはケトンを加える。 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ が沈殿するので水で希釈し、エーテル抽出によって目的物を単離するのである。

2.3. 金属カルボニルを用いる合成化学

水性ガスをコバルトや鉄触媒の存在において炭化水素に変換させる反応は、いわゆる Fischer-Tropsch 法として 1925 年以來知られているが、この反応が、系内で形成される金属カルボニルを介して進むということは当時まだよく確立されてはいなかった。金属カルボニルを有機合成に利用する方法の草分け的な研究は第二次世界大戦中に Reppe およびその協同研究者によって行なわれた。コバルト触媒の存在においてオレフィンと合成ガスからアルデヒドあるいはアルコールを製造する。いわゆるオキシ法はこの研究の数多くの成果の一つであり、今日世界の各国で工業化されている。そのほか、鉄カルボ

ニルの存在でオレフィンから直接アルコールを製造する。いわゆる Reppe のアルコール合成法や、ニッケルカルボニルの存在においてアセチレンからアクリル酸およびその誘導体を得る、いわゆるカルボキシ化法など、金属カルボニルの関与する合成化学反応のいくつかが今日工業化され、またその運びにいたっている。

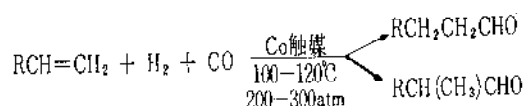
一方、1951—2 年にフェロセンが、少しおくれてビスベンゼンクロム (1955 年) が発見され、それによって遷移金属と不飽和有機原子団との間の結合に関して新しい考えが進展したが、このことは、これらときわめて関係の深い金属カルボニルへの関心を促がすことになった。上述のような工業的な立場からも、金属カルボニルの化学、特に有機合成への応用に対する興味はこの数年非常に高まってきた。

オキシ合成を除いて多くの場合反応機構はまだ十分に解明されてはいないが、次々に報告される新しい研究の結果から次第に反応過程の輪廓が浮びあがりつつあるようである。本章ではこの分野の化学の現状を簡単に解説してみたいと思う。なお詳細については最近 C. W. Bird¹²⁾ によって総説が発表されているので参照されたい。

2.3.1. アルデヒドおよびアルコール

a. オキシ合成

オレフィンと合成ガス(水素と一酸化炭素の混合物)との反応でアルデヒドを合成する方法はオキシ合成(Oxo-synthesis)あるいはハイドロホルミレーション(hydroformylation)の名で非常によく知られている。この反応で普通用いられる触媒はコバルト系で、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、コバルト塩あるいは還元金属コバルトの形で反応系にそうてんされるが、実際には系内で生成するコバルトヒドロカルボニルが真の触媒として作用する。このことは今日十分によく確立されている。反応温度は大體 100—120° 合成ガスの圧力は 200—300atm である。1-オレフィンを用いるときの反応の一般式は次のとおり。



普通、こうして得られるアルデヒドは接触水素添加してアルコールにされ用途に供される。このプロセスをも含めオキシ法ということが多い。工業的に用いられているオレフィンおよびそれより得られるアルデヒド、アルコールなどは表 3 のとおりである。1960 年におけるオキシ製品の生産量 (t/年) はアメリカ 110,000; イギリス 60,000; フランス 12,000; イタリア 5,000; 日本 10,000 といわれる。

ハイドロホルミレーションの反応速度も、付加の方向もオレフィンの構造、特に立体効果によって大きな影響をうける。速度は一般に次の順に低下する。

第3表 オキソ製品

オレフィン	最終生成物
エチレン	プロピオン酸, プロピオンアルデヒド
プロピレン	n-ブチルアルコール, イソブチルアルコール, n-ブチルアルデヒド, 酪酸, 2-エチルヘキサノール
プロピレントリマー	イソデシルアルコール
プロピレンテトラマー	トリデシルアルコール
プロピレン・ブチレンコダイマー	イソオクチルアルコール

直鎖状のα-オレフィン>直鎖状の内部オレフィン
>分枝オレフィン
シクロペンテン>シクロヘキセン<シクロヘプテン
>シクロオクテン

アルデヒド基は立体障害の低いほうの二重結合の炭素に結合しようとする。しかし反応温度を高くすると分枝状アルデヒドの生成割合が増加する。

オキソプロセスの機構は今日かなりよく確立されており、主として次の4段階で進むものと考えられている。

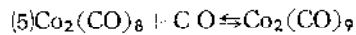
- (1) コバルトヒドロカルボニルの生成
- (2) オレフィンとコバルトヒドロカルボニルより炭素—金属σ結合の形成
- (3) 炭素—金属結合間への一酸化炭素のそ入
- (4) アシル—金属結合の切断

これらを式で示せば次のとおりである：

- (1) $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HCo}(\text{CO})_4$
- (2) $\text{HCo}(\text{CO})_4 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$
- (3) $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4 + \text{CO} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CO})_4$
- (4) $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CO})_4 + \text{HCo}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Co}_2(\text{CO})_8$

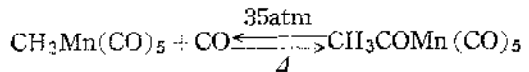
コバルトヒドロカルボニルは $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ から常温において形成し、このヒドロカルボニルとオレフィンとの反応は常温常圧で進むことが観察されている。触媒濃度が一定のとき、系の全圧が 120-380atm の範囲では、反応はオレフィン濃度に関して1次であり、全圧に無関係である。圧力が 100atm 以下では反応は水素に関して1次である。水素圧を一定にすると、反応速度は一酸化炭素の分圧が 8-12atm のとき最高で、これ以上一酸化炭素の分圧が増大すると速度は低下する。これは恐らく

(5)式の反応が起こってコバルトヒドロカルボニルの濃度を低下させるためであろうと考えられる。



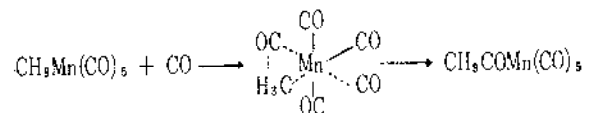
反応の第3段階にあたる一酸化炭素そ入反応(insertion reaction)は今日かなり多くの例について知られている。

アセチル、フェニルアセチル、およびベンゾイルマンガンペンタカルボニル $\text{RCOMn}(\text{CO})_5$ を迅速に加熱すると脱カルボニルを起こしてそれぞれメチル、ベンジルおよびフェルマンガンペンタカルボニル $\text{RMn}(\text{CO})_5$ になる。この反応は可逆的で、たとえばメチルマンガンペンタカルボニルを室温 35atm の一酸化炭素で処理するとアセチルマンガンペンタカルボニルに戻る⁽¹⁴⁾

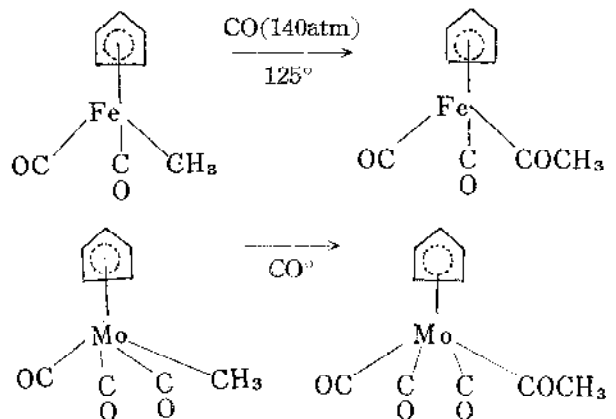


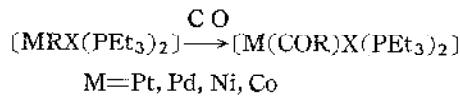
しかもおもしろいことに、上の実験で¹⁴Cを用いてもアセチルマンガンペンタカルボニルのアセチル基のなかには¹⁴Cは含まれなく、また $\text{CH}_3\text{---}^{14}\text{COMn}(\text{CO})_5$ 熱分解しても気相中に出てくる一酸化炭素には¹⁴Cは含まれない。つまりこのことは、気相中のCOが直接、アセチル基の所へはいったり、またそこから抜け出るのでなしに、もともとマンガンの結合していたCOが炭素金属の結合の間を出入することを示すものである⁽¹⁵⁾。換言するとこの反応は、金属上から炭素上へのメチル基の分子内転位にはかならない。

上記 $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ の一酸化炭素そ入反応について、種々の溶媒中で平衡論的ならびに速度論的に行なわれた研究の結果、反応の遷移状態は次のとおりを示され、溶媒の関与はないことが明らかにされた

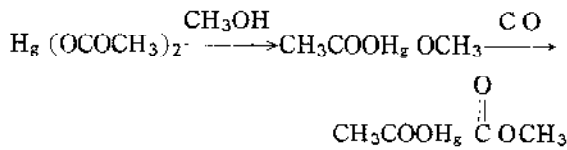


一酸化炭素そ入反応はC-Mn結合に限らず、多遷移金属と炭素の間のσ結合について知られている。二、三の例を反応式で示してみよう。





次の例は金属-酸素結合の間に一酸化炭素がそう入される反応である。



オキシ合成において、炭化水素が副反応生成物として伴うが、これに対しては次の機構が考えられている。

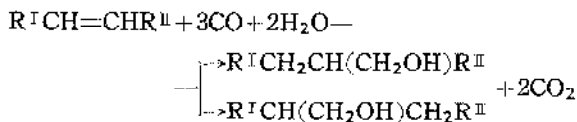


RがCF₃のときには一酸化炭素そう入反応は起こりにくく、またP一位に電子吸引性置換基を有するベンジル基の場合には上式で示される炭化水素の生成が強くなる。

オキシ合成に対して述べた反応機構は、以下に述べるところの他の金属カルボニルを用いる合成化学反応に対してそのままの形では適用できないかも知れないが、金属-炭素σ結合が生成して、この間に一酸化炭素がそう入される反応を基礎として理解できる例は随分ある。しかし機構の細部についてはまだ明らかでないことも多い。

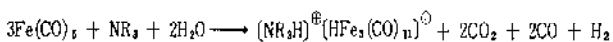
b. Reppe のアルコール合成¹⁵⁾

このプロセスは1942年 Reppe¹⁶⁾ によって見出された、オレフィン、一酸化炭素および水からアルコールを合成する方法である。オキシ合成と異なるのは、低温、低圧で段階でアルコールが生成する点である。



(R^I, R^{II} = H, アルキル)

触媒としては、鉄カルボニルにアミン (特にピロリジン) を加えたものが用いられるが、この際、次式で生成する鉄ヒドロカルボニルが真の触媒として作用するものと考えられている。

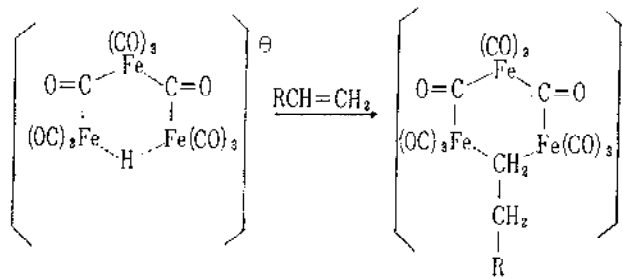


エチレンよりプロパノール (およびプロピオン酸) が、プロピレンよりブタノールが、ブテン-1 よりn-アミルアルコールと2-メチルブタノールが、またシクロペンチルカルビノールが得られる。

反応は温和な条件のもとで起こり、エチレン、プロピレンの場合には常圧80°でゆっくり進行するが、最適条件は圧力10-15atm, 温度90-110°Cである。

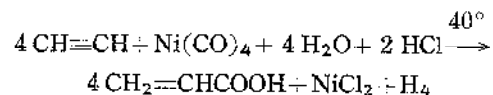
反応機構はオキシ合成の場合とほぼ同様に考えられている。すなわちヒドロカルボニルがオレフィンに付加して金属-炭素σ結合をつくり、この結合の間にカルボニル

がそう入される。次いで水によって分解されてアルデヒドになり、これが別のヒドロカルボニル分子で還元されてアルコールになる。一方、この反応に参加した触媒の残がいは一酸化炭素と水によってヒドロカルボニルに再び戻された活性を回復する。もっとも触媒の再生は定量的に進まなく、いくらかは不均化によって鉄(II)イオンになってしまう。



2.3.2. α, β-不飽和カルボン酸

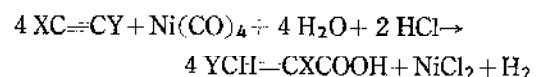
最も基本的な反応はアセチレンを酸水溶液の条件下でニッケルカルボニルと反応させてアクリル酸 (あるいはそのエステル) にする方法である。これには次式で示すようにニッケルカルボニルを化学量論的に用いる方法 (常圧, 40°C) と、一酸化炭素とニッケル塩とからニッケルカルボニルを反応系内で生成・反応・再生させる接触的方法 (30atm, 150°C) とが行なわれている。



鉄ペンタカルボニルFe(CO)₅も用いられないことはないが収率 (約28%) はNi(CO)₄を用いた場合 (上記反応では95% : 一般に50%以上) よりもはるかに低い。

文献に記載されているカルボキシ化反応は含水エタノール中 (この場合、生成物は酸のエステル化によって形成されたエチルエステルである。しかし緩衝溶液を用いるとエステルの生成を少しに止めることができる) のものが最も多いが、他の種々の溶媒 (第一, 第二, 第三アルコール, アセトン, メチルエチルケトン, ジオキサン, テトラヒドロフラン, 酢酸エチル, ピリジン, アニソールなど) のなかでもうまく反応は行なわれる。しかし水の存在が常に必要で、無水のアルコール中では収率はきわめて低い。

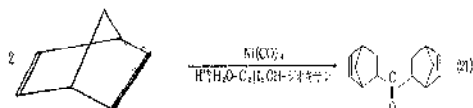
次式はさきの式をさらに一般化したものである。アセ



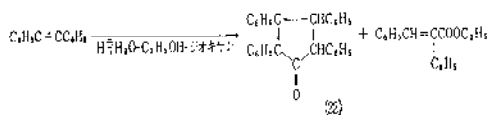
合成できるから、収率向上の条件が判れば興味深いプロセスとなろう。

2.3.6. ケトン、トロポン およびキノン

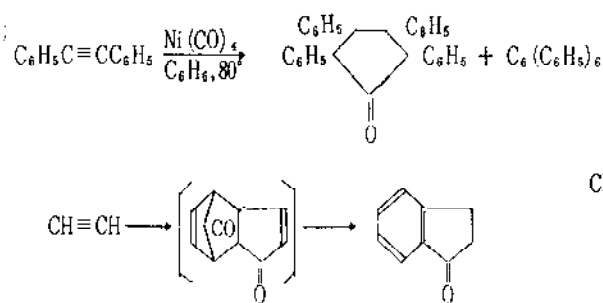
カルボキシレーションおよびヒドロホルミレーションでケトンが副産物として生成することは希でなく、条件次第では主生成物となることもある。たとえばエチレンの CO 触媒を用いるカルボキシレーションではプロピオン酸とともに15%の収率でジエチルケトンが生成する。またヒドロホルミレーションの条件下で、エチレンは多量のジエチルケトン、プロピレンはいくからのジプロピルケトンを与える。またビスクロ〔2.2.1〕ヘプタジエンを $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とエタノール・ジオキサン・酸性水溶液中で反応させるとケトン(21)あるいはそのテトラヒドロ誘導体が生成し、ジオキサンの割合の増加とともにそれらの生成量も増す。



トランは同様な条件の下で 2,3,4,5-テトラフェニルシクロペンタ-2-エン-1-オン(22)を主生成物として与え、*trans*- α -フェニル桂皮酸エチルの収率はきわめて低い。

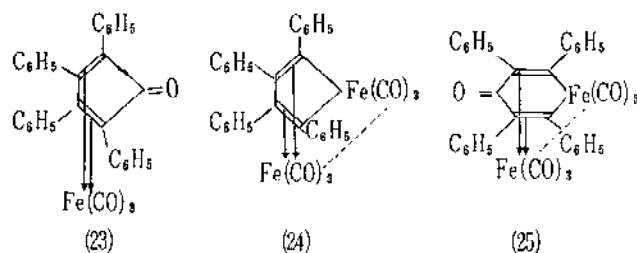


トランを非水溶液、つまりベンゼン中で $\text{Ni}(\text{CO})_4$ と煮沸するときテトラフェニルシクロペンタジエノンがヘキサフェニルベンゼンとともに生成する。同様な条件下でアセチレンからインダノンが(おそらくシクロペタジエノン二量体の形成を経て)生成する。



トラン鉄はカルボニルとの非水溶液中での反応は最も詳細に研究されている。反応は、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を用いる場合には沸騰するベンゼン中で紫外線を照射しながら、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ を用いる場合にはベンゼン中で加熱しながら、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を用いる場合にはベンゼン中で室温でかきまぜながら行なわれるが、結果はすべての場合同じ

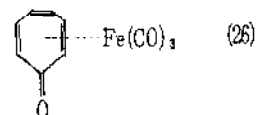
で、テトラフェニルシクロペンタジエノン・トリカルボニル鉄(23)、錯体(24)、(25)などが得られ、また少量のヘキサフェニルベンゼンとテトラフェニルシクロペンタジエノンも生成する。



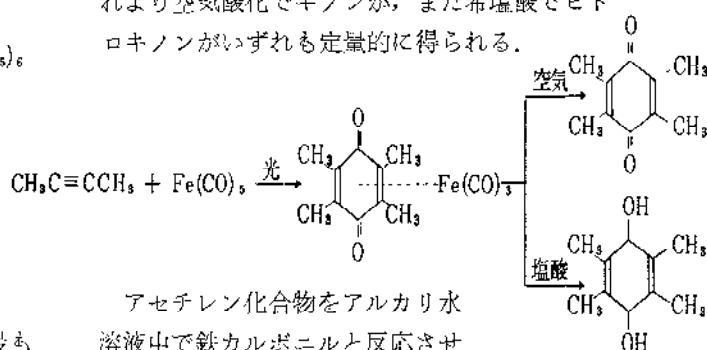
(24)および(25)は光照射、加熱あるいは酢酸中で臭素と処理することなどによってテトラフェニルシクロペンタジエノンあるいはその鉄トリカルボニル錯体(23)に変化する。(25)は硝酸酸化でベンゾキノンに、水素リチウムアルミニウムによる還元でヒドロキノンになる。

他のいろいろな構造の二基置換アセチレン $\text{R}\text{C}=\text{CR}'$ を上と同様な条件のもとで鉄カルボニルと反応させて対応するシクロペンタジエノンを得た結果が多数報告されている。

アセチレン自身 ($\text{CH}=\text{CH}$) を不活性溶媒中で $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ あるいは $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ と常圧または加圧下で反応させると上にかいたのと類似構造の錯体のほかにトロポン・鉄トリカルボニル錯体(26)が得られる。



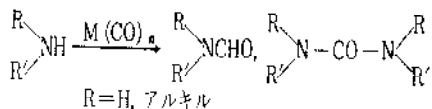
また、適当な条件の下では、アセチレン化合物と金属カルボニルとの反応でキノン類が生成する。たとえばジメチルアセチレンと鉄ペンタカルボニルとの混合物に光照射するとデトロキノン鉄トリカルボニルが生成し、これより空気酸化でキノンが、また希塩酸でヒドロキノンがいずれも定量的に得られる。



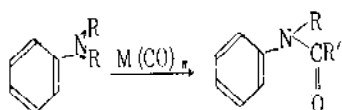
アセチレン化合物をアルカリ水溶液中で鉄カルボニルと反応させるとヒドロキノンがかなり多量(たとえばプロピン $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$ から 2,5-ジメチルヒドロキノンが30%の収率で)得られる。このようなヒドロキノンの生成は Reppe によって初めて見出されたもので、上述のような最近の活発な諸研究の源泉となった。

2.3.7. その他

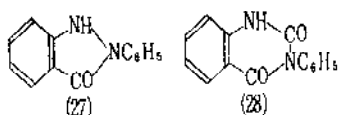
第一，第二アミンは多くの金属カルボニルと反応してN-ホルミル誘導体と尿素を生成する。反応は常温常圧で進むことが多い。



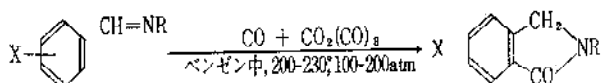
脂族第三アミンはN,N-ジアルキルホルムアミドを生成すると報告されている（アルキル基のゆくえんについては不明）が，アリール第三アミンは次のように反応するという（R=アルキル）。



アゾベンゼン，ヒドラゾベンゼン，ニトロベンゼンはオキソ合成の条件のもとでいずれもN,N'-ジフェニル尿素を与える。なおアゾベンゼンは $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と，一酸化炭素の圧力15Catm，温度170~190°の条件下で反応させると，ジフェニル尿素のほかに，2-フェニルイソダゾロン(27)ならびに3-フェニル-2,4-ジオキソ-1,2,3,4-テトラヒドロキノゾロン(28)を生成する。



多くのSchiff塩基も $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の存在において高温高圧（200~230°，100~200atm）下で一酸化炭素と反応し，フタルイミジン類を生成する。

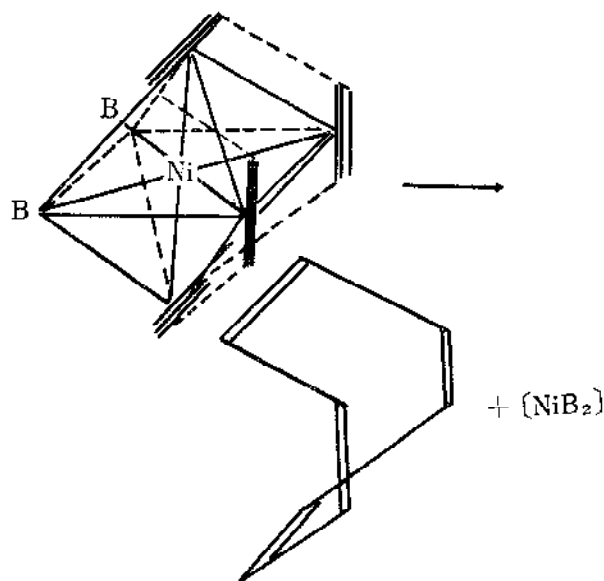


2.4 不飽和炭化水素の環化重合

アセチレンやブタジエンが遷移金属化合物の存在において環化重合しベンゼン，シクロオクタテトラエン，シクロオクタジエン，シクロドデカトリエンなどの環状不飽和炭化水素を生成することはReppeの研究以来多くの研究者の興味を集めている。最近Schrauzerなどによってこの反応の機構がまことに興味深く説明されているのでここに紹介してみたい。

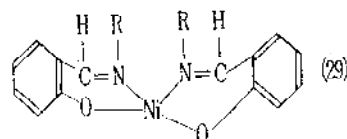
2.4.1. Reppeのシクロオクタテトラエンの合成機構(17)

ある特定の Ni^{II} 触媒の存在においてアセチレンを20~30atm，70~100°Cの条件下に，ジオキサン，テトラヒドロフラン，ベンゼンあるいはテトラリンなどの溶媒中で加熱するとシクロオクタテトラエン(COT)が生成する。触媒としてはアニオンがニッケルイオンに弱く結合しているようなニッケル化合物のみが有効であり，ジメチルグリオキシムやニッケルフタロシアニンのごとき安定な錯塩には触媒能がない。弱い配位子場(ligand field)をつくる Ni^{II} 錯塩は一般に八面体構造をとって常磁性であるが，強い場を生ぜしめる配位子が金属のまわりに結合した上記二錯塩のごときは平面四辺形構造で反磁性である。COTの生成は，ニッケル錯塩の配位子がアセチレンによって置換され，こうして生成するニッケル・アセチレン錯体の内部において4分子のアセチレンがCOTの生成に対して，つごうのよい幾何学的配置をとるようにおかれるとき可能となると考えられる(図1)。もしこ



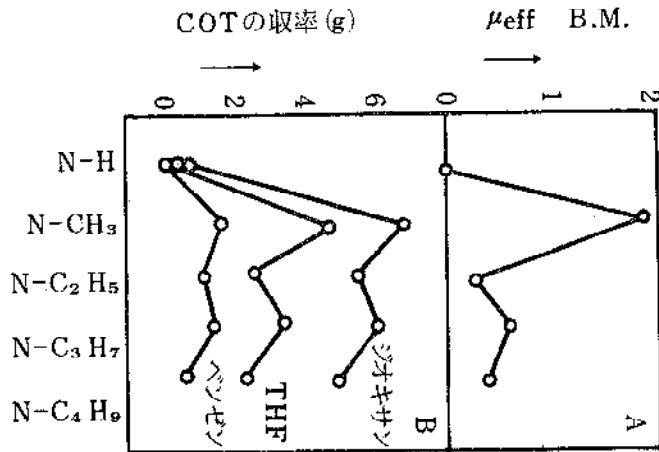
第1図 Ni錯体上におけるCOTの生成Bは配位子

の置換の段階が速度を決定するものであれば，弱い場をつくる配位子を含んだ錯塩は配位子交換の速度が大きいから触媒活性は大きいはずであろう。Schrauzerはこのことを Ni^{II} -ビス(N-アルキルサリシルアルドイミン)(29)を触媒に用いて証明した。



錯体(29)は室温で結晶状態では反磁性（従って平面構造）であるが，加熱したり，溶媒に溶かすと常磁性になら

(溶媒和によって八面体構造をとる). しかも溶液中に現われる磁気モーメントの大きさは有効な配位子場の強さによって変化し, 錯体例においてRをH, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉と変えていくとき, その大きさが交互に変化することがすでに Sacconi らによって報告されている.¹⁸⁾ 触媒としてこれらの錯体を用いて得られた



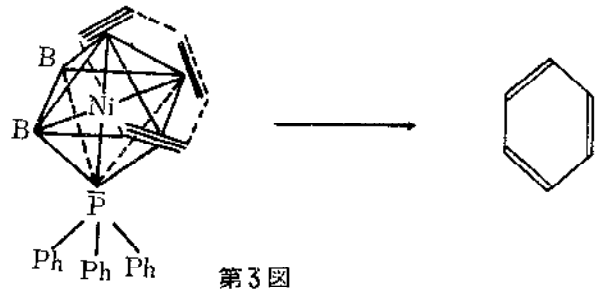
第2図 (A)Ni-ビス(N--アルキルサリシルアルドイミン)のベンゼン中における磁気モーメント(20°C)と (B)これらを触媒したときのCOTの収率

COTの収率は図2に示すとおりで磁気モーメントの大きさの変化と比例して変化することが観察される. この結果は上述の仮定の正しさを裏付けるものといえよう. ピリジン中ではCOTは生成せず, また水も不適當でその少量が反応を禁止する. このような溶媒中ではニッケル錯塩が強く溶媒和されるため, 塩基性の低いアセチレンがNi^{II}イオンの作用圏内にはいっていきることができないからであろう. ジオキサンおよびTHFはちょうどよい極性の溶媒で, ほどよい溶媒和能のために, 配位子を交換し, かつ自分自身がアセチレン分子によって置換されるものと考えられる.

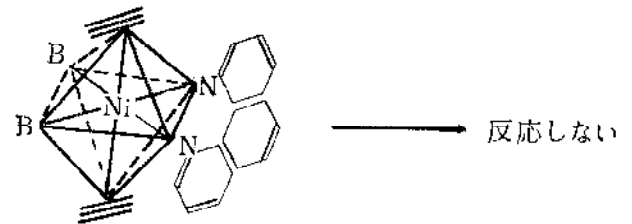
アセチレンはあまり強くない配位能をもつ配位子であるから, この分子によって'溶媒和'されるNi^{II}イオンは常磁性であり, アセチレン分子が図1のように八面体的に配置される傾向が強い. つまり, 前述のとおりCOTはこのようにして, アセチレンの4分子がNi^{II}錯体内部において幾何学的にちょうどよい位置におかれるとき生成するのである.

Ni^{II}-アセチルアセトナート, Ni^{II}-サリシルアルデヒド, ニッケルシアニドのごときCOT合成触媒の存在でアセチレンを反応させるとき, 触媒に対して1:1の割合でトリフェニルホスフィンを添加するとCOTの生成は全く起らず, そのかわりにベンゼンが好収率で得られる, これは(C₆H₅)₃PがNi^{II}錯塩の一つの配位座を埋

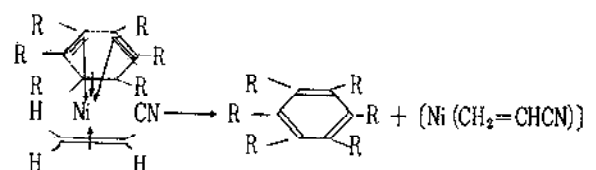
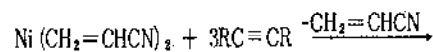
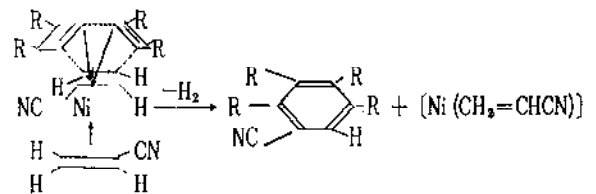
でしまい, 3分子のアセチレンがNiイオンのまわりに配位することを許さないためであろう(図3)σ-フェナ

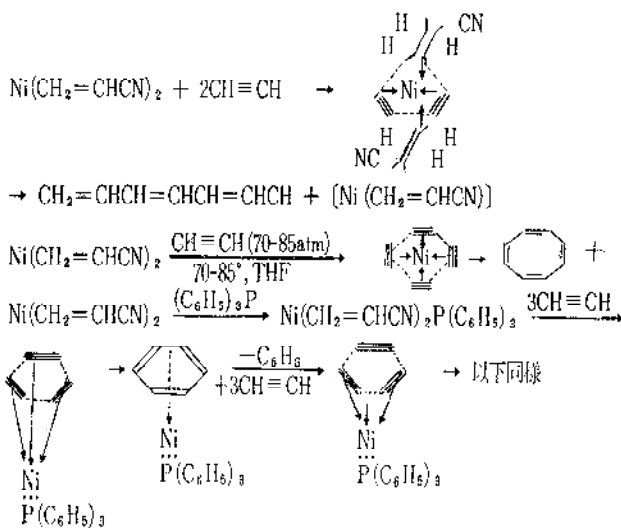


ントロリンを1:1で添加すると反応は全く阻止されるが, その理由も図4から容易に想像できよう.



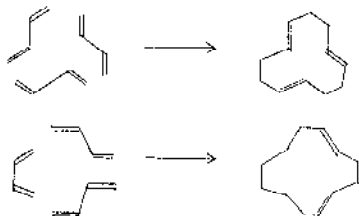
Schrauzer¹⁹⁾はまた, ビスアクリロニトリルニッケル(O) Ni⁰(CH₂=CHCN)₂が触媒または反応体として, アセチレンおよびその誘導体と反応してヘプタトリエンニトリル, ベンズニトリル誘導体およびベンゼン誘導体を生成し, 適当な条件の下ではCOTをも生成することを観察した. この場合もトリフェニルホスフィンがCOTの生成を抑制し, ベンゼンの生成に対して有利に作用する. 反応の機構はさきに述べたのと全く同様で, ニッケル(O)のまわりに適当な数のアセチレン分子が配位し, そこで反応が進ずるものと考えられる.





2.4.2. Wilke のシクロドデカトリエン およびシクロオクタジエンの合成

Wilke および協同研究者²⁰⁾ は、塩化クロム、チタン酸エステルなどをベンゼン中でトリエチルアルミニウムと処理して得る触媒にブタジエンを作用させることによってシクロドデカトリエン-1, 5, 9 を得た。たとえばクロム含有触媒の存在では総収率90%, うち40%が trans-trans-cis, 60%が trans-trans-trans の化合物が得られた。

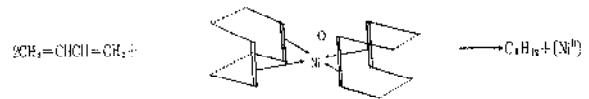


またニッケルを含む触媒を用いると約80%のシクロオクタジエン-1, 5, 5~10%のシクロドデカトリエン-1, 5, 9 および 5~10%のビニルシクロヘキセン-3 が得られる。

このようなプロセスは6をとえる員数の環状化合物の合成に対して最も円滑な、かつ簡単な方法であるので大量のシクロドデカトリエンが得られ、これを原料とする合成化学の開発の前途はきわめて明るい (たとえば trans-trans-trans-シクロドデカトリエンを原料とするナイロン-12の合成方法が実際 Wilke によって提出されている)

反応機構はさきのべたCOTの生成の場合と同様で0価の遷移金属のまわりにブタジエン分子の1コないし3コが適当に配位し、そこで環化重合がおこり、次いで重合体は別のブタジエン分子によって置換されるといったプロセスが相次いでおこることにより進行するものと

考えられる。たとえばシクロオクタジエン-1, 5の場合を図示すると次のようになる。



2章の文 献

- 1) H.C Brown, B.C. Subba Rao, *I. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5694 (1956). なお最近、次の成書が刊行された。H.C. Brown, "Hydroboration", W.A. Benjamin, Inc., New York (1962).
- 2) W. Jeffers, *Chem. & Ind.*, **1961**, 431.
- 3) M.F. Hawthorne, *J. Org. Chem.*, **23**, 1788 (1958); E.C. Ashby, *ibid.*, **81**, 4791 (1959).
- 4) M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5836 (1959); **82**, 748 (1960); **83**, 2541 (1961).
- 5) K.A. Saegbarth, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2081 (1960).
- 6) R. Köster, *Ann.*, **618**, 31 (1958).
- 7) G. Wittig, U. Shöllkopf, *Chem. Ber.*, **87**, 1318 (1954). なお Wittig 反応に関しては次のような総説がある: S. Trippett, "Advances in Organic Chemistry" Vol. 1, p. 83 (1960) Interscience; L.A. Yanovskaya, *Uspekhi Khim.*, **30**, 813 (1961); U. Shöllkopf, *Angew. Chem.*, **71**, 260 (1959).
- 8) M.J. Boskin, D.B. Denney, *Chem. & Ind.*, **1959**, 330.
- 9) A.W. Johnson, R.B. La Count, *Tetrahedron*, **9**, 130 (1960).
- 10) J. Levisalles, *Bull. soc. chim. France*, **1958**, 1021.
- 11) W.S. Wadsworth, W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961).
- 12) C.W. Bird, *Chem. Revs.*, **62**, 283 (1962).
- 13) T.H. Coffield, J. Kozikowski, R.D. Closson, *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957).
- 14) F. Calderazzo, F.A. Cotton, *J. Inorg. Chem.*, **1**, 31 (1962).
- 15) N.V. Kutepow, H. Kinder, *Angew. Chem.*
- 16) W. Reppe, H. Vetter, *Ann.*, **582**, 133 (1953).
- 17) G.N. Schrauzer, S. Eichler, *Chem. Ber.*, **95**, 055 (1962).
- 18) L. Sacconi, P. Paoletti, G. Delre, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4062 (1957).
- 19) G.N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **94**, 1403 (1961); *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5310 (1959); *ibid.*, **82**, 1008 (1960).
- 20) G. Wilke et al, *Angew. Chem.*, **69**, 397 (1957); **71**, 574 (1959); **72**, 581 (1960); **73**, 33 (1961).