

新しい多脂環化合物—高次プロペラン

大平 愛 信*

有限の資源である石油の有効利用の観点から、石油中に大量に含まれている多脂環炭化水素の分離および特性づけとともに、殆んど未開拓の分野として残されている多脂環化合物の化学の確立が強く求められるようになってきた。多脂環化合物は、カゴ状化合物を含む σ -結合によって包囲された空間をもつ化合物群と三次元的ひろがりをもつ化合物群とに大別される。前者は、夢の化合物として登場してきたプリズマン(1)、キューバン(2)などの高ひずみ化合物の合成によって触発された化合物群で、現在はテトラヘドラン(3)、ハウザン(4)、ドデカヘドラン(5)などの合成に関心がむけられている。

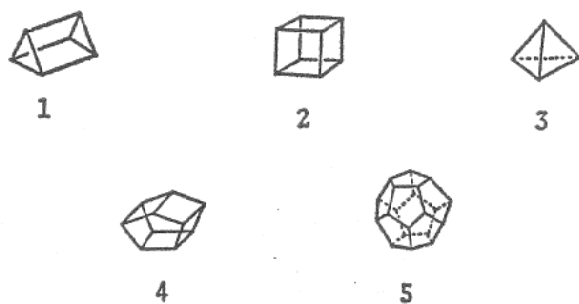


図1

後者の多脂環化合物としては、ステロイド、アルカロイド、テルペノイドなどの天然物をはじめとしてプロペラン(6)、ロータン(7)、マンキサン(8)、パドラン(9)、カテナン(10)など多くの興

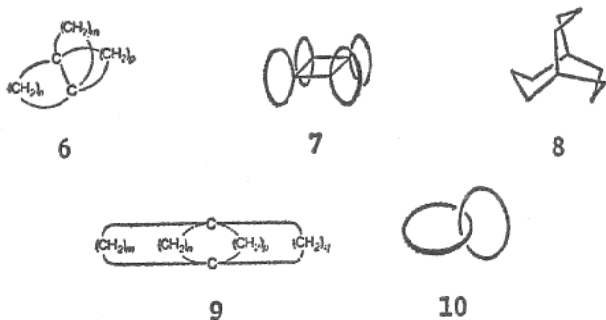


図2

* 大平愛信 (Yoshinobu ODAIRA), 大阪大学, 工学部, 石油化学科, 教授, 工学博士, 有機化学

味ある新規化合物がしられており、それらの合成および物性に関する研究が精力的になされつつある。

上記のうち炭素—炭素単結合に縮合した三環性化合物はその形状が船や飛行機のプロペラに似ているところから1966年に Ginsburg によりプロペラン(6)と名付けられて以来、種々の大きさの脂環からなる (m,n,p) プロペランの合成が積極的におこなわれてきた。現在は最小のプロペラン(11) (m=n=p=1) や (12), (13), (14) のような分子内にプロペラン骨格をもつ多脂環化合物すなわち高次プロペランの合成が興味の対象となっている。

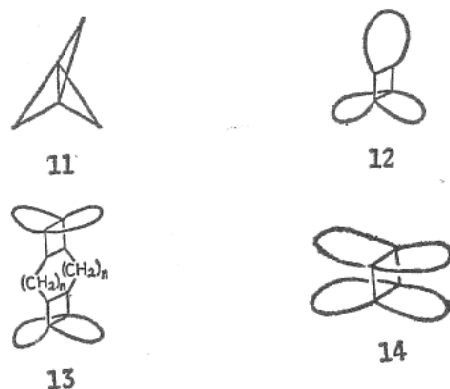


図3

本稿においては、筆者らの研究成果を中心に高次プロペランの合成とそれらの空間的に強く圧縮された構造に基因する興味ある物性について述べる。

四環性(12)の高次プロペランの合成は、主として双環性エノンと環状オレフィンとの $[2\pi + 2\pi]$ 光付加によった。この種のプロペランで最も重要なことはそれを構成する各とくに近接した脂環間の水素—水素反撓の問題である。たとえばいずれも最低励起状態が $\pi\pi^*$ -三重項である一連の2, 3-ポリメチレンシクロペンテンとシクロヘキセンとの光反応では高収率で目的物がえられるが、問題は異性体の数である。

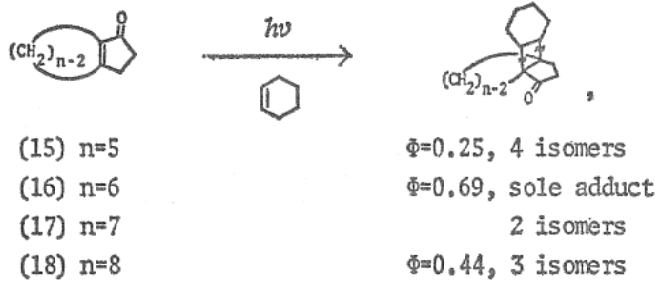


表 1

形式上は図示されるように4種の異性体が可能であるが、とくにエノン(16)では唯一の付加体しかえられない上 X線解析結果から trans-(cis-anti-trans) 体であることが示されていることが注目される。(単環のシクロペンテノンのときには cis-体がえられる)。

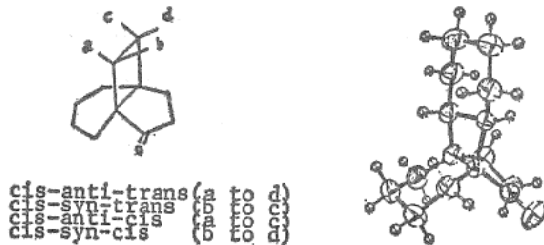


図 4

つまり、近接脂環の水素-水素反撥を最小にするために一見不安定な trans-付加をせざるをえない窮屈な構造であるということだ。したがって他の可能な3種の異性体はとてもじゃな

い。しかし、これが(15)や(18)になると、ポリメチレン環が平面な(反撥が少ない)また動きやすい(反撥をさけるように容易に変形できる)5員環や8員環なので数多くの異性体ができる。勿論、エノンに光付加する脂環オレフィンの反撥におよぼす効果も大きく、たとえばエノン(19)においては C₆ 以上では容易に2種の trans-付加体がえられるが、C₅ のシクロペンテンでは反撥増大のため全く付加体がえられず、いわゆる置換型の(20), (21), (22)がえられるのみである。(図 5)

水素-水素反撥回避の結果剛直な構造を強いられたこの高次プロペランは興味ある特性を示す。たとえば、15 eV という穏やかな条件下でも容易にシクロブタン環の開裂がおり、そのマスペクトルにおいてかすかな親ピークが認められるのみだし、容易に光加溶媒分解をうけて興味ある三環性化合物(23, 24)を定量的にあたえる。(図 6)

(13)型の高次プロペランは、(12)型の場合と同様に双環性エノンと環状ジエンとの段階的または一段の光付加によって合成されるが、(29)や(30)もまた高次プロペランのいちじるしい特性を示す。(図 7)

(14)型の層状構造をもつ高次プロペランについては、若干の異節環を含む類似体などが知られ

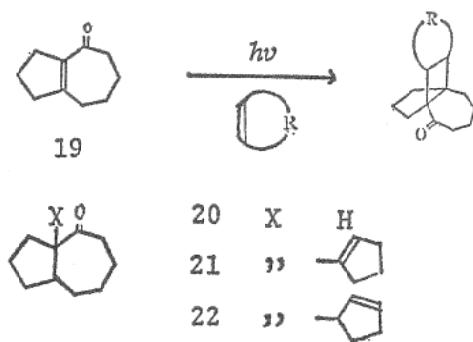


図 5

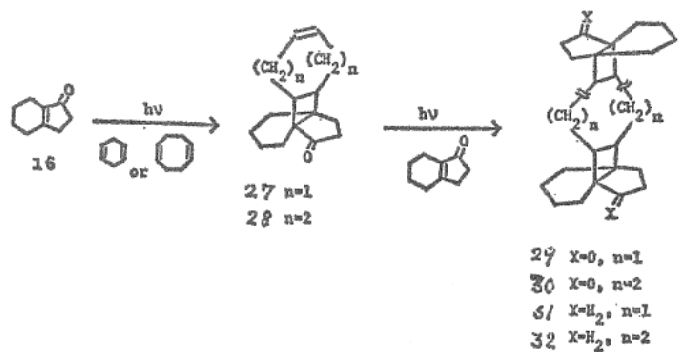


図 7

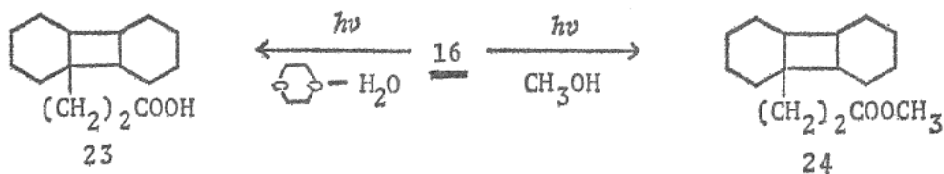


図 6

ているのみで、それも構造に基因する物性については全く未知のままである。

前述の(12)型プロペランの合成において、構成する脂環が5や8員環のとき空間を通しての近接脂環間の水素-水素反撥が減少化されるという知見がえられているので、両環よりなる双環性エノン(13)の光二量化をおこなったところ、予期通り好収率で anti-head to tail, anti-head to head の2種の異性体からなる目的物がえられた。好ましくない水素-水素反撥を極度にさけるように2つのシクロオクタン環が変形している様子がX線解析図からわかる。

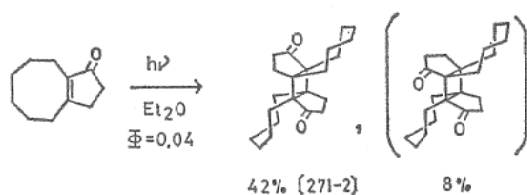


図8

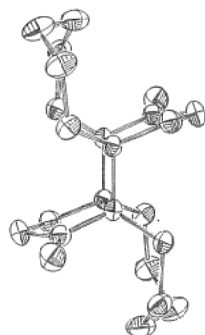


図9

(一方、エノン(15), (16), (17)では全く光二量体はえられず、また(18)より高次のエノンでは優先的に分子内水素引きぬき反応が進み三環性のシクロペンタノンなどがえられるのみである。)

(12)型よりさらに剛直な構造をもつ(14)型層状高次プロペランはマスペクトル (25 eV) において全く親ピークをしめなさい。また、化学反応性においても特異な性状を示す。勿論それは水素-水素反撥に基因するものであるが、低次プロペランの反応性との比較からみてる。

まず、ケトンの過酸化によるラク톤を生成する Baeyer-Villiger 反応においては三環性および四環性プロペランは反応速度の差こそ

あれ円滑に酸化されるが、五環性プロペランでは酸化されない。

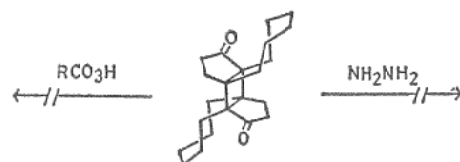
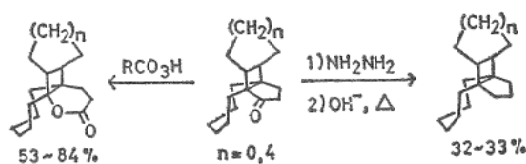


図10

Relative Reactivity of Propellanones

Propellanones	rel. reactivity
	1.9
	1.7
	1.0
	0.18
	0.14
	0.007
	0.0

図11

また、ケトン還元する Wolff-Kishner 反応においても五環性プロペランのみが還元されない。周知のように、上記2反応は二分子反応でその律速過程でケトンの炭素原子が sp³ 構造をとる中間体を生成するが、五環性プロペランではすでに窮屈な構造なのにさらにかさ高くなるそのような中間体の生成が困難なため未反応という結果になる。しかし、光加溶媒分解反応のような一分子反応では反応を通してのかさばりの増大がみられないから、他の低次プロペランと同様に五環性プロペランでも反応が円滑に進む。

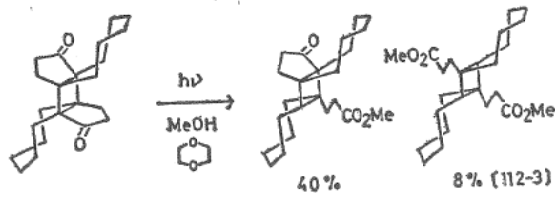


図12

紙面の都合上詳述できないのが残念であるが、本稿で述べたプロペラン類が一見奇異な構

造をもつだけに人工的化合物という印象をいだかれた読者のために、すでに古くプロペラン構造をもった天然物すなわちアルカロイドの一種の Annotinine などが *Lycopodium annotinum* から単離されていることを付記しておく。

終りに、本稿をかりてX線解析をして頂いた大阪大学工学部石油化学科の笠井暢民教授および笠井研究室の皆様様に謝意を表します。