アセチレンの環化反応

有機遷移金属化合物を中心にして

萩原 信 衛*

Cyclization of Acetylenic Compounds

In the Presence of Organometallic Compounds

Nobue HAGIHARA

まえがき

アセチレンの最も一般的な環化反応は分子からベンゼンが生成する反応である。古く Berthelot が加熱レトリート内にアセチレンを通じてベンゼンその他の生成物を得たことはよく知られているが、このような熱反応では $C\equiv C$ 結合の切断や重合、環化脱水素、水素添加などのいろいろの副反応のためにベンゼンの生成はわずかである。その後もこの種の反応が相当研究され、たとえばアルミニウムカーバイドの上で 720°C 位でアセチレンを通じるとベンゼンの収率が相当良くなることが報告¹⁾されているが、それでも高温反応のため副生物も多い。ところが第2次世界大戦中ドイツの I. G. 社で研究された所謂 Reppe 反応では金属カルボニルや金属錯化

合物を触媒に用いる高压アセチレンの反応でベンゼン環、シクロオクタテトラエンなどへの環化反応、アセチレンと CO からアクリル酸を合成するカルボニル化反応などが見事に行われ、戦後わが国にも紹介されて、その触媒の巧妙な使用、反応型式の新しさのために関心を集めたものである。ここに用いられた触媒の性質などが最近のフェロセンその他のいろいろの有機遷移金属化合物の研究に伴って明らかになってきたし、またこのようなアセチレンの反応の機構に関係した研究も多く報告されている。これらの研究はまだ現在の段階では基礎的なもので工業的应用には程遠いものであるが、有機遷移金属化合物上での興味ある反応の一例として本章ではそういう意味でのアセチレンの環化反応の最近の報告をまとめてみたいと思う。なお参考のために有機遷移金属化合物の概略を表1に記しておく。

表 1

分 類	例
遷移金属アルキル、アリール	$(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Ti}$, Ph_3Cr , Et_3Cr , Ph_3W , Ph_2Mn , $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Au}$
金属カルボニル	$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$
サンドイッチ型錯化合物	$M = \text{大多数の遷移金属}$ $M = \text{Cr, Mo, V,}$
混 合 型	$[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{CH}_3\cdot\text{Cp}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{R}_2\text{Ni}(\text{PR}'_3)_2$
ジエン錯化合物
オレフィン、アセチレン錯化合物	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2\text{PtCl}_2$, $(\text{RC}\equiv\text{CR})_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4$, $(\text{RC}\equiv\text{CR})_2\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$

I. ベンゼン環への環化

1. 金属カルボニル類縁化合物を用いて Reppe²⁾

はニッケルカルボニル-ホスフィン触媒を用いてアセチレンからベンゼンやスチレンを合成する反応、アセチレンといろいろのビニル化合物からシクロヘキサジエン誘導体を合成する反応を見出したのはもう大分古い研究になったが、新しい形態の触媒を用いたこ

* 大阪大学産業科学研究所 (大阪府堺市北花田町 555)

と、副反応が起らず反応が選択的に進行することなど優

れた反応である。その後 Sauer ら³⁾は同じ触媒を用い低温で反応を行ってアセチレンとアクリロニトリルから鎖状のヘプタトリエノニトリルが生成することを報告している。また最近では Hübel ら⁴⁾がアセチレン化合物として $\text{Ph}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Ph}$, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{Ph}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ などを用い、触媒として

などを用いて環化反応を行いその生成物、機構について報告している。

以上に記した金属カルボニルに似た化合物として最近金属とアクリロニトリルの π -錯化合物が報告されている。Schrauzer⁵⁾ は金属カルボニルの CO をいろいろな化合物で置換する研究を行っている時に、ニッケルカルボニルとアクリロニトリルを加熱すると容易に赤色結晶が得られ、これがビスアクリロニトリルニッケル $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ であることが分った。アクリロニトリルが金属に配位した錯化合物として今まで知られている

ものは皆 (2) のように窒素で配位しているのに反し、ビスアクリロニッケルはビニル基のところで配位した新しい型の π -錯化合物であることが赤外吸収などの点から証された。このような構造であると、ある程度の欠電子的性質をもっていることが予想されるが、事実このものはトリフェニルホスフィン Ph_3P と反応して黄色の $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2(\text{Ph}_3\text{P})$ を与える。Schrauzer はこのホスフィン付加物を触媒に用いて前記のアセチレンとアクリロニトリルからヘプタトリエノニトリルが生成する反応を行ったところ $\text{Ni(CO)}_4(\text{Ph}_3\text{P})$ の場合のような誘導期間もなく反応が円滑に進行することが分った。それで $\text{Ni(CO)}_4(\text{Ph}_3\text{P})$ を触媒に用いた時もまづ $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2(\text{Ph}_3\text{P})$ になり、これが真の触媒作用を呈する

ものであるとしている。

また Kettle, Orgel ら⁶⁾はこのようなアクリロニトリル錯化合物の生成を鉄カルボニル Fe(CO)_5 について行ったところ黄色結晶の $\text{Fe(CO)}_4(\text{CH}_2=\text{CHCN})$ m.p. 47~48°C が得られ、この化合物もビニールの

ところで配位していることが証された。この場合アクリロニトリルの代りにベンゾニトリルを用いると3分子環

化して triphenyltriazene を生成するのもアセチレンの環化と対比して興味がある。

以上のように金属カルボニルなどを用いてアセチレンがベンゼン環に環化する機構としてはアセチレン3分子がベンゼン環になり易いような状態に配位するとも考えられるし、また中間体として後に述べるようなシクロブタジェンが生成し、これとアセチレンからベンゼン環が生成するとも考えられる。この点について Zeiss らが有機クロム化合物を用いて行った研究について次に述べよう。

2. 有機クロム化合物を用いて 炭素と遷移金属との間の σ 結合は一般に不安定であるため、 R_nM 型のアルキルまたはアリール遷移金属化合物は $(\text{CH}_3)_3\text{Pt I}$ その他わずかのものしか単離されていなかったが、最近この方面の研究も進んで 表 1 に例示されるように多くの化合物が合成された。トリフェニルクロム Ph_3Cr もその一つである。これは古く Hein⁸⁾ によって PhMgBr と CrCl_3 のエーテル中の反応で合成したと報告されたが最近の Zeiss ら⁹⁾の追試により Hein の得たものは (3) のようにサンドイッチ型の π -錯化合物であることが結論された。そして Zeiss らはこの反応をテトラヒドロフラン (THF) 中ではじめて Ph_3Cr を合成したのである。このものは (4) のように3分子の THF を配位して安定化しており、加熱したりエーテルに溶解したりするだけでもサンドイッチ型になってしまうような不安定な化合物である。

Zeiss ら¹⁰⁾ はこのトリフェニルクロムと 2-ブテンとを 20°C で数分反応させてから水で分解した結果、生成物としてヘキサメチルベンゼンおよび 1,2,3,4-テトラメチルナフタリンを得た。またヘキサメチルベンゼン2分子がサンドイッチ型に配位した化合物も少量生成する。このような生成物は 図 2 に示されるような経路にしたがって生成すると考えることができる。すなわちト

図 1

図 2

リフェニルクロムに配位している3分子の THF は (4) → (5) → (6) → (7) と云うふうに順次 2-ブチンと置換する。(7) における3分子の 2-ブチンはすでにベンゼン環になっているか、あるいはベンゼン環を生成しやすい状態になっていて水で分解するとヘキサメチルベンゼンを生成するであろう。また過剰の 2-ブチンがあると (7) の3つのフェニル基も 2-ブチンと置換し結局サンドイッチ型化合物 (8) を生成する。もう一つの生成物 1,2,3,4-テトラメチルナフタリンはクロムに σ 結合していたフェニルと2分子の 2-ブチンとの反応によって生成したと考える以外にない。すなわち (6) から生成したのである。そして Zeiss はいろいろの点から考えてこの (6) における2分子の 2-ブチンは多分シクロブタジエン環を形成しているものと推論している。この最後の反応は有機合成上から見ても興味ある反応で適当なアセチレン化合物およびクロムに σ 結合している基を適当に撰ぶといろいろの置換基をもった縮合芳香環を合成することができる。たとえば 図 3 のようにトリ- α -ナフチルクロムから 1,2,3,4-テトラメチルフェナントレン

図 3

ンが生成し、トリ- β -ナフチルクロムからは 1,2,3,4-テトラメチルアントラセンと 1,2,3,4-テトラメチルフェナントレンが生成する。

それではトリメチルクロムを用いた場合にはどうなるだろうか。このときはもちろんナフタリン環を生成することはできないので 図 4 のように三重結合にメ

図 4

ジチレンが付加した生成物を与える¹¹⁾。

またアセチレンジカルボン酸のように電子吸引性の置換基をもったアセチレンとトリフェニルクロムの反応も 図 5 のように THF 1 分子しかアセチレンと置換せず、

図 5

生成物として三重結合に2つのフェニル基がシス付加したマレイン酸誘導体を与えるのである¹¹⁾。

さらに Zeiss ら¹²⁾はトリフェニルクロムの代りにトリエチルクロム、トリメチルクロム、ジエチルニッケルなどを合成して、これらとトランとの反応を行った結果、いずれの場合でもヘキサフェニルベンゼンを生成するが、図 6 に示すようにこの他にクロムまたはニッケルに σ 結合しているエチルまたはメチル基と2分子のトランが反応したと考えられる生成物が得られた。 Et_3Cr と Et_2Ni とを比較して一方がベンゼン環を、他

図 6

方がシクロヘキサジエン環を生成するのは両者の脱水素能力の差によるものと考えられている。

以上のような Zeiss らの研究を通じて最も興味あるのはクロムに配位した2分子のアセチレン化合物の反応性であって、これは前にも記したようにシクロブタジエン環を形成して配位していると考えられている。

図 7

したがって今までの結果は図7のようになり、形式的にはシクロブタジエンに対するベンチン(デヒドロベンゼン)、アセチレン、エチレン、メチレンなどのジエン付加と考えることもできる。このような反応性は有機遷移金属化合物以外では一寸見られないものである。余談になるが最近 Pauson ら¹³⁾がトロピニウム・クロムカ

図 8

ルボニル・イオンとシクロペンタジエニル・イオンの反応でベンゼン・クロムカルボニルを得ているが、7員環と5員環から6員環を生成することなども有機遷移金属化合物上の興味ある反応性の一例としてあげることができるだろう。

3. チーグラー触媒を用いて チーグラー触媒、たとえば $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 、あるいは $\text{AlEt}_3\text{-Ti(OR)}_4$ などを触媒に用いてアセチレン、1-ヘキシン、2-ブチンなどのアセチレン系炭化水素を重合させると、ある場合には鎖状のポリマーを生成し¹⁴⁾、またある場合にはベンゼン環に環化することが知られている¹⁵⁾。鎖状になるか、環化するかと云う差異が触媒の本質とどう云う関係にあるか

今のところ明らかでないが、環化の機構に関しては Wilke の報告をあげるることができる。

Wilke らは¹⁶⁾先に $\text{AlEt}_2\text{Cl-TiCl}_4$ または $\text{AlEt}_3\text{-CrO}_2\text{Cl}_2$ のような触媒を用いてブタジエンの重合を行ったところ3分子が環化してシクロドデカトリエンが高収率に得られることを見出したが、この環化の機構に関連して $\text{AlEt}_3\text{-CrO}_2\text{Cl}_2$ 触媒と2-ブチンの反

図 9

応を行ったところ、2-ブチン3分子が環化したヘキサメチルベンゼンがクロムにサンドイッチ型に配位したπ-錯化合物が得られた¹⁷⁾。このことから、この種の触媒でアセチレンやブタジエンが3分子環化するのも一度遷移金属上に環化し易いような位置に配位して反応するものと思われる。

図 10

以上にのべたように金属カルボニル、アルキルクロム、およびチーグラー触媒などによるアセチレンの環化を見ると、触媒の形は皆それぞれ異っているが、環化の機構に関しては非常によく似ていると考えられる。

II. シクロブタジエンとシクロオクタテトラエン

アセチレンが数分子で環化重合するといろいろの大きさの全共役環状ポリエンが生成する可能性があるので、まづこのようなポリエンについて簡単に述べておこう。

図 10

1. 全共役環状ポリエン (fully conjugated cyclo-polyene) 単結合と二重結合を交互に有する環状炭化水素は図10に示されるようなものがある。このような環状ポリエンが $(4n+2)$ ケの π 電子を有する場合に芳香族性を示すと云う Hückel の説がある。最も簡単なシクロブタジエンについては次節でのべることにして次はベンゼンであるが、これは 6π 電子を有し芳香族性を示すことは周知のことである。次のシクロオクタテトラエンは 8π 電子で Hückel の説によれば芳香族性を示さないことが予想されるが、事実これは平面でなくオケ型で、芳香族性はほとんどない。炭素数 10, 12, 14, 16 のものはまだ合成されていないが、最近 18, 24, 30⁽⁸⁾ のものが Sondheimer らによって合成された。これらは皆、酸化的縮合で3ないし5分子の 1,5-ヘキサジンを環化させてから異性化させて合成されているが、その結果 18π 電子のシクロオクタデカノナンは相当安定で aromatic system と見られ、 24π 電子のシクロテトラコサドデカエンは不安定であって、これらの点は Hückel の説によく一致するが、 30π 電子のシクロトリアコンタペンタデカエンは $(4n+2)$ になるにもかかわらず不安定で、その立体構造などまだ明瞭でないようである。

この種の化合物に関連して興味あるのは図11(9), (10)に示される化合物で、この種の二重結合は共役し

図 11

ていないが Diels-Alder 型の反応で共役二重結合のような反応を示すので全体として芳香族性を示すことが期待されるのであるが、最近、共に合成され⁽⁹⁾、その性質が研究されている。分子軌道法的な計算では両者共にベンゼンのような delocalization energy は有しないことが結論されている。

2. シクロブタジエン これは上記の全共役環状ポリエンの中で最も簡単なものであるが、Hückel の説にしたがっても芳香族性を持たないであろうし、また分子軌道法による計算の結果でも、このものは基底状態ではジラジカルの構造をとっていて共鳴による安定化はなく不安定なものであると考えられる。事実、この簡単な興味ある炭化水素を合成しようと云う試みは古く Willstätter 以来多くなされたが、まだ明確な分離に成功し

図 12

ていない。たとえば Willstätter⁽²⁰⁾ は 1,2-ジブロムシクロブタンの脱臭化水素でシクロブタジエンを合成しようとしたがその結果は図12に示されるようになって成功しなかった。また Buchman ら⁽²¹⁾, Avram ら⁽²²⁾ は図13に示されるような化合物のホフマン分解を試

図 13

みたが、シクロブタノンやブタジエンになってシクロブタジエンは得られなかった。

Criegee ら⁽²³⁾はシクロブタジエンのテトラメチル誘導体が安定ではなからうかと考え、図14に示すように

図 14

(11)の脱ハロゲンを Li-Hg を用いて行ったが、得られたものはシクロブタジエンが二量体化したものであった。

ところが、これより先に Longuett-Higgins, Orgel ら⁽²⁴⁾は理論的な見地からシクロブタジエンが白金、パラ

図 15

ジウム、ニッケルなどの塩に配位したものは安定であることを予測し、Reppé のシクロオクタテトラエン合成の中間体は図15のようにシクロブタジエン錯化合物であることを提案した。Criegee ら⁽²⁵⁾は先の(11)からこのような錯化合物が得られないかと思ってニッケルカルボニルを脱ハロゲン化剤に用いた。すなわち Prichard の脱ハロゲン反応を利用したもので、図16のように(11) $\text{RCH=CHCH}_2\text{Cl} + \text{Ni(CO)}_4 \rightarrow \text{RCH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH=CHR} + \text{NiCl}_2$

図 16

と $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を沸トウベンゼン中で反応させると好収率に赤紫色の結晶の安定な化合物を得た。このものは亜硝酸水溶液で処理すると (14) を与えるから 4 員環のまゝで Ni に配位していることが分る。また NMR スペクトルは単一な吸収を示し、それ故 4 つのメチル基は全く同等であるなどの点から (13) の構造を有していることが証された。

Neitzescu ら²⁷⁾ は置換基のないシクロブタジエンを得る目的で、図 17 に示されるように all-trans の (15)

図 17

を合成し、これを Li-Hg で脱ハロゲンして有機水銀化合物 (16) を得た。このものは不安定で精製が困難であるので硝酸銀水溶液で処理したところ安定な銀錯化合物を得、これはいろいろの点から考えて (17) のようにシクロブタジエン錯化合物であることが証された。このものを水蒸気と酸素で分解すると少量のガス体を生成し、それを硝酸銀水溶液に導くと元の (17) に戻ることから、このガス体はシクロブタジエンらしいと云われているがまだ明確でない。

以上のような研究によって金属に配位した状態ではあるが、シクロブタジエンを合成することが出来た。

3. シンクロオクタテトラエン (COT) それでは先に提案されたように COT は 2 分子のシクロブタジエンから実際にできるであろうか。

Criegee らが先に得た Ni 錯化合物 (図 18 13) を

図 18

250°C で熱分解すると三環性の二量体 (12) になるが、185°C, 0.001 mm で分解すると生成物の中に COT 構造のもの (18) が得られた。Neitzescu ら²⁸⁾ も先に得た不安定な有機水銀化合物 (図 17) とアセト酢酸エステルの Ni 錯塩をジオキサン中で反応させた結果 47% の収率で

COT が生成することを見出している。これらのことから考えてシクロブタジエンの二量体化で COT が生成することは確かなようで、アセチレンから COT が合成される経路としては 図 19 のように考えられている。

図 19

有機遷移金属触媒を用いてアセチレンを反応させる際に中間体としてシクロブタジエンを生成すると云う考えは最近よく報告されており、前記 Zeiss らの R_3Cr の場合、Schrauzer の $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ の場合などもシクロブタジエンを中間体と考えている。しかし今のところまだ実際にアセチレンからシクロブタジエン錯化合物を得た報告は見当たらないが、最近 Malatesta ら²⁹⁾ はトランと PdCl_2 (エタノール溶液) を反応させたところ 図 20 のようにヘキサフェニルベンゼンの他に錯化合物 (19) を生成し、これを塩酸で処理するとシクロブタジエン錯化合物が得られたと報告しているが速報であるので詳しいことは明かでない。

図 20

III. ジヒドロペンタレニル環

アセチレン化合物をいろいろの金属カルボニル触媒の存在下に反応させるとベンゼン環に環化することは前に

述べたところであるが、最近 Coffield ら³⁰⁾ はマンガニカルボニルを用いて興味ある生成物を得ている。すなわちマンガニカルボニル $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ の THF 溶液とアセチレンを 150°C 43 atm, 5 hr 反応させたところ生成物として沸点 144°C (18mm) の黄色油 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{MnO}_3$ (21) を得た (収率 40%)。このものは接触還

図 21

元で1 mol 水素を吸収して $C_{11}H_8MnO_3$ (22) を生成する。(21) の化合物は反磁性であり、NMR スペクトルその他から考えてシクロペンタジエニル環とマンガンカルボニルの π 錯化合物であることが分り、結局図 21 に示されるように (21) は [1,2-(propenylene)-cyclopentadienyl]-manganese tricarbonyl, すなわち π -dihydropentalenyl manganese tricarbonyl であり、(22) は [1,2-(trimethylene)-cyclopentadienyl]-manganese tricarbonyl であって合成的にも証明された。

またシクロオクタテトラエン (COT) と $Mn_2(CO)_{10}$ とをオートクレーブ中で反応させても、この (22) が少量得られる。今までに金属カルボニルと COT の反応で得られる錯化合物として鉄カルボニル^{31,32)} または $CpCo(CO)_3$ ³³⁾ から図 22 に示されるような化合物が得られているが、いずれも COT の構造を保持しているのに対し、 $Mn_2(CO)_{10}$ の場合には構造が変化するのは興味がある。

図 22

IV. 環状ケトン, ラクトンなど

今までに述べた反応ではアセチレン化合物が2ないし4分子環化していろいろの環状炭化水素を生成する場合であったが、金属カルボニル類との反応では CO が環生成の一員になって環状のケトン, ラクトンなどを生成する反応も多くある。この種の反応に就いては昨年本誌に吉河清氏³⁴⁾が「金属カルボニル溶液触媒」の総説中である程度記されているので、ここでは重複する点は簡単に省略して、重複しない部分を重点に述べたいと思う。

Reppe はアルカリ水溶液中の反応で鉄カルボニルとアセチレンからハイドロキノンを合成する反応を見出したのは周知のことであるが、そのさい、鉄カルボニルとアセチレンのいろいろの錯化合物を見出している。その構造は不明であったが、最近研究も進んで大分明らか

なってきた。たとえば $Fe_2C_{10}H_8O_3$ の組成の錯化合物は Wender らや Whiting らの研究を経て最近 Mills³⁵⁾ により図 23 (23) のように決定された。また 2-ブチンから得られる同種の化合物 (24) は $FeCl_3$ と処理すると図 23 に示されるように (25) になり、これを硝酸酸化するとマレイン酸誘導体 (26) が得られる³⁶⁾。(23), (24), (25) の構造を見て分るように、これらは $Fe-C$ の σ 結合を有している。一般に遷移金属と炭素との σ 結合は不安定であるが、これらの化合物のように金属が CO などを配位していると金属-炭素の σ 結合の生成が可能になる。この σ 結合が興味ある反応性を示すことは後にも述べるが、図 24 に示されるマンガンカルボニルやコバルトカルボニルの場合などもその一例である^{37,38)}。

図 24

Reppe のヒドロキノン合成に関連してもう一つの報告について述べよう。Wender ら³⁹⁾は 2-ブチンと $Fe(CO)_5$ を光を照射させながら反応させて $Fe(CO)_5$ ($CH_3C\equiv CCH_3$)₂ を得たが、この化合物は2分子の2-ブチンと2分子の CO でキノンの構造をとっていること

(27)

図 25

が証された (図 25)。

またジフェニルアセチレンと鉄カルボニルとの反応については Hübel ら⁴⁰⁾, および Schrauzer⁴¹⁾ のおのお

表 2

組 成	色	m.p. (°C)	生 成 量
(28) $Fe(CO)_3(A)_2$	黄	234	少
(29) $Fe(CO)_4(A)_2$	黄	約 180	多
(30) $Fe_2(CO)_6(A)_2$	赤	150	少
(31) $Fe_2(CO)_6(A)_2$	オレン	約 200	多
(32) $Fe_2(CO)_7(A)_2$	赤	約 160	反応初期に多
(33) $Fe_2(CO)_8(A)_2$	黒	約 210	中

ただし $A = (C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5)$

図 23

の独立の詳細な研究がある。それを総括すると、ジフェニルアセチレン(トラン)と鉄カルボニル類、すなわち $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, または $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ をベンゼン(または石油エーテル)中で加熱し、生成物をクロマトで分離すると表2に示されるようないろいろの化合物が得られる。この他に鉄を含まない化合物として少量のヘキサフェニルベンゼンおよびテトラサイクロンが得られる。

まず鉄カルボニルがどの形で反応するかについては $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の場合には光を照射せねばならないこと、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ は加熱すると $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ になることから、上の反応では $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ の形で反応することが結論される。

生成物の構造は図26に示されるように(29)は熱分解するとテトラサイクロンを生成すること、テトラサ

図 26

イクロンと $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を光照射で反応させて得られることおよび赤外吸収などから証され、(31)と(33)はアルカリで処理するとテトラフェニルプタジエンの錯化合物(34)になることや赤外吸収などから証された。(32)は反応を初期で止めた時に生成しており、これは(29)を生成する中間体であって、硝酸酸化でテトラフェニルキノンを生成することから構造が証明される。

ここで興味のあるのは(31)の化合物で、これは先にも述べたような $\text{Fe}-\text{C}$ の σ 結合を有しており、反応性に富んでいて有機合成上にも利用できる。たとえば図27に示されるようにいろいろの異項環化合物を合成することができる⁴²⁾。

図 27

上に述べたようなアセチレンと鉄カルボニルの反応と類似の反応はコバルトやマンガンの場合でも起り得

図 28

る⁴³⁾。すなわち、 Co^{+1} は Fe^0 と isoelectronic であるので $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ と 2-ブチンまたはトランの反応で図28(35)のようにテトラサイクロンが配位した化合物が得られるが、この場合は(36)のような構造の方が正しいとされている。また Mn^{+1} も Fe^0 と isoelectronic で、2-ブチンとの反応で durohydroquinone を生成するのも Fe の場合と同様に中間にキノン構造で配位したものが生成すると考えられている(37)。

なお、コバルトカルボニルを触媒にしてアセ

チレンと CO を高圧高温で反応させて図29(38)に示されるジラクトンが合成され⁴⁴⁾、これに関連して(39)のような錯化合物の生成が証明されているが⁴⁵⁾、前記吉河氏の総説にも詳しく記されているのでここでは省略する。

あ と が き

有機遷移金属化合物を用いてアセチレン化合物からいろいろの環状炭化水素、環状ケトン、ラクトンなどが生成する反応についての最近の研究をまとめて記したが、もちろんこれらは大部分まだ基礎的な研究であって、すぐに有機合成に利用できるものではない。しかしエチレ

ンと白金、パラジウムなどの錯化合物が水で分解されてアセトアルデヒドを生成することが古くから知られていたのが最近の研究でエチレンからアセトアルデヒドの優秀な工業的製法にまで発展したように、上に記したような反応も今後の研究で触媒的に、撰択的に行えるようになって有機合成に利用できるようになることも期待される。また有機遷移金属化合物の研究もますます盛んになってきたのでまたいろいろ変った反応が見出されるであろう。

文 献

- 1) P. Pascal, C. Coupard, *Compt. rend.* **214** 754 (1942)
- 2) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Ann.* **560** 1 (1948)
- 3) T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, H. L. Jackson, G. H. Kalb, J. C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 5636 (1952); *USP* 2,540,736; *C.A.* **45** 5712 (1951)
- 4) W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.* **93** 103 (1960); *Belg P* 567,743 (1958); *C.A.* **54** 1541 (1960); *Belg P* 567,744 (1958); *C.A.* **53** 16082 (1959)
- 5) G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5310 (1959)
- 6) S. F. A. Kettle, L. E. Orgel, *Chem. & Ind.* **1960** 49
- 7) S. F. A. Kettle, L. E. Orgel, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 307
- 8) F. Hein, *Ber.* **52** 195 (1919), **54** 1905, 2708, 2727 (1921), **61** 2225 (1928)
- 9) H. H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3062 (1957); W. Herwig, H. H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 6561 (1957), **81** 4798 (1959)
- 10) W. Herwig, W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 6203 (1959)
- 11) W. Metlesics, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4117 (1959)
- 12) M. Tsutsui, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 6090 (1959)
- 13) J. D. Munro, P. L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 267
- 14) G. Natta et al., 特許公報 昭 33-10597 (1958), *Angew. Chem.* **69** 685 (1957); *Belg. P* 546,151 *C.A.* **53** 13985 (1959)
- 15) W. R. Smith, *BP* 802,510 (1958); *C.A.* **53** 8070 (1959); B. Franzus, P. J. Canterino, R. A. Wickliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1514 (1959)
- 16) G. Wilke, *Angew. Chem.* **69** 397 (1957); *J. Polymer Sci.* **38** 45 (1959)
- 17) G. Wilke, M. Kröner, *Angew. Chem.* **71**
- 18) F. Sondheimer et al., *Tetrahedron Letters* **1959** No 3, 3-6; *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4755 (1959); *ibid.* **82** 754 (1960)
- 19) H. Zimmerman, R. M. Paufler, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1514 (1960); C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1515 (1960)
- 20) R. Willstätter, W. Schmaedel, *Ber.* **38** 1992 (1905)
- 21) E. R. Buchman, M. J. Schlatter, A. O. Reim, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 2701 (1942)
- 22) M. Avram, C. D. Nenitzescu, M. Maxim, *Chem. Ber.* **90** 1424 (1957)
- 23) R. Criegee, G. Louis, *Chem. Ber.* **90** 417 (1957)
- 24) H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1956** 1965
- 25) R. Criegee, G. Schröder, *Angew. Chem.* **71** 70 (1959); *Ann.* **623** 1 (1959)
- 26) 未発表
- 27) M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **92** 1088 (1959)
- 28) M. Avram, E. Marica, J. Pogany, C. D. Nenitzescu, *Angew. Chem.* **71** 626 (1959)
- 29) L. Malatesta, G. Santarella, L. Vallarino, F. Zingales, *Angew. Chem.* **72** 34 (1960)
- 30) T. H. Coffield, K. G. Ihrman, W. Barns, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1251 (1960)
- 31) T. A. Manuel, F. G. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 90
- 32) 中村晃, 萩原信衛, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**: 880 (1959)
- 33) 中村晃, 萩原信衛, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**: 425 (1960)
- 34) 吉河清, 有合化 **17** 659 (1959)
- 35) Mills, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 233
- 36) J. R. Case, R. Clarkson, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 150
- 37) R. D. Closson, J. Kozikowski, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.* **22** 598 (1957); W. Hieber, G. Wagner, *Ann.* **618** 24 (1958)
- 38) R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 750 (1960)
- 39) H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1009 (1958)
- 40) W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **10** 250 (1959)
- 41) G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5307 (1959)
- 42) E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. & Ind.* **1959**: 1250
- 43) R. Markby, H. W. Sternberg, I. Wender, *Chem. & Ind.* **1959** 1381
- 44) G. Albanesi, M. Tovaglieri, *Chimica Industria* (Milan) **41** 189 (1959); J. C. Sauer, *USP* 2,840,570 (1958); *C.A.* **53** 4300 (1959)
- 45) H. W. Sternberg, I. Wender et al, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2339 (1959); O. S. Mills, G. Robinson, *Proc. Chem. Soc.* **1959** 156