高歪み飽和多環状化合物の反応——最近の話題 ——高歪み炭素-炭素単結合の反応——

山 口 良 平*

Reactions of Highly Strained Polycyclic Compounds.

Ryohei YAMAGUCHI*

Recent topics on reactions of highly strained saturated polycyclic compounds have been reviewed, which include 1) one-electron-transfer initiated reactions by various means, 2) oxidative addition of transition metals into strained C-C bond and, hydrogen-metal exchange reactions, 3) nucleophilic C-C bond cleavage reactions, 4) reactions with carbenes, and 5) cycloaddition reactions with 1,2,4-triazoline-3,5-diones.

1. はじめに

Baeyer により Angle Strain (結合角歪み) という概念が初めて提案されてから¹⁾, 今年ではほぼ一世紀たつが, その間高歪み化合物の化学は多数の化学者の尽きることのない興味的となってきた。中でも系内に複数の三員環あるいは四員環が存在する飽和多環状化合物は高度に歪んだ炭素-炭素単結合 (以下 C-C 結合) を持つことか

ら, その合成ならびに反応性について膨大な研究が行われている。例えばテトラヘドラン, プリズマン, キュバン, クアドリシクリン, そして基本骨格としてのビシクロ [1.1.0] ブタン, ビシクロ [2.1.0] ペンタンなどが代表的な化合物である。

近年有機合成法の進歩が, 分析法ならびに理論計算法の進歩と相まって, この分野においても急速な進展をもたらしている。このような高歪み結合は結合理論あるいは構造理論に対して貴重な実験的情報を与えるばかりでなく, その顕著で特異な反応性には反応化学ならびに合成化学の分野においても高い関心が払われてきた。また最近では高エネルギー物質として, あるいは特異な物性をもつ有機材料として実用面における利用も考えられている。高歪み化合物全般に関する成書²⁾, 総説³⁾ が既に発表されており, また本誌においても高歪み化合物の合成に関する総説が最近掲載されているので⁴⁾, 本総説においては高歪み C-C 結合の反応に焦点を絞り, C-C 結合の切断という観点から最近数年間の文献をまとめてみたい。

高歪み C-C 結合の特性を一口で表すと, 熱力学的には高い (歪み) エネルギーを持ち, 速度論的には高い p 軌道性を持つ結合と言える。歪みエネルギーは燃焼熱, 水素化熱, あるいは反応熱より求められている。参考と

Fig 1

* 京都大学工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

して表 1 にいくつかの高歪み化合物の全歪みエネルギーを挙げておく。しかしながらこれらの高歪み化合物は熱的な異性化反応が軌道対称性保存則⁵⁾により禁制なため比較的安定に存在し、特にキュバンなどは 166 kcal/mol という大きな歪みエネルギーにもかかわらず融点 130°C を持つ安定な化合物である⁶⁾。

Table 1 Total strained energy of some strained compounds.

Strained compounds	Total strained energy (kcal/mol)
Cyclopropane	28.1
Cyclobutane	26.9
Bicyclo[2.1.0]pentane	57.3
Bicyclo[1.1.0]butane	66.5
Quadricyclane	101.1
Cubane	166.0

Values are taken from P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2377 (1970).

一方、高歪み C-C 結合が高い p 軌道性を持つことは、多くの理論計算によって示されているが、¹³C NMR におけるカップリング定数から求められた混成軌道の値によっても支持されている。それによると最も基本的なシクロプロパンの C-C 結合は sp^{4.6} (82% p 性)⁷⁾、そしてビシクロ[1.1.0]ブタンの中央結合は sp⁹ (90% p 性)⁸⁾、sp^{10.4} (91% p 性)⁹⁾、またビシクロ[2.1.0]ペンタンのそれは sp^{5.25} (86% p 性)⁸⁾ と報告されている。このため高歪み C-C 結合は不飽和結合に似て特に求電子剤の攻撃を受け易く、それが C-C 結合の開裂による歪みエネルギーの解消をとまうため、顕著な反応性を示すことになる。

2. 一電子移動反応

上に述べたように、高歪み C-C 結合は p 軌道性が高いため HOMO が上昇し電子を放出し易くなる。最近、高歪み C-C 結合からの一電子移動により生じるカチオンラジカルを経由する反応が活発に研究されている。

2.1. 光励起体を用いた一電子移動反応 クアドリシ克蘭 1 はナフタレン等の芳香族炭化水素の蛍光を消光し、自身はノルボルナジエンに異性化すること¹⁰⁾、また他の二、三の高歪み系もナフタレン蛍光を消光することは以前より知られていた¹¹⁾。最近、Gassman らは様々な構造を持つ高歪み多環状化合物の酸化電位とそれらのナフタレン蛍光消光速度を系統的に調べた結果、その間に直線関係があることを明らかにし、これらの高歪み系においてもナフタレン励起体への電子移動が起きていることを示した (図 2)¹²⁾。

Fig. 2 Plot of $\log k_q$ for quenching of naphthalene fluorescence vs. oxidation potentials of highly strained hydrocarbons.

ついで種々のビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体の光反応を行った。増感剤として1-シアノナフタレン(1-CN)を用いて3を光照射すると、中央のC-C結合が位置選択的に開裂し、相当する付加体9-11がいずれも90%以上の高収率で生成した(式1)。

これらの反応に対して3から1-CNの励起体へ一電子移動することにより生じるカチオンラジカル12を経由する機構が提案されている。3の酸化電位が1.50 V (vs. SCE), 1-CNの励起体の還元電位1.83 V (vs. SCE)であることを考えると、この電子移動は十分可能である。橋頭位がメチル基で置換された13において *anti*-Markovnikov 型付加体14と15のみが生成することも上の反応機構を支持している(式2)¹³⁾。

またこのような一電子移動反応条件下で骨格転位が起こることも認められている。16を1-CNの存在下、光照射すると転位生成物17が得られた。この反応においては生じたカチオンラジカルにおいて骨格転位が起こっているものと考えられている(式3)¹⁴⁾。

向井らはフェニル基を持つビスホモキュバン誘導体18の光励起開環反応について一連の研究を行っている。18をピリリウム塩の存在下、光照射すると短時間でジエン19に異性化することを見つけた(式4)¹⁵⁾。この反応の量子収率は基質の濃度に大きく依存し、高濃度では約80にも達することから、ラジカル連鎖機構が考えられる。この反応は *p*-ベンゾキノンによっても起こるが、より高い三重項エネルギーを持つベンゾフェノンでは起こらない。*p*-ベンゾキノンの励起体の還元電位(1.82

V vs. SCE) は18の酸化電位(1.41 V vs. SCE) よりも高いことから考えて、18から増感剤の励起体への一電子移動により生じるカチオンラジカルの連鎖反応機構が提案された(式4)¹⁶⁾。

ZnOあるいはCdSのような半導体と共に光照射しても¹⁷⁾、あるいは暗反応でセリウム(IV)のような酸化剤¹⁷⁾またはテトラシアノエテンのような電子受容体¹⁶⁾によっても、この反応がカチオンラジカル機構で起こる

と報告されている。

2.2. CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization) によるカチオンラジカルの検出 Roth らは上の反応で仮定されたカチオンラジカルの生成をCIDNP法を用いて確認している。

3を1-CN存在下、アセトニトリル中で光照射しながらNMRを測定すると強いCIDNPが認められ、生成し

たカチオンラジカルは比較的安定であることが示された¹⁸⁾。H₁とH₇に対しては負の hyperfine coupling constant (hfc) が、H₂とH₆ならびにH₃とH₅に対しては正の hfc が観測されたことから、C₁-C₇ 結合が切断された (あるいは弱められた) カチオンラジカル **12** の構造が支持され、先に述べた反応生成物から考えられる構造と一致した (式 5)。しかしながら、1-CN にかえてクロラニルを用いアセトン中で光照射すると 2-ノルカレンに由来する CIDNP のみしか観測されず、**12** は僅かの条件の違いで容易に異性化することが示唆された¹⁹⁾。

18 をクロラニル存在下、光照射して CIDNP の測定を行った。その結果カゴ型カチオンラジカル **20** の存在は微かに認められるものの、非常に不安定で直ちにジオレフィン型カチオンラジカル **21** へ異性化することが示された (式 6)²⁰⁾。

クアドリシ克蘭 **1** のカチオンラジカル **22** も CIDNP 法により確認されている。**1** をクロラニル存在下光照射したところ **22** ならびにノルボルナジエン (NBD) のカチオンラジカル **23** 両者の由来する CIDNP が観測された。一方 NBD を同条件下光照射すると、**23** のみの生成が認められた。これらの結果は **22** と **23** が明らかに別個の種として存在し、少なくとも数ナノ秒の寿命を持つことを示している。そして **22** はより高いエネルギーをもち、**23** に容易に異性化するものと考えられる (式 7)²¹⁾。

2.3. 電極酸化反応 最も直接的な電子移動反応として、電極反応による高歪み C-C 結合の酸化も報告されている。先で図 2 に示された様に、種々の高歪み系の酸化電位が測定されている。単純なシクロプロパン誘導体の酸化電位 (> 2.05 V vs. SCE)²²⁾ に比較するとかなり低い。これらの酸化電位はイオン化ポテンシャルと良好な直線関係を持つことが確かめられ、高歪み系においても HOMO の関与する反応に対しては酸化電位が良い指針になることが示された²³⁾。

3 のメタノール中での電極酸化が報告されている。この反応はアセタール **24** のみを与えたが、一電子移動により生じるカチオンラジカル **12** を経由する機構が提案された (式 8)²³⁾。

また **18** の電極酸化による **19** への開環反応も報告されている。電流効率が 380% にもなることからカチオンラジカル連鎖機構が考えられている (式 9)²⁴⁾。

2.4. 一電子移動連鎖反応を利用したクアドリシ克蘭 **1 からノルボルナジエン (NBD) への異性化** NBD と **1** との相互変換系は光エネルギー貯蔵システム

のモデルとして多くの研究が行われている²⁵⁾。最近、一電子移動連鎖反応を利用した効率の良い1からNBDへの変換が報告されている。即ち1から一電子移動により1のカチオンラジカル22が生じ、続いてすぐにNBDのカチオンラジカル23に異性化する。23は1から電子を引き抜いてNBDになると同時に22を再生する(式10)。

Hoffmannらは1の酸化電位が0.91 V, NBDのそれが1.56 Vであることから²⁶⁾, その中間の酸化電位(1.05 V)をもつ酸化剤25を1 mol%用いて反応したところ10分間で定量的に異性化した(式11)²⁷⁾。

電極酸化による連鎖反応も報告されている。1を1.3 Vで定電位酸化するとNBDがほぼ定量的に生成した。電流効率は高濃度で高くなり1100%にも達した(式12)²⁸⁾。

既に述べたように有機光増感剤を用いた1からNBDへの異性化は良く知られているが、その量子収率は1を超えることはなかった。Kutalらは有機金属化合物を増感剤に用いると100以上の量子収率が得られること

を報告している²⁹⁾。0.1 mol%以下のNBD-PdCl₂錯体存在下、1を光照射するとNBDにはほぼ定量的に異性化し

た。高濃度における量子収率は380にも達し、連鎖反応機構が考えられた(式13)。

2.5. テトラ-*t*-ブチルテトラヘドランの一電子移動反応 テトラヘドラン骨格を持つ最初の化合物としてテトラ-*t*-ブチルテトラヘドラン26が1978年Maierらにより合成された³⁰⁾。最近X-線回折が報告され、それによると骨格の炭素間距離は1.49Åと通常のC-C結合間距離1.54Åと比較し0.05Å短い³¹⁾。また¹³C NMRのカップリング定数から骨格のC-C結合はsp^{5.20}(84% p 性), *t*-ブチル基との間の結合はsp^{1.04}(50% s 性)であると報告されている³²⁾。

興味あることに26はその高い歪みエネルギー(母体テトラヘドランについては129-137 kcal/molと計算されている³³⁾)にもかかわらず空気中の酸素、水に対して安定であり、また熱的安定性も高い(135°Cでテトラ-*t*-ブチルシクロブタジエン27に異性化)³⁰⁾。これは*t*-ブチル基の立体効果のためで、高い化学的安定性もこれに由来する。しかしながら電子移動反応に対しては極めて鋭敏で27の構造へ直ちに異性化することが報告されている。

サイクリックボルタンメトリー(CV)によると26の酸

化電位は 0.5 V (vs. SCE) と極めて低い³⁴⁾。そのため 26 は AlCl_3 により容易に酸化されてカチオンラジカルを与えるが、これは 27 から得られるカチオンラジカル 29 であることが ESR により示された(式 14)³⁵⁾。高速 CV の結果からもテトラヘドラン骨格を持つカチオンラジカル 28 の生成を示す証拠は得られなかった³⁴⁾。従って 28 がたとえ生成したとしても非常に不安定であり、すぐに 29 へ異性化するものと考えられる。理論計算も 28 から 29 への変換においてエネルギー障壁が無いことを示唆した。

26 と 27 のジシアノアセチレン (DCA) あるいはテトラシアノエテン (TCNE) との反応は同一生成物 30 と 31 を各々与えたことから、反応は電子受容体への一電子移動により生じる 29 を経由すると考えられている(式 15)³⁶⁾。

2.6. その他の電子移動反応 最近、酸化電位の低い (0.91 V vs. SCE) クアドリシクラン 1 がチトクローム P-450 により酸化されて、カチオンラジカル經由生成物を与えることが報告された³⁷⁾。1 をミクロゾームとともに NADPH と酸素存在下処理したところ、32 と 33 が得られた。32 の生成は P-450 に依存するところから次のような機構が提案された(式 16)。1 が P-450 により酸化されてカチオンラジカル 22 になり、ついで同時に生成するヒドロキシルラジカル等価体が 22 に付加して 34 を与える。34 から 32 への転位はよく知られている。低い酸化電位を持つ C-C 結合が酵素により一電子移動機構で酸化されうること示した点で興味深い。

3. 金属との反応

3.1. 酸化的挿入 高歪み多環状化合物は遷移金属により、速やかに熱的に対称禁制な転位反応を行い、また金属の種類[代表的な金属として Ag(I) と Rh(I)]

によってまったく異なる転位生成物を与える。これらの興味ある格別な反応に対して、反応機構的ならびに合成化学的な面から多くの研究がなされてきた。これらの反応に関しては少し古くなるが Bishop の秀れた総説があるので興味ある方は是非参照されたい³⁸⁾。当初は協奏的な機構と金属の C-C 結合への酸化的挿入を経由する段階的機構が提案されていた。最近二、三の高歪み系において金属の酸化的挿入により生じたメタラサイクルが単離されている。

高谷らはビシクロ [1.1.0] ブタン系では初めてメタラサイクルを単離することに成功した³⁹⁾。等モルの 35 と Zeise の二量体を -45°C で反応させたところ、1:1 錯体がほぼ定量的に得られた。これは殆どどの有機溶媒に不溶なのでビスピリジン錯体 36 に導き構造決定を行っている(式 17)。36 は結晶では室温においても比較的安定だが、溶液中では -25°C でも徐々に分解する。36 を LiAlD_4 で還元したところ、シクロプロパン体がかなりの割合で生成した(式 18)。この結果と 36 の NMR が温度依存性を示したことから(式 19)のような平衡が提案された。また 1-シアノビシクロ [1.1.0] ブタンに対しても同様な Pt 錯体が単離されているが、この場合には(式 19)のような平衡を示唆する証拠は得られていない⁴⁰⁾。

以前より、いくつかの高歪み系において $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ との反応で Rh (I) の酸化的挿入により生成するアシロジウム錯体の単離が報告されていた⁴¹⁾。筆者らは 3,5-デヒドロノルアイシアン 37 と $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ との

反応で、ビシクロ[2.1.0]ペンタン系では初めてアシルロジウム錯体 **38** を単離することができた(式 20)⁴²⁾。**38** は安定であり、母体ビシクロ[2.1.0]ペンタンは $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ですぐにシクロペンテンへ異性化する⁴³⁾ ことは対照的である。**38** の安定性はそのカゴ型骨格構造によるものと考えられる。**37** に $\text{Rh}(\text{I})$ が酸化的に挿入して最初に生成する **39** において、 β 水素引き抜きは橋頭位オレフィン **40** を与えるので不利となるため、その代りにカルボニル基の移動挿入が起って **38** となる(式 20)。

また **38** を 2 等量の PPh_3 で処理したところ、他のアシルロジウム錯体と PPh_3 との反応から予想された⁴¹⁾ カルボニル化生成物 **41** はまったく得られず、出発物 **37** に戻るといふ予想外な結果となった(式 20)。

Blum らは 1,3-ビスホモキュバン系と $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ との反応を詳しく調査している⁴⁴⁾。**42** の反応ではアシルロジウム錯体 **43** の他にカルボニル化生成物 **44** と環開裂生成物 **45** を得た。**43** を加熱すると **44** と **45** になることから酸化的挿入初期生成物 **46** と **43** との間の平衡が示唆された(式 21)。

上のようなアシルロジウム錯体を経由した高歪み C-C 結合のカルボニル化反応は合成化学的にも興味深い。筆者らは最近アシル鉄錯体を用いた α -ジカルボニル化反応を見つけた⁴⁵⁾。**37** と鉄カルボニルより得られるアシル鉄錯体を CuCl_2 で酸化すると α -ジケトン **48** が高選択的に生成した。同様にして 1 とジベンゾセミブレン **51** からアシル鉄錯体を経由して **50** と **53** が各々得られた(式 22)。これらの反応では全体として高歪み C-C 結合に α -ジカルボニル基が挿入された形になり合成化学的にも有用であろう。

このように高歪み化合物と遷移金属との反応では通常の方法では得にくいメタラサイクルを一挙に合成できる可能性があり、特異な構造を持つ有機金属化合物の性質を調べる上で重要と思われる。

遷移金属と高歪み C-C 結合との反応は、金属の親電子的攻撃により起こるのが一般的であるが、吉田らは Co(II) による親ラジカル的な開裂反応を最近報告している⁴⁶⁾。種々の置換基を持つクアドリシラン誘導体の Co(II)-テトラフェニルポルフィリン (TPP) 触媒による異性化反応速度を調査したところ、1 位に電子吸引性基があると反応速度が増大することが判った。これは電子吸引性基と電子供与性基であるシクロプロピル基で安定化された 54 のようなラジカル中間体を考えると説明がつくとしている (式 23)。6, 7 位がメチル基で置換されると反応速度が極端に減少することもこのラジカル中間体の構造を支持している。

3.2. 炭素-水素(C-H)結合の金属交換 先に述べたように高歪み C-C 結合は高い p 軌道性をもっている。このためこの炭素に付いた水素との結合は高い s 軌道性を持つことになり、水素-金属交換が起こり易くなる。この反応は高歪み化合物に置換基を導入する方法として重要なので、本題から少しはずれるが紹介したい。参考として表 2 に ^{13}C NMR の C-H カップリング定数より求めたいくつかの C-H 結合の s 軌道性を挙げておく。

この表から判かるように 40% もの高い s 性を示すビシクロ [1.1.0] ブタンは BuLi により容易にリチオ化され、種々の置換体の合成に用いられている⁴⁷⁾。またクアドリシラン 1 は BuLi-TMEDA 系によりリチオ化される⁴⁸⁾。Eaton らは活性化基としてアミド基を利用してキュバン骨格の水素-金属交換に成功している⁴⁹⁾。アミド基を持つキュバン 55 を水銀塩存在下リチウムアミドで処理すると水銀化キュバンが得られた。次にヨウ素と反応させて 2-ヨード体 56 と 2,6-ジヨード体 57 に導いた (式 24)。アミド基がないと反応はまったく進行しない。この反応はアミド基の活性化効果を利用した芳香族化合物のオルト金属化を飽和化合物に拡張した形と言え

る。

Table 2 Percent of s-character of C-H bonds based on NMR ^{13}C -H coupling constants.

C-H Bond	$J(^{13}C-H)$	s %
	162 ^{a)}	32 (sp ^{2.1})
	202 ^{b)}	40 (sp ^{1.5})
	178 ^{b)}	36 (sp ^{1.8})
	179 ^{c)}	36 (sp ^{1.8})
	154 ^{d)}	31 (sp ^{2.2})

$s\% = J(^{13}C-H)/5$. a) J. Wardeiner, J. Lütke, R. Bergholy, R. Machinek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 872 (1982). b) R. D. Bertrand, D. M. Grant, E. L. Allred, J. C. Hinshaw, A. B. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 997 (1972). c) K. Tori, R. Muneyuki, H. Tanida, *Can. J. Chem.*, **41**, 3142 (1963). d) E. W. Della, P. T. Hine, H. K. Patney, *J. Org. Chem.*, **42**, 2940 (1977).

4. 求核剤との反応

高歪み C-C 結合は不飽和結合と同様に電子吸引性基により活性化されて、求核剤の共役付加を受ける。

Gaoni らはスルホニル基を持つビシクロ [1.1.0] ブタン 58 の共役付加を報告している⁵⁰⁾。58 は有機銅反応剤と速やかに反応して 59 を与える (式 25)。58 は LAH によってもシクロブタン誘導体に還元される。反応の立体化学については 60 からは 61 が、62 からは 63 が得られることから、エンド付加であることが示された。58 は γ, δ -エポキシスルホンから容易に合成でき⁵¹⁾、またス

ルホニル基を利用して更にアルキル基が導入できるので、本反応は多置換シクロブタンの合成に有用である。一例として Junionone の合成を挙げる。

電子吸引性基と脱離基を持つオレフィンには求核剤により付加-脱離機構でビニル置換反応を行う。Hoz らはビスシクロ[1.1.0]ブタンにおいても類似の反応が起こるのではないかと考え、3-ハロビスシクロブタンカルボニトリル **64** と求核剤との反応を行った⁵²⁾。アルコキシアニオンでは開環生成物 **65** のみ与えた(式 26)。これはメトキシ基のカチオン安定化効果により **66** が生成するためと説明された。チオラートアニオンの場合も同様な結果であった。一方シアニドアニオンを用いると主生成物として **67** と **68** が得られたことから、付加-脱離機構で橋頭置換反応が進行したものと考えられた。

Newton らはビスシクロ[2.1.0]ペンタン系への有機銅反応剤の共役付加を利用してプロスタグランジン類の合成を行っている⁵³⁾。シクロペンタジエンから **69** を経て誘導された **70** を塩基で処理して鍵中間体 **71** を得た。**71** を有機銅反応剤と反応させると立体選択的にエンド付加して **72** が得られ、これから PG 類が合成された。また **69** の酵母還元により得られた光学活性アルコール **73** を用いて光学活性 PG 類の合成も行われている(式 27)⁵⁴⁾。

5. カルベンとの反応

カルベンは多重結合あるいは C-H 結合と容易に反応することはよく知られている。一方 C-C 結合との反応については殆んど例がないが、高歪み C-C 結合はカル

ベンと反応する。ビスクロ[1.1.0]ブタンはカルベンにより C-C 結合開裂反応を起こし、主生成物として 1,4-ペンタジエンが少量のビスクロ[1.1.1]ペンタンとともに生成することは以前に報告されているが、一重項カルベンでは珍しいジラジカル中間体 **74** を経由する段階的機構が仮定されていた⁵⁵⁾。最近、Jones らは別の反応機構を提案している。**2** と $\text{:C}(\text{COOMe})_2$ あるいは :CCl_2 の反応では主生成物として **75** と **76** が各々得られた。これらの生成はジラジカル中間体経由では説明できない。そこで二つの C-C 結合が同時に切れる機構を提案した(式 28)。CND0 法を用いた理論計算もこの考えを支持するとしている^{56,57)}。

ビスクロ[2.1.0]ペンタンとカルベンとの反応も調べられている。この場合、 $\text{:C}(\text{COOMe})_2$ や :CHPh では C-H 結合挿入反応のみ認められたが、 :CF_2 を用いると 2% と低収率ながら C-C 結合開裂生成物 **77** が得られた(式 29)⁵⁸⁾。

クアドリシクリン **1** とカルベンの反応も報告されている。Jones らは **1** と $\text{:C}(\text{COOMe})_2$ や :CCl_2 との反応では、エキソ付加体 **78** が主第一次生成物であるが、 :CF_2 との反応では **79** が主生成物となると結論している^{57,59)}。一方、Jefford らも **1** とハロカルベンとの反応を調査している⁶⁰⁾。両者とも主生成物の点では一致しているが、その他の生成物に関しては相違点も大きく、反応機構も含めて更に検討する必要があると思われる(式 30)。

6. トリアゾリンジオンとの反応

高歪み C-C 結合と電子不足オレフィンが反応して環化付加生成物を与えることは以前より知られているが、最近非常に電子受容性の高い 1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオンとの反応がいくつか報告されている。

Amey らは **80** と **81** のジクロロメタン中での反応は環化付加体 **82** と ene-反応生成物 **83** とを与えるが、その比率は置換基 R によって大きく変化しメチル基の時は **83** のみ、シアノ基の時は **82** のみが生成すると報告している⁶¹⁾。

一方、Dougherty らはこの反応において顕著な溶媒効果があることを見つけた。ヘキサンのような無極性溶媒を用いると、ene-付加体の生成が抑制され環化付加体 **84** のみが得られた。更に D 化ビスクロブタン **85** の反応で **86** のみが生成したことから、エンド付加で反応が進行するとしている⁶²⁾。反応機構については詳しく調べられていないが、顕著な溶媒効果が認められたことから、極性中間体の介在が考えられている。この様にして得られたトリアゾリン付加体はジアゼン誘導体を経てジラジカルを発生させるために利用された。

7. おわりに

高歪み C-C 結合の反応に関しては、他にも多数の報告があり限られた紙面では十分に紹介できず、また重要論文の脱落や理解不足、説明不足のところもあるかと思われるがご容赦願いたい。その他の興味ある高歪み飽和多環状化合物としてはプロペラン^{4,63)}、フェネストラン⁶⁴⁾、パドラン⁶⁵⁾ 等があるがここでは割愛させて頂いた。

昨年の秋来日されたシカゴ大学の Eaton 教授は初めてキュバンを合成したこの分野の第一人者であるが、同教授によるとキュバンの高エネルギーを利用してロケット燃料に、またその高密度 ($d = 1.3$ で、炭化水素では最高) と高い光透過性を利用して高屈折レンズに使うことも考えられるそうである。最後に本総説をまとめるにあたりご助言頂いた河西省三教授に感謝致します。

(昭和 61 年 4 月 1 日受理)

文 献

- 1) A. von Baeyer, *Ber.*, **18**, 2277 (1885)
- 2) 秦美輝, “高ひずみ化合物の化学”, 化学同人 (1972); A. Greenberg, J. F. Liebman, “Strained Organic Molecules”, Academic Press (1978)
- 3) J. F. Liebmann, A. Greenberg, *Chem. Rev.*, **76**, 311 (1976)
- 4) 大平愛信, 戸部義人, 有合化, **39**, 1163 (1981); 山本景祚, 杉原美一, *ibid.*, **42**, 610 (1984)
また三員環の反応を利用した有機合成については常本大英, 近藤聖, *ibid.*, **35**, 1070 (1977); 村上正志, 西田進也, *ibid.*, **41**, 22 (1983)
- 5) R. B. Woodward, R. Hoffmann, “The Conservation of Orbital Symmetry”, Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- 6) P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3157 (1964)
- 7) J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 872 (1982)
- 8) R. D. Bertrand, D. M. Grant, E. L. Allred, J. C. Hinshaw, A. B. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 997 (1972)
- 9) M. Pomerantz, R. Fink, G. A. Gray, *ibid.*, **98**, 291 (1976)
- 10) S. L. Murov, R. S. Cole, G. S. Hammond, *ibid.*, **90**, 2957 (1968)
- 11) B. S. Solomon, C. Steel, A. Weller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 927; G. N. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 355 (1971)
- 12) P. G. Gassman, K. Olson, L. Walter, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4977, (1981)
- 13) P. G. Gassman, K. D. Olson, *ibid.*, **104**, 3740 (1982)
- 14) P. G. Gassman, B. A. Hay, *ibid.*, **107**, 4075 (1985)
- 15) K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1251 (1981); K. Okada, K. Hisamitsu, T. Miyashi, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 974
- 16) T. Mukai, K. Sato, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 670 (1981)
- 17) K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 941
- 18) H. D. Roth, M. L. M. Schilling, P. G. Gassman, J. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2711 (1984)
- 19) C. J. Abelt, H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *ibid.*, **107**, 4148 (1985)
- 20) H. D. Roth, M. L. M. Schilling, T. Mukai, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5815 (1983)
- 21) H. D. Roth, M. L. M. Schilling, G. Jones, II, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1246 (1981)
- 22) T. Shono, Y. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2861 (1975)
- 23) P. G. Gassman, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1308 (1979); *idem*, *Tetrahedron*, **38**, 1113 (1982)
- 24) Y. Takahashi, Y. Sato, T. Miyashi, T. Mukai, *Chem. Lett.*, **1984**, 1553
- 25) 例えば K. Maruyama, T. Tamiaki, S. Kawabata, *J. Org. Chem.*, **50**, 4742 (1985), およびその中の引用文献参照
- 26) P. G. Gassman, R. Yamaguchi, G. F. Koser, *J. Org. Chem.*, **43**, 4392 (1978)
- 27) R. W. Hoffmann, W. Barth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 345
- 28) K. Yasufuku, K. Takahashi, C. Kutal, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4893 (1984)
- 29) N. Borsub, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4826

- (1984)
- 30) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978); G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.*, **114**, 3965 (1981)
- 31) H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 993 (1984)
- 32) T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *ibid.*, **22**, 878 (1983)
- 33) J. M. Schulman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4739 (1974)
- 34) M. A. Fox, K. A. Campbell, S. Hünig, H. Berneth, G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, *J. Org. Chem.*, **47**, 3408 (1982)
- 35) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 209 (1980); *idem.*, *Chem. Ber.*, **117**, 172 (1982)
- 36) G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irngartinger, A. Lenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 437 (1982)
- 37) R. A. Stearn, P. R. O. de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4081 (1985)
- 38) K. C. Bishop III, *Chem. Rev.*, **76**, 461 (1976)
- 39) A. Miyashita, M. Takahashi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6257 (1981)
- 40) A. Miyashita, Y. Watanabe, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2595 (1983)
- 41) M. Sohn, J. Blum, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2694 (1979), and references cited therein.
- 42) R. Yamaguchi, M. Kawanishi, *J. Org. Chem.*, **49**, 4460 (1984)
- 43) P. G. Gassman, T. J. Atkins, J. T. Lummb, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1643; *idem.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7757 (1972); K. B. Wiberg, K. C. Bishop III, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2727
- 44) C. Zlotogorski, J. Blum, E. Ōsawa, H. Schwartz, G. Höhne, *J. Org. Chem.*, **49**, 971 (1984)
- 45) R. Yamaguchi, S. Tokita, Y. Takeda, M. Kawanishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1285
- 46) S. Miki, T. Ohno, H. Iwasaki, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3487 (1985)
- 47) G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, *ibid.*, **1977**, 2135
- 48) J. Harnisch, O. Baumgärtel, G. Szeimies, M. V. Meerssche, G. Germain, J.-P. Delercq, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3370 (1979)
- 49) P. E. Eaton, G. Castaldi, *ibid.*, **107**, 724 (1985)
- 50) Y. Gaoni, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5215, 5219 (1982); Y. Gaoni, A. Tomaric, E. Potgieter, *J. Org. Chem.*, **50**, 2943 (1985)
- 51) Y. Gaoni, *ibid.*, **47**, 2564 (1982)
- 52) S. Hoz, D. Aurbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7685 (1983); *J. Org. Chem.*, **49**, 3285, 4414 (1984)
- 53) R. J. Cave, R. F. Newton, D. P. Reynolds, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1981**, 646; M. A. W. Finch, S. M. Roberts, G. T. Woolley, R. F. Newton, *ibid.*, **1981**, 1725; R. F. Newton, D. P. Reynolds, C. F. Webb, S. M. Roberts, *ibid.*, **1981**, 2055
- 54) J. Davies, S. M. Roberts, D. P. Reynolds, R. F. Newton, *ibid.*, **1981**, 1317
- 55) W. von Doering, J. F. Coburn, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 991; K. B. Wiberg, G. M. Lampmann, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, J. Lavanish, *Tetrahedron*, **21**, 2749 (1965); D. E. Applequist, J. W. Wheeler, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3411
- 56) G. B. Mock, M. Jones, Jr., *ibid.*, **22**, 3819 (1981)
- 57) J. E. Jackson, G. B. Mock, M. L. Fetef, G.-X. Zheng, M. Jones, Jr., *Tetrahedron*, **41**, 1453 (1985)
- 58) G.-H. Shiue, U. Misslitz, X.-t. Ding, M. Jones, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5399 (1985)
- 59) M. L. Tetef, M. Jones, Jr., *ibid.*, **25**, 161 (1984); U. Misslitz, M. Jones, Jr., A. M. de Meijere, *ibid.*, **26**, 5403 (1985)
- 60) C. W. Jefford, J. Roussilhe, M. Papadopoulos, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1557 (1985)
- 61) R. L. Amey, B. E. Smart, *J. Org. Chem.*, **46**, 4090 (1981)
- 62) M. H. Cheng, R. Jain, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4211 (1984); G. A. Snyder, D. A. Dougherty, *ibid.*, **107**, 1774 (1985)
- 63) K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 389 (1984), および引用文献
- 64) V. B. Rao, C. F. George, S. Wolff, W. A. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5723 (1985), および引用文献
- 65) P. E. Eaton, B. D. Leipzig, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1656 (1983); K. B. Wiberg, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5967 (1985), および引用文献