

綜 説

堀 幹夫*, 伴 正敏**: シグマ結合移動反応

Mikio Hori and Masatoshi Ban: Sigmatropic Reaction

1. Introduction
2. Sigmatropic reaction
3. 3,3-Sigmatropic reaction and Cope rearrangement
4. Bullvalene
5. Miscellaneous

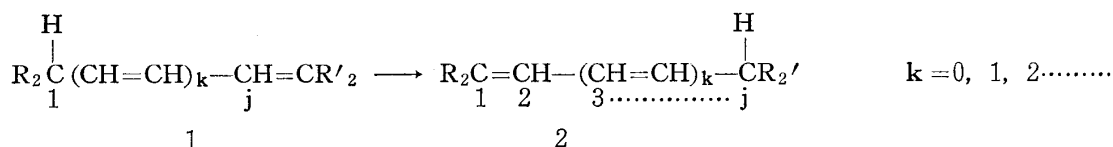
はじめに

有機反応機構の領域における, 二, 三年来の輝ける進歩の一つに, R. B. Woodward と R. Hoffmann 両氏による報告¹⁾, 電子環化反応の立体化学, 協奏環化付加反応における選択律, シグマトロピー反応に対する選択律, 協奏環状付加反応における軌道函数対称と endo-exo 関係およびシグマトロピー反応における軌道函数の対称と方位効果がある. これは Diels-Alder 反応など, 環状付加反応やその逆の立体特異的反応を分子軌道函数の対称²⁾を使って例外なく説明しようと試みたもので, 有機化学徒の大きな興味をひき, 既に 1966 年迄に多くの秀れた解説³⁾や批判がなされている.

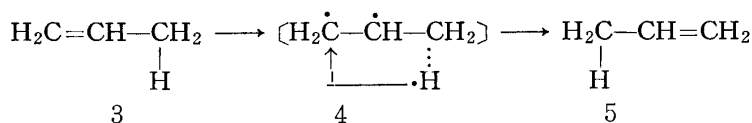
筆者の研究室においては, 最近ヘテロ原子や三重結合を含む諸種の Claisen 転位, Cope および光化学反応に関する研究を進めているので, この際, 1967 年 11 月迄の文献を加えて題記反応に関し, 以下, Sigmatropic reaction, 3,3-Sigmatropic reaction と Cope rearrangement, Bullvalene, その他の順に従って, 反応を中心に整理することにする.

Sigmatropic reaction

Woodward らは無触媒で, 単に加熱または光照射により, 分子内 π 電子系を介在して起る立体特異的な結合の移動を, シグマ結合移動反応と定義した. たとえば, 次のようなポリエンの異性化を, $[1, j]$ 次のシグマトロピー反応と呼ぶ. 即ち C_1 から C_j へ水素原子の移動が起る場合である.



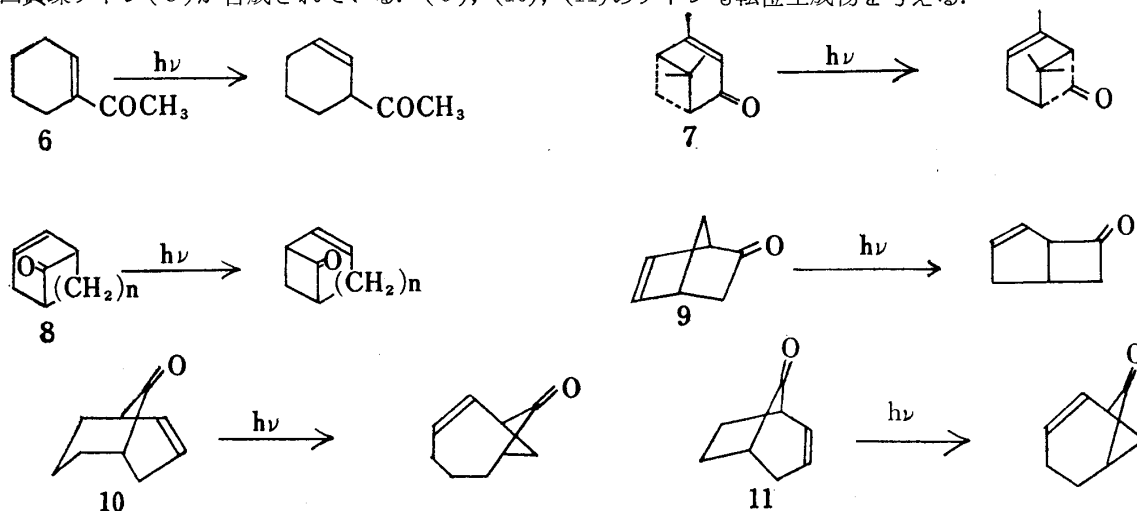
この系の最も簡単なものは, 下式, $[1, 3]$ 次の水素移動や光反応による. 1-acetylcyclohexene (6) の異性化⁴⁾である. 同様に立体保持のまま,



* 岐阜薬科大学薬化学教室

** 三和化学研究所, 1212, Shimojō-cho, Kasugai

Verbenone (7) の C_4 が C_1 から C_3 へ移動して Chrysanthenone に異性化するの⁵⁾は $[1, 3]$ 次の炭素移動である。近年巧みにこの $[1, 3]$ 転位を利用することにより、塩基、酸に鋭敏な通常の合成ではむづかしい、双環系の四員環ケトン(8)が合成されて⁶⁾いる。(9), (10), (11)のケトンも転位生成物を与える。



Sigmatropic reaction に関する選択律に対して、Woodward らは反応に関与する分子軌道の対称性を基礎において導いている。即ち(1)→(2)の場合の $[1, j]$ 次の転位では antarafacial route と suprafacial route と云う二つの異った移動過程がある。結論的に表 1 に sigmatropic reaction の選択律を示すことにする。これはラジカル的な中間体を通る多段階反応には適用されない。

表 1

$[i, j]$	k	熱 反 応	光 反 応
$[1, 3]$	0	antarafacial	suprafacial
$[1, 5]$	1	suprafacial	antarafacial
$[1, 7]$	2	antarafacial	suprafacial

一般に $[i, j]$ 次 ($i, j > 1$) の転位では $i + j = 4n + 2$ の場合、熱による反応、また $i + j = 4n$ では光による反応によって進行する。従って上記 $[i, j]$ 次の転位では k が偶数 ($j = 4n - 1$) の場合、熱反応は antarafacial で、光反応により suprafacial となる。また k の奇数 ($j = 4n + 1$) のときはその逆で、熱反応により水素移動が起ることになる。ここで少し説明を加えるならば、 $[1, j]$ 次の転位では C_1 から C_j まで水素が移動する。この遷移状態では $(2k + 3)$ ケの π 電子系ラジカル (ラジカルといっても水素原子と極めて親密な対をなしている) に水素原子が付いた構造、換言すれば水素は水素原子として、また水素原子のとれた残りは $(2k + 3)$ ケの π 電子をもつ系として考える。この場合、“熱反応はラジカルの最高被占軌道の形で、また光反応のときは基底状態での最低空軌道関数の形で反応が決定する”という電子環化反応の軌道関数の選択律の仮定が適用される。 j (奇数) ケの炭素からできているラジカルの非結合性軌道は次のごとく示される。この系において、1位の p 軌道と結合している水素原子が他の位置へ転位するときは水素原子の軌道は+故当然他の+の p 軌道と結合しなくてはならない。そして図 1 における A, B は p 軌道が紙面の上的部分 (A) と下の部分 (B) を示す。

まず、アリールラジカルの場合を考えると、水素原子が 1 位から 3 位に転位 (3→4→5 式) するには、図 1 について A から B に移ることになる。即ちこの反応は、水素原子がアリールラジカルと結合を保ちつつ移動するので、

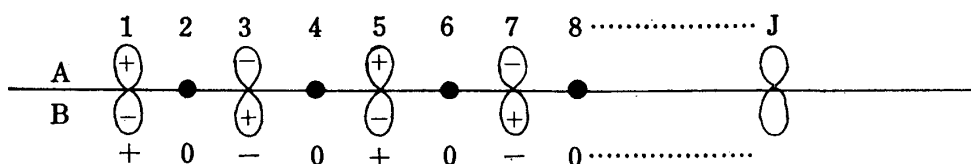


図 1

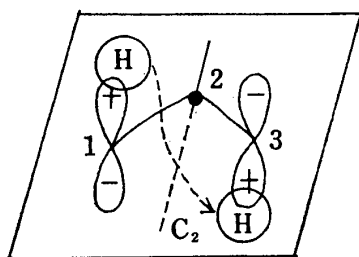


図 2

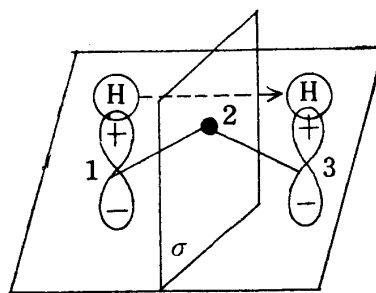
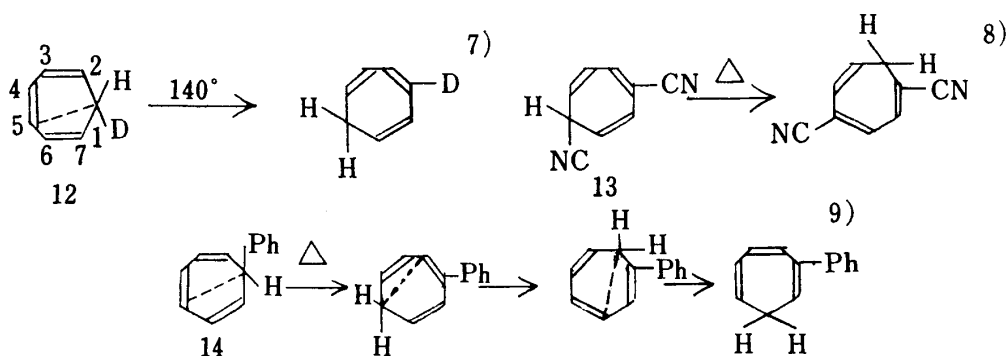


図 3

立体特異的に異性化する。この過程には、遷移状態で C_2 で示される 2 回回転軸をもっているため、転位にはアリールラジカルの平面をくずして A, B が近づくことになり、大きなエネルギーを必要とする。従って実際、熱反応では [1, 3] 転位が認められないのである。即ち図 2 で示されるように、面の反対側に移るといふ意味でこのような移行を antarafacial と呼ぶのである。ところがこの場合に光で excited state transformation を起させるとアリール基の φ_2 にある 1 個の電子は φ_3 に昇位し、そのため、最高被占軌道は図 3 になり、同じ A 側で水素の [1, 3] 転位が可能となる。同じ表面で移るといふ意味で、Woodward らは、このような移動過程を suprafacial route と名付けたのである。このときの遷移状態においては σ なる対称面をもつ。

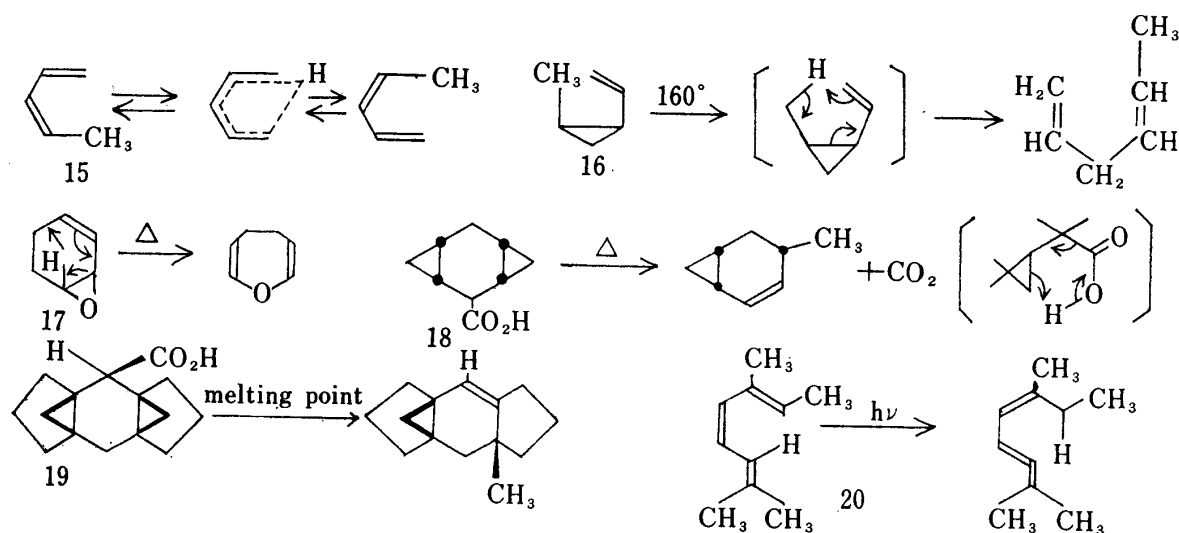
図 1 で、 C_1 から C_5 に水素原子が移る [1, 5] 次のシグマ結合移動反応では、suprafacial な移動ができるので、熱反応で進行し光反応では転位は困難になる。前記表 1 は以上の結果をまとめたものであるが、長い鎖状 π 電子系では炭素骨格が曲ってきて、suprafacial, antarafacial のどちらでも転位することが知られている。^{2) 3)}

〔1, 5〕 次の転位：次に反応例を示す。勿論熱転位に基くものであり、(12), (13), (14) にはともに [1, 3] や [1, 7] 転位が認められず、intramolecular 1,5-shift のみを起している。

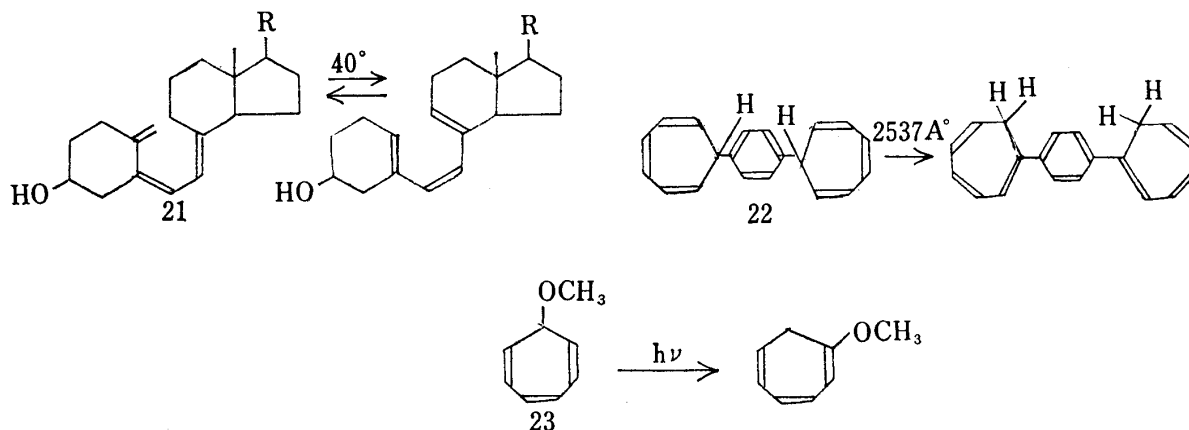


1,3-diene 系 (15) では、下式が重水素置換体の合成で証明されているし、熱力学的検討からこの活性化エネルギー $-\Delta H^\ddagger$ 35.4 kcal/mol, 活性化エントロピー $-\Delta S^\ddagger$ -7.1 kcal/mol と計算され、この反応が分子内協奏反応で

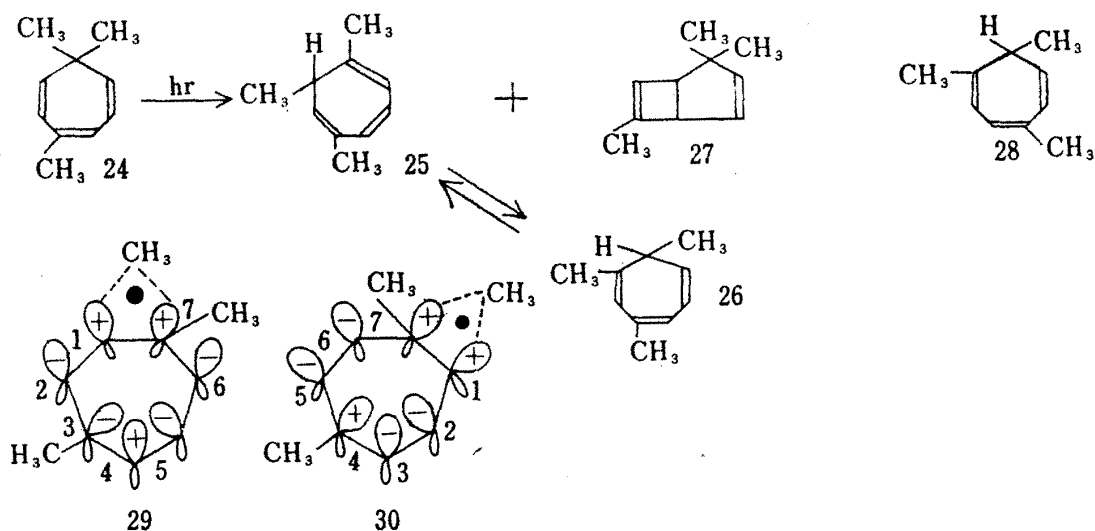
あることが示された。¹⁰⁾ 二重結合の一つを cyclopropane に換えても, [1,5] 転位が起るのは, cyclopropane が二重結合性を有するためである。¹¹⁾ さらに cyclopropane を epoxide にした(17)も転位して oxepine 体となる。¹²⁾ また次のような三員環の環開裂を伴う脱炭酸反応でも [1,5] 転位が観察されている (18, ¹³⁾19). ところが 1,3-diene である(20)は光によっても水素の [1,5] 転位が起る。¹⁴⁾ これは前述のごとく, 長鎖ポリエンでは conformation が比較的小さいエネルギーで変りうることを支持する例である.



〔1, 7〕次の転位: 環状化合物では確かに熱転位成物は得られてないが, 鎖状化合物では(21)のごとく antarafacial¹⁵⁾でも起っている. 光化学では cycloheptatriene 系¹⁶⁾(22), ¹⁷⁾(23)などに多くみられる.



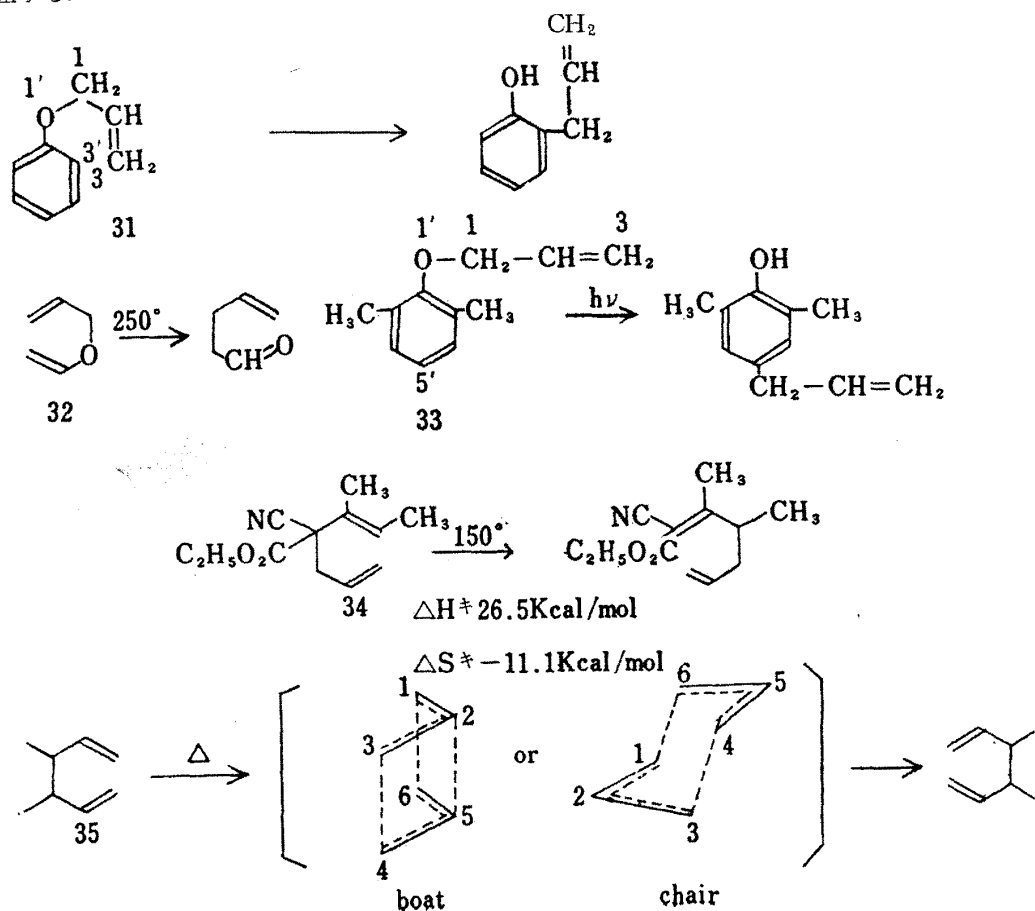
最近 Jones らは, 3,7,7-trimethylcycloheptatriene (24)の光照射によって, メチル基と水素が選択的に転位した(25)と(26)を与えることを報告し, Woodward らの軌道対称の選択律以外に, HMO 法による電子密度の概念を入れて説明している。¹⁸⁾(26)は(25)の再照射によっても生じ, このとき双環体(27)も副生する。(24)の光反応は次の二点からも非常に特異的な例である. 即ち, 今一つの可能性のある(28)が検知されないし, (25)⇌(26)の水素の [1,7] 次転位も唯一つ観察されているのみである. ここに, Woodward-Hoffmann の選択律をあてはめると, この遷移状態は 7π 電子を含むラジカルとメチルラジカルよりなっていて, [1,7] 転位により(25)も(28)も生ずることが可能である. その可能な二つの遷移状態を(29), (30)に示す. その HMO 法による最低空軌道の電子密度の計算ではメチル基を含む炭素3は(29)の方が正に荷電していて, メチル基の I-効果や超共役によるクーロ



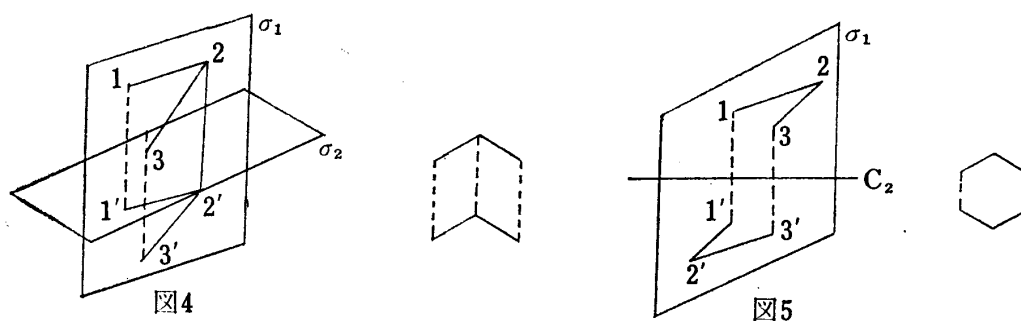
π積分の増加などを含めると, (29)の遷移状態の方が低エネルギーですみ, (25)が優先されると説明している。

3,3-Sigmatropic reaction と Cope rearrangement

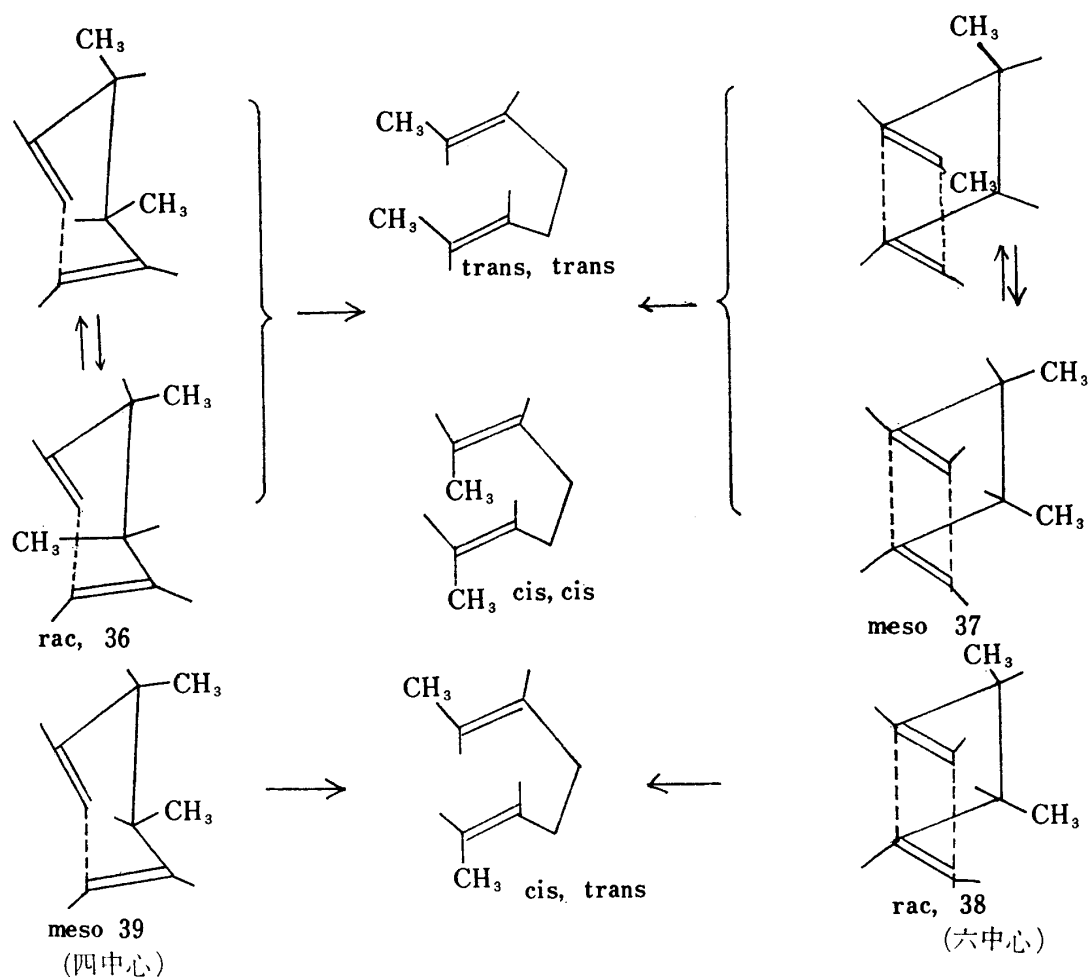
Allylphenylether (31)の熱転位である Claisen 転位は1-1'のσ結合が3-3'に移るから, 定義により〔3,3〕次の転位である。vinylaldehyde (32)も同様である。¹⁹⁾ 1940年 Copeは ortho Claisen 転位の研究中, エーテル結合でなく, all carbon analogue (34)でも〔3,3〕転位の起ることを見出した。²⁰⁾ これは一般式(35)で示される。また光による(33)の Claisen 転位は〔3,5〕次の sigmatropic reaction であり, 〔i, j〕次 (i, j > 1)の転位に関する既述表1の選択律が成立する。²¹⁾



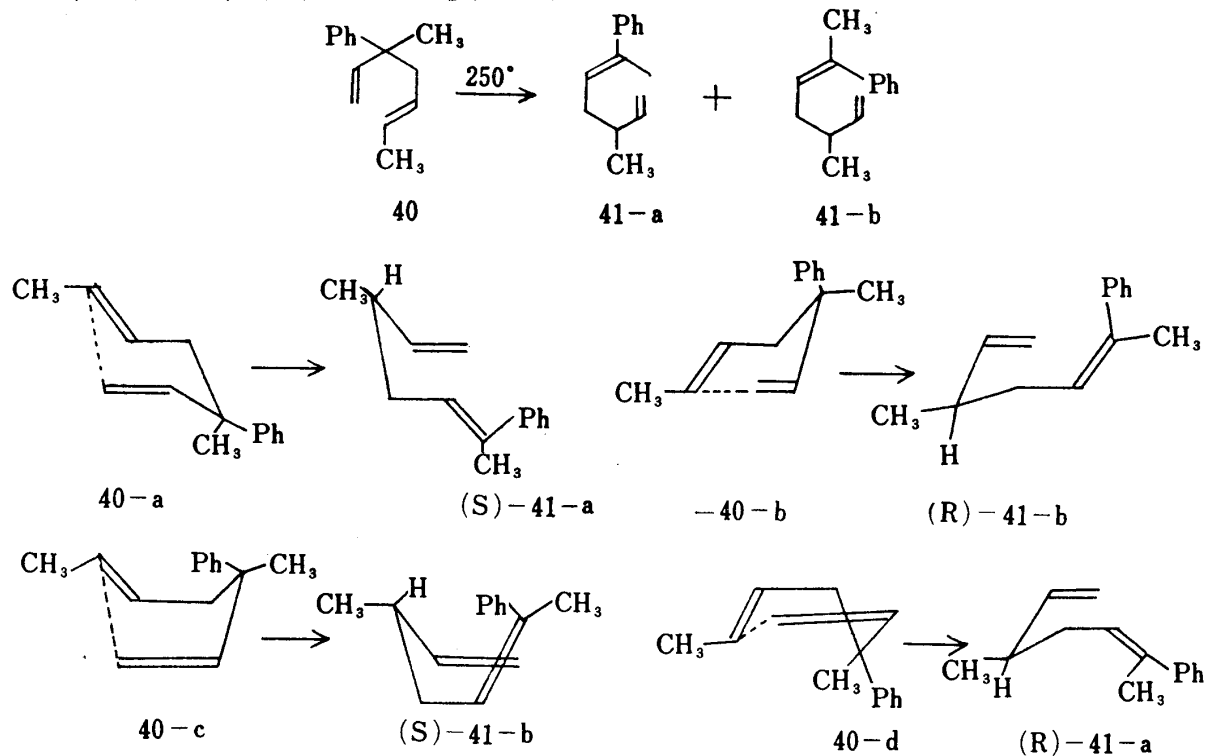
Woodward, Hoffmann らは、この 1,5-hexadiene の Cope 転位についても分子軌道の対称性を使用して説明している。遷移状態は図 4 に示される boat 型 (六中心) と、図 5 の chair 型 (四中心) の二種類が考えられ、両者を通る反応経路についても各々 extended Hückel 法で分子軌道の変化の様子も求められている。そしてこの両遷移状態が互に無限から接近して相互作用に入る 2 ケのアリールラジカルとみなし、軌道エネルギー³⁾関係を比較して、反応は四中心が優位に進行すると説明した。然しこれには批判の余地があるとされている。



実験的には 3,4-dimethyl-1,5-hexadiene のラセミ体(36)とメソ体(37)を Cope 転位に付し、2,6-octadiene に²²⁾変え、この geometry から遷移状態が考察されている。このとき六中心遷移状態で反応が進行すれば、(37)からは trans, trans と cis, cis-2,6-octadiene が、また (36) からは cis, trans-2,6-octadiene が得られることになる。

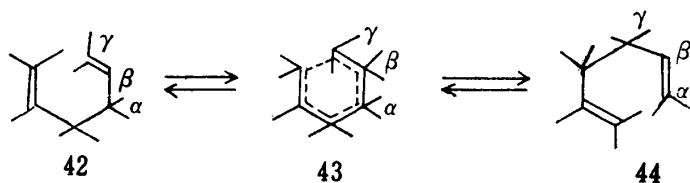


また四中心遷移状態では逆にラセミ体(38)からは trans, trans, cis, cis, メゾ体(39)からは cis, trans-2,6-octadiene が得られるはずである. そして実際にメゾ体を 225° で転位させると, 99.7% の cis, trans と 0.3% の trans, trans を得, ラセミ体では 180° で定量的に trans, trans と cis, cis を 10:1 で与えることから, 四中心で進むことが確かめられている. またこの遷移状態のエネルギー差も 5.7 kcal/mol と求められている. さらに光学活性 R (+) の(40)を Cope 転位させると, 新しく不整中心が導入された S (+) の(41-a)と R (+) の(41-b)が定量的に得られる. このことから, これら反応が協奏環状機構で進むことが支持される. 即ち, S (+) の(41-a), R (+) の(41-b) は(40-a, b) の如く chair 型遷移状態を最適の立体配置としているが, boat 型(40-c, d)では, 逆の配



置になってしまうからである.²³⁾

以上の理論的考察と化学的証明により, Cope 転位はイオン反応やラジカル反応でなく, 分子内協奏反応で一次的に従い, no mechanism reaction と呼ばれ, 下記の一般式で示される. そして熱力学的にみると, エタンの解離



エネルギーは 83.3 kcal/mol, アリールラジカルによる安定化エネルギーは 21.8 kcal/mol から hexa-1,5-diene の C_3 と C_4 の開裂に要するエネルギーは 39.7 kcal/mol ($83.3 - 2 \times 21.8$) と概算され, Cope 転位の活性化エネルギーはこれより低いと考えられる. また実測値として 36 kcal/mol が与えられ, アリールラジカルへの解離実測値 46 kcal/mol よりもかなり低い. そして活性化エントロピーも -12.5 e. u. および -8.7 e. u. で環状機構を支持している. 1,5-hexadiene の熱分解におけるアリールラジカルへの解離と Cope 転位のときのエネルギーを図 6 に示す. 上の曲線はアリールラジカルへの解離, 下は Cope 転位であり, 活性化エネルギーの差が二つの成分の結合の尺度となっている.²⁴⁾

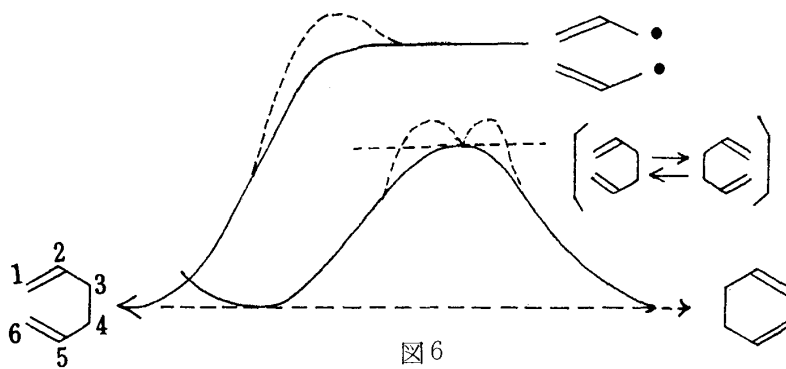


図6

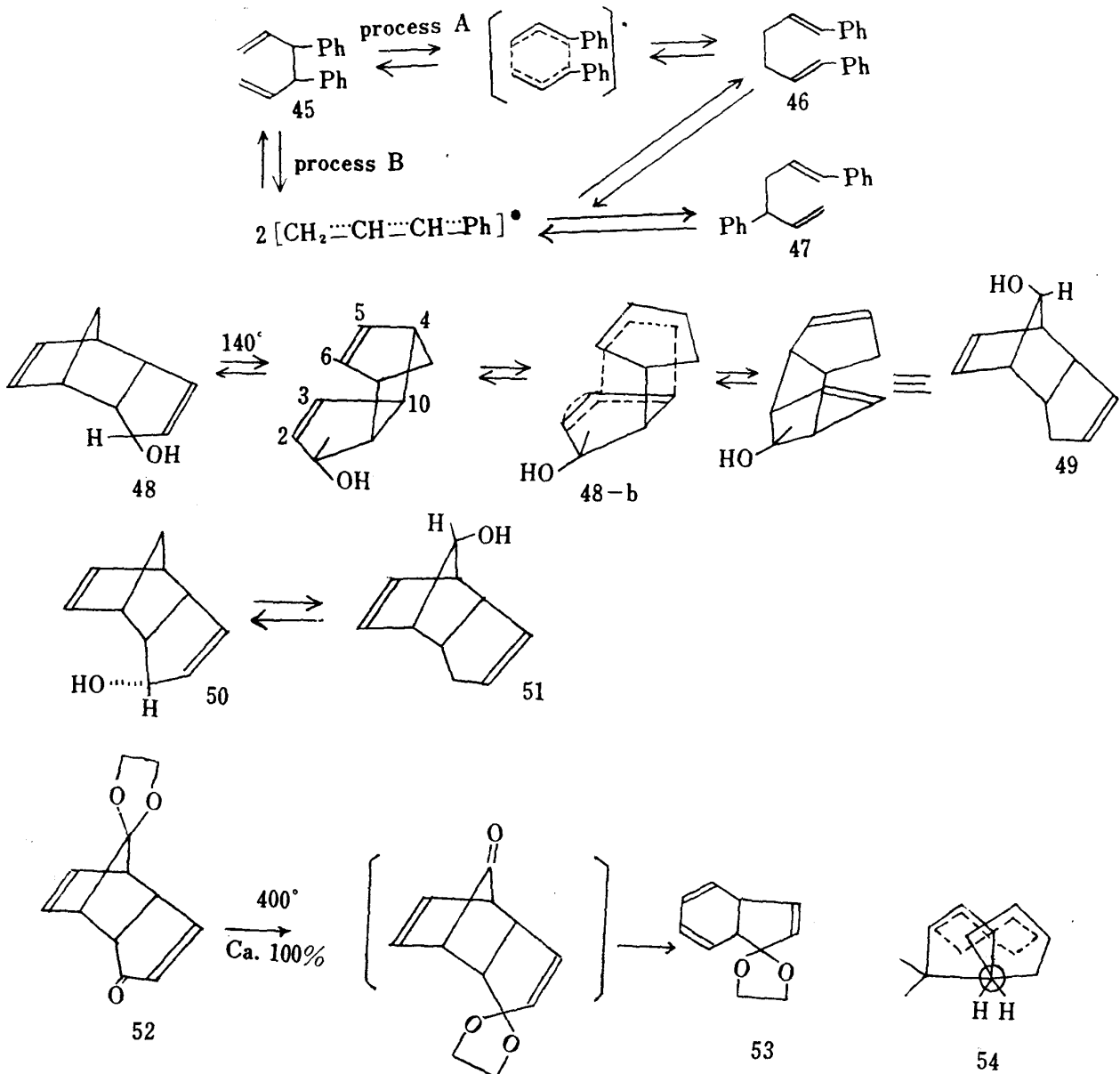
1,5-Hexadiene system : 主な研究例を表2に掲げる。本系における Cope 転位は Levy, Cope によりよく研究されている。²⁵⁾ この転位は CN, CO₂R, Ph などが中心メチレン炭素に結合すると容易になるが、かならずしも必須ではない。メチル基が置換している(a)は生成物と

の自由エネルギーが小さいため可逆反応になる。この中で興味深きは(c)で、3,4-diphenyl-1,5-hexadiene (45)から, trans 体の(46)と iso 体の(47)が3:2の比率で得られる。このことは二つの process の存在することを示唆する。ここに isodicinnamyl が得られることは(45)のラジカル開裂 (process B) による反応が起っているのが解

表 2

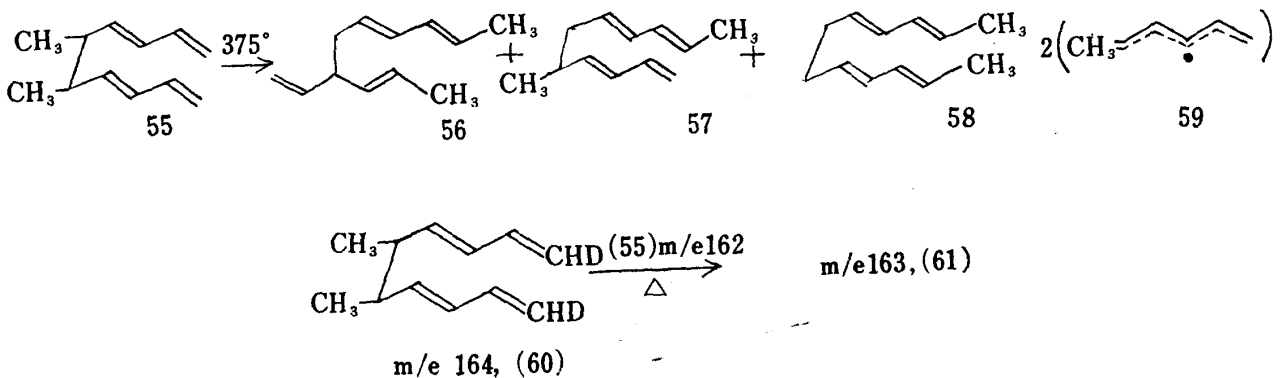
1,5-hexadiene	Temp. °C	Yield %	Product	Ref.
a)	300	~30		25
b)	185	90		25
c)	150	quant.		26
d)	140	α 50 β 90		27
e)	cis ? trans 200	—		28
f)	120	91		29
g)	120-150	—		30

る。即ち、ラジカルが Ph 基により安定化されるためである。Woodward, Katz は diallyl 系が双環に含まれる, α -1-hydroxydicyclopentadiene (48) の Cope 転位を研究し、容易にその異性体である syn-8-hydroxydicyclopentadiene (49) を得ている。同様に β -異性体(50)は anti 体(51)を与える。この転位が容易なのは遷移状態 (48—³¹⁾b)のような転位に好都合な立体配置をとるためである。(52)のエチレンケタールも同様で、この様な双環系では



遷移状態に quasi-boat 型をとるようになることは注目値する。

1,5-Hexadiene の vinilogue: (55)からは幾何異性体(56), (57), (58)が2:2:3比率で得られる。これについては、中間体に(59)のようなラジカルが考えられ、このことは(55)の1,10-重水素化体(60)と(55)の混合物を



熱転位させ、一分子当たり、1ケの重水素をもつ(61)を得ることにより確認された。³²⁾ 本系と hexadiene 系の相異については、(55)から2ケのラジカルを生成する方が、1,5-hexadiene 系のそれより大きな共鳴エネルギーを得ることができること、また(55)の転位に対する環状遷移状態は多分ジエン単位の共役エネルギーを幾分少なくし、このようなエネルギー減少のない1,5-hexadiene 系にくらべて、最初の状態よりも比較的不安定になるためと説明されている。

1-Alkene-5-yne system : Claisen 転位において allyl group を propargyl group にかえると、通常の転位体でなく環化体、chromene を得る。³³⁾ 同様のことを1,5-hexadiene 系にあてはめた、1-Alkene-5-yne(63)では、可逆的 Cope 転位体である allene 体(64)とこれから更に生じた不可逆的環化体(65)、(66)を与える。そして(64)から環化体のできることは図7に示される通り、(63)に対する環化体のプロットが原点にむかい、(63)からの生成が allene 体(64)よりも遅いことを示す。

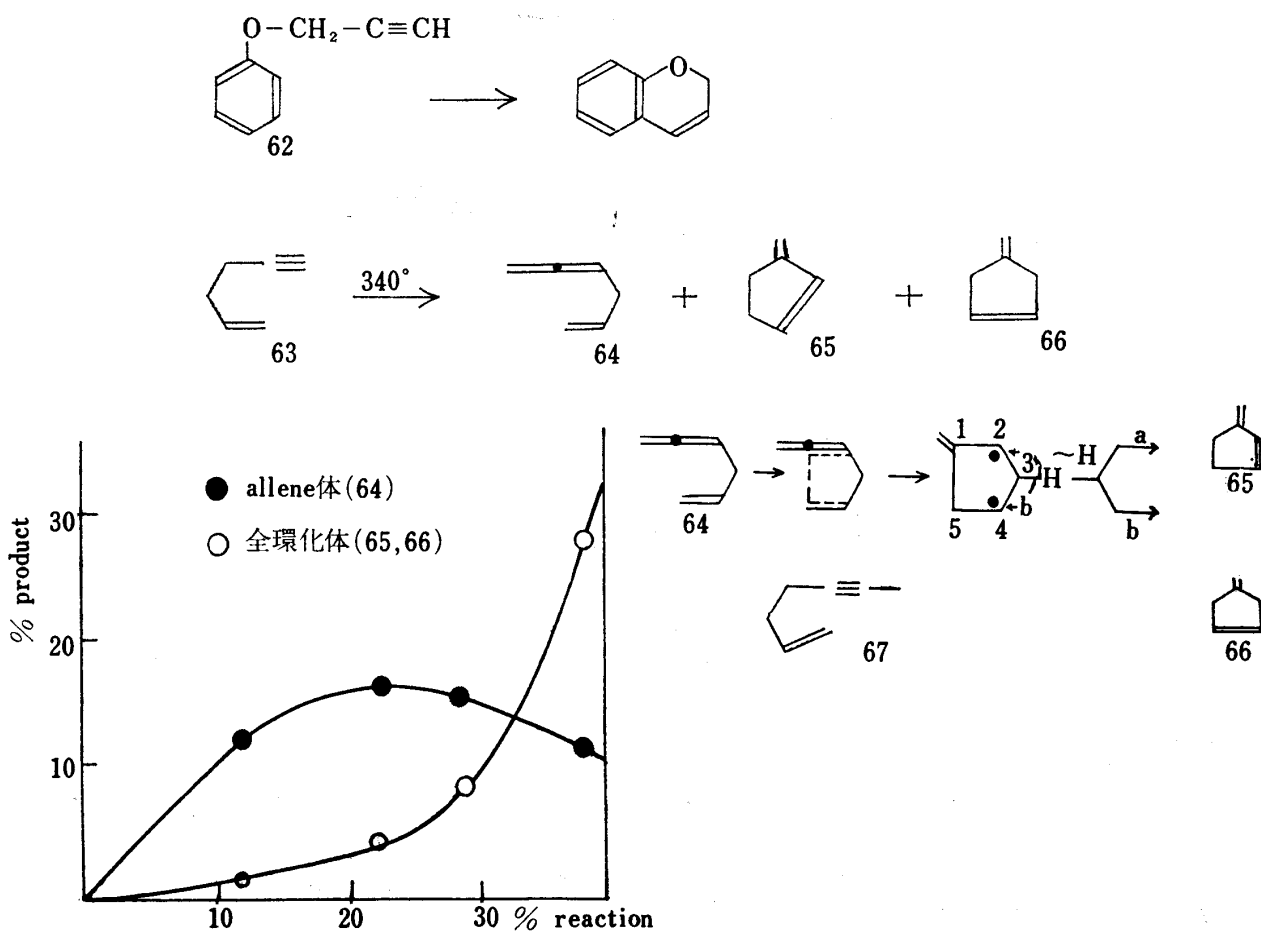
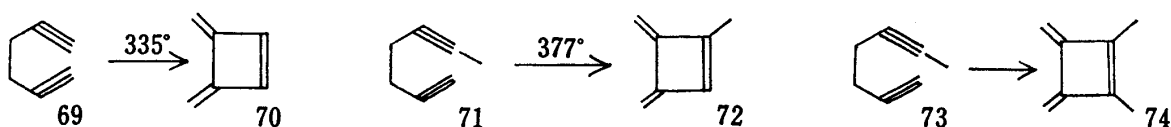


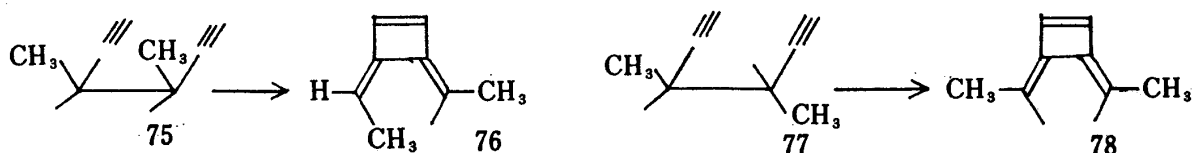
図7 1-hexene-5-yne の熱転位生成体比

ところが(64)のメチル置換体(67)は、allene 体の生成がさまたげられるが環化体形成の速度は大きい。それは allene への移行の段階は協奏的でラジカル性がないが、環化の段階は上記反応機構の如くラジカルの寄与が考えられ、メチル基によってラジカルが安定化されるためである。³⁵⁾

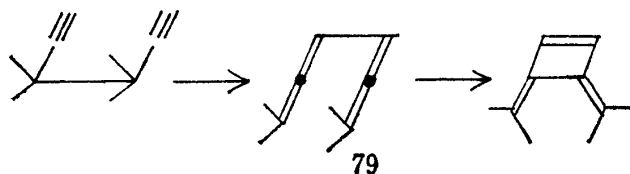
1,5-Hexadiyne system : (69)からは3,4-dimethylenecyclobutene (70)を、1,5-heptadiyne (71)から(94)を、そして2,6-octadiyne からは(74)を得る。



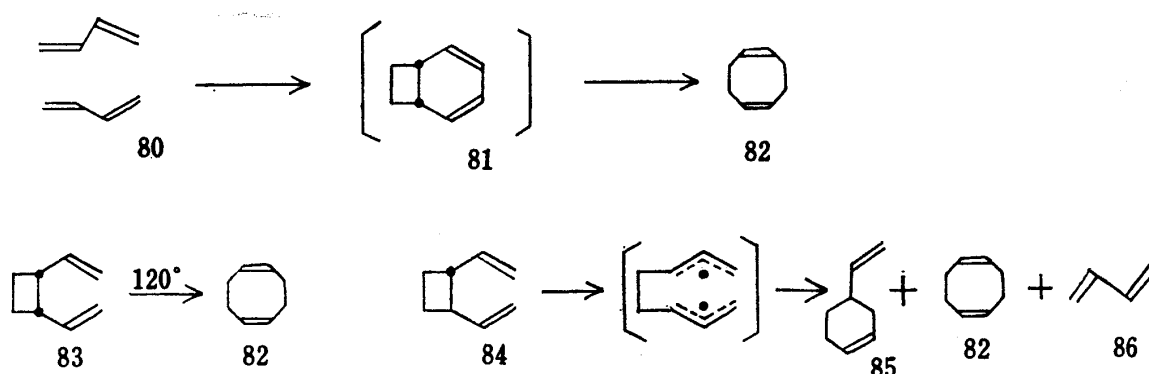
3,4-dimethyl-1,5-hexadiyne の立体異性体では, メゾ体(75)からは syn, anti-3,4-diethylidenecyclobutene (76) が, またラセミ体(77)では anti, anti-体(78)を得, その転位は conrotatory に進んでいる. この機構に対して,



前と同様に Cope 転位で tetraene (79)になり, これが allene の特性である相対的二量化反応をうけて cyclobutene 体を得るものと考えられる. この転位に対して活性化エネルギー ΔH^\ddagger 34.4 kcal/mol, 活性化エントロピー $-\Delta S^\ddagger$ -9.4 e. u. から Cope 転位が証明される.³⁵⁾



Divinylcycloalkane System: 1950年, Ziegler は butadiene を二量化させて, cis, cis-cycloocta-1,5-diene を得ている. この二量化は二分子の butadiene が 1,4-1,4-付加によって生成するよりも, むしろ中間体として, 1,2-1,2-付加による四員環即ち cis-1,2-divinylcyclobutadiene が形成され, これが不安定なために容易に Cope 転位を起こし, 8員環 (82) になるとされている. この転位の driving force には, エネルギー的に歪みのかかった四員環の歪みの解消に左右される. この仮説の立証として, 1,2-divinylcyclobutane(83), (84)が別途合成され,



その転位により cis, cis-cycloocta-1,5-diene を得ている. trans 体は安定で 200° でジラジカルに分解し, (85)~(86)を与える.³⁷⁾ (87)における $n=1\sim 3$ について, B-strain と対応する環状化合物 (88)への Cope 転位速度間の関係も調べられている. $n=1$ である cis-1,2-divinylcyclopropane は非常に不安定で, 塩基 (89) の Hoffmann 分解条件下ですら転位体を与える.

また Doering らは cis-hexatriene (91) にメチレンを付加させたが, 転位体 (90) を得たのみであった.³⁸⁾ この場合, 異性体である trans 体 (92)は, 190° で一度 cis 体に異性化を起して (90) を与える.³⁹⁾ このことは中間体としてジラ

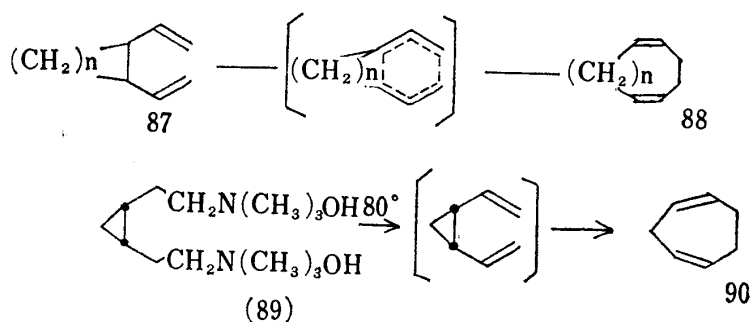
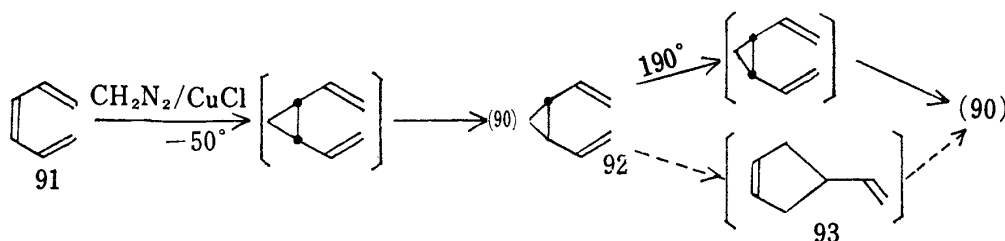


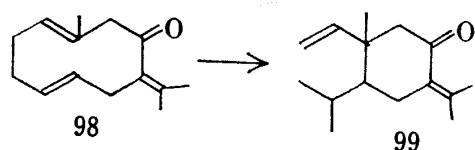
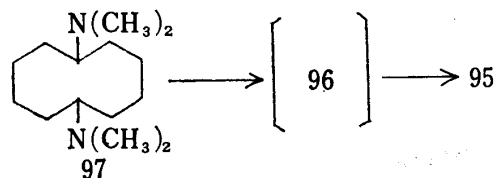
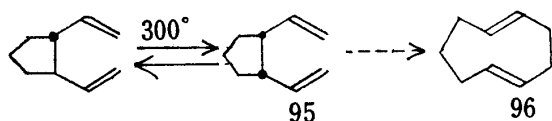
表 3

	n	B-strain
cyclopropan	1	24°44'
cyclobutane	2	9°44'
cyclopentane	3	0°44'

シカルを経た 4-vinylcyclopropane (93)を生じないことから理解できる。なお、(93)は 300°でも安定である。またこのような転位が今迄述べてきた四中心機構でなく、boat 型の六中心機構で進むことは注意すべきであろう。

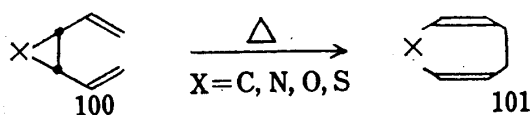


これは cyclopropane 環の内部歪みの寄与 (19.1 kcal/mol) を、Cope 転位の biallyl type の活性化エネルギー (36 kcal/mol) から差引くと 17 kcal/mol という極めて小さい値が期待でき、非常に容易に反応が起ることが予想

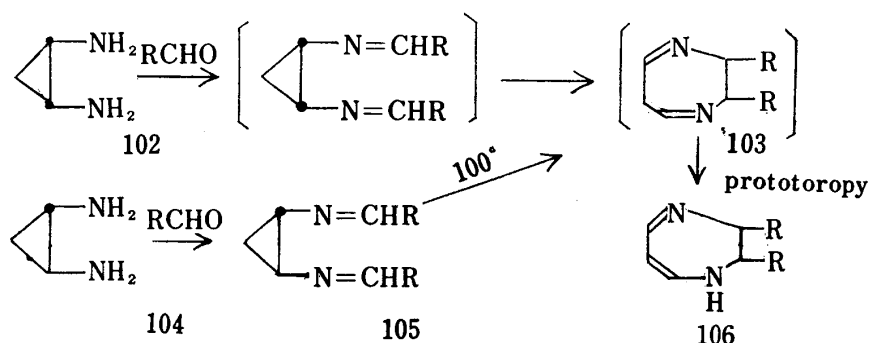


される。n=1, 2 に比して、殆んど内部歪のない、n=3 である五員環、cis-1,2-divinylcyclopentane は 250°でも安定で、高温にしても転位体の九員環を与えない。ただ cis-trans 間の異性化が認められる。これは (96) が不安定であって、逆に (96) から (95) に異性化することが (97) より実証され、同様な転位は天然に存在する。sesquiterpene の germacron (98) と dihydrocostunolid (99) の間にもみられる。

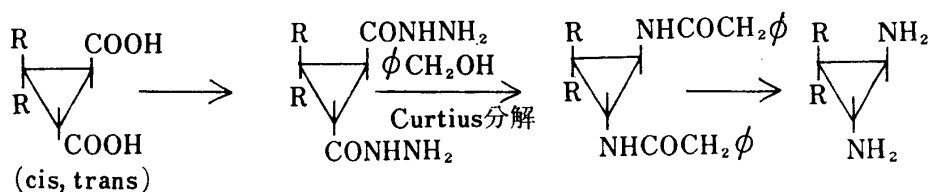
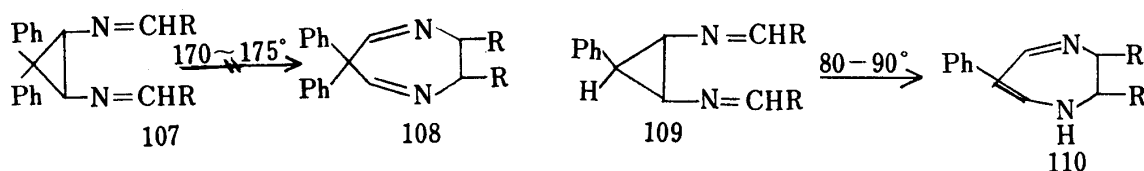
以上から cycloalkane 系の Cope 転位が、B-strain に比例して容易なことが理解できる。またこのことは、下式 Cope 転位の温度が C < N < O < S の順に高く、環安定の度合に一致することからも支持され得る。



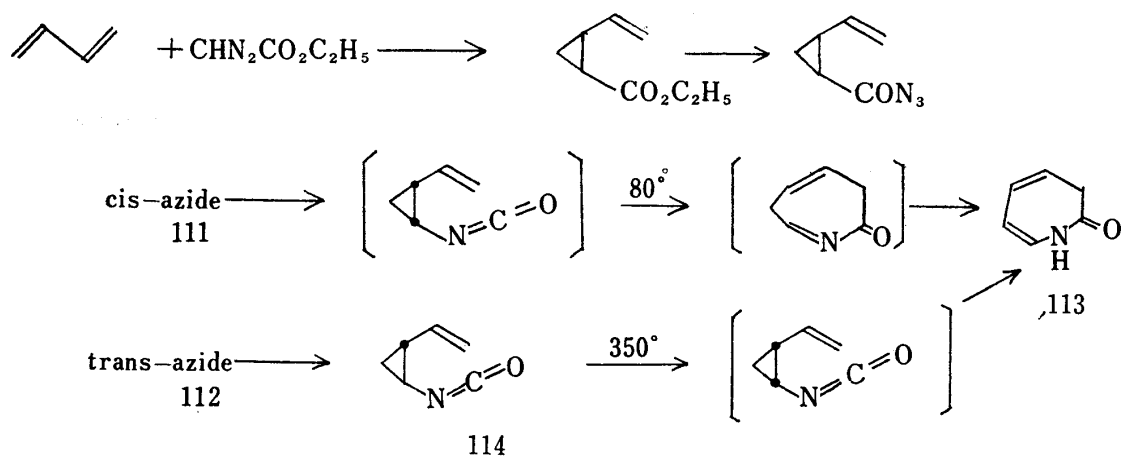
Divinylcyclopropane analogue : 側鎖にヘテロ原子を含むものでも同様の現象が認められる。diamino-cyclopropane (102), (104) と aldehydes の反応のとき、cis 体では Schiff's base が単離されずに七員環体 (106) を与えるのに反し、trans 体は安定な Schiff's base を与え、100°付近に加熱されることにより、七員環体となる。転位体は diimidine 体 (103) であるが、不安定なため、より安定な (106) になる。このことは、モノフェニル置換体 (109) が転位を起し、ジフェニル置換体 (107) は変化しないことでも明らかである。即ち、(107) の生成物は prototropy



で安定な共役ジエン体に転位できないとされている。なお diaminocyclopropane の合成法は下式の如くであるが、cis 体の収率が極めて悪い (3%)。これは Curtius 分解で中間にできるイソシアナートが Cope 転位をするためと

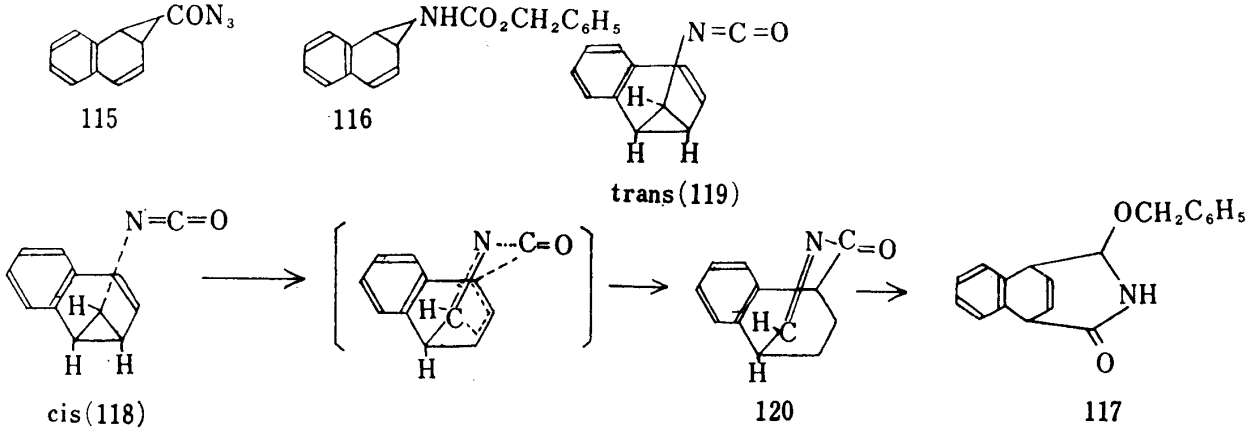


考えられる。そして実際に次の様な反応が知られている。butadien と diazoacetate から、2-vinylcyclopropane carbonic acid の ester (cis : trans = 45 : 55) を得、80°で Curtius 分解すると lactam (113) と trans-2-vinylcyclopropane isocyanate (114)を得る。このときも、trans 体は非常に安定で 350°で始めて (113) に転位する。ま

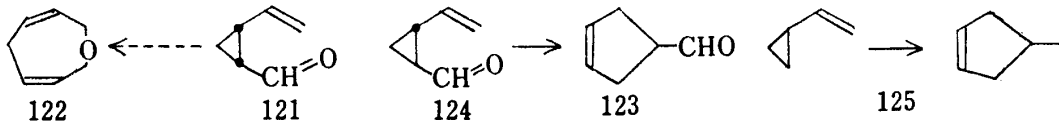


た benzenenorcaradiene carbonylazide (115) をベンジルアルコール存在下、Curtius 分解すると正常体の (116) でなく、(117)になる。これはまず最初正常転位体である isocyanate (118) になり、この窒素-炭素二重結合がビニル基の役目を果たして iminoketone 体 (120) に変じ、ベンジルアルコールが付加して目的物 (117) に移行する。trans

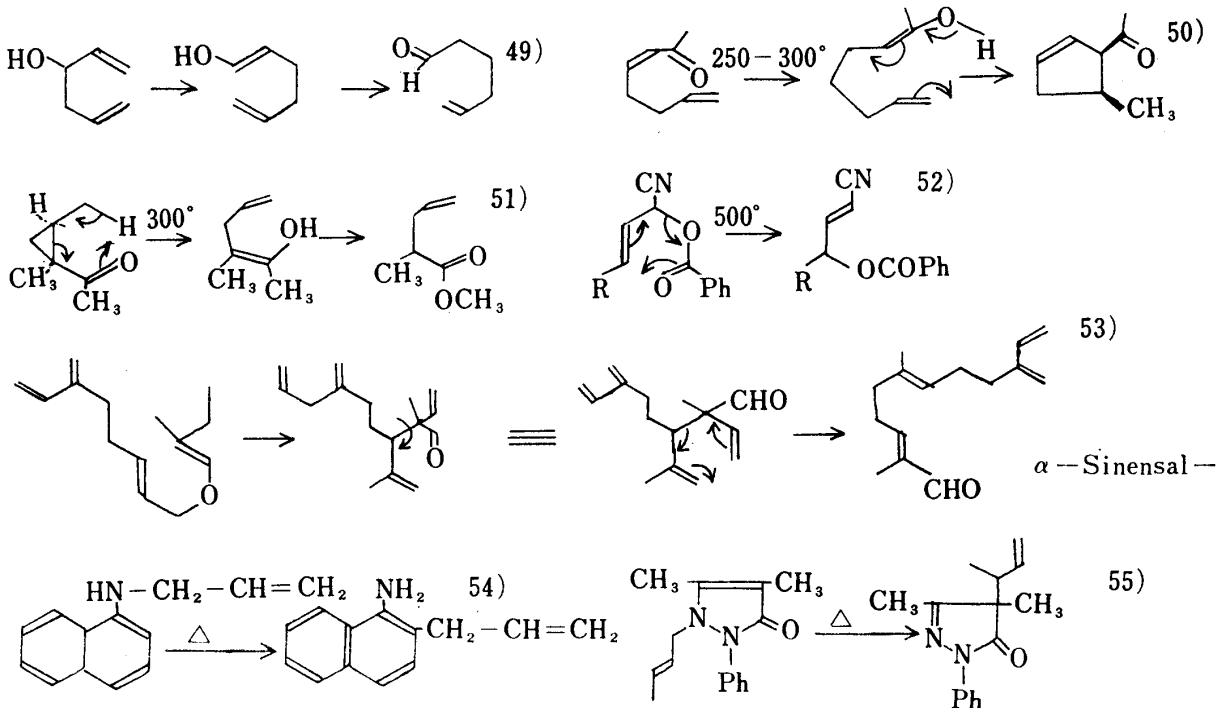
体(119)の場合は三員環の開裂, および isocyanate の再編成が trans-divinylcyclopropane のときと同遷移状態を経て進むため, cis 体(118)の様には, 容易に転位しない。

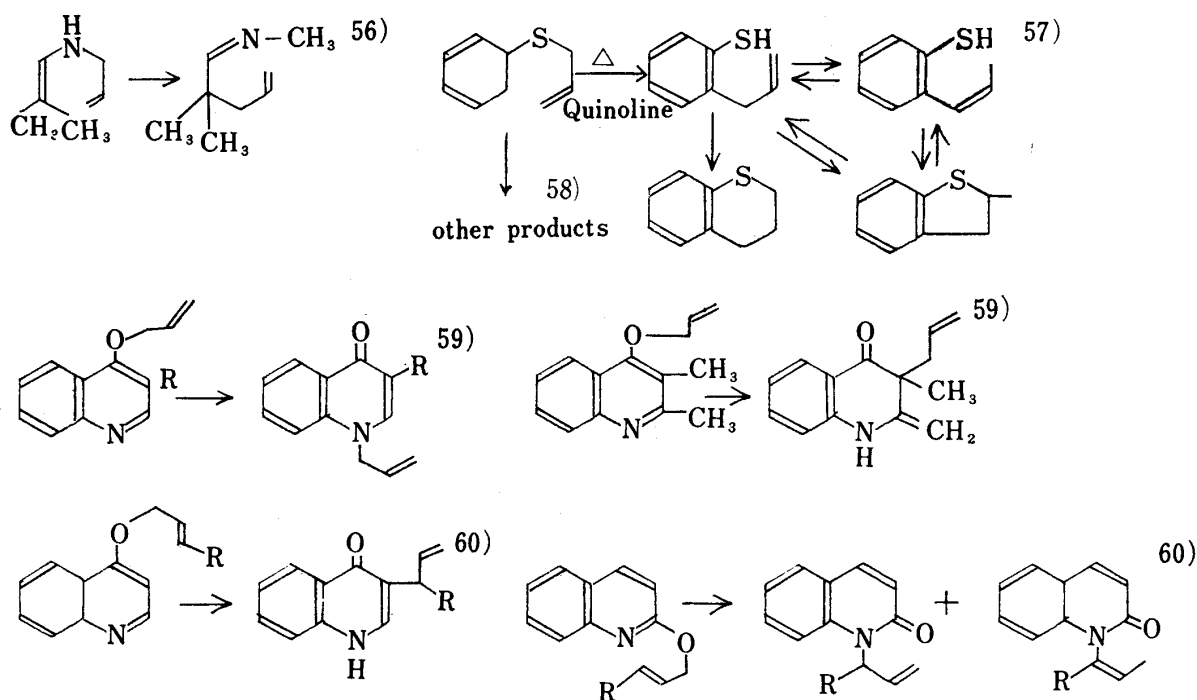


cis および trans-2-vinylcyclopropanecarbaldehyde (121), (124) の Cope 転位であるが, これは今迄の系と異って cis 体が butadiene と diazoacetate から安定に取出され, trans, cis 体ともども熱には異常に安定で, 400° で始めて Δ^3 -cyclopentencarbaldehyde (123) に転位する。前述(32)の vinyl allyl ether \rightarrow 不飽和ケトン転位は不可逆的であるので, 興味ある炭素ヘテロ原子間の転位, 即ち(121)から 2,5-dihydroöxepine (122) の生成は進行せず, (125)に類似の異性化が起った訳である。¹⁹⁾⁴⁸⁾



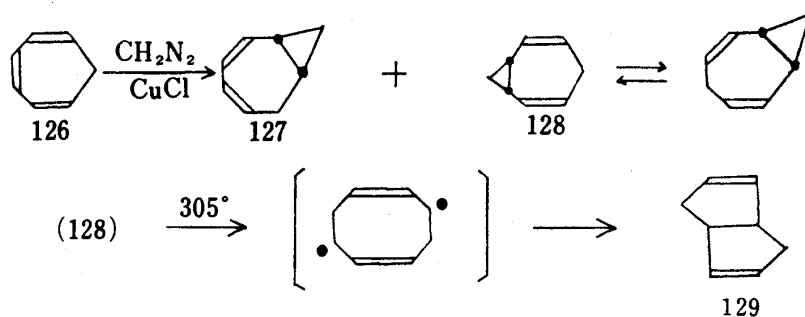
Miscellaneous: なお上記の類似例やその他多くの報告がなされている。





Bullvalene

cis-1,2-divinylcyclopropane のビニル基をメチレン基で結ぶと、出発物質と転位物質とが一致する興味ある結果が得られる。(128)の合成は tropilidene (126) を diazomethane で cyclopropane 化し、ガスクロマトグラフィーで分離して 1,2-homotropilidene (127) と 3,4-体(128)を得る。(128)は意外に安定で、305°で tetrahydropentalen



(129)に転位する。3,4-homotropilidene の興味ある性質は NMR に現われ、図8のごとく温度によって変化することである。-50°では NMR に微細構造が伺えるが、室温に近づけるとビニル基の水素のみ現れ、さらに温度を上げ、180°で新しい吸収がみられるようになる。即ち 9.7 τ の cyclopropane 環は完全に消失、4,3 τ のビニル基の水素が半分残り、6.7 τ と 8.3 τ に各々 4H ずつの吸収がみられる。

これは次のように説明できる。低温においては7種の水素をもつが高温では(128)の交換が速いため、H₁と H₇、H₂と H₆が等価になり、それぞれ(130)の a, bになる。同じく H₃と H₅も等価になり新しい type の X を出現させ、ビニル基の水素が変化せずに残る (4 \rightarrow V)。即ち 4,3 τ に2ケのビニル基の水素、6.4 τ に X、8.2 τ と 8.5 τ は bの方が二重結合に近い低磁場にでるから、前者が 2bに後者が 2aに割当てられる。この解析から(128)の転位速度は 180°で 1 sec. に 1000 回、-50°でも 1 回という速さが観測された。⁶¹⁾ また通常の状態では、トランソイド型として安定に存在するが、Cope 転位をさせるためには、熱力学的に不安定なシソノイド型に反転す

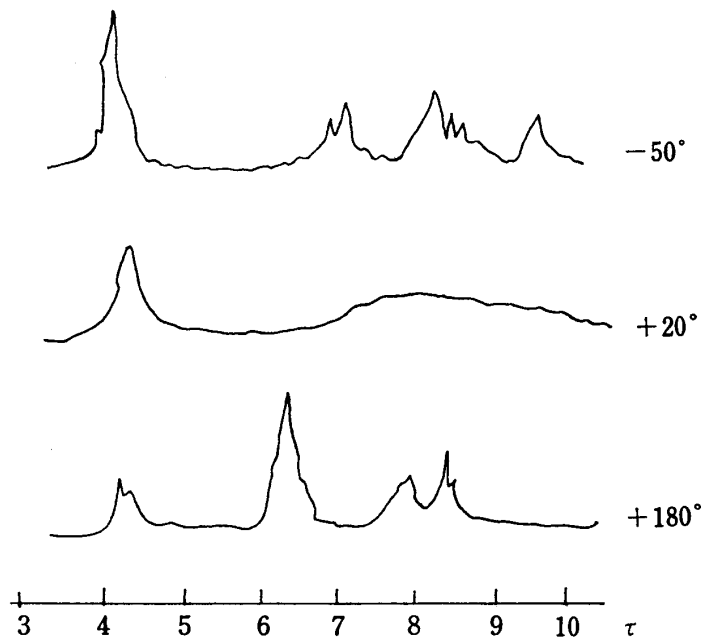
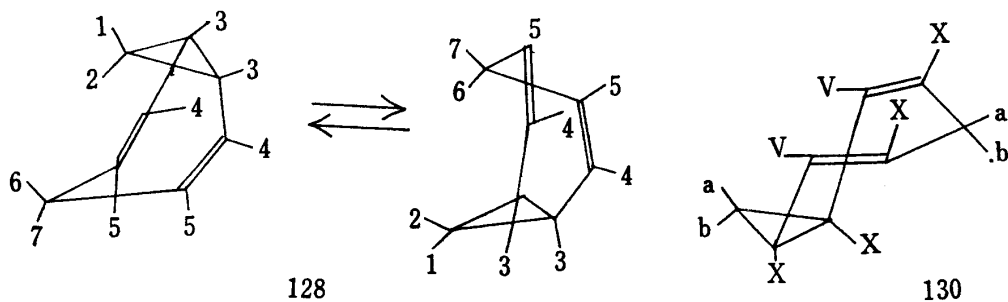
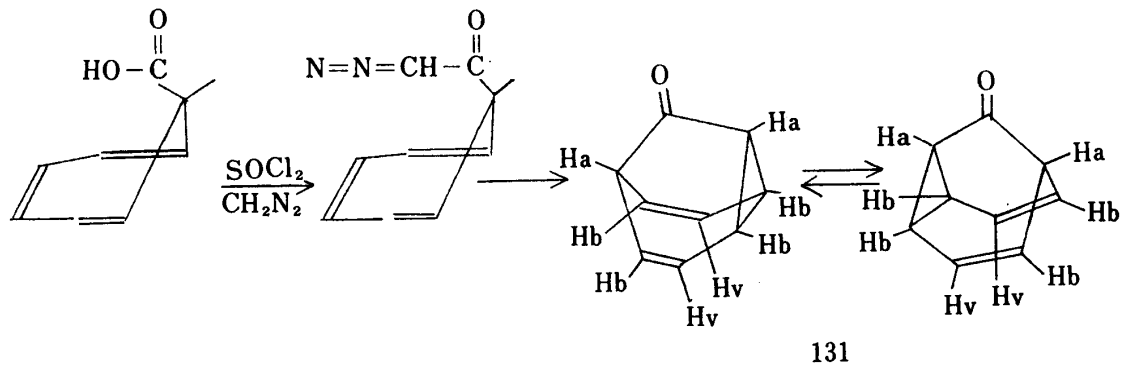


図 8



べきことが IR, NMR から認められている。従ってこのような条件を満足させる化合物として 3,4-homotropilidene (129) の 4 と 8 位にカルボニル基の橋かけを行った, シソノイド型構造を保持する三員環ケトン(131)が合成された。この NMR は -60° でも全く変化が認められず, 非常に速い転位が起っていることを示し, このことから炭素炭素間の結合が極めて低エネルギーで切れることが判明したのである。



さらに上記ケトン体(131)のカルボニル基をビニル基で置換した化合物が Doering により命名された, 有名な bullvalene (132) である。本化合物は3つの対称心を持ち, 非常に速かに Cope 転位を行っていることが予想される。従って cyclopropane 原子 (C_{10} , C_5 および C_4) が橋頭原子になると, cyclopropane 原子はそれぞれ C_7

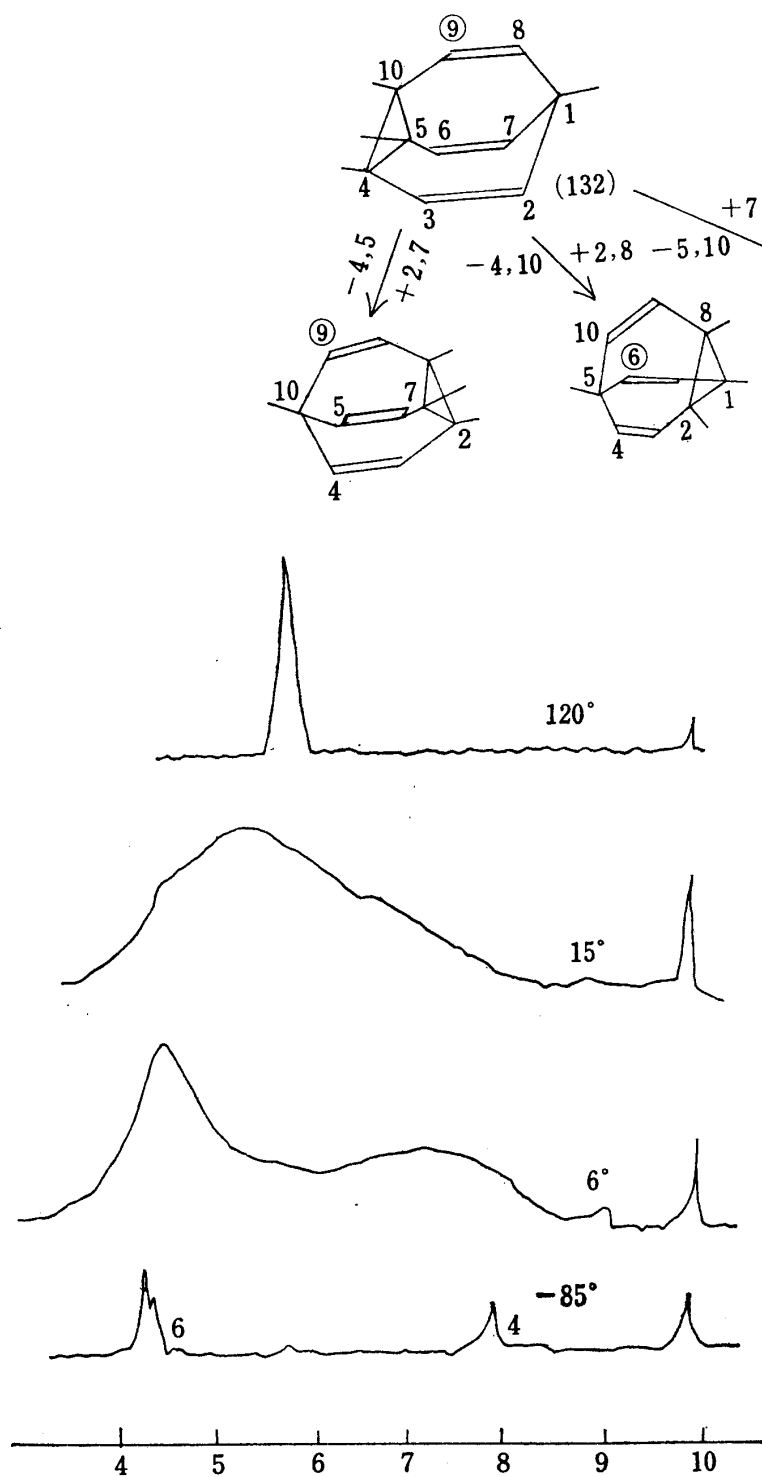
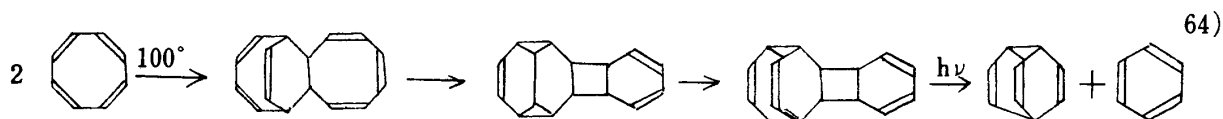
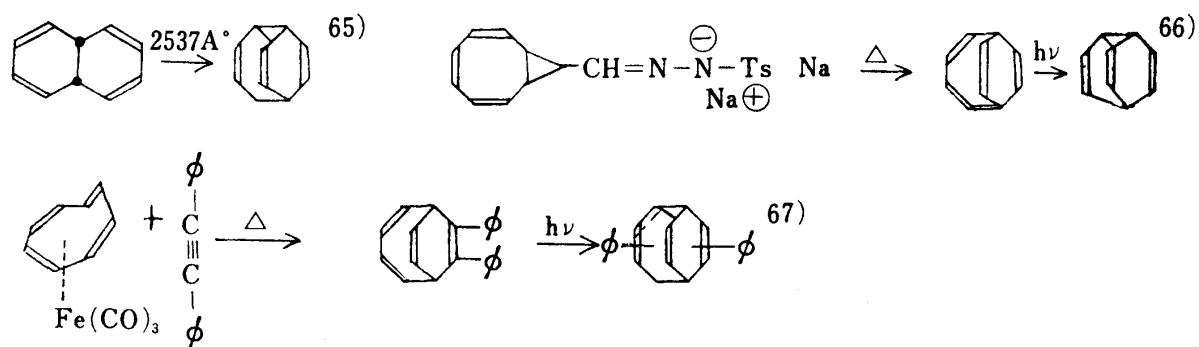


図 9

とC₂, C₈とC₂, C₈とC₇になり, さらにこれらが同様に橋頭原子に変わり, 平均すると各々の水素原子は1/10が橋頭の性質, 3/10が cyclopropane, 3/10が Type I vinylic (橋頭原子に隣接し, cyclopropaneに異性化できるもの—C₂, C₇, C₈)そして3/10が Type II vinylic (cyclopropaneに隣接し, 頭橋原子になりうるもの)な水素の性質を有することになる. 図9は bullvalene の NMR である. 100°で5.78τに鋭いシグナルのみを与える. 低温においては面積強度6:4で4.35τにオレフィン, 7.9τに cyclopropane と橋頭水素の吸収を示す. この NMR より, bullvalene は Doering らが予想していた通り, Cope 転位がすみやかに起っていることが実証された.⁶³⁾ bullvalene の合成には次の様な方法がある.



64)



その他

68) Semibullvalene, Homotropilidene, Azabullvalene⁶⁹⁾ や Bullvalene の各種誘導体における研究は、このほかに最近、Schröder⁷⁰⁾ による詳しい総説などが記されている。

文 献

- 1) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395, 2046, 2511, 4388, 4389 (1965)
- 2) 大辻吉男, 有合化誌., **24**, 2 (1966); 井本 稔, 化学, **23**, 581 (1966)
- 3) 務台 溥, 細矢治夫, 化学の領域, **20**, 325 (1966); H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965); K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, 2009 (1965)
- 4) R. Y. Levina, V. N. Kostin, P. A. Gembitskii, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, **29**, 2421 (1959)
- 5) J. J. Hurst, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, 2864 (1960)
- 6) W. F. Erman, H. C. Kretschman, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3842 (1967)
- 7) A. P. Borg, H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 717 (1963), *C. A.* **59**, 14771^b (1963)
- 8) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1458 (1967)
- 9) A. P. Borg, H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 741 (1963); *C. A.* **59**, 14771^c (1963)
- 10) W. R. Roth, J. König, *Ann.*, **694**, 24 (1966)
- 11) R. J. Ellis, H. M. Fey, *Chem. Comm.*, **1964**, 1221
- 12) J. K. Crandall, R. J. Watkins, *Tetrahedron Letters*, 1717 (1967)
- 13) T. Hanafusa, L. Birladeanu, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3510 (1965); J. J. Sims, *ibid.*, 3511 (1965)
- 14) K. J. Crowley, *Chem. Comm.*, **1964**, 17
- 15) J. Schlatmann, J. Prot, E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, **83**, 1173~84 (1964); See, J. M. Holovka, P. D. Gardner *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6391 (1967)
- 16) R. W. Murray, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3527 (1966)
- 17) G. W. Borden, O. L. Chapman, T. Tezuka, *ibid.*, **89**, 2979 (1967)
- 18) L. B. Jones, V. K. Jones, *ibid.*, **89**, 1880 (1967)
- 19) C. D. Hurd, M. A. Pollack, *ibid.*, **60**, 1905 (1938); F. W. Schuler, G. W. Murphy, *ibid.*, **72**, 3155 (1950); L. Stein, G. W. Murphy, *ibid.*, **74**, 1041 (1952); Y. Pocker, *Chem. Comm.*, **1961**, 141
- 20) A. C. Cope, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 441 (1940)
- 21) K. Schmid, H. Schmidt, *Helm. Chem. Acta.*, **36**, 687 (1953)
- 22) W. V. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron*, **18**, 67 (1962)
- 23) R. K. Hill, W. W. Gilman, *Chem. Comm.*, **1967**, 619
- 24) A. H. Schon, M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc.*, (London), Ser. A 202, 263 (1950)
- 25) H. Levy, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1684 (1944)

- 26) H. P. Kock, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1111
- 27) R. B. Woodward, T. J. Katz, *Tetrahedron*, **5**, 70 (1959)
- 28) E. Vogel, *Angew. Chem.*, **72**, 21 (1960); E. Vogel, K. H. Ott, K. Gajek, *Ann.*, **644**, 172 (1961)
- 29) E. Vogel, *ibid.*, **615**, 1 (1958)
- 30) C. A. Grob, P. Schiess, *Angew. Chem.*, **70**, 502 (1958)
- 31) C. H. Depuy, C. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 631 (1960); K. Hafner, K. Goliash, *Chem. Ber.*, **94**, 2909 (1961)
- 32) D. H. Gibson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2620 (1965)
- 33) I. Iwai, T. Hiraoka, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 1556 (1963)
- 34) W. D. Huntsmann, J. A. de Boer, M. H. Woosley, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5846 (1966)
- 35) W. D. Huntsmann, H. J. Wristers, *ibid.*, **89**, 342 (1967)
- 36) K. Zieger, H. Wilms, *Ann.*, **567**, 1 (1950)
- 37) G. S. Hammond, C. D. Deboer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 899 (1964)
- 38) W. V. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963)
- 39) E. Vogel, *Angew. Chem.*, **72**, 4 (1960)
- 40) E. Vogel, K. H. Ott, K. Gajek, *Ann.*, **644**, 172 (1961)
- 41) C. A. Grob, P. Schiess, *Angew. Chem.*, **70**, 502 (1958)
- 42) A. S. Rao, A. P. Sadgopal, S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron*, **13**, 319 (1961)
- 43) E. L. Stogryn, S. J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 605 (1967)
- 44) L. A. Strait, R. Ketcham, D. Jambotkar, V. P. Shad, *ibid.*, **86**, 4628 (1964)
- 45) H. A. Staab et. al., *Chem. Ber.*, **98**, 2701 (1965)
- 46) E. Vogel, R. Erb, G. Lenz, A. A. Bothner, *Ann.*, **682**, 1 (1965)
- 47) R. Huisgen, G. Juppe, *Chem. Ber.*, **94**, 2332 (1961)
- 48) C. G. Overberger, A. E. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1007 (1960)
- 49) A. Viola, L. A. Levasseur, *ibid.*, **87**, 1150 (1965)
- 50) J. M. Conia, P. Le. Perche, *Tetrahedron Letters*, 3305 (1965); J. M. Conia, *ibid.*, 3313, 3319 (1965)
- 51) D. E. Mc Greer, N. W. K. Chin, R. S. Mc Daniel, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 415
- 52) T. Holm, *Acta Chim. Scand.*, **19**, 242 (1965)
- 53) A. F. Thomas, *Chem. Comm.*, **1967**, 947
- 54) S. Marcinkiewicz, J. Green, P. Mamalis, *Chem & Ind.*, **1961**, 438; *Tetrahedron*, 208 (1961)
- 55) Y. Makisumi, *Tetrahedron Letters*, 6413 (1966)
- 56) R. K. Hill, N. W. Gilman, *ibid.*, 1421 (1967)
- 57) H. Kwart, E. R. Evans, *J. Org. Chem.*, **31**, 413 (1966)
- 58) H. Kwart, M. H. Cohen, *ibid.*, **32**, 3135 (1967)
- 59) Y. Makisumi, *ibid.*, **30**, 1986 (1965)
- 60) 牧角徳夫, 有機合成総合研究講演, 複素環式化合物の化学の要旨集, p. 24, 11月27日(1967) 於東京日化図書館
- 61) E. Doering, R. Roth, *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963)
- 62) E. Doering, *Angew. Chem.*, **75**, 27 (1963)
- 63) R. Merenyi, J. M. Ott, G. Schröder, *Chem. Ber.*, **97**, 3150 (1964)
- 64) G. Schröder, *ibid.*, **97**, 3140 (1964)
- 65) W. V. E. Doering, J. W. Sosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2078 (1966)
- 66) M. Jones, L. T. Scott, *ibid.*, **89**, 150 (1967)
- 67) U. Krüerke, *Angew. Chem.*, **79**, 5 (1967)
- 68) H. E. Zimmerman, K. W. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3933 (1967)

- 69) Leo A. Paquett, T. J. Barton, *ibid.*, **89**, 5480, 5481(1967); P. Wegener, *Tetrahedron Letters*, 4985(1967)
 70) G. Schröder, J. F. Oth, *Angew. Chem.*, **79**, 458 (1967); *ibid.*, *Ber.*, **100**, 527 (1967); J. F. M. Oth, R. Merenyj, H. Röttele, G. Schröder, *Ber.*, **100**, 3538 (1967)

渡辺周一*, 谷 志郎*, 天野純二*, 小瀬洋喜 : 岐阜県の温泉 (その1)
 岐阜県における温泉行政

Shuichi Watanabe, Shirou Tani, Junji Amano and Youki Ose : Studies on the Spa in Gifu Prefecture (1)
 Administration about Spa in Gifu Prefecture.

まえがき

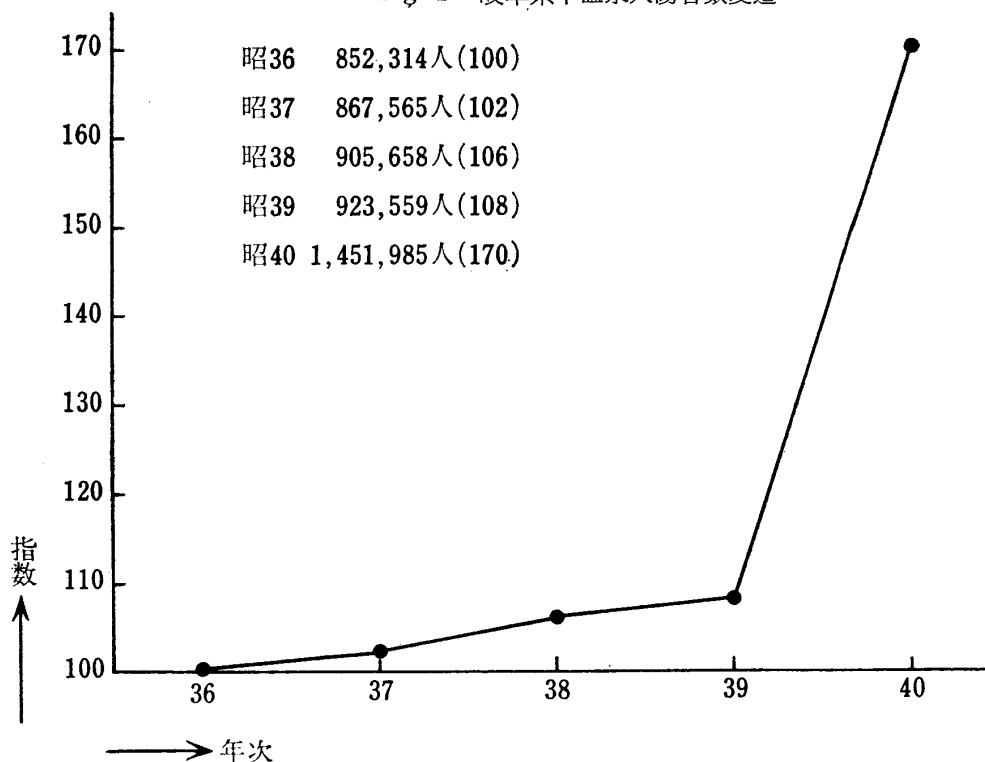
温泉は古くから医療の目的で日本人に愛用されてきたが, 近年はレジャー産業としての性格も極めて強くなり, 観光を目的としての温泉掘さくが各地で急速にすすめられるようになった. 温泉法施行以来, 岐阜県温泉審議会に申請され, また許可された温泉数の経年変化を Table 1 に, また温泉利用状況報告書から見た県下温泉での36年を100とした入湯者指数を Fig 1 に示す.

Table 1 岐阜県下における温泉の申請許可状況

年 度	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
申 請 件 数	7	1	30	17	35	45	14	31	87	28	41	47
許 可 件 数	7	0	24	17	31	45	14	31	87	28	41	43

注: 昭和32年度30件中1件, 昭和33年度17件中6件, 昭和35年度45件中4件, 昭和38年度87件中1件は前年度からの保留分である.

Fig 1 岐阜県下温泉入湯者数変遷



* 岐阜県衛生部公衛衛生課