



Title	ジヘテロシクロファンの合成と構造特異性に関する研究
Author(s)	樋口, 弘行
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1385">https://hdl.handle.net/11094/1385</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ジヘテロシクロファンの合成と  
構造特異性に関する研究

樋口 弘行

# 目次

総論		1
文献		13
第1章	ベンゼンの光二量化反応	
[1]	ベンゼンの光二量化反応	
序)		18
1)	多層ジチア[3.3]メタシクロファン 1, 2, 3, 4 の合成	29
2)	シン型四層ジチア[3.3]メタシクロファン 1 のフォトクロミズム	34
[2]	シン型四層ジセレナ[3.3]メタシクロファン 6 の合成とフォトクロミズム — カルコゲン原子効果について —	
序)		40
1)	シン型四層ジセレナ[3.3]メタシクロファン 6 の合成	41
2)	シン型四層ジセレナ[3.3]メタシクロファン 6 のフォトクロミズム	43
[3]	歪みと有するシン型ジチア[3.3]メタシクロファン 9 の合成とフォトクロミズム — ベンゼンの光二量化反応における駆動力 —	
序)		45
1)	ジチアシクロファン 84 および 9 の合成	47
2)	歪みと有するシン型ジチア[3.3]メタシクロファン 9 のフォトクロミズム	52
3)	ベンゼン環の光二量化に関する構造上の要因	55
[4]	光異性体 5 の反応性に関して	
序)		60
1)	ヘキサフルオリスマン 105 への異性化の試み	62
2)	光異性体 5 からの脱硫反応の試み	63
3)	シン型四層シクロファン-ジスルホン 107 の光脱スルホン-異性化反応の試み	64

[5] 実験・部	66
[6] 文献	86
第2章 構造異性に及ぼす積層効果	
序)	92
[1] 積層メタシクロファン - シクロピレン系に関して	
1) 合成に関して	99
2) 積層シクロピレン型 18' の異性化反応に関して	104
[2] 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンのシ型およびアンチ型配座相互関係に関して	
1) 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの合成に関して	107
2) 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの配座に関して	110
[3] 実験・部	117
[4] 文献	122
第3章 有機セレン化合物を合成中間体とするシクロファンの新しい一般合成法の開発	
序)	126
[1] 非環状有機セレン化合物を用いた炭素-炭素結合形成反応	
1) モ) および ジセレニド 類の熱分解反応	137
2) アントリルメチルフェニルセレニド 50 の分解反応	147
3) [2.2]パラシクロファン合成への応用 および 種々の興味ある熱分解反応	150
[2] 環状有機セレン化合物を用いた炭素-炭素結合形成反応	
1) ジセレナシクロファンの高収率合成法の確立	154
2) 種々の興味ある環状セレン化合物の合成と物性	160
3) シクロファンの一般合成法の確立	164

[3] 実験部	171
[4] 文献	188
第4章 論文目録	193
謝辞	195

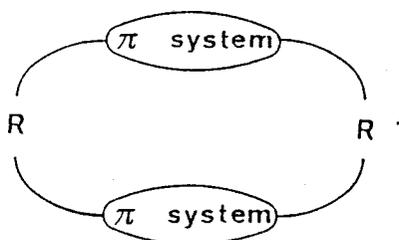
## 総論

有機化学の歴史が始めて160有余年。それが今日の拡大な学問体系を築くに至った基本は他の化学の研究分野と同様、物質の分類・分析を通じてそれらを統合した構造の理解に在ったといえるであろう。すなわち、物質の性質と構造との相関性を把握する事に始まったのである。芳香族性 (aromaticity) の化学はここに誕生し、有機化学という歴史の流れの中において特に広範かつ精力的に研究されて来たことは言うに及ばない。その頭初、古典的には、単に熱も酸素などに対して安定性が高く付加反応を受けずに置換反応を受け易いことなどが芳香族化合物の基本的性質とされていた。そのため、ベンゼン環の反応性が他の芳香族化合物のそれと密接に関連していることに起因して、芳香族化合物という言葉がベンゼン同族体という語と混同して用いられるという時代がかなり長く続いた。(しかし、1930年代に入り、Hückelが不飽和共役系を分子軌道法 (molecular orbital method) で取扱った  $(4n+2)$  元電子の法則、すなわち、Hückel 則) に総括するに及んでその迄の芳香族性の化学に関する極めて定性的な概念が幾重もの脱皮を余儀なくされたのは周知の通りである。そうして、ベンゼン系以外の化合物、たとえば、ピロールやトポロンのような非ベンゼン系化合物、シクロブタテトラエンのような環状共役ポリオレフィンであるアヌレン化合物、それらの化学が明瞭にその分野の輪郭を現わし独自の分野でこの芳香族性という問題を深め展開して行くところとなったのである。これら相互間

の研究成果から、 $\pi$ 電子の非局在化において (i) 原子間結合距離の均一化 (ii) 共鳴エネルギーの大きいこと (iii) NMR による環電流とそれによる反磁性異方性 (iv) 電荷分布の均一性、など芳香族性の尺度となる特徴が統合された一つの結論へと集約されて今日に至っている次第である。

それとともに、 $\pi$ 電子相互作用の研究は1950年頃から二次元的な共役という立場から次第に三次元的な $\pi$ 電子相互作用の研究を行なう方向へも移行し始めた。その典型的なモデル化合物として取挙げられ、とり分けて構造有機化学の発展に大きく貢献したのが、 $\pi$ 電子系化合物を炭素鎖で架橋して一定の配座に固定し積重ねた積層化合物の化学、すなわち、シクロファン化学である。

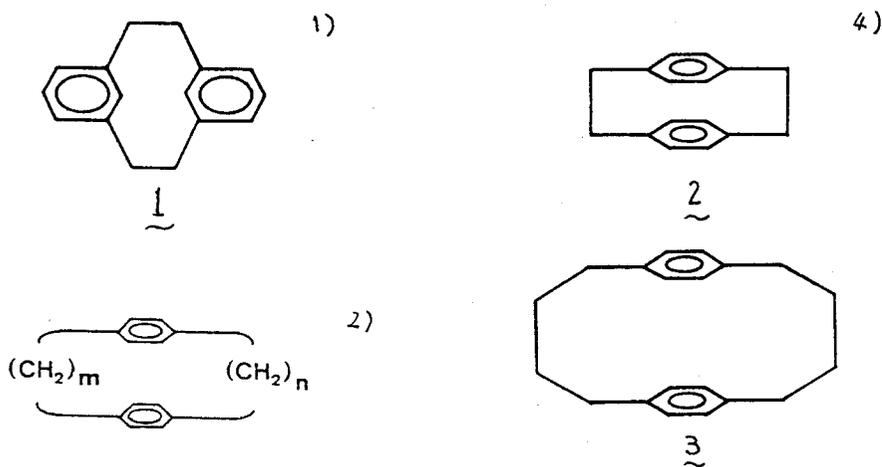
#### CYCLOPHANE CHEMISTRY



#### $\pi$ -electronic transannular interaction

シクロファン化学における最も基本的な化合物の一つである [2.2]メタシクロファン 1 の合成は既に1899年に報告されている<sup>1)</sup>。しかし、今日に至る迄のシクロファン化学の体系を築き上げる端緒となったのは、それから約50年後の D. J. Cram による [2.2]パラシクロファン 2 の系統的な研究である<sup>2)</sup>。彼は、架橋メチレン鎖のより長い [m.n]パラシクロファン ( $m, n = 3 \sim 6$ ) について UVスペクトルの詳細な解析を行ない、2 が特に顕著な $\pi$ 電子環相互作用を示し [4.4]

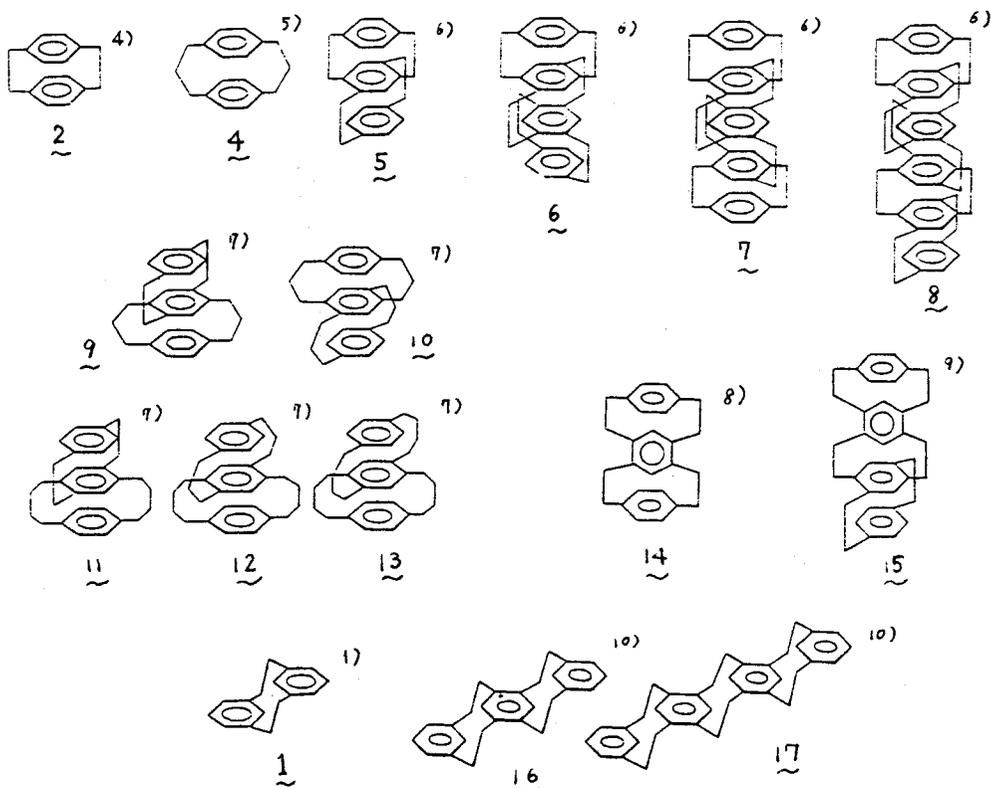
パラシロファン 3) においてはもはや通常のホリアルキルベンゼンと同様の相互作用の程度に激減することも明らかになる一方、多数のシロファンについて物理および化学的性質を研究報告した<sup>3)</sup>。



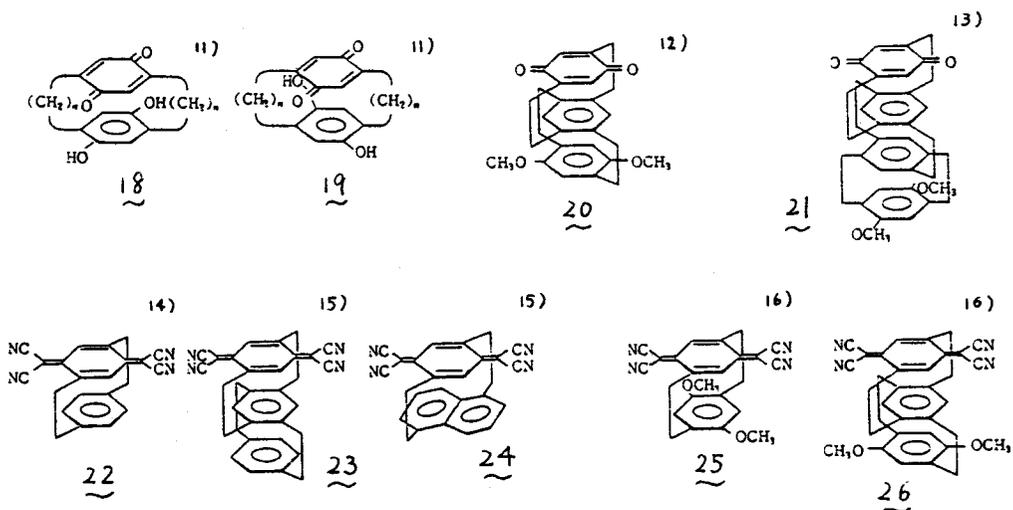
これを契機として、以後、種々のベンゼン系シロファン、複素環とπ電子系成分とするヘテロファン類、球、アスレンのような非ベンゼンπ電子系を成分とするアレファン類など次々に合成されて来た。これからの興味ある性質や研究成果が、単に有機化学者のみならず物理化学者にも多くの関心の対象となって来ていることは改めて紹介する必要もないであろう。その研究目的も、π電子環相互作用の存在に関する基礎研究<sup>4)~10)</sup>と初めとして、シロファンの構造特性を見事に反映した励起二量体の構造研究に関するモデル化合物<sup>11)~25)</sup>、分子間電荷移動錯体の構造研究<sup>11)~16)</sup>や磁気異方性に関する構造解析<sup>4)~10)</sup>、球、歪みや多層化による物性、反応性に及ぼす影響<sup>30)~35)</sup>、それに伴うエネルギー蓄積化合物としての着眼<sup>17), 18), 36)</sup>などが多岐多様に亘っている。更に近年では、DNA二重螺旋構造研究のモデル化合物<sup>29), 37)</sup>、シロファンの疎水性抱接能を利用した酵素モデル<sup>38)</sup>など純有機化学の分野を越えて境界領域とも開拓しつつある。

シクロファン (cyclophanes)

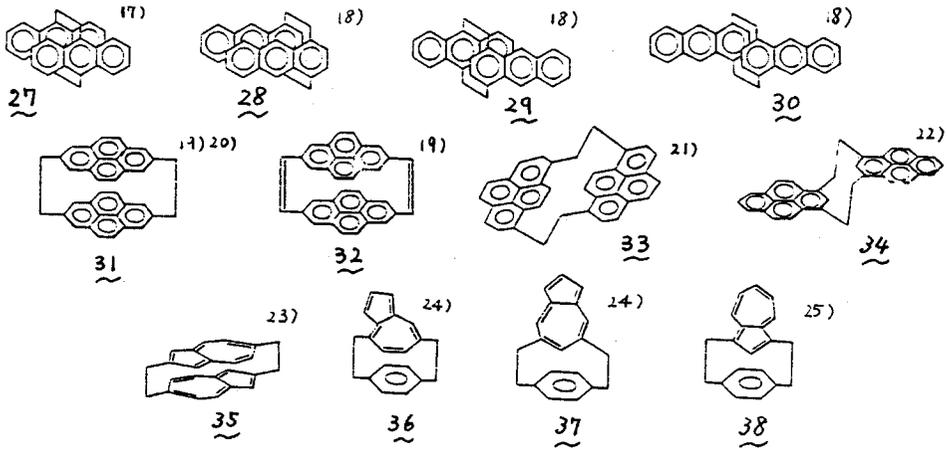
1) グラファイトのモデル化合物として



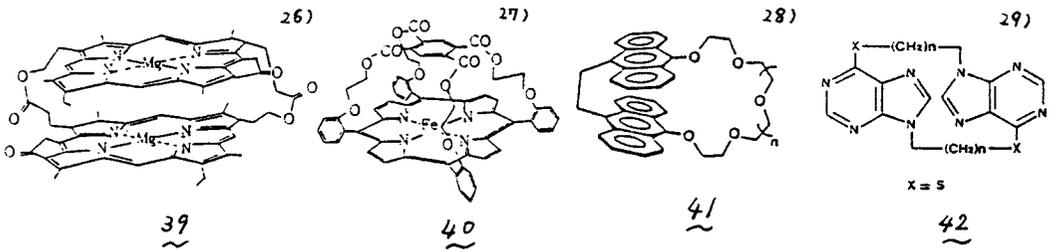
2) 電荷移動錯体のモデル化合物として



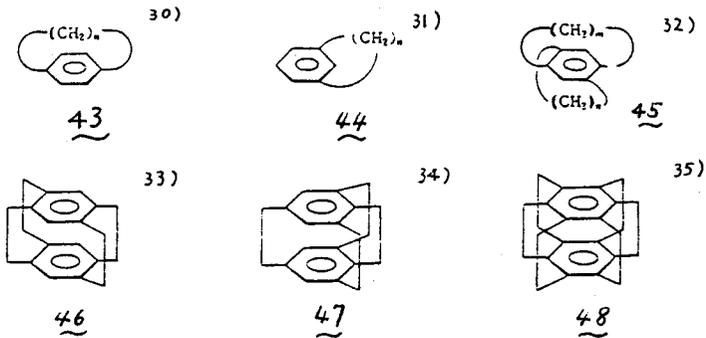
3) 励起会合体の構造研究のモデル化合物として



4) 生体物質のモデル化合物として

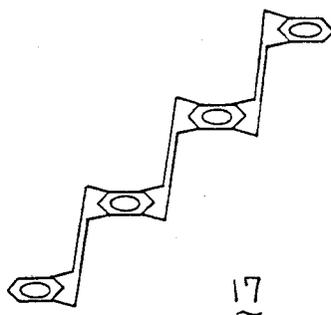
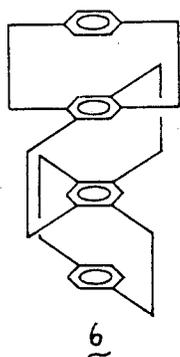


5) 芳香環の歪に関するモデル化合物として



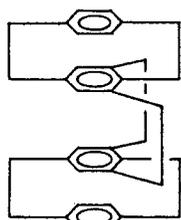
π電子環相互作用の性質およびその効果も測定機器の発達とともに様々な角度から一層詳しくとらえられるようになる。シクロファン化学は今日に至って華やかな爛熟期を迎えようとしている(図1)。

このような状況の下、著者は、従来にはない全く新しい架橋様式で固定された多層シクロファンにおけるπ電子環相互作用の研究に関心を持っていた。既に、三角らへより、おへてのベンゼン環をパラ位で架橋した積層型多層シクロファン 6<sup>(9)</sup>、また、おへてとメタ位で架橋した階段状多層シクロファン 17<sup>(10)</sup> などが系統的に合成され、多層化に伴うπ電子環相互作用や熱配座異性化等に関与する興味ある結果が報告されている。

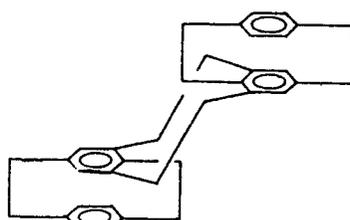


架橋様式の性質から、6 のベンゼン環はおへて完全に積重なり堅固に固定されており、一方、17 についてはベンゼン環同士は部分的にしか積重がたおらず、しかも、かなりの自由度を有しているため各々のベンゼン環は独立に熱運動するという特性を有していることがわかる。そこで、新しい多層系シクロファンとして、π電子環相互作用の最も強い[2,2]パラシクロファン 2 と更なるメタ位で架橋した堅固な積層成分同士が自由度を持つ多層化様式で架橋されることによりπ電子環相互作用の従来のものと違ってどのような変化が観察されるか、また、そのことによる新しい物性・反応性の発現を期待して四層シクロファン 49, 50

の合成研究に着手した。

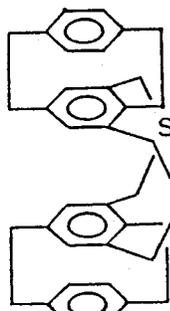


49

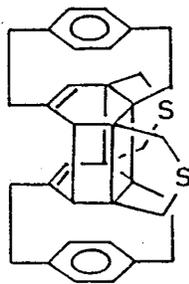
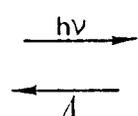


50

しかしながら、この研究途上、49の前駆体シキ型四層ジチアシクロファン51が光脱硫化反応を優先して光異性化し、高歪み化合物52を与えるという劇的な原子価異性化反応を起すことを見出した。私、この光高歪み異性体52は熱により元のジチアシクロファン51を再生し、51および52は互に変換可能な原子価異性体同士であることがわかった。光や熱に誘発されるπ電子系化合物の二量化原子価異性化反応は数多くの例証が知られてはいるが<sup>40)</sup>、芳香族π電子系化合物の安定な最小単位であるベンゼン核がその共鳴エネルギーを全く失って光二量化するという点において極めて興味深く、初めて観察された特異な異性化反応である<sup>39)</sup>。新しい架橋様式な並びにシクロファン構造の特性を顕著に反映した分子内環状付加反応であるといえるが、第1章では本異性化反応の性質を初め、各原子価異性体の性質並びに光反応の駆動力の本質等に関する研究結果について詳論する。



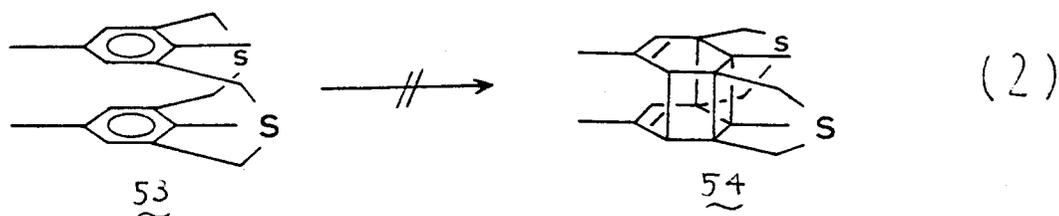
51



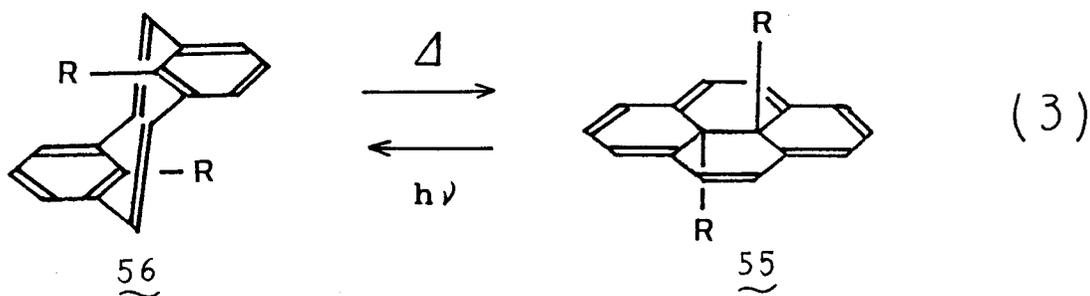
52

(1)

シン型テトラメチル[3.3]メタシクロファン 53 は光照射下 52 に対応の高歪み化合物 54 を与えないことから、シン型四層ジチア[3.3]メタシクロファン 51 の特異な光原子価異性化反応は新しい架橋様式で組込まれた [2.2]パラシクロファン部分構造による積層効果と反映していると思なすことができた。この新しい型の積層効果が及ぼす影響について更に興味を持ち、式(3)、(4)に示すような構造異性を取挙げて本研究を行なった。

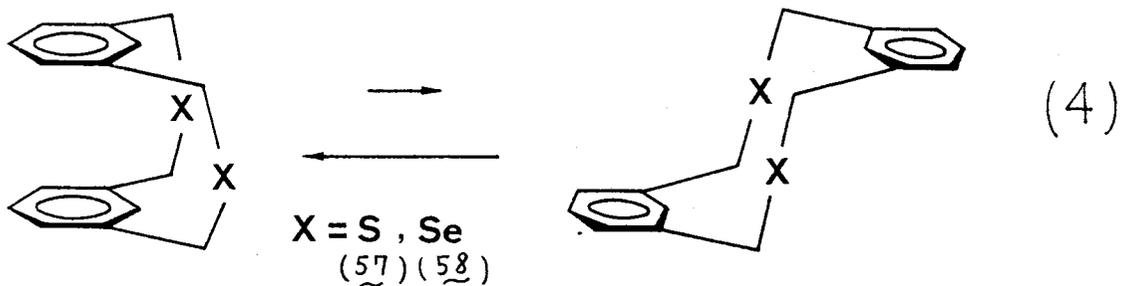


15, 16-ジアルキルジヒドロピレン 55 は, Bockelheide (=F) 1963年V.合成された。周辺 14π電子系アリエンである<sup>41)</sup>。このものは光異性化してメタシクロファンジエン 56 を与え、熱で 55 を再生するが、両者間の大きな構造変化に由来して各種スペクトル上に顕著な差となって現われる。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルでは、R がメチル基の場合、そのプロトンは  $\delta - 4.25$  ppm に見出される。X線結晶解析の結果<sup>42)</sup>より、この周辺系は殆んど平面に近い構造であることが示され、メチル基がジヒドロピレン環の中央に位置するため、大きな反磁性環電流の影響をまともに受けていることと如実に物語っている。基底状態における種々の異性体間のフリー-エンタルピー差は  $2.5 \text{ kcal/mol}$  ( $R = \text{CH}_3$ , at 298K) と測定されているが、

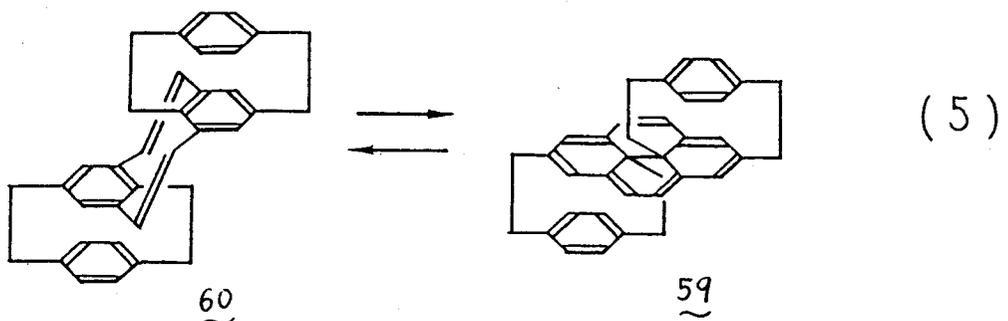


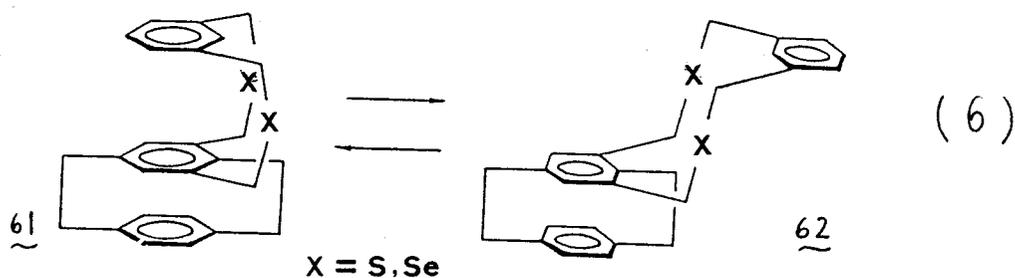
の平衡反応は他の副生成物乃至分解物を全く出さず、しかも、量子収率も比較的  
高いといふ点から一般の光原子価異性化反応には珍しい、フリーン反応として特徴  
づけられる<sup>43)</sup>。

一方、ジヘテロ[3.3]キサシロファン<sup>44)</sup> 57 および<sup>45)</sup> 58 は、ヘンゼン環の反転  
により重なり型配座のシ型と階段状配座のアンチ型との二者の配座平衡関係に在  
るか。室温では、 $X = S$  の場合固・液両状態においてシ型配座のみで存在  
していることが知られている<sup>46)</sup>。また、 $X = Se$  の場合でもやはり、ヘンゼン環同士が  
積重ならシ型配座と優先して平衡混合物として存在しており、温度可変<sup>1</sup>H-NMR  
スペクトル解析からこの環反転活性化エネルギーは $2.0 \text{ kcal/mol}$  であることが報告さ  
れている<sup>45)</sup>。



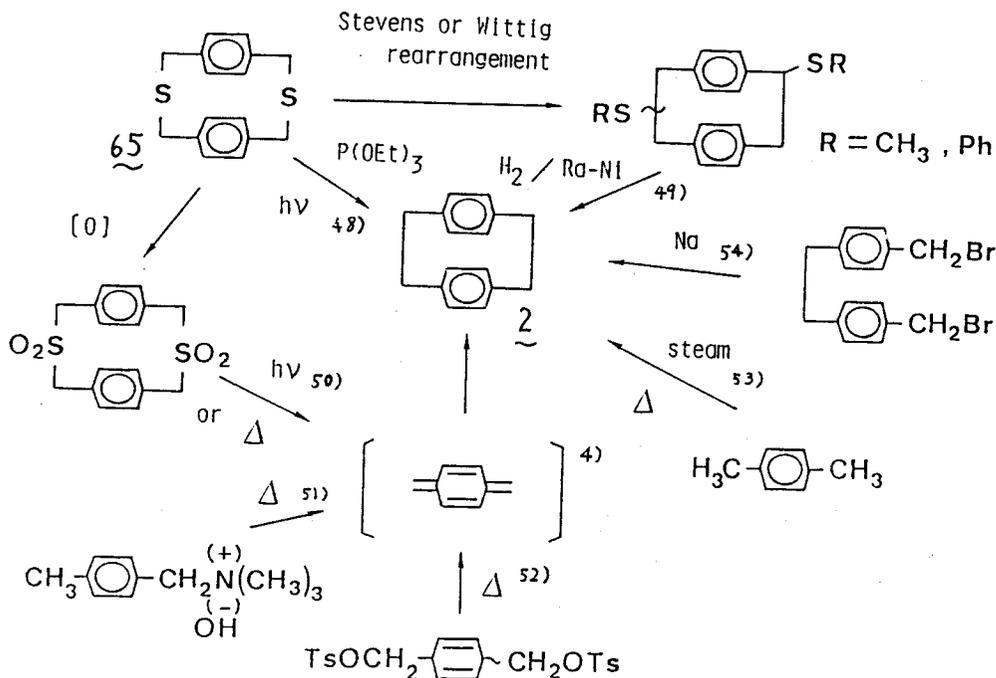
その他、55 - 58 については様々な分野から多くの研究がなされてきているが、以  
上述べた二つの現象例からもうかがえるように、化学的にも物理的にも興味深い  
ことから構造異性の系について[2.2]パラシロファンを組込むことによる新しい型の積  
層効果が如何なる影響を与えるか興味ある点である。第2章では、この構造  
異性およびその積層効果の詳細について述べる。



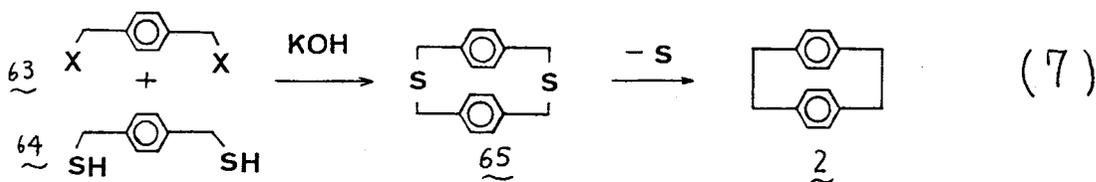


シロファン化学が学問体系として本格的に構築出来たのはおよそ30余年、この間に合成  
 におけるシロファンの数は膨大な量に達し、私、それらを用いての研究内容もシロファンに  
 関する総報の絶え間無い昨今と推して知るべしである<sup>47)</sup>。こうしたシロファン  
 化学の急速な発展は、構造物性研究に関するモデル化合物としてのシロファン  
 化合物の特性に在ることは言うに及ばないが、更に測定機器や技術の発達など  
 と相まって、より有用なシロファン合成法の開発に対する絶え間無い研究の  
 流れもその一因であることは疑う余地のないところである。このような観点から、著者  
 も有機合成手法に関しては常に興味を持っている。尤も単に新しい合成  
 法の開発という観点に始り、その時代時代の社会が求める要請との関  
 りから苛酷な条件を採用してさえ1%でも収率良く目的物を得るこれが第  
 一使命であった時代が長く続いた。しかし、触媒化学の発展などと相まって  
 今日ではその収率は元よりより温和な反応条件更には高選択的反応条件の  
 確立にその指向性が求められていることを痛感する。図2は、代表的な  
 [2.2]パラシロファン2を取挙げ、その一般合成法としてよく知られている方法  
 を総括したものである。Wurtz反応<sup>54)</sup>やアンモニウム塩などの熱分解により中間  
 (に発生するキ)ジメタンの二量化反応<sup>51)</sup>、また、ジチアシロファンから種々の  
 環縮小反応<sup>48)~50)</sup>等を利用するこれらの方法は、広くシロファン合成上の重要な手  
 段となってきた。中でも、イウ化合物の化学的特性と生かして、アルカリ存在下  
 ビスハロゲン体<sup>63</sup>と対応するビスチオール体<sup>64</sup>とから容易に得ることのできるジ

図 2 [2.2] パラシクロフェンの一般合成法



チアシクロファン 65 を その合成中間体とするシクロファン合成法は、収率の点・取扱  
い上の簡便さなどから好んで採用され、文字通り数多く知られるシクロファン合成  
法の中、あて中心的な位置と占めて来たといえるであろう。



ところで、このように同じカルコゲン原子の中間にセレン原子が存在するが、有  
機セレン化合物は近年に至る迄あまり有機合成手段には登場して来なかった。  
これは、有機セレン化合物の物理化学的性質に対する情報量が乏しかつた  
せいもあるが、イウ化合物に較べて総じてその高い反応性 (C-S ;  
167 kcal/mol, C-Se ; 139 kcal/mol)<sup>55)</sup> に起因していたといえる。熱的活  
性もさることながら、有機セレンド合成一つについてみても、有用な反応試劑

となるセレンが塩基性下に極めて酸化され易いという性質を有していることなどが理由で、<sup>56)</sup> 望む位置にセレン原子が導入し難くかつイオウの化学に較べて大きな遅れを有している状態である。しかしながら、こうした高い反応性は、イオウ化合物と同様に有機セレン化合物もシクロファン合成上の有用な合成中間体となり得ることと示唆しており、むしろ、より温和な条件下での新しい炭素-炭素結合形成法の確立への応用・利用できることが強く期待される。こうした観点から、著者は、有機セレン化合物の熱的性質ならびに物理化学的性質について検討を行ない、有機セレン化合物を用いた新しい炭素-炭素結合形成法の開発、<sup>57)</sup> についてはシクロファン一般合成法の確立を究極的目的として本研究に着手した。その結果、環状セレン化合物の高収率一般合成法を見出すとともに、そのからの脱セレン化反応を種々行なうことにより有機セレン化合物を合成中間体とするシクロファン合成法の確立に成功した<sup>58)</sup>。第3章では、非環状および環状セレンドを用いた合成反応に分類し、本法を用いた有用な化合物合成への応用を初め、有機セレン化合物の興味ある物理化学的性質、また、有機セレン化合物を利用した有機合成手法に関する計画などについて詳論する。本法の確立により、第1章で論ずるシン型四層ジチア[3.3]×7シクロファン 51 に対応するジセレン体の高収率合成が可能となった。本論では、先および熱異性化過程に及ぼすイオウおよびセレンの両カルコゲン原子の効果という観点から議論される。また、第2章で論ずるジセレン[3.3]×7シクロファン誘導体、あるいは、従来の合成法では得られなかった非対称な成分同士から成るシクロファン類の合成にも適用できる。これにより、シハテロ[3.3]×7シクロファンの安定な熱配座に関する積層効果の研究が一層詳しくなされた。以下、この紹介順に従って議論する。

## REFERENCES and NOTES

- 1) M. Pellegrin, *Rec. Trav. Chim.*, 18, 457 (1899)
- 2) D. J. Cram, N. L. Allinger, and H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6132 (1954);  
D. J. Cram and R. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5971 (1959)
- 3) D. J. Cram, W. J. Wechter, and R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3216 (1958);  
D. J. Cram and R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1186 (1955); D. J. Cram and  
Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3094 (1958); L. A. Singer and D. J. Cram., *J. Am.*  
*Chem. Soc.*, 85, 1080 (1963) & "Macro Rings" series
- 4) C. J. Brown and A. C. Farthing, *Nature*, 164, 915 (1949)
- 5) P. K. Gantzel and K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, 18, 958 (1965)
- 6) T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, and S. Misumi,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 3519 (1973); S. Iwata, K. Fuke, M. Sasaki, S. Nagakura,  
T. Otsubo, and S. Misumi, *J. Mol. Spectrosc.*, 46, 1 (1973)
- 7) T. Otsubo, T. Kohda, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 2507 (1978)
- 8) N. Kannen, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3307  
(1976)
- 9) N. Kannen, T. Otsubo, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3208 (1976)
- 10) T. Umemoto, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 593 (1973);  
*ibid.*, 1573 (1974)
- 11) W. Rebařka and H. A. Staab, *Angew. Chem.*, 85, 831 (1973); *ibid.*, 86, 234 (1974);  
*Chem. Ber.*, 110, 3333 (1977); H. A. Staab and C. P. Herz, *Angew. Chem.*, 89, 839  
(1977)
- 12) H. Machida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 915  
(1978); H. A. Staab, U. Zaff, and A. Gurke, *Angew. Chem.*, 89, 841 (1977)
- 13) H. Machida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53  
2943 (1980)
- 14) M. Yoshida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3821  
(1976)
- 15) M. Yoshida, Y. Tochiaki, H. Tatemitsu, Y. Sakata, and S. Misumi, *Chem. Lett.*,  
829 (1978)
- 16) H. Tatemitsu, B. Natsume, M. Yoshida, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*,  
3459 (1978)

- 17) J.H. Golden, *J. Chem. Soc.*, 3471 (1961)
- 18) A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2988 (1978)
- 19) T. Umemoto, S. Satani, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3159 (1975)
- 20) R.H. Mitchell, R.J. Carruthers, and J.C.M. Zwinkels, *Tetrahedron Lett.*, 2585 (1976); H. Irngartinger, R.G.H. Kirstetter, C. Krieger, H. Rodewald, and H.A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, 1425 (1977); Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka, and N. Kasai, *Acta Crystallogr.*, B34, 1263 (1978)
- 21) T. Kawashima, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 5115 (1978)
- 22) T. Umemoto, T. Kawashima, Y. Sakata, and S. Misumi, *Chem. Lett.*, 837 (1975)
- 23) R. Lohowy and P.M. Keehn, *Tetrahedron Lett.*, 1043 (1976); *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3797 (1977); N. Kato, Y. Fukazawa, and S. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 2045 (1976)
- 24) T. Kawashima, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 1063 (1978)
- 25) Y. Fukazawa, M. Aoyagi, and S. Ito, *Tetrahedron Lett.*, 1067 (1978)
- 26) M.R. Wasielewski, W.A. Svec, and B.T. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1961 (1978)
- 27) J. Almog, J.E. Baldwin, R.L. Dyer, and M. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 226 (1975); J. Almog, J.E. Baldwin, and J. Huff, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 227 (1975)
- 28) I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 541 (1979)
- 29) F. Hama, Y. Sakata, and S. Misumi, *Nucleic Acid Res., Spec. Publ.*, No. 8, 131 (1980); F. Hama, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 1123 (1981)
- 30) D.J. Cram and H.U. Daeniker, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2743 (1954); M.F. Bartlett, S.K. Figdor, and K. Wiesner, *Can. J. Chem.*, 30, 219 (1952); K. Wiesner, D.M. MacDonald, R.B. Ingraham, and R.B. Kelly, *Can. J. Research*, B28, 561 (1950); N.L. Allinger, T.J. Walter, and M.G. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4588 (1974); D.J. Cram and G.R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2204 (1961); N.L. Allinger, L.A. Freiberg, R.B. Hermann, and M.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1171 (1963); D.J. Cram, C.S. Montgomery, and G.R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 515 (1966)
- 31) S. Fujita, S. Hirano, and H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, 403 (1972); S. Hirano, T. Hiyama, S. Fujita, and H. Nozaki, *Chem. Lett.*, 707 (1972); S. Hirano, H. Hara,

- T. Hiyama, S. Fujita, and H. Nozaki, *Tetrahedron*, 31, 2219 (1975)
- 32) M. Nakazaki, K. Yamamoto, and S. Tanaka, *J. Org. Chem.*, 41, 4081 (1976); M. Nakazaki, K. Yamamoto, M. Ito, and S. Tanaka, *J. Org. Chem.*, 42, 3468 (1977)
- 33) R. Gray and V. Boekelheide, *Angew. Chem.*, 87, 138 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 107 (1975)
- 34) W. Gilb, K. Menke, and H. Hopf, *Angew. Chem.*, 89, 177 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 191 (1977)
- 35) Y. Sekine, M. Brown, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3125 (1979); V. Boekelheide, *Acc. Chem. Rec.*, 13, 65 (1980); Y. Sekine and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1777 (1981)
- 36) T. Laird, *Chem. and Ind.*, 18, 186 (1978); K. Nishiyama, N. Sakiyama, S. Seki, H. Horita, T. Otsubo, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 869 (1980); K. Maruyama and H. Tamiaki, *Chem. Lett.*, 1699 (1982)
- 37) F. Hama, Y. Sakata, and S. Misumi, *Nucleic Acid Res., Spec. Publ.*, 10, 73 (1981); K. Doyama, F. Hama, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3061 (1981); K. Akahori, F. Hama, Y. Sakata, and S. Misumi, *Nucleic Acid Res., Spec. Publ.*, 11, 265 (1982)
- 38) R. C. Helgeson, T. L. Tranowski, J. M. Tinko, and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6411 (1977); Y. Murakami, Y. Aoyama, M. Kida, and A. Nakano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 3365 (1977); K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, Y. Arata, and K. Koga, *Tetrahedron Lett.*, 4347 (1980); Y. Murakami, Y. Aoyama, and M. Kida, *JCS., Perkin* , 1665 (1980); A. D. U. Hardy, D. D. MacNicol, S. Swanson and D. R. Wilson, *JCS., Perkin* , 999 (1980); T. Soga, K. Odashima, and K. Koga, *Tetrahedron Lett.*, 4351 (1980); *ibid.*, 5311 (1981); I. Tabushi, Y. Kimura, and K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6486 (1981); Y. Murakami, Y. Aoyama, and J. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 2898 (1982); H. Hart and Y. Takehira, *J. Org. Chem.*, 47, 4370 (1982); F. Diederick and K. Dick, *Tetrahedron Lett.*, 3167 (1982)
- 39) H. Higuchi, K. Takatsu, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 671 (1982)
- 40) J. H. Golden, *J. Chem. Soc.*, 3741 (1961); H. H. Wassermann and P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2374 (1969); A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2988 (1978); M. Yoshinaga, T. Otsubo, Y. Sakata,

and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 3759 (1979); K. Golankiewicz and L. Celewicz, *Polish J. Chem.*, 53, 2075 (1979); H. Morrison, C. Isuno, S. Byrn, and A. McKenzie, *Photochemistry and Photobiology*, 34, 107 (1981); N. W. Alcock and C. J. Samuel, *JCS., Chem. Commun.*, 603 (1982); Others in the first chapter ( Figure 1 )

- 41) V. Boekelheide and J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1545 (1963); *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 51, 550 (1964)
- 42) A. W. Hanson, *Acta Crystallogr.*, 18, 599 (1965)
- 43) H. -R. Blattmann and W. Schmidt, *Tetrahedron* 26, 5885 (1970)
- 44) T. Sato, M. Wakabayashi, M. Kainosho, and K. Hata, *Tetrahedron Lett.*, 4185 (1968); F. Vögtle and L. Schuder, *Chem. Ber.*, 102, 2677 (1969)
- 45) R. H. Mitchell, *Tetrahedron Lett.*, 1363 (1975)
- 46) W. Anker, G. W. Bushnell, and R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.*, 57, 3080 (1979)
- 47) B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, 1964; D. J. Cram and J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.*, 4, 204 (1971); F. Vögtle and P. Neumann, *Synthesis*, 1973, 85; *Top Curr. Chem.*, 48, 67 (1974); F. Vögtle and G. Hohner, *Top Curr. Chem.*, 74, 1 (1978); S. Misumi and Y. Sakata, " *Hyomen* " 17, 239 (1979); V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.*, 13, 65 (1980); Y. Sakata, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 38, 164 (1980); J. Kleinschroth and H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 469 (1982)
- 48) J. Bruhin, W. Kneubühler, and W. Jenney, *Chimia*, 27, 277 (1973)
- 49) V. Boekelheide and P. H. Anderson, *Tetrahedron Lett.*, 1207 (1970); T. Umemoto, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 593 (1973)
- 50) R. S. Givens and P. L. Wylie, *Tetrahedron Lett.*, 865 (1978); F. Vogtle and L. Rossa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 515 (1979)
- 51) H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, and C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1428 (1960); H. H. Wassermann and P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2374 (1969); T. Otsubo, H. Horita, and S. Misumi, *Synth. Commun.*, 591 (1976)
- 52) G. W. Brown and F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7116 (1967)
- 53) L. A. Errede, R. S. Gregorian, and J. M. Hoyt, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5218 (1960)
- 54) D. J. Cram and H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5691 (1951); Y. Miyahara, T.

Shiraishi, T. Inazu, and T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 953 (1979)

55) See Table I in the third chapter.

56) " Organic Selenium Compounds - Their Chemistry and Biology- ( Edited by D.L.Klayman and W.H.H.Gunther ) " Wily-Interscience, New York (1973); R.H.Mitchell, *Can. J. Chem.*, 54, 238 (1976); *ibid.*, 58, 1398 (1980)

57) H.Higuchi, T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, Y.Sakata, and S.Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 182 (1982); H.Higuchi and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 5571 (1982) and references cited therein.

# 第 1 章

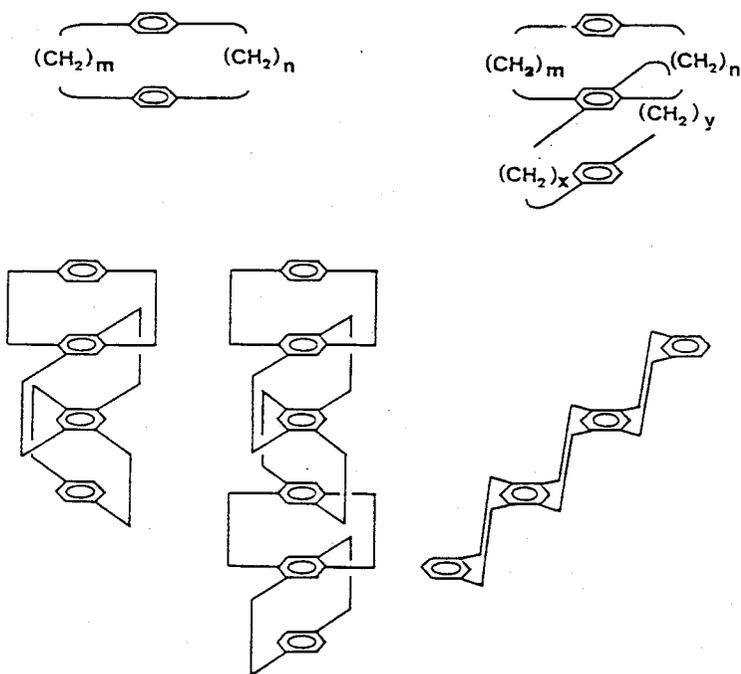
## ベンゼンの光二量化反応

### [1] ベンゼンの光二量化反応

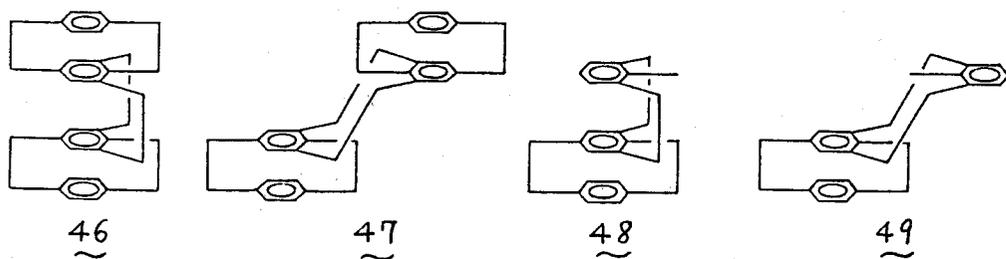
序) シクロファン化学は、π電子系成分同士を一定の距離・配座に固定することにより発現する新しい性質に着目し、その構造的要素との相関関係の解明研究に始まり、様々な構造物性研究のモデル化合物としての観点から急速に発展して来た分野である<sup>1)</sup>。複数本の架橋鎖で互いのπ電子系成分が固定されているので溶液中でも一定の配座を保ち、互に各成分への解離は起こらず、このため特に、電荷移動錯体<sup>2)</sup>や励起会合体<sup>3)</sup>等の詳細な構造研究にその特性をいかんなく発揮している。また、疫環反応を利用した有機合成手段としての応用<sup>4)</sup>やπ電子系成分に特有の反応性・物性を基本にした機能性分子の構築<sup>5)</sup>など、近年、純然たる構造有機化学の分野を越え、境界領域的展開も中高広く、精力的に進められていることは既述した。

さて、総論でも述べたようにπ電子疫環相互作用の研究に関しては、D. J. Cram らによる [m, n] パラシクロファンの研究<sup>29)</sup>の端を発して種々の構造有機化学の分野で更に興味深い物性研究がなされて来ている。π電子系成分としてベンゼン核のみから成るシクロファンに限るだけでも数多くの報告があり、中でも特に、置換基の影響<sup>30)</sup>、多層化効果および反応性との相関<sup>31)</sup>、多架橋効果<sup>32)</sup>など興味ある結果が見出されている。特に、三角らによる多層シクロファンの研究は、Cram らの結果を一層詳しく発展させたもので印象深い。おぼてのベンゼン環をパラ位で架橋した積原型シクロファン、メタ位架橋して階段状に積上げた多層シクロファンの系統的合成および物性研究を通して、多層化に伴う

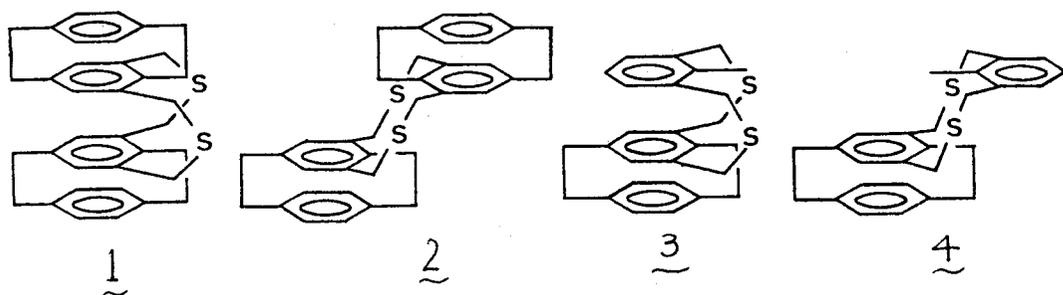
うπ電子環相互作用の増加現象を見事に実証した。その後、π電子環相互作用に関する新しい型のモデルとしていくつかの特徴ある積層型シロファン合成なども行なわれてはいるが<sup>33)</sup>、相互作用に関する極立体的知見は報告されていない。



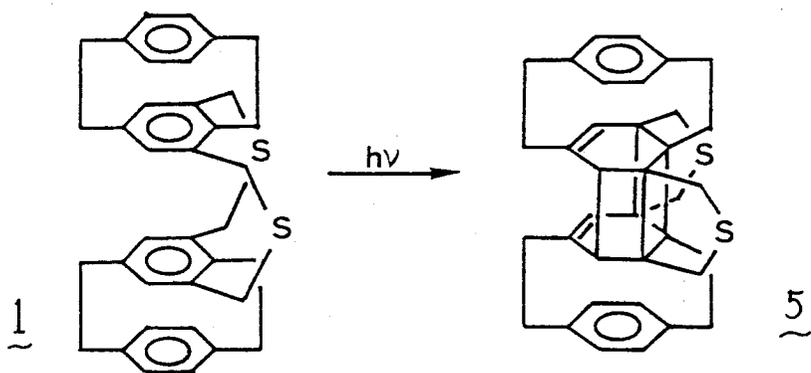
このような状況の下、著者は、パラ位架橋してベンゼン環が完全に重なるように組込された中へ更にメタ位架橋様式を導入しπ電子系成分間の自由度を高めることによる影響として、新しい型の多層効果によるπ電子環相互作用に関して知見を得る目的で、次の三層および四層シロファン 46 - 49 の合成を計画した。



その合成の際に、多層ジチアシロファン 1 - 4 は有用な前駆中間体であると考へた。特に、シロファン合成の一般法としてその脱硫化反応条件は等しい。適用試行されるべきであろう。しかしながら、ここで極めて偶然の状況下での発見



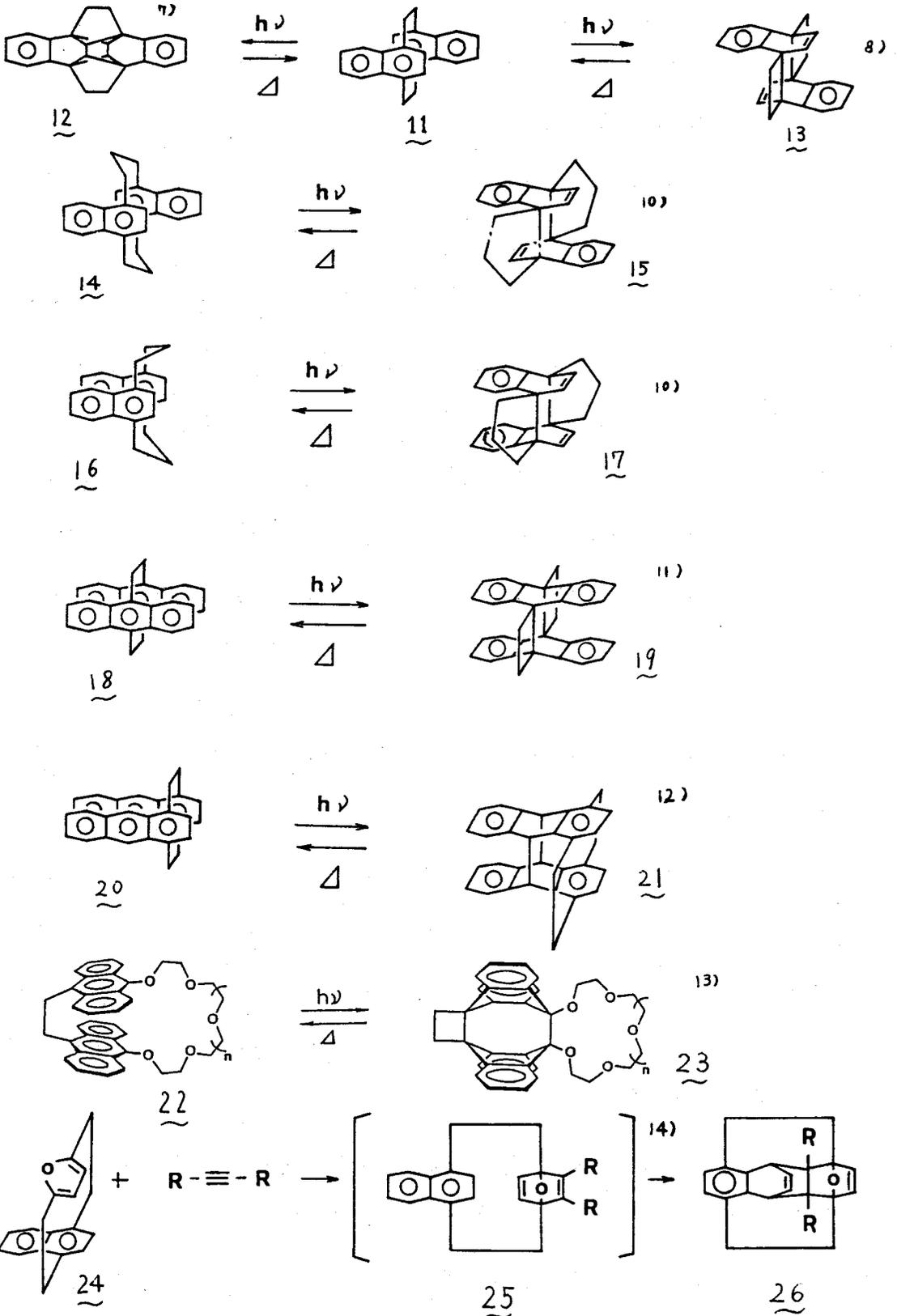
見であることと前置きしなくてはならないが、2 - 4 については各スルホン体の光脱スルホン化反応<sup>34)</sup>により母体シロファン 47 - 49 へ導くことに成功したけれども、おぼてのベンゼン環が積重なった四層ジチアシロファン 1 においては、当条件を初めて光脱硫化反応<sup>26)</sup>・熱分解反応<sup>35)</sup>によっても母体シロファン 46 を得ることができず、代わりに、その内側ベンゼン環同士が正に光二量化するという劇的な環状付加反応の発見に遭遇した。

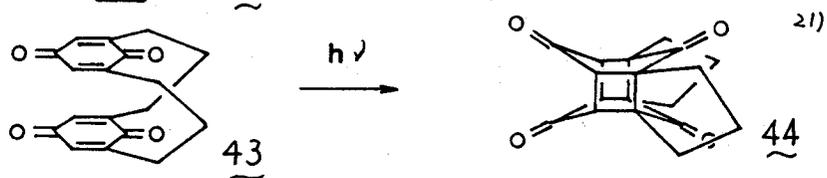
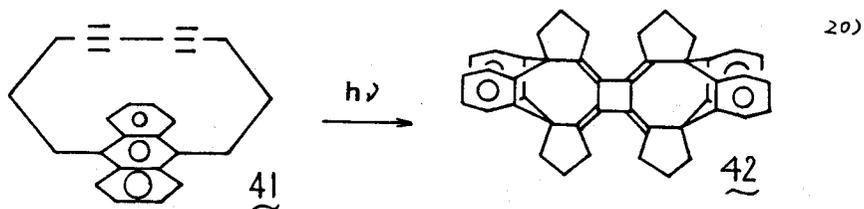
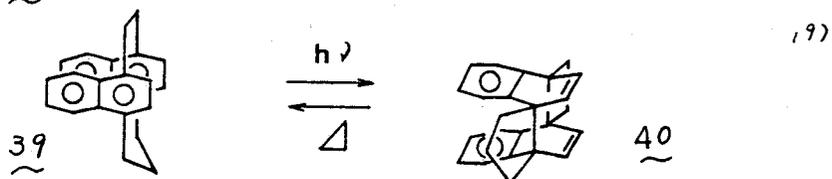
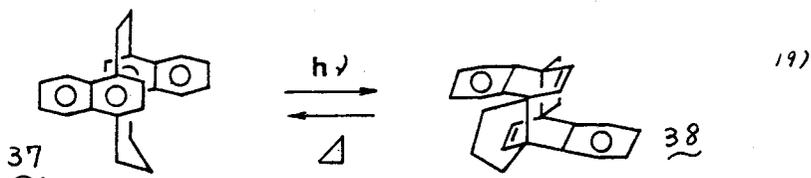
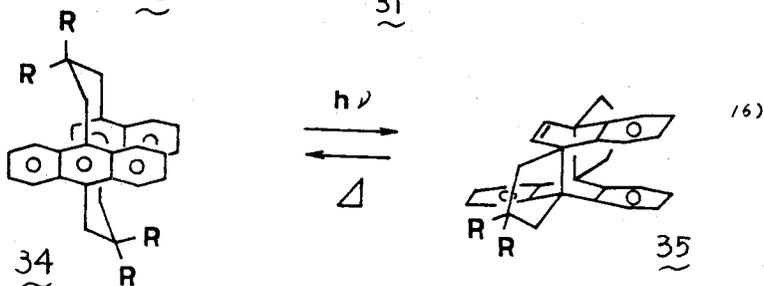
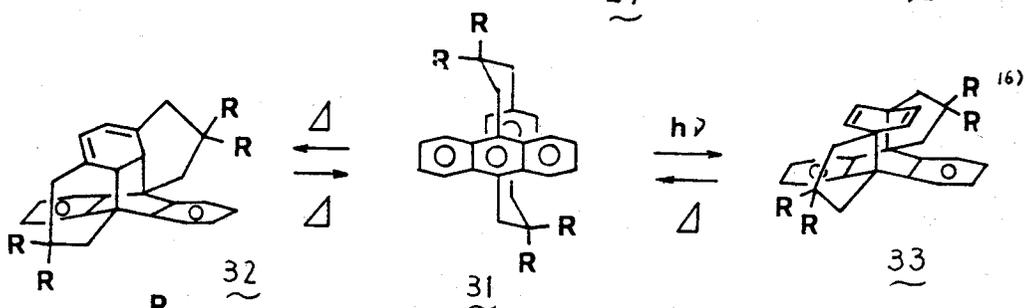
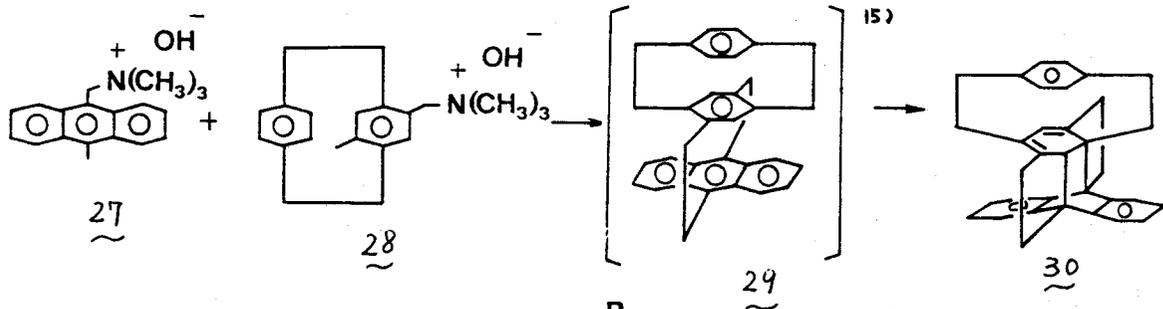


すなわち、内側ベンゼン環とパラおよびメタ位で架橋した新しい型の架橋様式を持つシン型四層ジチアシロファン 1 は、光照射下対面する内側ベンゼン

環同士が4本の結合形成の下に環化反応を行ない生成する、3個のシクロブタン環を有する高歪み化合物 5 へ異性化が起こることがわかった。この異性化反応は垂直二面角トリエチルによる光脱硫反応に優先して起こり、従来のジチアシクロファン類には見出さ  
ない全く新しい型の異常反応である。π電子系成分が近接し、しかも、  
その相対配置が適当である場合には、このジチアシクロファン 1 と同じように熱  
や光の反応条件下で、それぞれπ電子系成分自身には見出さることが困難であ  
るような一連の効率の良い分子内環状付加反応も数多く見出されており、シクロファ  
ンの特異反応として膨大な量の研究が行われて来ている。特に熱や光に  
誘発される反応では、元の異性体を再生する場合も多く、図1に代表されるよう  
なフクロミズムは単に学問的興味にとどまらず、シクロファン構造の存在  
する歪みのエネルギーに着目して、たとえば太陽エネルギーの熱エネルギーへの変換  
媒体、すなわち、エネルギー蓄積化合物としてのシステム開発基礎研究など  
に関しても注目を集めて来た<sup>6)</sup>。図1の反応例で見られるように、ナフタレン×  
アントラセン環を構成成分とするシクロファン類は、エキサイマー（励起二量体）  
構造研究の秀たモデル化合物であるが<sup>3)</sup>、熱や光に対して高い反応性を有  
するゆえにケイ光発光に優先して異性化反応を起こすシクロファンが数多く見  
出されている。

概観してみると、ナフタレン成分同士から成る 11 は光の種類により、二重の  
[ $\pi 4s + \pi 2s$ ] 乃至 [ $\pi 4s + \pi 4s$ ] の二様の環状付加反応と起こることがよく  
知られ、前者の光環状付加様式生成物であるジベンゾエキネン 12 について  
はその高い熱安定性のためX線解析初め多くの関連研究がなされている<sup>7)</sup>。ア  
ントラセン成分同士から成る 18 <sup>8)</sup> も分子内光二量化反応と起こることが、このア  
ントラセンの特性とうまく利用した研究の一つにクラウンエーテル部分構造を有する





22がある。これは、光異性化により形成されるラウンエーテル環の空孔サイズに適合する金属イオンの取込みを行なわせ、熱異性化により復元する22から、その捉えて来た金属イオンを放出させることを期待したものであり、 $n$ に応じて空孔サイズを制御することもできるという今日的な研究である<sup>13)</sup>。25<sup>14)</sup>や29<sup>15)</sup>はその合成過程で形成されるはずのシクロファンであるが、引続いて環状付加反応を起こすのに極めて都合の良いコンホメーションをとっており、単離には至らず速やかにユニークな構造異性体へと変化するものである。片方のπ電子系としてベンゼン環を含む31は、ベンゼン環がジエノフィルとして働いたタイプの分子内環状付加反応を起こす<sup>16)</sup>。通常、ベンゼン自身は熱反応や光反応に関して不活性であり、その溶媒としてよく用いるが、親ジエンとして働く例は分子間でも見出すことが困難であり<sup>17)</sup>、29と同様に極めて珍しい反応例である。シクロファン骨格の組成と反応性の高いπ電子系が近接することにより発現した特異な性質の一つである。しかし、この31において架橋鎖が[2.2]系になると対応する異性体は確認できず<sup>12)18)</sup>、単にシクロファン骨格を形成させπ電子系成分と近接させることだけがこうした環状付加異性化反応を達成する要因ではないことがわかる。適切な反応点間距離の必要性に加えて、異性体の安定性が確保できるか否かが重要な要素であることを示した例である。他方、[2.2]系であるにもかかわらず29の例は、初最も単純な比較化合物36が対応する異性化反応を行なわないことから、29における内側ベンゼン環の著しい歪み解消がその反応の駆動力になっていると結論されている。振、1,4位で架橋されたアントラセノファン20については、光反応の効率が低下してエキサイマージェイ光が観察されるが<sup>12)</sup>、π電子系成分の重なり合いの程度がその分子ジオメトリーと直接関連することから一連の分子内環化反応の誘引要素としてそれをわけるπ電子系成分は適切なファンデルワールス範囲内に存在する

ることも重要であることがわかる。たとえば、アンチ型 [3.2] ナフタレファン 37 では元電子系成分の自由度が高まって、12 に対応するジベンゾエキネン型への異性化反応はほとんど進行しないことが報告されている<sup>19)</sup>。他にも、ルイ酸や塩基に誘発される環状付加反応など数多く見出されているが<sup>20)</sup>、シロファンの興味ある特徴が種々の方面で今日増々具象化されているといえるであろう。

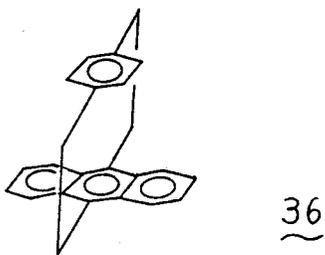
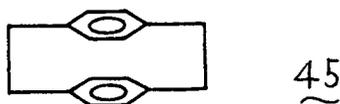
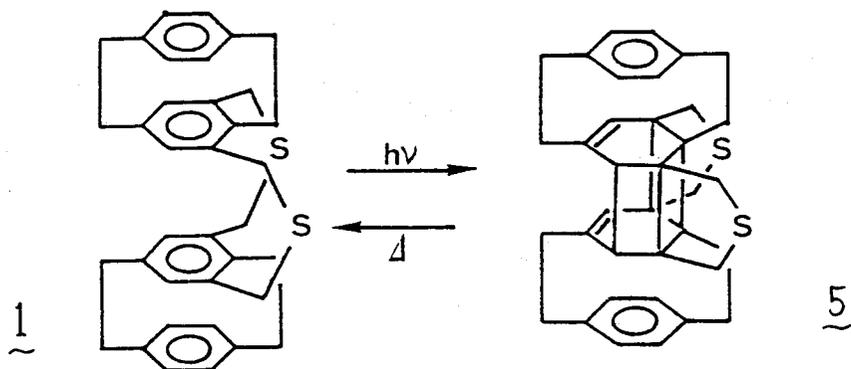


図1の例を概観して気付くのは、殆どどのシロファンが光や熱に対して高い反応性を有するアントラセンやナフタレニ環をその分子内成分として必ず1個は含んでいるということであろう。シロファン骨格に内在する歪みの解消に加えて、それらの反応性の高さが共鳴エネルギー減少の方向であるにもかかわらず特異な環状付加反応を効率良く進行させる要因となっていると考えられる。更にまた、ナフタレニ成分であればベンゼンとして、アントラセン成分であればナフタレニ乃至2個のベンゼン環として異性体内に残り、減少するとはいえそれかなりの共鳴エネルギーを保有している点も安定なフラクドミズム系として観測される重要な要因である。[2.2] ハロシロファン 45 はそのベンゼン環がボート型に大きく歪んでおり<sup>21)</sup>、種々のジエニルとの分子間環状付加反応が見出されているが<sup>22)</sup>、二重結合性が高まっているとはいえ 45 自身は熱的にも光化学的にも非常に安定であり、安定

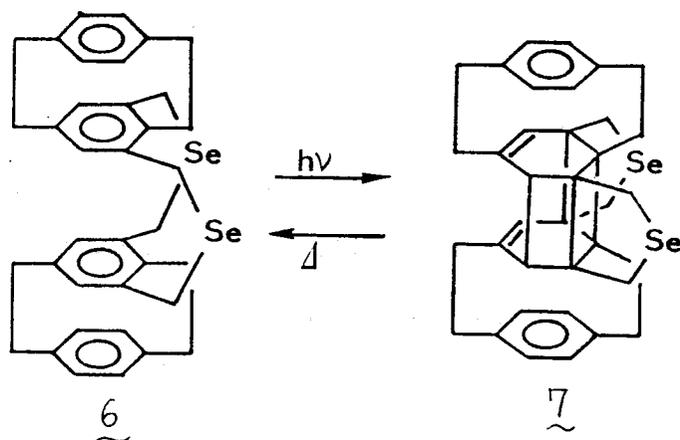


な芳香環の最小単位であるベンゼン環が光や熱で誘発されるような二量化環状付加反応はこれまで一例も見出されていなかった。このような観点から、既述のように特に31や三層シクロファン29の熱異性化反応は大変興味深い結果であった。おなわち、ベンゼン環の共鳴エネルギーの大きな損失は、ベンゼン環に内在する歪み解消により十分に相殺することが可能であるという事実である。従って、たとえばシクロファン骨格を利用し更に適切な骨格の修飾を行なうことによりベンゼン環の二量化反応も決して起こり得ないことではないことが期待されて来た。以上のような流れの中においてシン型四層ジチア[3.3]メタシクロファン1の本光異性化反応は、偶然の状況下での発見ではあるが、このベンゼン環の光二量化反応という点において最初に見出された反応例であることが再度強調される<sup>25)</sup>。異性化の化学収率も高く、通常の有機溶媒には難溶性の結晶として安定に単離されるが、この高歪み異性体5は熱で定量的にジチアシクロファン1を再生し、1および5は熱・光により相互に変換可能な原子価異性体同士であることがわかった。本フォトクロミズムの詳細な性質を解明するとともに更に検討を加え、両異性化過程に及ぼすカルコゲン原子の効果、異性化反応の駆動力に関する考察、特に上下端ベンゼン環の光および熱異性化過程に及ぼす影響等について研究を行なった。

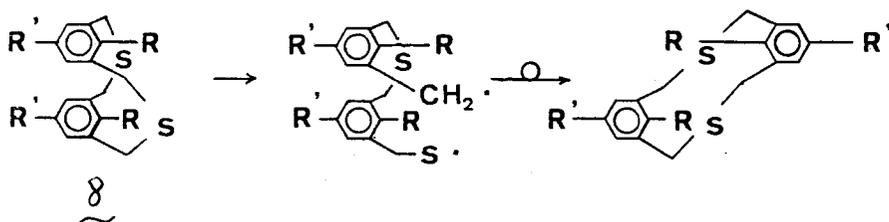


の結果.

- (i) 休ウをセレン原子に置換えたシ型四層ジセレンシロファン 6 も相当なフォトロミズムと呈するところが見出された。光異性化過程において、セレン体 6 はチア体 1 よりも異性化効率が低下し、一応、熱に可逆性の反応過程においてはセレン体の方がより高い反応性を示すことがわかった<sup>27)</sup>。

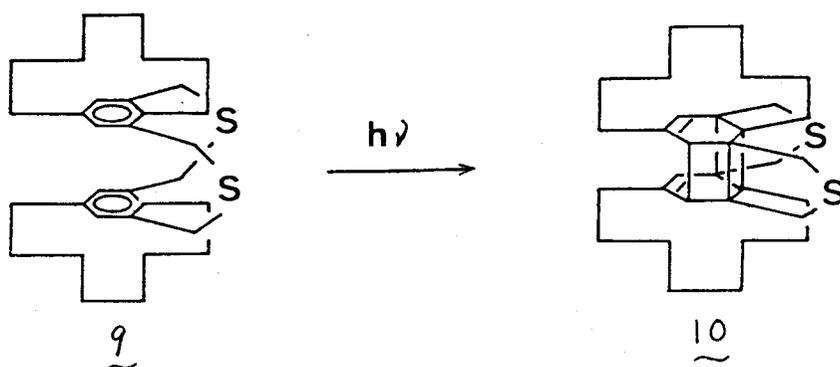


- (ii) 8 のように1本の炭素-休ウ結合間の開裂に付各成分の反転が可能であり、対応するアンチ型異性体への変換が起こる場合は除いて、この環状付加反応の駆動力は1,2,3,5-位様式で架橋さす、かつ、高度に歪んだ内側ベンゼン環の歪み解消に在ることかわかった<sup>28)</sup>。



- (iii) [2.2]パラシロファンの部分構造の代わりに、[8]パラシロファンと組込んでほぼ同程度の歪みを導入して、シ型ジチアタシロファン 9 において、相当する光異性化反応がTHF溶液中で観測される。これは(ii)の結論と直接支持する結果でもあるが、上下端ベンゼン環の増感

作用が本光異性化反応の直接の駆動力ではないことが実証された<sup>28)</sup>。

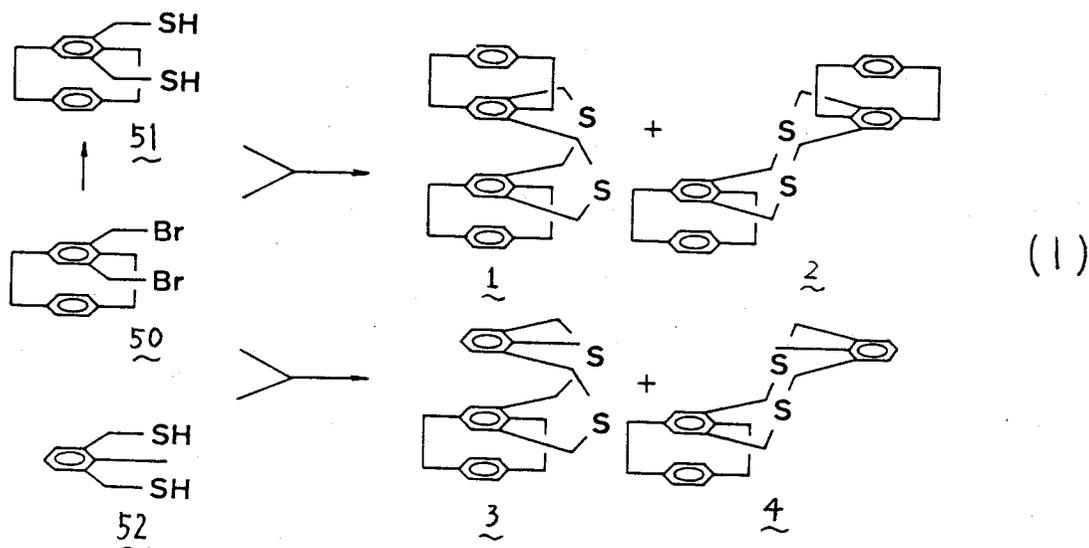


(iv) 四層ジハテロ [3.3] シクロファン 1, 6 のおける上下端ベンゼン環は、各光高歪み異性体 5, 7 の熱安定性を大きく劣化しており、効率の良い安定なフotorisomerの達成に必要に構造上の要因であることがわか  
れた<sup>28)</sup>。

シクロファン構造の特性と反映して興味深い新奇な分子内環状付加反  
応が見出されたわけであるが、以下に表題の各内容に沿って詳論する。

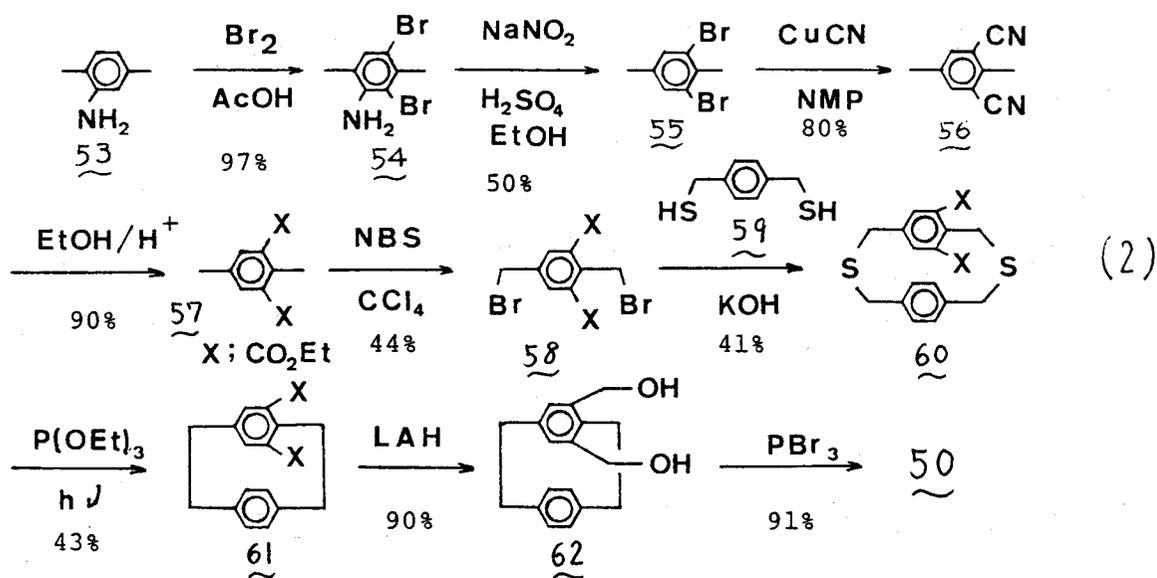
1) 多層ジチア[3.3]マクロファン 1, 2, 3, 4 の合成

1 - 4 のジチアマクロファン合成については、これからべてに共通する[2.2]パラマクロファン部分構造を更に架橋してマクロファン骨格を構築する式(1)に示すような計画経路に従った。



その際、4, *f*-ヒスプロモメチル[2.2]パラマクロファン 50 の供給が最大の鍵となるが、研究開始当初式(2)に示す如く、Bockelhaide らの方法<sup>36)</sup>に従って収率良く調製できる2,6-ジブロム-*p*-キシレン 55 を有用な合成中間体としてカキニリジン 53 から9段階で得ることができた。また、ブロム体 55 を CuCN / NMP (v. 酢酸) 体 56 へ変換<sup>37)</sup>、次いでこのものを濃硫酸触媒下でエステル化を行ない(ほぼ定量的な収率で 57 へ導いた。アルカリ条件下で加水分解してカルボン酸とし、後にエステル化する二段階法よりも、収率・所要時間の点から前者の方が有効である。このエステル体を NBS (v. 酢酸) ブロム化してカップリング反応の原料成分である 58 を得るが、このものの結晶性は非常に悪く通常の有機溶媒で結晶化を試みても半固体状オイルとなる。そこで少量のエタノールを加え冷所放置することにより析出する固体部と逐々冷却

ノールで洗淨. 白色の粉末と成る事ができた。この 58 と対応するジチオール 59 とは、  
 高度稀釈条件下、混合滴下法を用いてカップリングさせ、ジチア [3.3] パラジロファン の  
 ジエステル体 60 を 48% の収率で得、このものをベンゼン中  $N_2$  ガスを吹込みながら亜リ  
 ン酸トリエチルで光脱硫<sup>26)</sup>してパラジロファン-ジエステル体 61 とした。高圧水  
 銀灯の照射時間は 8~9 時間が最良で、それ以上長くしても収率の向上は見受けられ  
 ず返って分解物らしい生成物を伴ない分離精製過程が難しくなる。43% が  
 最高収率である。次いで、このものを水素化リチウムアルミニウムで還元して極かに難溶性の  
 アルコール体 62 へ変換し、三臭化リンで一次目的中間体であるブロム体 50 へと導  
 いた。この合成法は、ブロム体 58 および [2.2] パラジロファン-ジエステル体 61  
 を得る光脱硫反応を除けば各段階の収率が比較的良いために、途中種々の合  
 成中間体の有用性も考慮して大量合成を目的とする場合に好都合であること上。  
 しかしながら、多物の労力・経費といった点から非合理的な一面もあり、今日的な合  
 成指向性に基づいた方法とは言い難い。そこで更に、式 (3) を示すように、右から



利用されるシロリン合成法の一つである変法ホフマン脱離法<sup>38)</sup>と応用して、63 および 64 のトリメチルアンモニウム塩と交差カップリング反応を行なわせることにより 65 を得、これから 50 へ導く条件も種々検討した。 63 および 64 の調製は、対応するホルル体 67<sup>39)</sup> および 66<sup>40)</sup> とトリメチルアミン化した後、イオン交換樹脂 (Amberlite IRA 400) によりアニオン交換した。トリメチルアミン化反応の際には、図 2 に示す装置によって行なったが、トリメチルアミンを一度トラップして固化させその固体表面上で反応させるという原理である。これにより、必要量のトリメチルアミンの発生および試薬としての完全有効利用

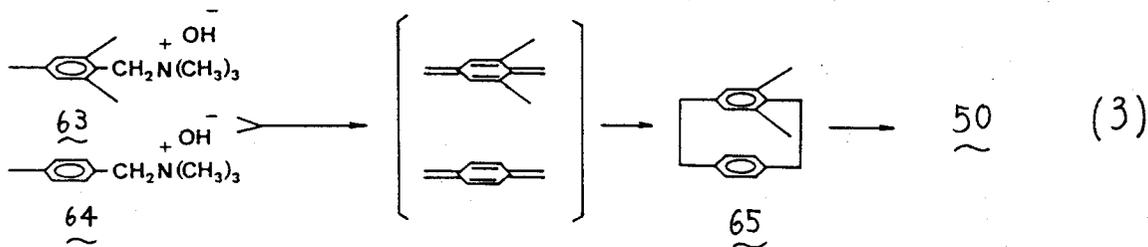
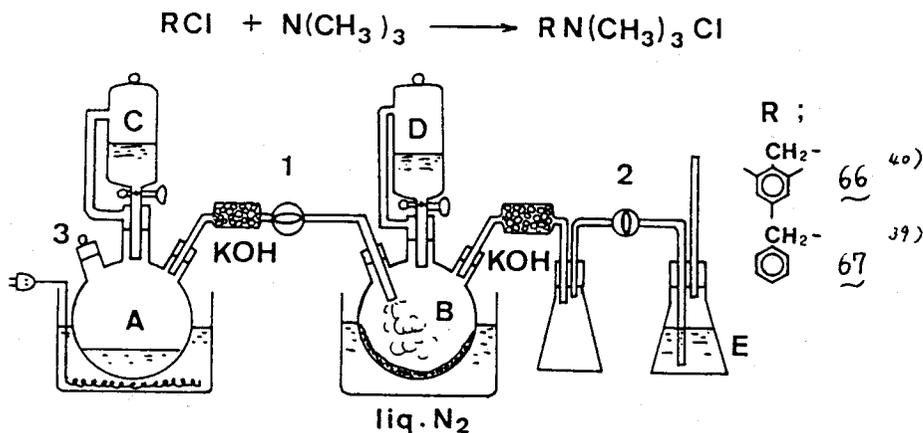


図 2



用が可能となり操作が特別な支障なく簡略化された(実験項参照)。ホフマン脱離反応は、63 からオルトキシメタンも発生するので複雑な混合物を与えるが、ジメチル[2.2]パラシロファン 65 を最高収率で与えるのは、64 : 63 = 5 : 1、反応温度約  $140^{\circ}\text{C}$ <sup>29)</sup> の時で、約 3.9% の収率にまで向上させることができた。シリカゲルカラムクロマトグラフィーと再結晶操作とを併用して目的物を分離するが、少なくとも 12 種以上の生成物の予想がなされる点を考慮すると満足できる収率であると評価できる。本法は 離精製の段階での多少の患うれは伴うものの、合成経路が最短であること、保存可能な 63 と 64 が安価に大量供給できること、主生成物としての [2.2] パラシロファン 45 が有効に利用できること、ジメチル[2.2]パラシロファン 65 が NBS により収率良く目的のジブロムメチル体 50 へ変換できることなどの点で、合成経路式 (2) の代わる簡易合成法であるといえる。ちなみに、式 (2) の方法による 50 は p-キシリジン 53 から約 1.6% の収率結果である。

ジブロム体 50 は既に次段階カップリング反応における対応するジチオール体 51 の原料でもあり、78% の収率で変換された。 50, 51, 62 のいずれも官能基に結合するベンジル位メチレンプロトンは、その  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいて自由回転を妨げられることによる非対称性を反映して AB パターンで現われており、シロファン構造の特徴を見出すことができる。以上のようについて調製したジブロム体 50 と対応するジチオール体 51 とのカップリング反応から四層ジチアシロファン 1, 2 と、既に、ジチオール 52<sup>41)</sup> から三層ジチアシロファン 3, 4 とそれぞれ表 1 のような収率・比率で得ることができた。各生成物は、液体クロマトグラフィーで分離操作中の分解を伴うことがわかったので、ヘキサン : ベンゼン (1 : 1) 混合溶媒を展開液として入念にシリカゲルカラムクロマトグラフィー操作による精製した。通常の有機溶

媒に対しては、いずれもアンチ型 2, 4 が難溶性であるが、すべて安定な無色結晶である。1, 2 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 3 に示す。4個のベンゼン環が重なって重なり構造を持つシ型 1 において、内側ベンゼン環プロトンは対面超ベンゼン環からの反磁場環境

表 1

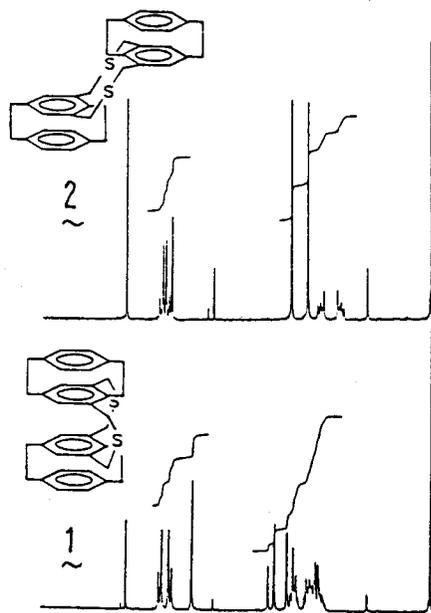
		product	Y (%)	ratio
50	<u>51</u> →	<u>1</u> + <u>2</u>	56	3 : 2.3
	<u>52</u> →	<u>3</u> + <u>4</u>	48	1 : 4

流の影響をより大きく受けて  $\delta$  5.67 ppm に現われ、アンチ型 2 のそれと比較して約 0.5 ppm 高磁場シフトしている。以後、このシフトに注目することによってシ型アンチ型両混合物中、各成分の混合比の解析が非常に明瞭となった。3, 4 についても特徴ある各メチル基に注目して容易にその比率が算出され、表中の値は反応終了時の結果である。同じ成分から成る四層シロファン 1, 2

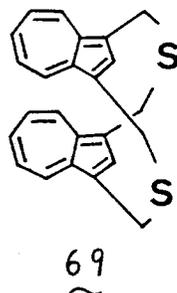
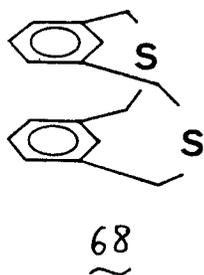
については、カップリング成分である

50, 51 の持つ C<sub>s</sub> 対称性による起因で、第一段階の C-S-C 結合が形成される時点でアンチ型あるいはシ型が決定してしまうため、統計的に支配されていく (1:1 内外の比率) になっている。しかしながら、三層シロファン 3, 4 については、第一段階の結合が形成される時点では自由回転することによってアンチ型、

図 3



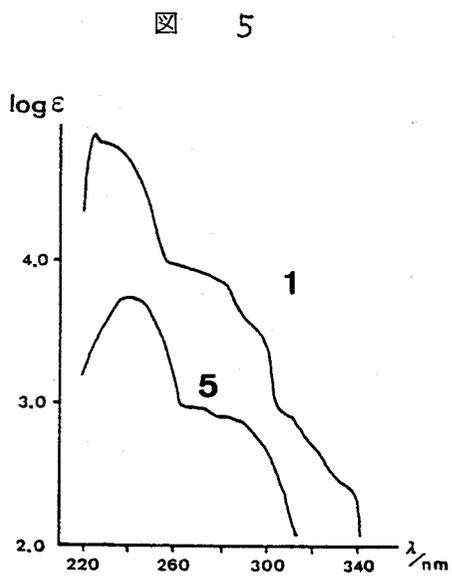
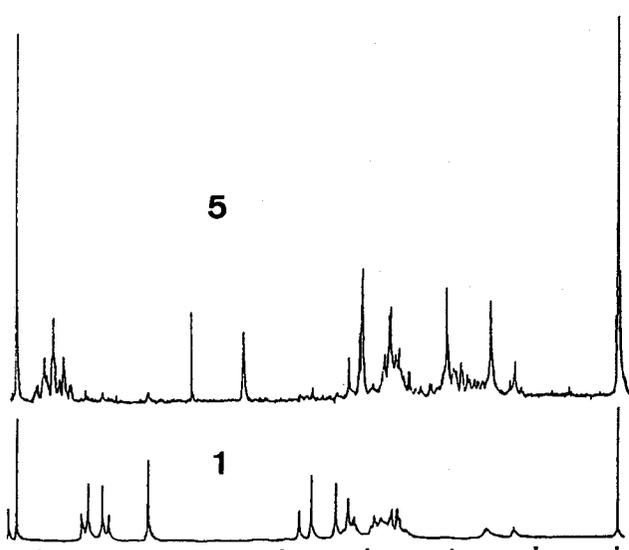
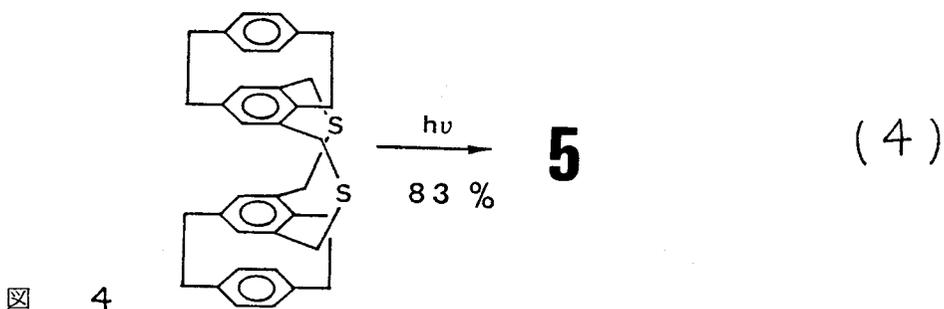
シ型兩者の可能性があり、第二段階の結合が形成される際の立体配座となるかは決まら  
ない。表F1、アンチ型がシ型に優先して得られることがわかるが、母体ジチア[3.3]メ  
シクロファン 68 の立体配座<sup>42)</sup>の結果とは対照的、興味ある結果である。68 は、ジチ  
アアズレロファン 69 などと同様<sup>43)</sup>、溶液・固体状態でお互にベンゼン環同士が  
重なり合ったシ型で存在していることが知られている。これは、シ型配座におけるπ電  
子間反撥とアンチ型配座におけるイオウ原子上の孤立電子対と架橋ベンジル位メ  
チレンプロトン間の立体反撥との相殺により、シ型コンホマーが有利になっていると結  
論されている。本結果では、アンチ型において母体ジチア[3.3]メシクロファン骨  
格の平均熱運動重心とはかなり異なっており、イオウ原子上孤立電子対とベンジル位メ  
チレンプロトン間の立体反撥がかなり軽減されるようにコンホメーション変化をしていること  
を顕著に示している。



## 2) シン型四層ジチア[3.3]メシクロファン 1 のフォトクロニズム

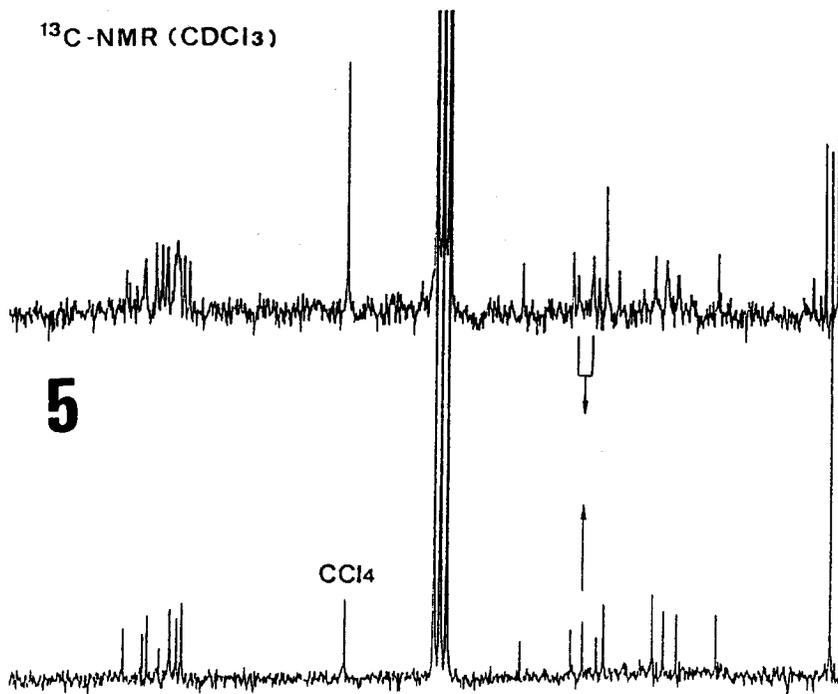
シン型四層ジチアシクロファン 1 を重クロム酸トリエチルでもベンゼン溶液中、高圧水銀  
灯照射下で脱硫反応を行なうところ、母体シクロファン 46 と原料 1 とは異なる  
無色微結晶が析出して来た。この難溶性結晶はマススペクトルの結果および  
元素分析がジチアシクロファン 1 と同じであることから、シン型四層ジチアシクロフ  
ァン 1 が光に誘発されて異性化反応を起こした生成物であることが予想された。

この光反応生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図4に示す。一見、芳香族領域のプロトンが1の  
 それと較べて約0.5 ppm低磁場シフトしていることがわかる。(かも、分子全体の対称性  
 が崩れたことと顕著に示す。複雑なパターンになって現われている点は印象的である。  
 また、積分強度比2H分に相当するシグナルが新しくδ4.53 ppmという高磁場  
 領域に見出される。電子スペクトル(図5)では、反応後に大きくブルーシフトして  
 おりアルキル置換ベンゼン発色団の特徴と顕著に示していることがわかる。  
 更に、<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(図6)の結果との統合から、光反応生成物は分子内環  
 状付加反応により生成した原子価異性体であることが示唆された。特に、1種類

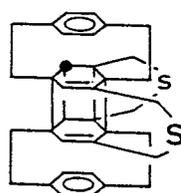
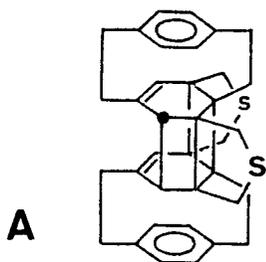


の第3級  $sp^3$  性炭素の観測は構造決定の大きな手掛りとなった。この時点で可能性のある生成物として次の二者が想定された。異性体 A の  $sp^3$  性メチンプロトンのみがア

図 6



5

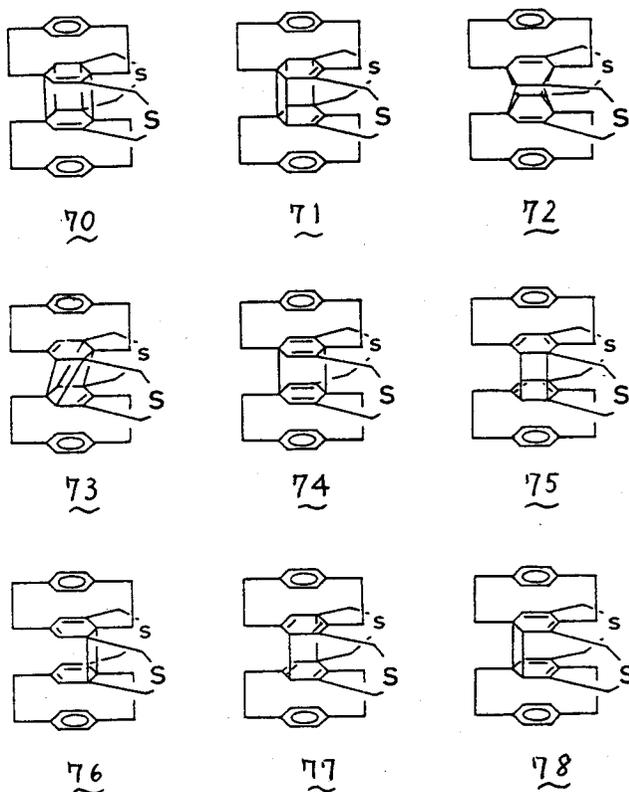


(5)

リル位であることに注目して遠隔カップリング観測)と行った結果、おてのスペクトルと満足な構造は A であることが決定された。生成が当初予想された他の環状付加異性体、たとえば、図7に示す 70 - 78 のような原子価異性体とすべて排除することができた。

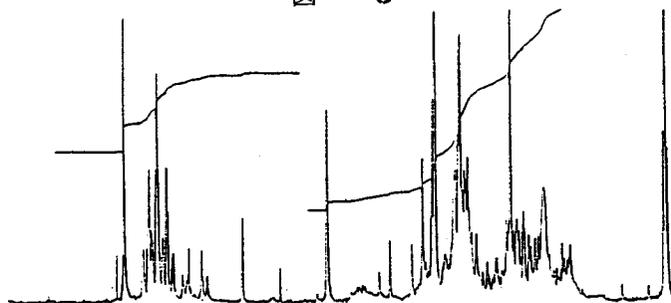
この反応は、形式的には2重の  $[2+2]$  反応は  $[2+2]$  の後に  $[4+4]$  あるいは  $[4+4]$  の後に  $[2+2]$  の環状付加が起こると考えられる(図9)。この

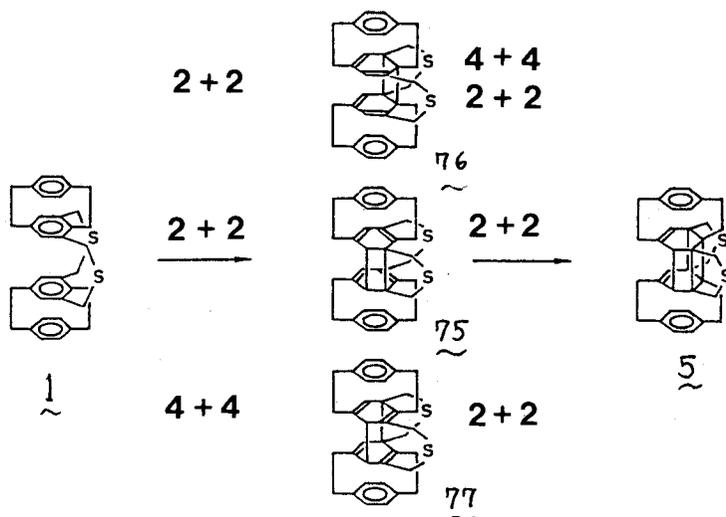
図 7



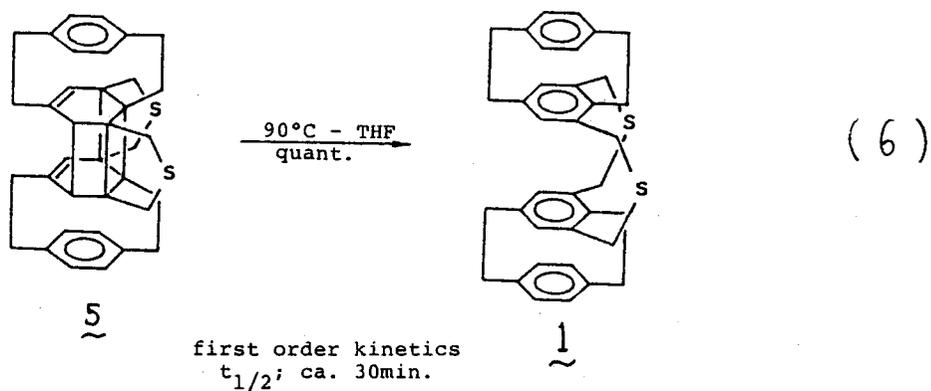
とを確かめるため、原料 1 が完全に消費されない内に反応を停止させ、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル追跡を行った。図 8 に見られるように、若干の分解物様のシグナルの存在は確認されるものの 1 および 5 の主要シグナルしか見出さず、どの段階の過程を経ているのかは決定できなかった。段階的に進行しているのではないとは現段階では断定できないが、そうであるならば、第二段目の環化過程が非常に速いということ強く示唆している結果といえる。

図 8

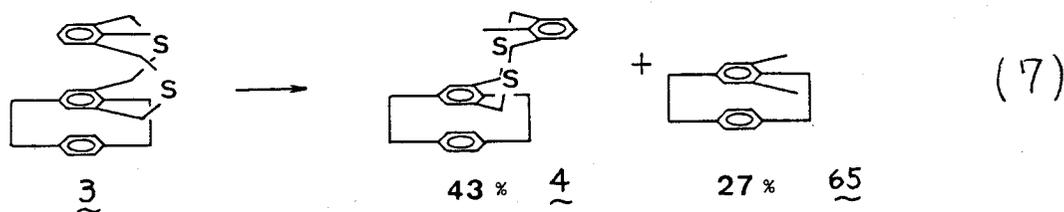




光異性体 5 のマススペクトル測定において、そのスペクトルパターンがシン型四層ジチアジロファン 1 のそれと完全に同一であることから、測定管内の熱に於て 5 から 1 への逆反応の進行が示唆された。そこで、THF 中 5 の熱的挙動を <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを利用して追跡したところ、特徴ある内側ベンゼン環プロトンに注目して一次反応速度として解析することができた。90°C 約 30 分の半減期を有して 1 を定量的に再生することがわかった。すなわち、シン型四層ジチアジロファン 1 および高歪み化合物 5 は熱・光により互に変換可能な原子価異性体同士であることが判明した。

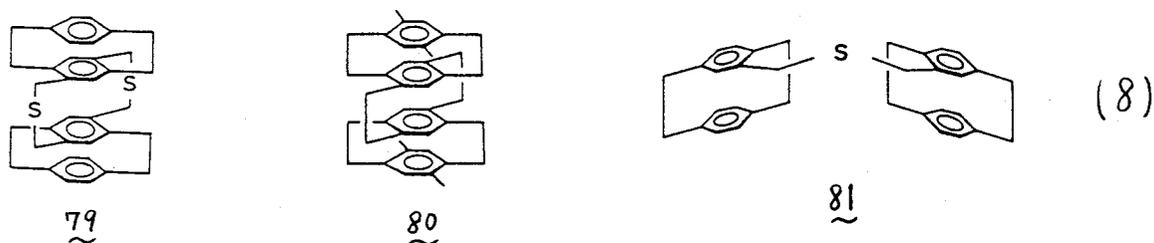


この1の光異性化反応が四層シクロファンにのみ限られるのかどうかを検討するため、類似のシン型三層シクロファン 3 のベンゼン溶液に高圧水銀灯を照射した。



5 に対応する原子価異性体は全く得られず、少量のジメチル[2.2]パラシクロファン 65 とともに配座異性体 4 を与えることがわかった。これは、一旦1本ある、は2本のC-S結合の開裂が起こり熱力学的により安定な異性体への再結合変換が起こること示しており、また、アニオン型異性体 2 や 4 の光照射では徐々分解生成物を与えるのみであった。

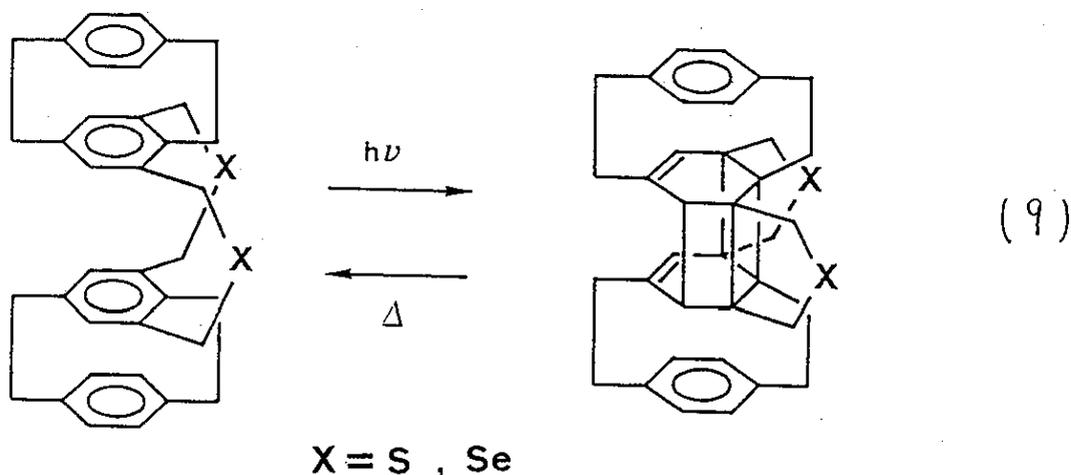
オヘテのベンゼン環がパラ架橋された四層シクロファン 79 においても、また、内側ベンゼン環の面間距離がより近接している 80、分子内に2個の[2.2]パラシクロファン成分を有し、かつ、完全な自由度を持った 81 においても、同条件下において光照射による対応する原子価異性体は全く与えず分解反応が進行するのであった。以上のことから、本異性化反応は、反応点が環状付加反応と起こるに適切なファンデルワールス圏内に存在し、対面する内側ベンゼン環がパラおよびメタ位で架橋されたシン型四層シクロファンに特異的であることが結論される。



[2] シン型四層ジセレナ [3.3]×7シクロファン 6 の合成とフォトクロミズム<sup>29)</sup>  
 —— カルコゲン原子効果について ——

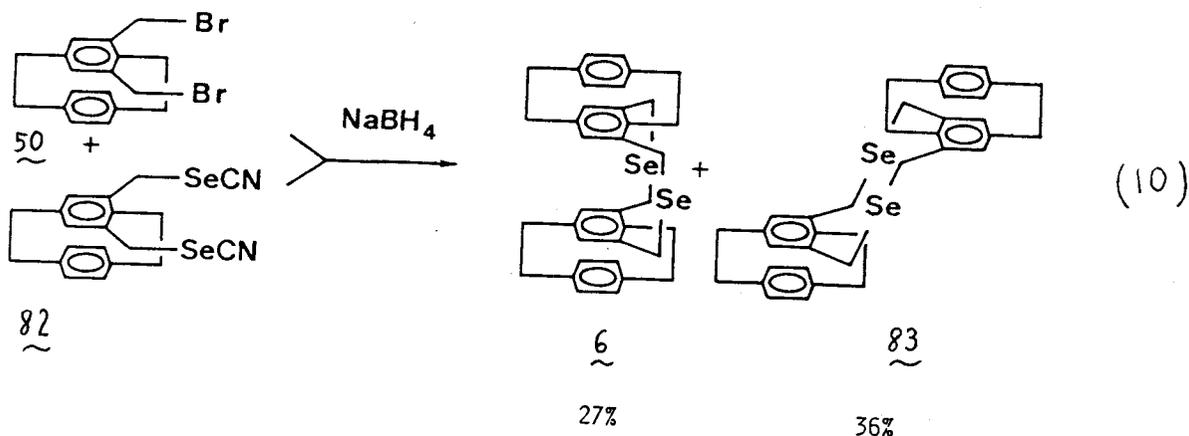
序) [1] 節では、シン型四層ジチア [3.3]×7シクロファン 1 が従来の多層シクロファンに見出されない新しい型の光原子価異性化反応を起こして3個のシクロファン環と有格高歪み化合物 5 と5え、熱で再び元の 1 に戻るといふ珍しい、フォトクロミズム反応の性質について詳論した。

五くより、熱と光反応過程に及ぼす重原子とカルコゲン原子の効果については興味ある研究が数多くなされてきているが、特に、本光原子価異性化反応のほうに、光に誘発される二量化反応の場合には、たとえば、メチル炭素と酸素原子と変換することにより各発色団成分のジオメトリーが微妙に変化するため、光の吸収効率(重)に大きな影響を与えることが報告されている<sup>44)</sup>。本節では、1 におけるイオウ原子の代わりにセレン原子を含むシン型四層ジセレナ [3.3]×7シクロファン 6 の合成と行ない、そのフォトクロミズムおよび各異性体の安定性に及ぼす両カルコゲン原子の効果について検討を加えた。その結果、シン型四層ジセレナ [3.3]×7シクロファン 6 についても対応するフォトクロミズムが観測され、その光・熱両異性化過程においてセレナ体 6 がより高い反応性を有するという興味ある結果が得られた。



1) シン型四環ジセナ [3.3] ステシロファン 6 の合成

ジセナシロファン 6 の合成は、最近著者が見出したジセナシロファンの高収率一般合成法<sup>45)46)</sup>を利用して、式(10)に従って行った。すなわち、ビスブロン体 50 と、このものをカリウムセレンシアナートと処理することにより得られるビスセレンシアナート体 82 との還元のカップリング反応により合成した。



ビスセレンシアナート体 82 については、セレンシアナート体合成<sup>47)</sup>の際に一般に用いられるアセトンやアルコールを溶媒として反応させた場合では、極めて収率が低く (~25%)、且、真赤な無定形状セレンの遊離を伴い、その分離精製が困難であった。恐らく、セレンシアナート体 82 自身の熱的安定性よりもビスブロン体 50 の反応性が低下している点の原因があると考えているが、カリウムセレンシアナートが上記極性溶媒中で徐々に自発的分解を起しているものと思われる。そこで、アルコール：ヘンセン (1:5) 混合溶媒系を採用し、カリウムセレンシアナートとケン濁させた状態で  $N_2$  下ビスブロン体 50 と反応させ、しかも、その反応温度を室温からゆっくりと還流程度に設定したところ、約 60% の収率で 82 を得ることができた。このビスセレンシアナート体自身も安定ではなく、再結晶操作と繰返す毎に無定形状セレンが遊離するという状況であったため、 $^1H-NMR$  スペクトルの純粋な状態

態で次のカップリング反応に供した。すなわち、ビスプロム体 50 とビスセリシアネート体 82 の当量混合物を不活性ガス雰囲気下大過剰の水素化ホウ素ナトリウムを含む溶液中に滴下するものである。再結晶操作とシリカゲルカラムクロマトグラフィーとの併用により分離精製を行ない、目的のシシ型四環ジセリシクロファン 6 とそのアンチ型異性体 83 とをほぼ 1:1 の比率で安定な無色結晶として得ることができた。

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいてジチアシクロファンの場合と同様、シシ型異性体 6 においてその内側ベンゼン環プロトンが対面するベンゼン環の磁気異性性の影響をより強く受けて、アンチ型異性体 6 較べて約 0.4 ppm 高磁場シフトしておりその重なり構造を支持している (図 10)。

図 10

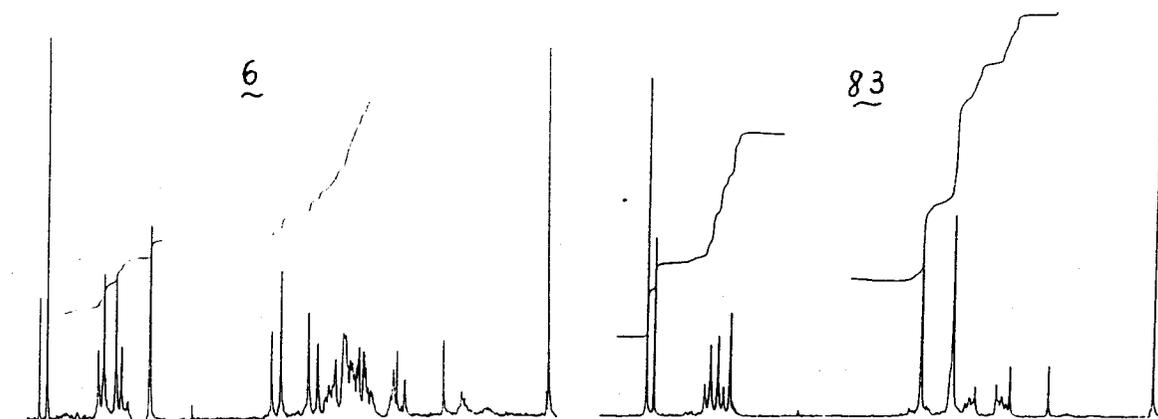
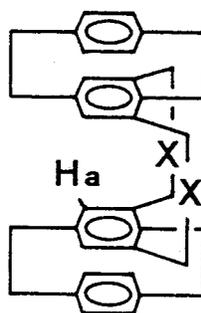


表 2 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの  $\delta$  Ha 値を示す。これから、長い C-Se 結合<sup>48)</sup> のために内側ベンゼン環同士の間隔距離が短縮がってジチア体 1 と較べると 0.11 ppm も低磁場シフトしていることがわかる。



X; S (1)  
Se (6)

表 2	
$\delta$ Ha ppm	
<u>1</u>	5.67
<u>6</u>	5.78

2) シン型四層ジセレン [3.3] × 2 シクロファン 6 のフォトクロニズム

シン型四層ジセレンシクロファン 6 は、対応するジチア体 1 と同様、脱気したベンゼン溶液中、高圧水銀灯の照射により難溶性の高歪み化合物へ原子価異性化が観察される。

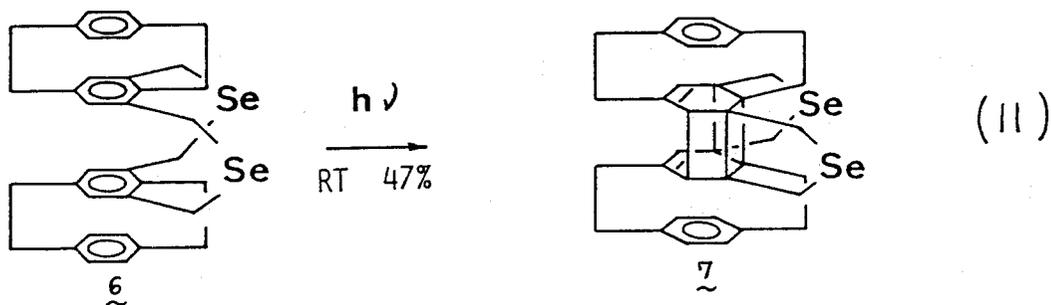
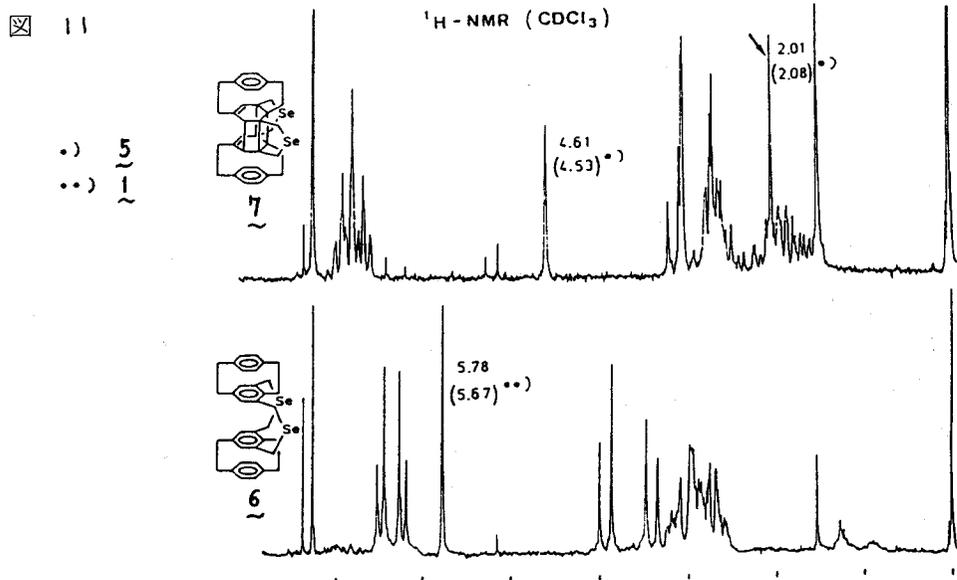
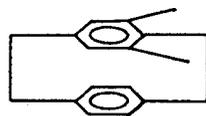


図 11 の、四層ジセレンシクロファン 6 とともなる光異性体 7 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。対応するジチアシクロファン 1 の異性化結果の照合から、各シクロの帰属は容易に行なうことができる。環状付加反応により生成するプロトンには、やはり対面するベンゼン環からの磁気異方性の影響で  $\delta 4.61$  ppm のかなり高磁場領域に現われ、 $\delta$  芳香族領域・脂肪族領域のシグナルは分子全体の対称性が大きく崩れることにより複雑なパターンとなっている。



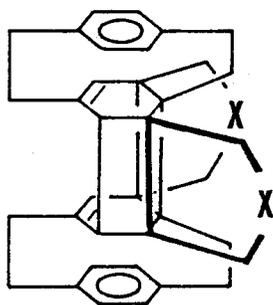
光異性化反応の化学収率は47%であるが、この際、ジチア体 1 の光反応では生成1%から、4,8-ジメチル[2.2]パラシクロファン 65 も14%で見出された。この反応性の差については、対面する内側ベンゼン環同士の面間距離が広がったこと、1 と、65、炭素-イオウ結合より較べて炭素-セレン結合の結合エネルギー<sup>48)</sup>の小さいことの影響が考えられ、環状付加反応の異性化の効率が低下することも、分解反応過程が競争していることを示唆している。



65

光異性体 7 の熱分解度りの反応も観察され、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルより追跡してセリー一次反応として解析できる(表3)。ジチア体 5 が90°Cで約30分半減期で定量的にジチアシクロファン 1 と再生することに対し、ジセレン体 7 は、60°Cで約25分の半減期を有する結果となった。各の光異性体の熱安定性は、ジチア体 5 の方がより高いことがわかる。この差については、太線で強調したように架橋メチレン部の立体的な混み合い、および、カルコゲン原子を構成原子とする五員環部の歪みの差違に基づくと考えられ、ジセレン体 7 においてより反応性が高まっていることを顕著に示している。

PHOTOISOMER



X = S, Se  
(5) (7)

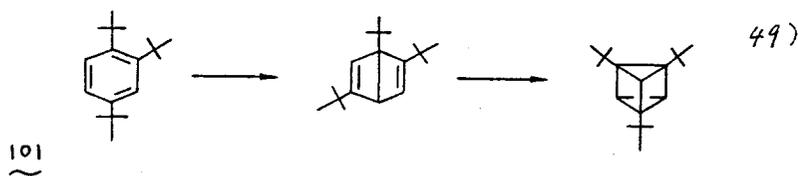
表 3

		t <sub>1/2</sub> min.
<u>5</u>	$\xrightarrow[quant.]{90^\circ C}$	<u>1</u> 30
<u>7</u>	$\xrightarrow[70\%]{60^\circ C}$	<u>6</u> 25

[3] 歪みをもつシ型ジチア[3.3]メタシクロファン<sup>9</sup>の合成とフォトクロニズム

—— ベンゼンの光二量化反応における駆動力 ——

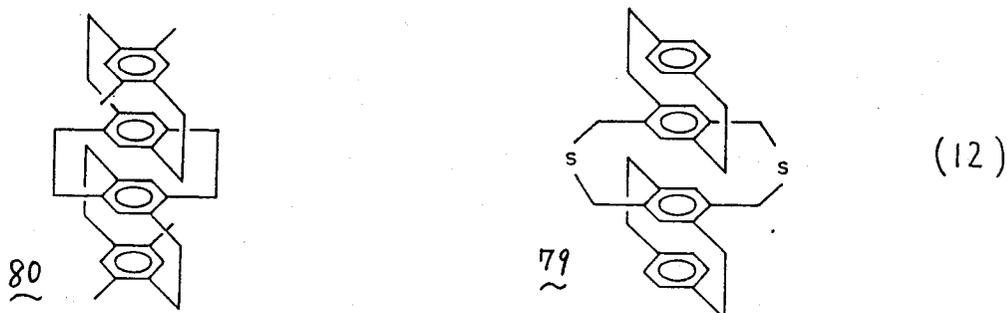
序) ベンゼンは通常、熱や光に対して非常に安定であり、むしろ、種々の光反応を行なう際の溶媒として用いられる。特に、ジチアシクロファン<sup>9</sup>の光脱硫化反応<sup>16)</sup>によるシクロファン合成の際、好適な溶媒となってきた。しかしながら、[1]節でも論じたようにシクロファン増格の組込まれたベンゼン環、あるいは、強制的に歪ませられたベンゼン環は特にその近傍に高い反応性を有するπ電子系が存在すると、熱あるいは光に誘発されて自発的に分子骨格修正を起して歪みを解消し、環状付加反応などの原子価異性化反応を起すことは紹介した通りである。アントラセン<sup>15)</sup>や<sup>31</sup><sup>16)</sup>はその典型的な例証であろう。また、シクロファンに組込まれたベンゼン環に限らず、<sup>101</sup>や<sup>102</sup>のように大きな歪みを内在したベンゼン環が自身で異性化して高い安定性を確保する例も古くから知られている。このように、歪み解消を駆動力とする点においてベンゼン環も潜在的には熱や光に対して決して不活性な分子ではないことを再認識させられるところである。



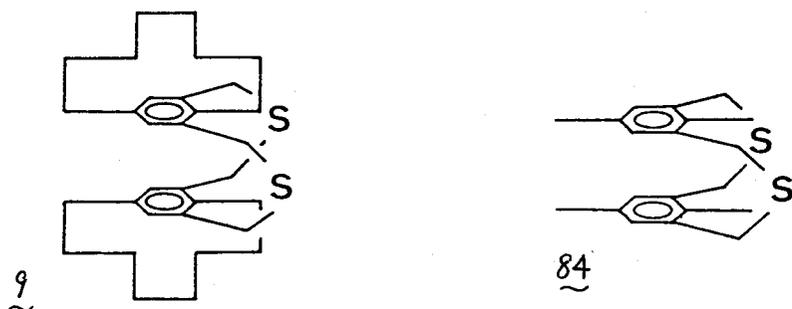
<sup>102</sup>

本研究において偶然に見出された環状付加反応は、ベンゼン環が光二量化(最初の例)として注目されるが、この内側ベンゼン環をバラおよびメ位架橋した

これによる本質的な歪みの効果の意義はどのようなものであるか。反応活性は互いの面間距離が十分に近接している四層シクロファン<sup>80</sup>の例からも、決して、単にπ電子成分の近接



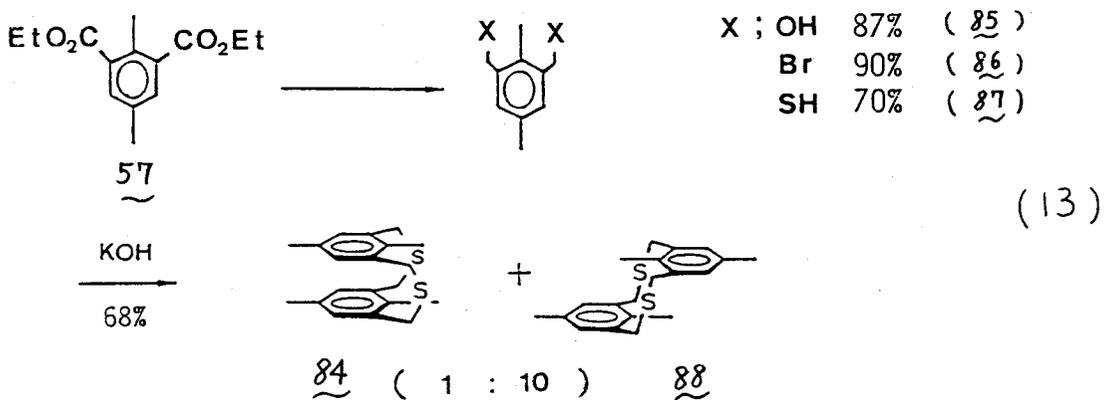
がしのような分子内環状付加反応と効率良く進行せしめる要因ではないことは留意はなくてはならないが、ベンゼン環を介してパラ架橋した四層ジチアシクロファン異性体<sup>79</sup>においても対応する異性化反応と全く起らないことから架橋位置の差違による歪みの効果の解明は大変興味深い点である。すなわち、歪みの解消の効果がこのフォトクロシムの駆動力であると考えれば、上下端ベンゼン環の存在の必要性はあるのであろうか？ また、存在する場合は如何なる（たとえば、増感作用のような）効果を有しているのであろうか？ このような観点から、上下端ベンゼン環を除去し、その分子内歪みを軽減した、しり最も基本的な比較化合物である<sup>84</sup>、すなわち、[2.2]パラシクロファン<sup>54</sup>の部分構造の代わりに、それとほぼ同程度の歪みを導入するために[8]パラシクロファン<sup>54</sup>を組み込んだジチアシクロファン<sup>9</sup>を合成して、その光条件下における挙動を観察・考察することを目的とした。



その結果、単に 1, 2, 3, 5 位置換様式を持つメチロファン 84 では対応する環状付加反応は見出されず、熱力学的により安定なアンチ型異性体 88 へ反転変化が起こることがわかった。この歪みが導入されたジチアシロファン 9 においてシニ型四層ジチアシロファン 1 と同様の異性化反応が起こることが確認された。すなわち、この光異性化反応がテトラヒドロフラン溶液中で観測されることから、上下端ベンゼン環は本異性化反応に際して増感作用の所な直接の駆動力を担っているのではなく、むしろ、高光歪み異性体の熱的安定化に対して二次的に寄与する作用していることが示唆された。

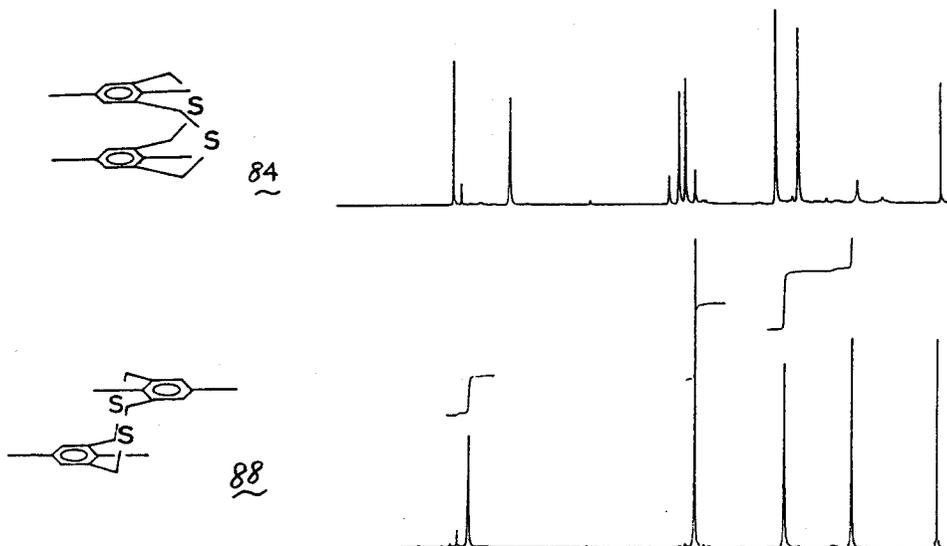
### 1) ジチアシロファン 84 および 9 の合成

テトラメチルジチア[3.3]メチロファン 84 の合成は、シニ型四層ジチアシロファン 1 の合成に際しての有用な合成中間体の一つであるビスエチルエステル体 57 を出発原料とし、式(13)に従って行った。各段階収率良く変換に得られるビスブロンム体 86 とビスチオール体 87 との高度稀釈条件下、アルカリカッピング反応によりテトラメチルジチアシロファンのシニ型 84 およびアンチ型 88 をそれぞれ 6%、62% 収率で得ることができた。これは、主にメチル基同士間の立体反撥と反映した結果

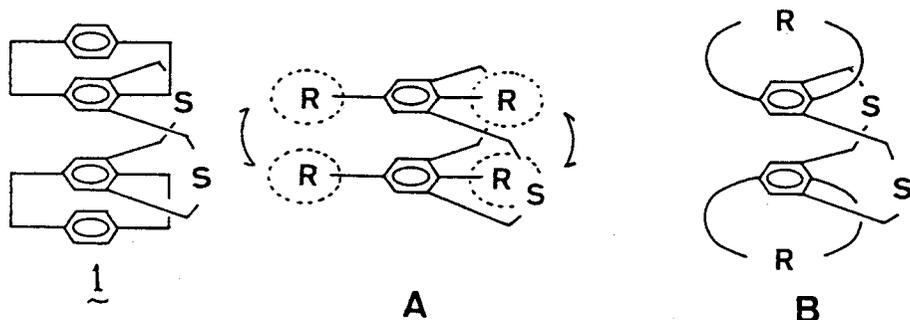


である。難溶性のアンチ型異性体と再結晶操作により分離し、その溶液のシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより目的のシ型異性体 84 と精製した。いずれも無色の安定な結晶である。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいて、アンチ型構造の特性も反映して二種のメチル基は  $\Delta\delta$  1 ppm の差で共鳴していることがわかる。

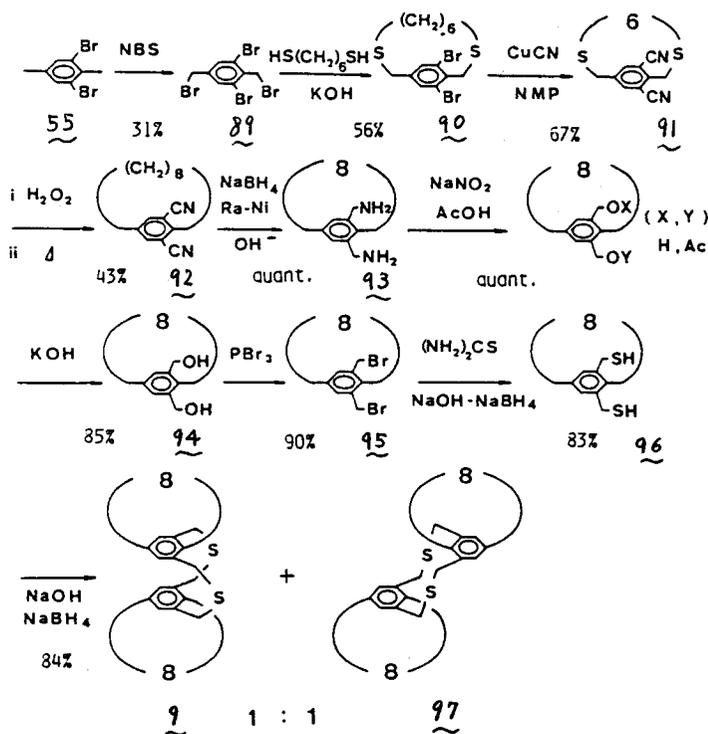
図 12



37. シ型四角ジチアソロファン 1 からエチレンベンゼン環を除去して尚、この分子構造の特性とも一致するモデル化合物としては次の二者が考えられる。Aは、立体障害の大きな置換基Rの導入により、対面するベンゼン環自身が歪んでその反撥を軽減（トランス型であり、Bはベンゼン環を強制的にメチレン鎖で縛り歪ませる型である。合成手法の観点から、Aの型では式(13)にも見られるように、 $R = CH_3$  の時でさえ「カブリング」時に目的のシ型 84 はアンチ型の約

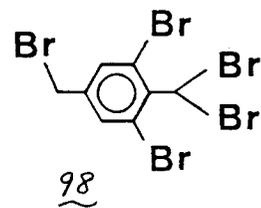


1/10 しか得られないことがわかる。従って、 $i$ -Pr 基や  $t$ -Bu 基などの導入を仮定する。その導入法も決して容易ではないことが予想されるがそのカップリング比率は更に広がるばかりであろう。B の型の歪んだジチア [3.3] マタシロファン 9 の合成に着手したのはこのような理由による。カップリング時には、シ型およびアニチ型の生成比が統計的支配を受けておおよそ 1:1 となるであろう点、 $\beta$ -k. 三角に  $\beta$ -脱アルホニ法と利用した [m] パラシロファン合成法<sup>51)</sup> の確立がなされている点も大きな要因であるが、本法が置換 [m] パラシロファン合成への応用性を有するか否かと調べる上でも興味ある課題を内包している。[2.2] パラシロファンとほぼ同程度の歪みと有すると考えられる [8] パラシロファン<sup>54)</sup> とその成分とするマタシロファン 9 の合成を式 (14) に従って行った。やはり、シ型四角ジチアシロファン 1 の合成上の重要な合成中間体であるビスブロム体 55 を出発原料としている。NBS により約 35% でテトラブロム体 89 へ変換したが、ヘンタブロム体

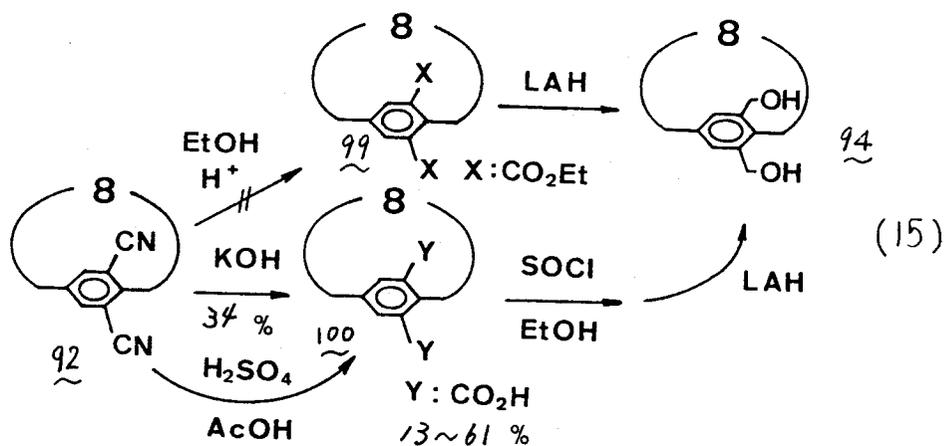


(14)

98 もかなり競争して生成するため、 $\geq 10\%$ 以上の収率向上確保はできなかった。このブドウ糖  
 89 をアルカリ存在下、市販のヘキサメチレンジチオールとのカップリング反応を行ない  
 ジチア[10]パラシロファン-ブドウ糖体 90 を 56% で得、次の熱分解反応に供  
 するため、極ブドウ糖基を  $\text{CuCN} / \text{NMP}$  でシアノ基に変換した。置換 [n] パラシ  
 ロファン<sup>10</sup>の熱分解反応による合成例としては初めての試みであらうが、91 のスル  
 ホン体を  $0.08 \sim 0.1 \text{ mmHg} - 600^\circ\text{C}$  の条件下の処理により平均 42% で  
 92 を安定な無色結晶として得ることができた。

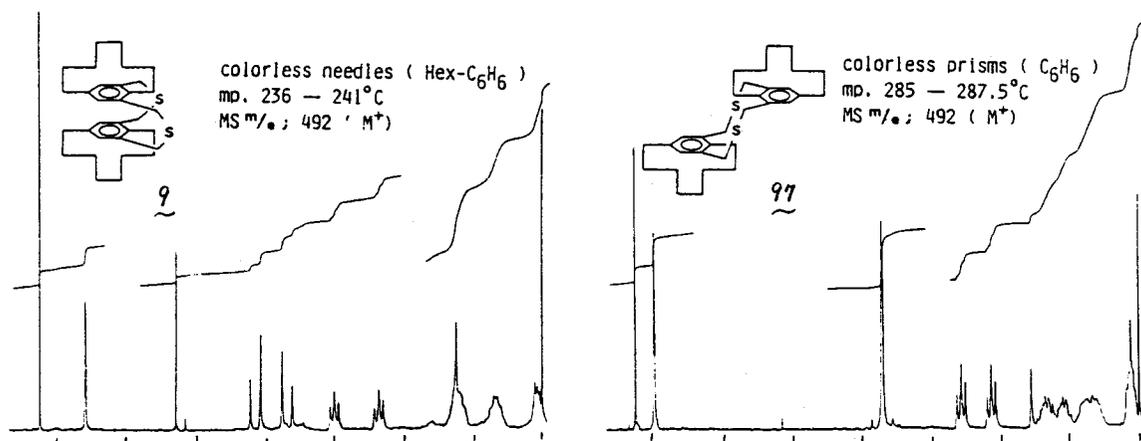


さて、シアノ基と対応するアルコール体へ変換  
 し、更に、ブドウ糖体へ導いてカップリング反応の  
 成分と調製する合成戦略は各はジチアシロファン  
 を経由するシロファン合成の常法となってきたが、式 (15) に示すように  
 シロファン体 92 のビスアルコール体 94 への変換は通常の条件では収率の点、中間生  
 成物の分離精製の問題など満足できる結果は得られなかった。



アルカリ加水分解ではアミド体と見えし不溶性副生成物がかかり得られるが、  
 このもの自身より苛酷な条件を適用しても $\geq 10\%$ 以上変化はしなかった。また、硫酸  
 酢酸混合系での処理によっても、反応温度による影響を受け再現性が乏し

く全般に低収率であった。そこで式(14)に示したように、ビスアミノ体 92 をラネーニッケルを触媒として還元反応を行ないビスアミノ体 93 へ導き<sup>52)</sup>、このものをジアゾ化してアルコール体 94 に変換した<sup>53)</sup>。生成物はアルコール体、アセテート体の混合物として得られるが、そのアミノアルカリ加水分解を高収率でアルコール体 94 を調製することができた。本法は、シロファン合成における新しい高収率官能基変換法である。このものをビスブロン体 95 に変え、更に、カップリング反応に用いるため対応するビスチオール体 96 に変換した。この際、 $N_2$  下にてチオニウム塩のアルカリ加水分解で約 50% の収率であったが、水素化ホウ素ナトリウム-水酸化ナトリウム水溶液系の処理により約 80% まで向上させることができた。これは  $N_2$  下での反応とはいえ、中間にかなりの酸化体ジスルフィドが生成していることを示唆しており、チオニウム塩のチオールへの新しい加水分解条件であるといえる。以上のようにより調製したビスブロン体 95 およびビスチオール体 96 とを高度稀釈条件下、アルカリカップリングさせて目的のシシ型ジチアシロファン 9 とともにそのアンチ型異性体 97 をほぼ 1:1 の比率で得ることができた。ヘキサン:ベンゼン(3:1)の混合溶媒を展開液とし、シカゲルカラムクロマトグラフィーにより両者の分離精製を行ない、いずれも安定な無色の結晶として得られた。両者の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図13に示した。シシ型異性体 9 に特徴のあるベンゼン環プロトンは  $\delta$  6.60 ppm に現われ、アンチ型 97 のそれは通常の典型的なアルキルベンゼン領域で見出される。また、このアンチ型の架橋 C-S-C 結合のメチレンプロトンは対称な成分同士から成るアンチ型異性体 2 や 83 のように単一線として現われるのに対し、化学シフト自身はかなり近接しているが AB 四重線として現われており、架橋部のツイスト運動がかなり抑制されていることがわかる。また、最高磁場領域の複雑なシ



ブチルはベンゼン環のほほ真上に位置する架橋メチル部のプロトンに帰属されるから、シ型アンチ型両者においてその化学シフトには大差は見受けられぬ。以上、特にビスシアノ体 92、ビスアルキル体 94 への高収率官能基変換条件が見出されたことにより、目的の歪みと有するシ型ジシア[3.3]マクロファン 9 の合成が容易に達成された。

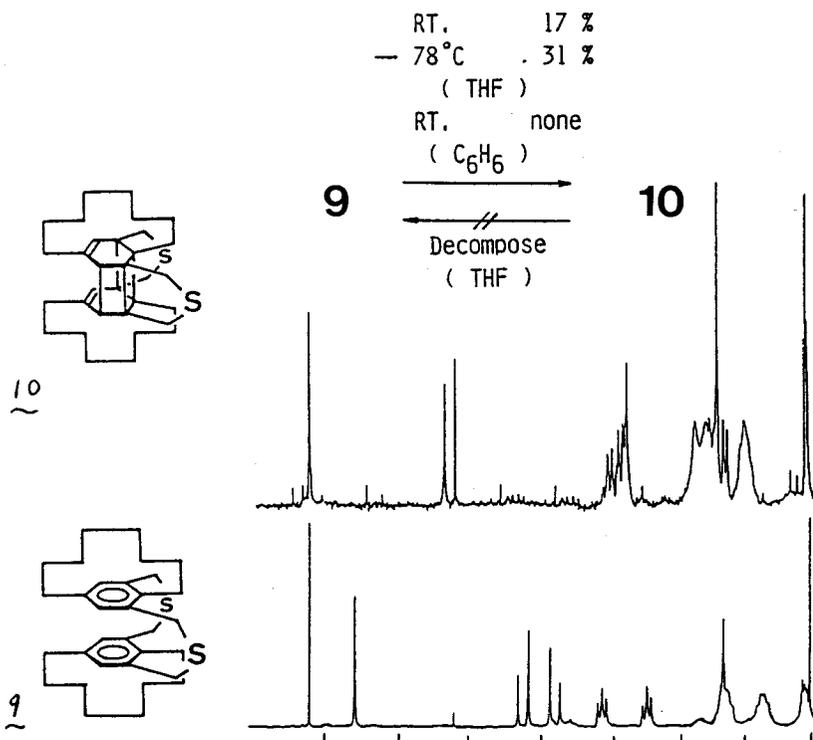
## 2) 歪みと有するシ型ジシア[3.3]マクロファン 9 のフォトワイズム

ジシアマクロファン 9 も、シ型四層ジヘテロシクロファン 1、6 と同様<sup>25)</sup>、脱気したテトラヒドロフラン溶液中室温下高圧水銀灯の照射により、類似の光原子価異性化反応を起し高歪み化合物を 17% で与えることがわかった。また、この光反応を  $-78^\circ\text{C}$  下で行なうと約 30% の収率にまで向上するよう温度依存性が観察された。図 14 に、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを掲げ、下段

は出発ジチアジロファン 9 のものである。メチンプロトンに帰属されるシグナルが  $\delta 5.31$  ppm に現われること、唯一存在するアリル位メチンプロトンが  $\delta$ -メチレン領域のシグナルに重たつて  $\delta 2.68$  ppm にみられること、 $\delta$ -メチレン領域のシグナルが 9 のそれと比較して、全体に低磁場シフトしている点はベンゼン環の消失を顕著に示しており特徴的である。中でも、ベンゼン環の(ほぼ真上に位置する架橋メチンプロトンは光異性化により約 1 ppm も低磁場シフトしており) 10 の構造を支持している。更に、FDマスタマフトルにおいても 9 の異性体であることが確認された。一方、この光反応をベンゼン溶液中で行った場合には徐々に分解反応が進行するのみで対応する原子価異性体 10 は全く見出されることが

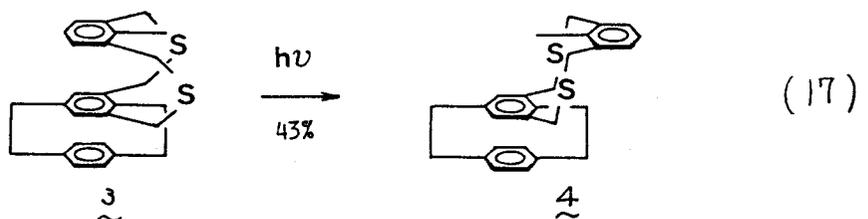
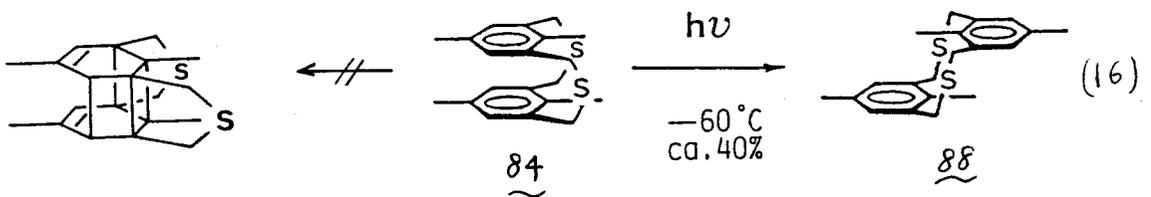
図 14

PHOTOCHROMISM OF



きなかつた。これは、ベンゼンが光エネルギー吸収の効率を高め、ジチアジロファン 9 の反応性を上昇させるというベンゼンの強い増感作用に原因しているかと思われる。この観点から、シシ型四層ジチアジロファン 1, 6 の異性化反応においてベンゼン溶液中でも安定なフクロノシステム系が観測される事実は、これには 1 に組込まれた上下端ベンゼン環が増感作用に打勝って逆に光原子価異性体 5 の熱安定化に大きく寄与するよう働いていることを示しており興味深い結果である。高圧異性体 10 の熱による炭素の異性化反応過程について、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル追跡を行なったが 60°C 付近から分解反応と推定される変化は見られるもの、X7ジロファン 9 は全く再生しなかつた。この原因については、現在のところの詳細については不明であるが、異性体 10 の熱安定性が低下していることに加えて、炭素の過程が複雑な経路で進行しており活性な中間体を經由していることなどの可能性を示唆しているものと考えている。

歪みが殆んど軽減されているテトラフルジチア[3.3]X7ジロファン 84 は、光照射下対応する三層ジチアジロファン 3 と同様<sup>25)</sup>、光原子価異性化生成物を全く与えず、分解反応の進行とともに約 40% でアンチ型異性体 88 へ変化するのみであった。この反転異性化反応についても温度依存性が観察され

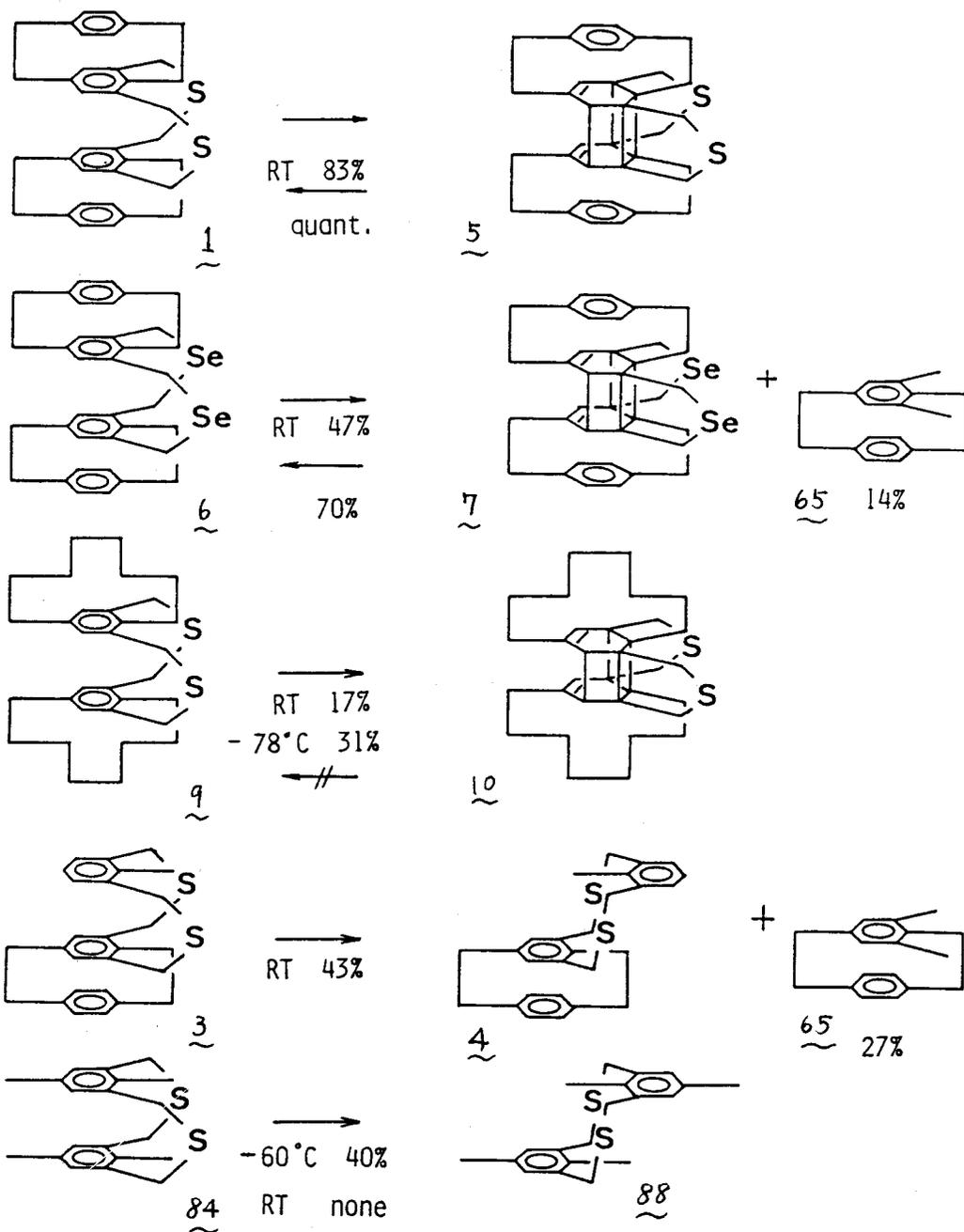


[2.2] ハラシロファン部分構造と有する三層シロファン 3 とは違つて、室温条件下では対応するアンチ型異性体 88 は全く見出さなかつた。この 84 や 3 のジチアシロファンは、環状付加反応よりも光に誘発される C-S 結合の開裂反応が優先して進行していることを示しているが、熱的にも光化学的にも非常に安定なアンチ型異性体への反転再結合過程がこの開裂とスムーズに推進しているものと思われる。

### 3) ベンゼン環の光二量化に関する構造上の要因

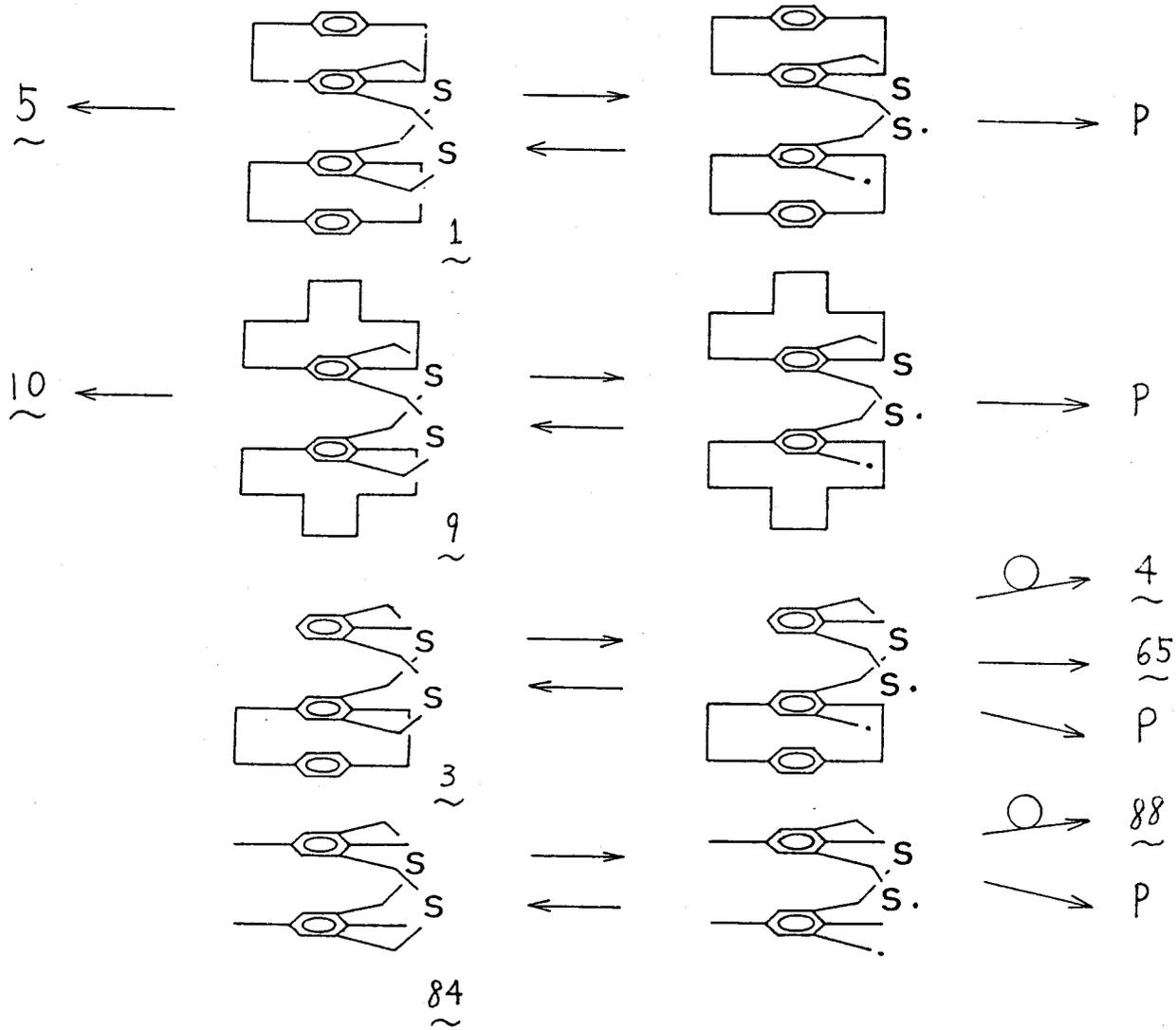
シ型四層ジチア[3.3]メタシロファン 1 の光脱硫反応に際し偶然に見出されたベンゼン環の二量化反応に関して、幾つか興味ある知見を明らかにして来た。特に、光異性化過程に着目してみると、種々の関連化合物から得られた結果は本反応における駆動力の本質を解明するのに重要な情報を提供しているように思われる。図 15 は、本研究で見出された興味深い異性化反応と起る例証とまとめたものである。一見して、シ型シテロシロファン 1, 6, 9 については光に誘発された環状付加異性化反応が、ホメタシロファン部分構造におけるベンゼン環の歪みが逐次軽減されたことおよび 84 については熱力学的にも安定なアンチ型異性体への反転反応が選択的に進行していることがわかる。光二量化するもの中에서도 (1, 6, 9)、その収率の点と比較すると 1 > 6 > 9 の順に低下しており、特に 9 について温度依存性が観察されることから [2.2]ハラシロファン部分構造、乃至シロファン骨格に組込まれた上下端ベンゼン環が光原子価異性体の熱安定化に重要な役割を果していることがうかがえることは

PHOTOISOMERIZATION OF DIHETERO [3.3] METACYCLOPHANES



既述に。この温度依存性について、同じ傾向が反転異性化を行なう 3 や 84 についても見受けられる。

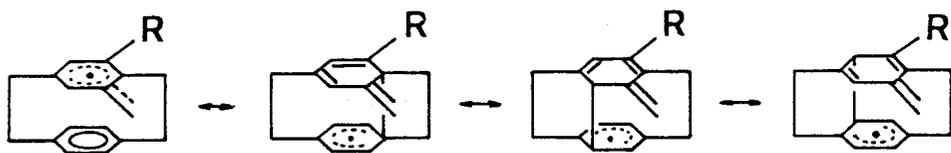
3 や 84 が何故、光原子価異性化反応を起こさないのであろうか？ その他の光反応生成物 4 や 88 は、1本の C-S 結合が光に誘発されて開裂した後、環反転して再結合した熱力学的に安定な異性体である。1, 6, 9 の結果との対比から、光原子価異性化反応の大きく至るベンゼン環同士が対面して存在していることの重要性がこの結論される。この三者については構造上の特性により1本の C-S 結合開裂によって安定なアニオン型異性体への反転が不可能であり、そのため仮に開裂しても再結合により元のシ型シロファンに戻ってしまう。この間に、唯一の分子内歪みの解消過程として環状付加異性化過程の重要性が相対的に高まるものと解釈することができる。著者は、本光照射条件下において、C-S 結合開裂はすべて例に進行していると考えており図 16 にその概略を示した。上下端ベンゼン環は特に C-S 結合開裂により生成する一次ラジカル種の安定化に大きく寄与していると解釈される。この間に第二の C-S 結合開裂が誘発されるのである。これは環相互作用の一つとしての積層夾鳴効果である。シセシ体 6 においてかなり異性化効率の低下が見受けられるが、これはカルコゲン原子効果に由来する低い C-Se 結合エネルギーと直接反映した結果であり、3 と同じくジメチル [2.2] パラシロファン 65 が 14% で得られる事実はやはり積層効果の関与があることを示している。シロファン骨格の立体的かさ高さのため他の分子との衝突によるポリマー化がかなり抑制される結果、対応するジメチル体形成経路の重要性が高まるという考えも 6 や 3 については当てはまるであろう。しかしながら、9 についての結果は明らかにこの考えを否定している。すなわち、図



P ; Polymerization

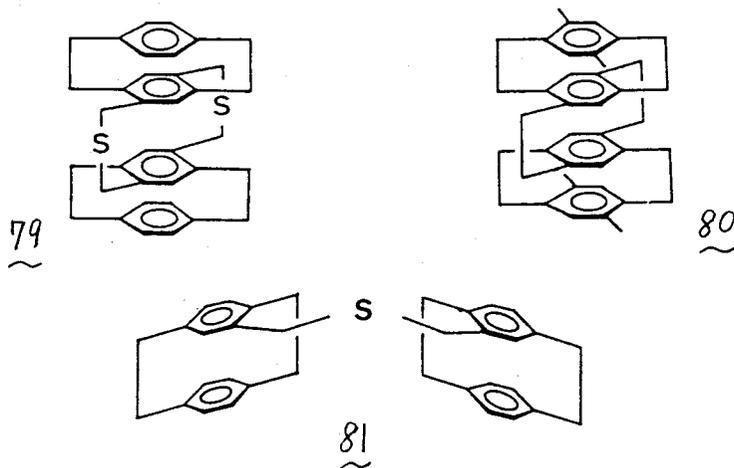
17に示すような積層効果の関与が全く無い<sup>9</sup>と<sup>84</sup>においては、対応するジテール体は生成物中に見出さず、生成した一次ラジカル種は再結合乃至直ちに水素引抜きやポリマー化反応などへの経路を辿って失活するのである。

図 17



以上の結果より、<sup>1</sup>の光異性化反応の駆動力は対面する内側ベンゼン環同士の間を解消に在るに明かとなった。しかしながら、すべてのベンゼン環がパラ位で架橋された四層ジチアシロファン異性体<sup>79</sup>や面間距離と近接させた四層シロファン、また、分子内に2個の[2.2]パラシロファン成分を有し完全な自由度を持たせた<sup>81</sup>など、いずれにおいても対応する光原子価異性化反応が全く観察されない<sup>25)</sup>。このことから、内側ベンゼン環がパラおよびメタ位で架橋されたジチアシロファン<sup>1</sup>、<sup>6</sup>、<sup>9</sup>のように、大きくボート型に至る内側ベンゼン環同士がその反応点と適切なファンデルワールス圏内に有して対面して存在していることが効率の良い原子価異性化反応として観察される本光反応の本質的な構造上の要因であると結論づけることができる。また、熱反応による炭素の異性化反応については<sup>5</sup>や<sup>7</sup>におけるように上下端ベンゼン環が重要な役割を果たしており、光高歪み異性体の熱安定化に必須の構造要素であるということがわかる。特に、四層ジチアシロファン<sup>1</sup>は上記二者の要請を最適に備えており、ベンゼン環の光二量体の安定な不

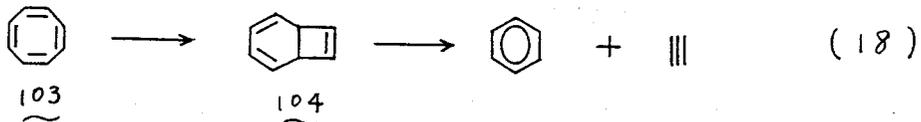
プロシム系として初めて見出された例であることが再度強調される。



[4] 光異性体 5 の反応性に関して

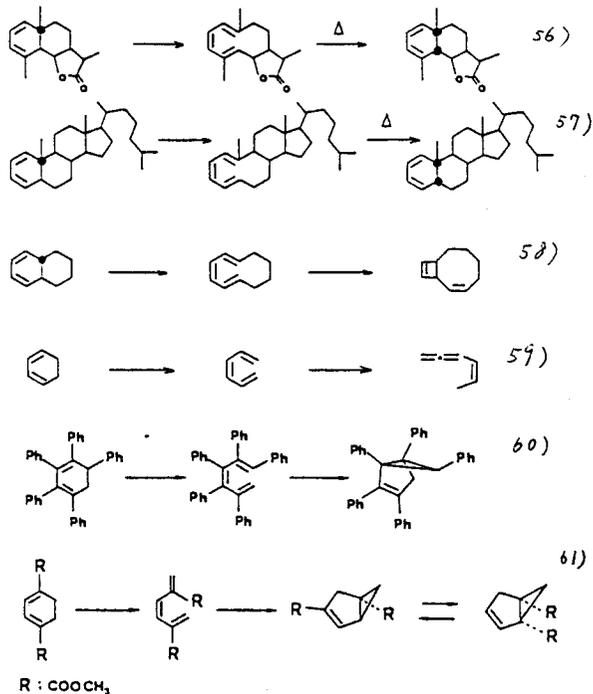
序) 光や熱による誘発された分子内の歪みと解消がため、原子価異性化反応と起る数多くの例が見出されているが、この節で述べて来た本光環状付加反応もその典型的な例の一つであり、特にベンゼン核の光二量化という点において注目される。とりまなおさず、 $\pi$ 電子系に大きな歪みが強制され、 $\pi$ 適切な反応点間距離および相対配座による $\pi$ 電子系が固定されるというシロファン構造の特性と顕著に反映した物理化学的現象といえるであろう。

さて、このように異性化が光環状付加反応生成物に、一層の歪み解消や芳香化などの駆動力により光や熱による誘発され更に異性化する場合が古くから数多く報告されている。[3] 節序論でも紹介したようなトリ-*o*-Buベンゼン 101 のデュワーベンゼンへの異性化、その後続く安定なプリスマンへの異性化<sup>49)</sup>はその代表的な例証である。また、異性化ではないが、シロオクタテトラエン 103 の原子価異性生成物 104 が光化学的にベンゼンおよびアセチレンへ不均化する場合も古くから多くの学問研究の対象となってきた<sup>55)</sup>。

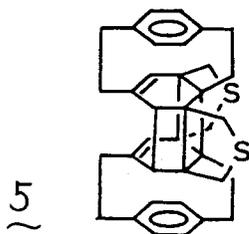


光分解分子内逆 Diels - Alder 反応後、興味ある原子価異性体へ再結晶させる手段は単に学問的興味のことのみならず、特に Corey の天然物合成への応用は光反応と有機合成一連の経路の中に取り入れ組立てるという手法を確立した点で極めて注目されるであろう。その他にも本種の一連の反応が数多く知られており測定機器の発達とともに一層詳細な研究が今日尚盛んになされている。

図 18

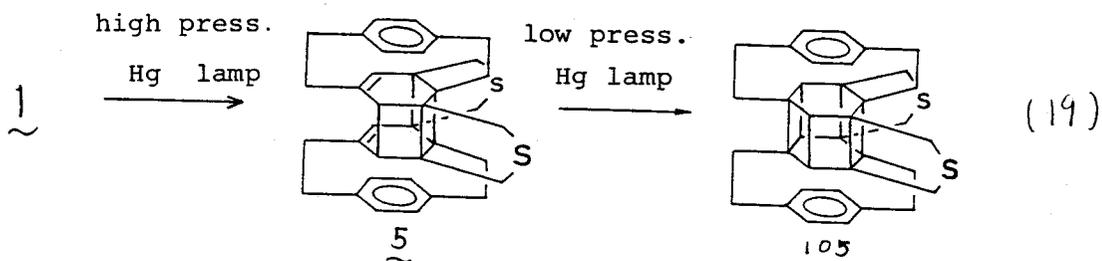


本章で見出された光高圧異性体 5 の反応性についても更に明らかなる目的で二三の反応例を取挙げて検討した。

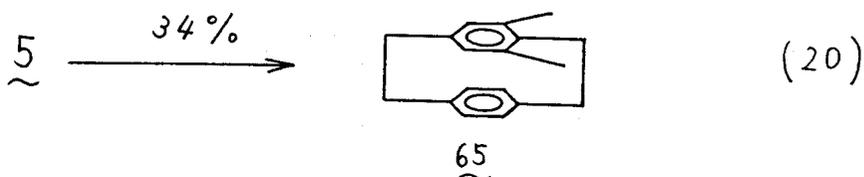


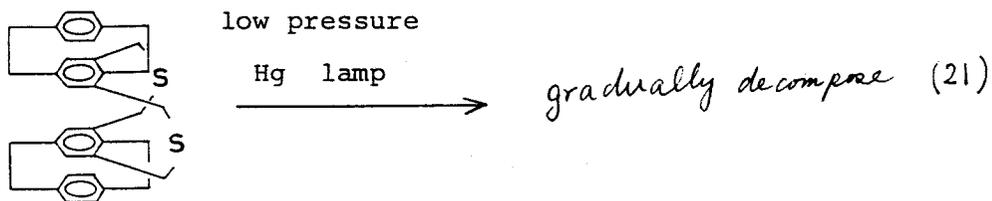
1) ヘキサフルオロマン 105 への異性化の試み

高圧水銀灯照射条件下 ( $>300\text{nm}$ ) で得られた高歪み異性体 5 は孤立二重結合を有しており、この間で環状付加反応が起こることによりヘキサフルオロマン骨格の形成が期待される。そこで、反応条件として更に高エネルギーの低圧水銀灯 ( $254\text{nm}$ ) 照射を採用して行った。



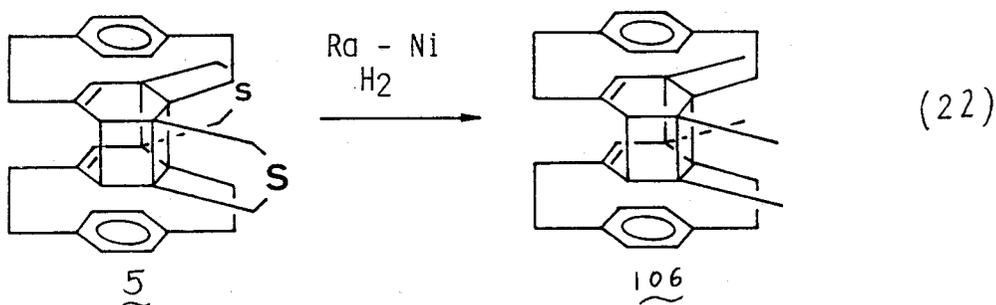
しかしながら、式 (20) に示すような構造確認可能な生成物としてジメチル [2.2] パラシクロファン 65 の分解生成物と思われる不溶性物質しか見出されず、目的のヘキサフルオロマン 105 は得られなかった。高エネルギー条件下において C-S 結合の断裂が、環状付加反応に優先して一層加速されたとと思われる。このジメチル体 65 は光照射下、5 から直接脱硫化が起り、続く開裂反応によって生じられるか、或は、5 が一旦 1 へ異性化した後に脱硫化反応が起こる生成物の二種が考えられる。これを調べるために、シ型四層シクロファン 1 を低圧水銀灯照射したか、徐々に分解反応が進行するのみでジメチル体 65 の生成は皆無であった。現在のところ、光異性体 5 からの直接開裂反応による生成を考えているが、その詳細な機構については不明である。



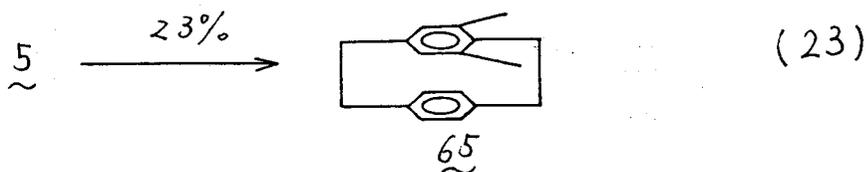


2) 光異性体 5 からの脱硫反応の試み

種々のイウ化合物をラネ-ニッケル存在下、加水素分解にて炭化水素へ導く手法はシクロファン化学のみならず有機化学全般に渡り重要な合成手段となつて来<sup>62)</sup>。高歪み異性体 5 の含硫る 2 個のイウ原子を除去し、高歪み炭化水素化合物 106 へ導くことを目的として本条件と適用した。

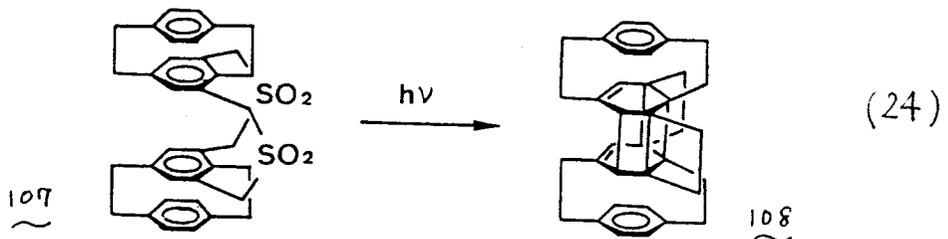


しかしながら、式(23)に示す如く、室温での加水素分解反応においても約20%でシキテル[2.2]ハラシクロファン 65 が得られるだけで他にケール状の分解物と思われる生成物である。高歪み光異性体 5 の高圧水銀灯照射条件、環、熱的条件下における高い安定性とは対照的に、炭素-イウ結合に直接作用する様な反応条件下においては、シクロファン環が3個連なる高歪み構造を安定に維持し得ないことがわかる。換言すれば、イウ原子を含む五員環部はこうした高歪み構造を堅固に固定するのに重要な“とめ金”的な役割を果たしていることが表現されることのできるであろう。

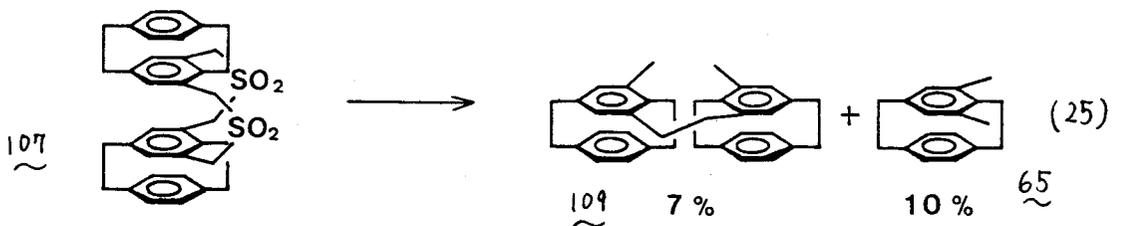


3) シン型四層シロファン-ジスルホン 107 の光脱スルホン-異性化反応の試み

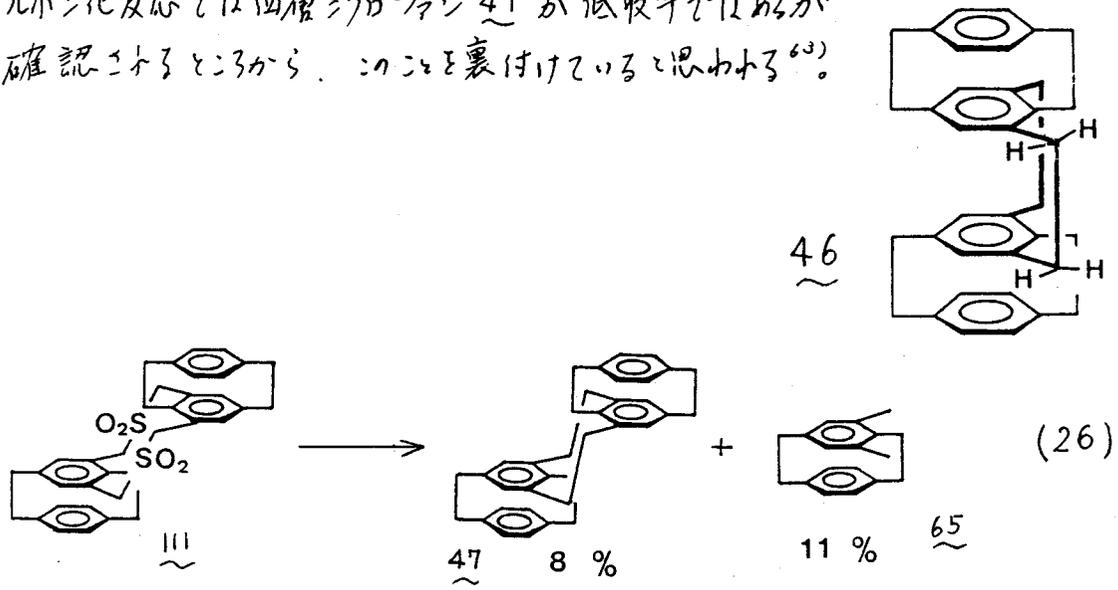
光脱スルホン化反応は、適切な溶媒や増感剤をうまく選択することによりその有用性を発揮する炭素-炭素結合形成法である<sup>34)</sup>。著者は、シン型四層シロファン-ジスルホン体 107 を脱スルホンと同時に光異性化反応を起こさせ、一分子5個のシロファン環を含有せ持つ高歪み炭化水素 108 を得ることを期待して反応条件を採用した。



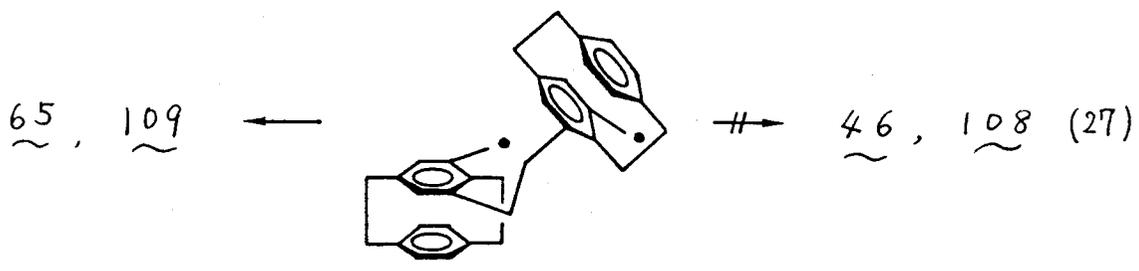
スルホン体 107 はシロアシロファンに 1.25 当量の過酸化水素あるいはメタケル過安息香酸を作用させ高収率で調製した。このものを  $N_2$  ガスを吹込みながら、ベンゼンにケン濁させ、低圧水銀灯を照射して得たのが式 (25) の結果である。生成物は反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製を行ない、片方だけ炭素-炭素架橋した生成物 109 が得られたが、目的の脱スルホン-高歪み化合物 108 を見出すことはできなかった。即ち、109 の生成から本反応は段階的に進行していることが示唆されるが、シン型四層シロファン 46 も全く得られず、これはメタシロファン部分構造においてエフ架橋鎖が歪み解消に不利なコンホメーションを強いられ、すなわち、エフ



リフト型の固定されること、また、π電子反撥が原因で生成が極めて不利に  
 いるのであろうと考えられる。式(26)に示すように、アニ型異性体 III の光脱ス  
 ルホン化反応では四層シクロファン 47 が低収率ではあるが  
 確認されるところから、このことを裏付けていると思われる<sup>63)</sup>。



期待される高歪み炭化水素 108 は全く見出されなかつたが、これは分子内環状付加  
 反応の必要条件として要請される「π電子系成分同士が適切なファンデルワールス  
 圏内に存在すること」の重要性が、第一段目の炭素-炭素結合形成時に  
 消失してしうためであると解釈できる。更に、108 において新しく加わる2個の  
 シクロファン環による分子内歪みの増加により安定性が低下することも大きな  
 原因であると思われる。



## [5] 実験の部

融点は未補正である。各スペクトルの測定は次の機器により行われた。測定に必要な溶媒はすべて試薬純度のものを使用した。

### • $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

日立 Perkin Elmer R-24A (60MHz)

日本電子 PMX-60SI (60MHz)

日本電子 FX-100 (100MHz)

特に断わらない限り、重溶媒としてクロホルムを用いた。内部基準はテトラメチルシラン(TMS)である。

### • IR スペクトル

日立 EPI-G2型

### • Mass スペクトル

日立 RMU-7型 (70eV)

セレン化合物についてはセレン 80 ( $^{80}\text{Se}$ ) 同位体を基準にして分子イオンピークのみ記載した。

### • UV スペクトル

日立 EPS-3T型 自記分光光度計

### • 融点測定器

柳本微量融点測定器

### • 光反応装置

高圧水銀灯 ; 光化学用高圧水銀灯 UVL-400P  
(理工科学産業株式会社)

低圧水銀灯 ; 光化学反応装置 HALOS  
(英光社)

### • 液体クロマトグラフィー

LC-08 (日本分析工業)

HLC-827 (東洋ソフ)

• 2,6-ジシア-P-キシレン 56

2,6-ジブロム-P-キシレン 55<sup>36)</sup> (10.8g, 40mM), シアン化銅(18g, 200mM) および N-メチル-2-ピロリドン (50ml) と混合して、16時間攪拌還流する。終了後、反応混合物を 15% アセニア水 (300ml) 中に注ぎ込み、4時間放置する。別けて得られる固体を乾燥後、ソックスレー抽出器を用いてクロホルムあるいは塩化メチレンで抽出する。溶媒留去して得られる褐色固体をシリカゲル (フーゲル C-200) カラムクロマトグラフィー操作により、塩化メチレンで分離精製して白色固体を得る (5g, 80%)。無色ガラス状晶 (ベンゼン)。mp. 174-175.5°C。<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 2.20 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 2.70 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 7.42 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 156 (M<sup>+</sup>); IR, 2170 cm<sup>-1</sup> (CN); Found, C, 76.87; H, 4.86; N, 17.72%  
Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>; C, 76.92; H, 5.13; N, 17.95%

• 2,6-ヒエ(エトキシカルボニル)-P-キシレン 57

2,6-ジシア-P-キシレン 56 (5g, 32mM) と水酸化カルウム (11g, 196mM) と含む水-メチルセロソルブ (50-2ml) 混合溶媒に溶かし、約1日攪拌還流する。終了後、50% 硫酸で pH 4 とする。生じた白色固体を別けて、十分に水洗して真空下乾燥する (6.2g, 定量的)。このカルボニ酸を濃硫酸 (1ml) と含むエタノール (50ml) に混和し、1日攪拌還流する。ベンゼンを加え、共沸させて約半量になる迄濃縮する。エタノール (20ml) および濃硫酸 (1ml) を再び加えて、6時間更に攪拌還流する。ベンゼンを加えて希釈して水洗と行ない、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去してほぼ純粋なジエチル 57 を 7.2g (90%) 得る。淡黄色板状晶 (ヘキサン); mp. 38-39°C; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 1.38 (6H, t, J = 8Hz, CH<sub>3</sub>) 3.30 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 3.58 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 4.35 (4H, q, J = 8Hz, CH<sub>2</sub>) 7.43 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 250 (M<sup>+</sup>); IR, 1722 cm<sup>-1</sup> (CO); Found, C, 67.32; H, 7.44% Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>; C, 67.20; H, 7.20%

• 2,6-ビス(エトキシカルボニル)-1,4-ビス(ブロモethyl)ベンゼン 58

2,6-ビス(エトキシカルボニル)-p-キシレン 57 (4.6g, 18mM), NBS (6.6g, 38mM), 触媒量の BPO と四塩化炭素 (50ml) に混和し、7-ブロムステラン<sup>26</sup> 照射下、2時間攪拌する (光照射と反応熱で十分に還流する)。生成液をドレイト<sup>26</sup> とド別し、D液を濃縮して少量のエタノールを加えて冷蔵庫に保存する。無色微針状結晶を迅速にド別し、3.3g (44%) のブロム体 58 を得る。mp. 67-68°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 1.50 (6H, t, J = 8Hz, CH<sub>3</sub>) 4.48 (4H, q, J = 8Hz, CH<sub>2</sub>) 4.53 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 5.40 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 7.49 (2H, s, ArH); MS, m/e, 408, 410, 412 (M<sup>+</sup>); Found, C. 41.36 : H. 4.04 : Br. 39.78% Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>; C. 41.18 : H. 3.92 : Br. 39.22%

• 5,9-ビス(エトキシカルボニル)-2,11-ジテア[3.3]パラシクロファン 60

ビスブロム体 58 (4.1g, 10mM) とビステオール体 59 (1.87g, 11mM) のベンゼン溶液 (200ml) 混合物を、水酸化カリウム (1.87g, 33mM) と含むエタノール (1.5l) 中には N<sub>2</sub> ガス雰囲気下、約1日を要して攪拌還流させながら滴下する<sup>26)</sup>。溶媒留去して得らるる残渣をシリカゲル (70-ゲル (-200) カラムクロマトグラフィー操作によって分離精製を行ない (ベンゼン : ジブロメタン = 4 : 1)、1.7g (41%) のジテアシクロファン 60 を得る。無色板状結晶 (ヘキサ-ベンゼン)。mp. 119-120°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 1.47 (6H, t, J = 7Hz, CH<sub>3</sub>) 3.78 (4H, s, SCH<sub>2</sub>) 4.44 (4H, q, J = 7Hz, CH<sub>2</sub>) 4.55 (4H, s, SCH<sub>2</sub>) 6.93 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 7.47 (2H, s, ArH); MS, m/e, 416 (M<sup>+</sup>); Found, C. 63.51 : H. 5.84 : S. 15.44% Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>; C. 63.44 : H. 5.81 : S. 15.40%

• 4,8-ビス(エトキシカルボニル)[2.2]パラシクロファン 61

ジテアシクロファン 60 (500mg, 1.2mM) とベンゼン (100ml) と重リン酸トリエチル (50ml) の混合溶液を、N<sub>2</sub> ガスを吹込みながら高圧水銀灯で8時間内部照射する<sup>26)</sup>。溶媒留去後、残渣をシリカゲル (70-ゲル (-200) カラム) にかけて、ヘキサ-ベンゼン (1:1) で展開して [2.2]パラシクロファン 61 を 185mg (43%) を得る。無色プリズム晶 (ヘンタン); mp. 56.5-57°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 1.37 (6H, t, J = 7Hz, CH<sub>3</sub>) 3.03 (4H, bs, CH<sub>2</sub>) 3.20 (2H, m,

CH<sub>2</sub>) 3.82 (2H, m, CH<sub>2</sub>) 4.35 (4H, s, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>) 6.54 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 7.14 (2H, s, ArH); MS, m/e, 352 (M<sup>+</sup>); Found, C. 75.04 : H. 6.96% Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>; C. 75.00 : H. 6.84%

• 4,8-ヒス(ヒドロキシメチル) [2.2] パラシロファン 62

ジエステル 61 (806 mg, 2.3 mM) を乾燥 THF (20 ml) に溶かす。氷冷下で L AH (175 mg, 4.7 mM) を徐々に加える。混合後、約 1 時間、ゆくり還流の程度に加熱する。少量の酢酸エチル。次に酒石酸ナトリウムカルシウム飽和水溶液を加えて過剰の LAH を処理する。エーテルで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去してほぼ純粋なジアルコール 62 を 555 mg (90%) 得る。無色鱗片状晶 (酢酸エチル)。mp. 189-190°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 3.03 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 3.11-3.15 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 4.56 (4H, AB<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>) 6.45 (2H, s, ArH) 6.52 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 268 (M<sup>+</sup>); IR, 3300 cm<sup>-1</sup> (OH); Found, C. 80.87 : H. 7.75% : Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>; C. 80.60 : H. 7.46%

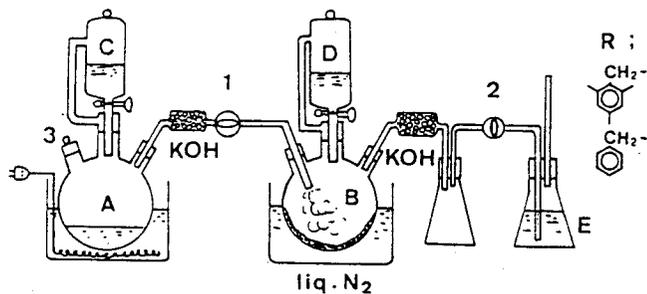
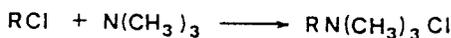
• 4,8-ヒス(ブロムメチル) [2.2] パラシロファン 50

- 1) ジアルコール体 62 (555 mg, 2.1 mM) を乾燥ヘンセン (30 ml) に溶かす。氷冷下で三臭化リン (1 ml, 大過剰) と攪拌しながら加える。混合後、ゆくりと還流の程度に加熱して 3 時間保つ。水洗後、有機層と無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去してほぼ純粋なジブロム体 50 を 730 mg (91%) 得る。
- 2) シメチル [2.2] パラキレン 65 (470 mg, 2 mM), NBS (790 mg, 4.5 mM), 角虫燐量の BPO を四塩化炭素 (20 ml) に混和し、タンクステンランフオ照射下、1 時間攪拌する。処理は 58 の精製法に従って行なう。512 mg (65%) 無色ワックス (四塩化炭素); mp. 129-130°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 3.30 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 3.20 (4H, bs, CH<sub>2</sub>) 4.33 (4H, AB<sub>2</sub>, J = 11 Hz, BrCH<sub>2</sub>) 6.40 (2H, s, ArH) 6.50 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 392, 394, 396 (M<sup>+</sup>); Found, C. 55.12 : H. 4.59 : Br. 40.95% Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>; C. 54.85 : H. 4.60 : Br. 40.55%

4.8-ジメチル[2.2]パラシクロファン 65

トリメチルアミン (NMe<sub>3</sub>) の精製 ; Org. Synth., vol 1. p 528

原理的には文献に従って発生させるが、次のコルベとの反応を引続いて行なうため、装置上の改良を行なった。コック①、②を全開にあり、Aのトリメチルアミン塩酸塩水溶液に、攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液(できるだけ濃度を高くする)と室温で滴下する。反応は激しい。末端の希硫酸溶液内へ、発生したトリメチルアミンが系内の空気と押出すのを十分に確かめてから、液体窒素浴を用いてフラスコBにトリメチルアミンをトラップする。この時、発生するトリメチルアミンと希硫酸が逆流しおこるバランスは液体窒素浴の冷却能で簡単に調節できることである。また、十分に冷却できている時は、コック②を閉じてても、内圧が必要以上へ上昇することはない。この点では、玉栓③のスペリをよくしておくことは重要かも知れない。トリメチルアミンはかなりの水溶性であるから、滴下終了後徐々に加温して70°C付近に保つ。この時も、コック②は閉じていても経験上危険はない。加温1時間後、コック①を開き、フラスコAをBから分離する。冷却したフラスコBの予め調製した各コルベのベンゼン溶液<sup>39)40)</sup>とゆかりと滴下し、固化しているトリメチルアミンを回収しよう。加えてベンゼン溶液も同様に全体は完全に固化した状態となる。ベンゼンの融点とトリメチルアミンの沸点は共に5°C前後であり、この温度付近での界面反応を利用するものであるが、ゆくりと反応させるため、液体窒素浴の代わりに-20°C付近に調節した大きな氷塩浴を替えることになり、徐々に昇温するにつれて反応は穏やかになり、スムーズに進行していく。一夜でほぼ定量的なアモニウム塩が得られる。攪拌も不要であり、アモニウム塩調製簡便法といえる。



A : N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

塩酸塩

C : NaOH aq.

5当量

D : RCl in

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

E : 希硫酸

以シテ得ルトリメチルアミン塩 66 (100g, 0.44M) を以テ 67 (440g, 2.2M) の混合水溶液とイオン交換樹脂 (Anderlite IRA-400,  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$ ,  $\phi 10 \times 40 \text{ cm}$ ) を用いカラム型から水酸基型に変換し、アルカリ部分の留出液を捕集する。両者混合水酸基型 63, 64 水溶液と約 0.8 l を減圧下に濃縮し、7g のアジピン (2g) と含む混合キシレン (2.5 l) 中で  $140^\circ\text{C}$  下共沸脱水させながら約 20 時間で滴下 (た。滴下終了後、更に 10 時間攪拌を続ける。不溶性ポリマーを除き ([2.2] PCP と含む)、溶媒留去して得られる残渣をカラム (ワコゲル C-100) を過し、ヘンセンで展開して留出する混合生成物を集める。これを更にカラム (シリカゲル ワコゲル C-200) を用いて、ヘキサン:ヘンセン (1:1) 混合溶媒で展開して 65 を含むグループと分離する。このカラム操作を何回か繰返して、再結晶操作の併用により 65 の精製が可能である。1) 吸着 2) 熱的分解のロス等を考慮して、以後液体カラム プラトー (東洋ソーロ液体カラム プラトー HLC-827 型) を用いて分離精製を行なった。RT: 42.0 - 44.5 min の留出液から、ほぼ純粋なジメチル [2.2] ヒラゾロファン 65 と 3.2 g (3.1%) 得た。無色針状晶 (ヘキサン-ヘンセン); mp.  $126-127^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 2.07$  (6H, s,  $\text{CH}_3$ ) 2.94 (4H, AB m,  $\text{CH}_2$ ) 3.01 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ) 6.07 (2H, s, ArH) 6.43, 6.78 (4H, AB<sub>2</sub> m, ArH); MS,  $m/e$ , 236 ( $\text{M}^+$ ); Found, C. 91.47; H. 8.52%. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ ; C. 91.53; H. 8.47%

• 4.8-ビス(メルカプトメチル) [2.2] ヒラゾロファン 51

ビスチロール 50 (130mg, 0.33mM) を以テチオ尿素 (66mg, 0.87mM) とエタノール (20ml) を混和し、3時間攪拌還流する。溶媒留去して得られるチオ尿素塩を水洗後、 $\text{N}_2$  ガス雰囲気下、水酸化カリウム (56mg, 1.0mM) 水溶液 (30ml) を加えて2時間還流する。冷却後、稀硫酸を用い pH 3 くらいに塩化メチレンで抽出する。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒留去してほぼ純粋なジチオール体 51 が得られる。シリカゲル (ワコゲル C-200) カラムを用いてヘンセンで展開して 71mg (72%) を得る。無色板状晶 (ヘンセン); mp.  $98-98.5^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 1.52$  (2H, t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , SH) 2.96 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ) 3.05 (4H, s,  $\text{CH}_2$ ) 3.52 (4H, AB<sub>2</sub> dd,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 13 Hz, S  $\text{CH}_2$ ) 6.20 (2H, s, ArH) 6.40 (4H, bs, ArH); MS,  $m/e$ , 300 ( $\text{M}^+$ ); Found, C. 72.08; H. 6.83; S. 21.22%. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{S}_2$ ; C. 72.00; H. 6.67; S. 21.33%

• 四層ジチアシロファン シン型 1 およびアンチ型 2

ジチア[3.3]パラシロファン 60 の合成と同様の方法に従って、ビスプロム体 50 (203 mg, 0.52 mM) およびビスチオール体 51 (140 mg, 0.47 mM) とのカツワリコフ反応を併行に行った。粗生成物 1 および 2 の分離粗製は、シリカゲル (ワコゲル C-200) カラムクロマトグラフィーで行った。ヘキサン:ベンゼン (1:1) で展開して第1留出物としてアンチ型シロファン 2 と 55 mg (23%) 得た。無色ワックス状晶 (ベンゼン-プロピルアルコール)。mp > 300°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.15 - 2.50 (8H, AB<sub>m</sub>, CH<sub>2</sub>) 2.92 (8H, s, CH<sub>2</sub>) 3.20 (8H, s, SCH<sub>2</sub>) 6.10 (4H, s, ArH) 6.35 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 532 (M<sup>+</sup>); Found, C. 81.10: H. 6.88: S. 12.01%. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>S<sub>2</sub>; C. 81.15: H. 6.81: S. 12.04%.

続く展開留出物として、シン型シロファン 1 と 80 mg (33%) 得た。無色ワックス状晶 (ベンゼン)。mp > 300°C (dec.); <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.45 - 3.30 (16H, m, CH<sub>2</sub>) 3.55 (8H, AB<sub>3</sub>, J = 16 Hz, SCH<sub>2</sub>) 5.67 (4H, s, ArH) 6.30 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 532 (M<sup>+</sup>); Found; C. 81.09: H. 6.72: S. 11.98%. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>S<sub>2</sub>; C. 81.15: H. 6.81: S. 12.04%.

• 三層ジチアシロファン シン型 3 およびアンチ型 4

ジチア[3.3]パラシロファン 60 の合成と同様の方法に従って、ビスプロム体 50 (394 mg, 1.0 mM) および 2,6-ビス(メチルプロピル)トルエン 52<sup>41)</sup> (202 mg, 1.1 mM) とのカツワリコフ反応を併行に行った。3 と 4 の粗生成物はシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムにかけヘキサン-ベンゼン混合溶媒 (2:1) を併行分離精製した。第1留出物として、アンチ型異性体 4 と 91 mg (38%) 得た。無色板状晶 (ヘキサン-ベンゼン)。mp. 234.5 - 235.5°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 1.16 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 2.40 - 2.65 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, CH<sub>2</sub>) 2.91 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 3.39 (4H, s, SCH<sub>2</sub>) 3.59 (4H, bs, SCH<sub>2</sub>) 6.24 (2H, s, ArH) 6.37 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 7.16 (3H, m, ArH); MS, m/e, 416 (M<sup>+</sup>); Found, C. 77.98: H. 6.82: S. 15.37%. Calcd for C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>; C. 77.83: H. 6.77: S. 15.40%.

第2留出物としてシン型異性体 3 と 23 mg (9.5%) 得た。無色針状晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 217 - 218.5°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.27 (3H, s, CH<sub>3</sub>)

2.71 (6H, m, CH<sub>2</sub>) 3.43 (2H, m, CH<sub>2</sub>) 3.75 (8H, AB<sub>2</sub>, ArH) 6.42 (3H, s, ArH);  
 MS, m/e, 416 (M<sup>+</sup>); Found, C, 77.62; H, 6.58; S, 15.44%. Calcd for C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>  
 S<sub>2</sub>; C, 77.83; H, 6.77; S, 15.40%.

• シ型四層ジテアジロファン 1 の光反応による高歪な異性体 5 の合成

ジテアジロファン 1 (38mg) とベンゼン (30ml) を溶かし、N<sub>2</sub>ガスを吹込みながら、  
 高圧水銀灯照射と行う。照射40分後、無色微結晶が析出し始め、  
 反応は約8時間終了する。難溶性化合物 5 を0.1g (31.5mg, 83%)  
 を得。クロホルムから再結晶して無色微結晶が得られる。dec. > 300°C.

<sup>1</sup>H-NMR δ = 1.42-2.22 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 2.02 (2H, s, アリル位置メチンH) 2.39-2.18  
 (4H, AB<sub>m</sub>, CH<sub>2</sub>) 2.67, 3.13 (4H, AB<sub>m</sub>, SCH<sub>2</sub>) 2.69, 3.18 (4H, AB<sub>m</sub>, SCH<sub>2</sub>)  
 4.53 (2H, s, オレフィンH) 6.79, 6.85, 6.67, 6.93 (8H, ABCD<sub>m</sub>, ArH) 二  
 重照射法によつて δ 2.02 ppm のメチンプロトンと δ 4.53 ppm のオレフィンプロト  
 ンとの間を遠隔カップリングが著見現れる; <sup>13</sup>C-NMR δ = 22.51,  
 30.16, 32.75, 34.99, 44.58, 44.69 (2級 sp<sup>3</sup>) 48.73 (3級 sp<sup>3</sup>)  
 46.00, 51.12 (4級 sp<sup>3</sup>) 128.31, 129.33, 130.64, 130.89, 135.22  
 (3級 sp<sup>2</sup>) 132.79, 136.20, 140.00 (4級 sp<sup>2</sup>); MS, m/e, 532 (M<sup>+</sup>);  
 Found, C, 81.23; H, 6.92; S, 12.13%. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>S<sub>2</sub>; C,  
 81.15; H, 6.81; S, 12.04%.

• 高歪な化合物 5 のジテアジロファン 1 への熱異性化反応

THF 溶液反応: 5 (3.7mg) を THF-d<sub>8</sub> (0.7ml) を脱気封管にて熱異性化の  
 タンクとする。時々はオレフィン性プロトン δ 4.53 ppm のシグナル  
 に注目して <sup>1</sup>H-NMR 追跡する。昇温に伴い、本シグナルの消失と  
 ともに、四層ジロファン 1 に帰属する内側ベンゼン環プロトン δ  
 5.67 ppm のシグナルが出現する。この反応は4時間で完全に入  
 替わり、1 を定量的に再生する。反応は一次式で解析され、  
 90°C での半減期は約30分である。

表 4 反応速度 (5 → 1)

t (min.)	15	20	30	40	50	200	300	500
int. (%)	31	36	52	60	62	90	92	90

固相反応; 5 (2mg) をガラス製プレート上に置き、200°C 4時間加熱した。このH-NMR測定結果から、シアシロファン 1 (57%)、高重合化合物 5 (30%) および分解物と思われる物質の混合物であることがわかった。

・ シン型三層シアシロファン 3 の光反応によるアンチ型 4 への異性化

シン型シアシロファン 3 (20mg) をヘンセン (20ml) に溶かし、N<sub>2</sub>ガスと吹込みながら高圧水銀灯により6時間照射を行った。溶媒留去して得られた残渣を、薄層クロマトグラフィー操作により分離精製 (ヘキサン:ヘンセン = 3:1) した。第1分離帯から、4,8-ジメチル[2.2]パラシロファン 65 を4.4mg (27%)、第2分離帯から、アンチ型シアシロファン 4 を8.6mg (43%) 得た。いずれも標品のIRスペクトル、物性の照合によりその構造を確認した。

・ 四層シアシロファン 79 および四層シロファン 80, 81 の光反応

各シアシロファン20mgをそれぞれ20mlのヘンセンに溶かし、N<sub>2</sub>ガスと吹込みながら、高圧水銀灯により室温で6時間照射を行った。TLC追跡より原料および時間の経過とともに原点に新しいスポットの出現が確認されるが、原料以外の単分子様のスポットは見出さなかった (展開液としてヘンセンを使用)。溶媒留去して、薄層クロマトグラフィー操作により分離精製を行った。79 から原料 (73%) と樹脂状のもの、80 から原料 (87%) と分解物、および、81 から原料 (62%) と分解物状のものを得た。樹脂状のものは、いずれもH-NMRスペクトル上、明確なシグナルと5-3<sup>+</sup> 当条件によりポリマー化したものと判断した。

・ 4,8-ビス(シアナトセリ)メチル[2.2]パラシロファン 82

カリウムセリシアナト (865mg, 97% 活性, 6mM) とケンシロキサセロエチル:ヘンセン (10ml-50ml) 混合物中にアルゴンガスと吹込みながら、ビスブロン体 50 (1g, 2.5mM) のヘンセン溶液 (20ml) を80°Cで攪拌下に滴下する。終了後、TLC追跡により、反応完結を期して約1日攪拌した。不溶物とロ別し、溶媒留去して得られた淡黄色固体をアルゴン飽和ベンゼンに溶かして再び不溶物\*とロ別した。ロ液を約20ml

に濃縮した後、ヘキサンを少しづつ加えて行くと白色固体が析出する。ヘキサンを数回洗浄して真空乾燥を行ない。この純度のものと直ちに次のカップリング反応に用いた (680 mg, 60%)。

\* 無機塩および精製操作時に熱分解に列生じ、赤色セレン重合物の混合物と思われ。

Rf 0.32 (ヘキサン:ヘンセン = 1:1);  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  = 3.02 (4H, bs, CH<sub>2</sub>) 3.18 (4H, bs, CH<sub>2</sub>) 4.06, 4.27 (4H, ABq, SeCH<sub>2</sub>) 6.32 (2H, bs, ArH) 6.41, 6.48 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 444 (M<sup>+</sup>) based on  $^{80}\text{Se}$ .

• 四層シセラシプロファン シニ型 6 およびアチ型 83

大過剰の水素化ホウ素ナトリウム (300 mg, 8 mM) とケン濁させ、エタノール:THF (500 ml, 1:19) 混合溶媒系に Ar ガスと吹込みながら、ビスプロム体 50 (660 mg, 1.7 mM) およびビスセラシアート体 82 (680 mg, 1.5 mM) のエタノール:THF\* (50 ml, 1:1) 溶液と 40°C, 10 時間 以て攪拌させながら滴下する。少量の碎氷を加え、反応混合物を 50 ml に濃縮した後、水および塩化メレンを加える。有機層を水洗して、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去に得られる淡黄色固体をヘンセンでほくろと難溶性のアチ型異性体 83 のみがほぼ純粋に分離される (278 mg)。口液とシカゲル (ワコゲル C-200) カラムクロマトにかけ、ヘキサン:ヘンセン (2:1) で展開して、第1留出分としてアチ型 83 が 58 mg (計 336 mg, 36%)、第2留出分としてシニ型異性体 6 が 252 mg (27%) 得られた。\* 参照 P. 180

6; 無色微結晶 (ヘキサン-ヘンセン); dec. > 194°C;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  = 2.56 - 3.18 (16H, m, CH<sub>2</sub>) 3.42, 3.92 (8H, ABq, SeCH<sub>2</sub>) 5.78 (4H, s, ArH) 6.24 - 6.47 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 628 (M<sup>+</sup>); Found, C. 68.89; H. 5.58%. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>Se<sub>2</sub>; C. 69.01%; H. 5.75%

83; 無色針状晶 (ヘンセン-塩化メレン); dec. > 235°C;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  = 2.08 - 2.82 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 2.90 (8H, bs, CH<sub>2</sub>) 3.36 (8H, s, SeCH<sub>2</sub>) 6.15 (4H, s, ArH) 6.29, 6.46 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 628 (M<sup>+</sup>); Found, C. 68.82; H. 5.64%. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>Se<sub>2</sub>; C. 69.01%; H. 5.75%

- ・ シン型四層ジセチシロファン 6 の光異性化反応による高歪み化合物 7 の合成

ジセチシロファン 6 (10mg) をベンゼン (30ml) に溶かし、 $N_2$  ガスに吹き込みながら、高圧水銀灯照射を行なった。シチア体 1 の場合と同様、照射20分程で微結晶の析出があり、TLC による追跡結果から反応は11時間でほぼ完了する。難溶性化合物 7 を回収し、2.5mg (47%) を得。口液はシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムにかけ、ヘキサン:ベンゼン (4:1) で展開して 1.8mg (14%) の 4,8-ジメチル[2.2]ヘラシロファン 65 が得られる。

7 ; 無色微結晶 (ベンゼン-塩化メチレン) ; dec.  $> 182^\circ C$  ;  $^1H-NMR$   $\delta = 1.46 - 2.31$  (8H, m,  $CH_2$ ) 2.01 (2H, s, アリル位メチンH) 2.37-3.01 (4H, ABm,  $CH_2$ ) 2.71, 3.14 (4H, ABm, Se $CH_2$ ) 2.68, 3.20 (4H, ABm, Se $CH_2$ ) 4.61 (2H, s, オレフィンH) 6.81, 6.87, 6.65, 6.93 (8H, ABCDm, ArH) ; MS,  $m/e$ , 628 ( $M^+$ ) ; Found, C, 68.96 ; H, 5.66% . Calcd for  $C_{36}H_{36}Se_2$  ; C, 69.01 ; H, 5.75%

- ・ 高歪み化合物 7 のジセチシロファン 6 への熱異性化反応

対応するシチア体 5 の反応条件と同様。 7 (2.6mg) を THF- $d_8$  (0.7ml) に脱気封管して、 $^1H-NMR$  追跡を行なった。徐々の分解反応と併発して観察されたが、約3.5時間で原料 7 は完全に消失し元のシン型四層ジセチシロファン 6 に帰属されるシチアルを置換した。ほぼ一次の反応速度で分解析され、 $60^\circ C$  での半減期は約25分である。積分強度比の算出結果から、異性化収率は約70%である。

- ・ 2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-キシレン 85

2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-キシレン 57 (4.6g, 18.4mM) を乾燥 THF (300ml) に溶かし、氷冷下で LAH (1g, 大過剰) を徐々に加える。ゆくゆくは還流する程度に加熱し、約1時間攪拌する。少量の酢酸エチル、次いで、酒石酸カルシウム-ナトリウム飽和水溶液を加え、エーテル洗浄を行ない有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去してほぼ純粋のジアルコール体 85 を得る。ベンゼンから再結晶して無色ワックス晶を 2.4g (87%) 得る。 mp.  $113.5 - 114.5^\circ C$  ;  $^1H-NMR$   $\delta = 1.56$  (2H, bs, OH) 2.31, 2.33

(6H, S, CH<sub>3</sub>) 4.69 (4H, 6S, CH<sub>2</sub>) 7.14 (2H, S, ArH); MS, *m/e*, 166 (M<sup>+</sup>); Found, C. 72.09: H. 8.21%. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; C. 72.39: H. 8.43%

• 2,6-ビス(ブトキシ)・p-キシレン 86

ジブトキシ体 50 の合成法を準じて行った。ジブトキシ体 85 (2g, 12mM) を過剰の三臭化リンでブトキシ化した。通常の処理でほぼ純粋なジブトキシ体 86 を得た。ヘキサン-ヘンセンからの再結晶精製より無色針状晶を 3.2g (90%) 得た。mp. 107.5 - 109.5°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.28, 2.38 (6H, S, CH<sub>3</sub>) 4.48 (4H, S, CH<sub>2</sub>) 7.09 (2H, S, ArH); MS, *m/e*, 290, 292, 294 (M<sup>+</sup>); Found, C. 40.97: H. 3.96: Br. 54.51%. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>; C. 41.09: H. 4.11: Br. 54.79%

• 2,6-ビス(カルカトキシ)・p-キシレン 87

ジブトキシ体 51 の合成法を準じて行った。ジブトキシ体 86 (1.5g, 5mM) とチオ尿素 (1g, 13mM) とから得られるチオ尿素塩のアルカリ加水分解よりジブトキシ体 87 を得た。粗生成物とシリカゲル (フコゲル C-200) カラムを用いて、ヘキサン:ヘンセン (1:1) で展開して無色オイル 0.7g (70%) を得た。<sup>1</sup>H-NMR δ = 1.64 (2H, s, J = 7.1Hz, SH) 2.25, 2.33 (6H, s, CH<sub>3</sub>) 3.68 (4H, d, J = 7.1Hz, CH<sub>2</sub>) 6.94 (2H, s, ArH); MS, *m/e*, 198 (M<sup>+</sup>); Found, C. 61.27: H. 7.15: S. 32.71%. Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>; C. 61.63: H. 7.07: S. 32.32%

• 6,6',9,9'-テトラメチルジテア[3.3]キサシロファン シン型 84 およびアンチ型 88

ジテア[3.3]キサシロファン 60 の合成法と同様にして、ビスブトキシ体 86 (970mg, 3.3mM) およびビスブトキシ体 87 (653mg, 3.3mM) のカルブニル反応より行った。学法処理より得られるシン型 84 とアンチ型 88 の混合物をヘキサン:ヘンセン (1:1) で展開して、難溶性のアンチ型異性体 88 を分離し、その母液とシリカゲル (フコゲル C-200) カラムを用いて分離精製した。

84; 無色ポリスチレン晶 (ヘキサン); 65mg (6%); mp. 213 - 218°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.14, 2.47 (12H, s, CH<sub>3</sub>) 3.77, 3.99 (8H, AB<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>) 6.49 (4H, s, ArH); MS, *m/e*, 328 (M<sup>+</sup>); Found, C. 73.17: H. 7.43: S. 19.50%. Calcd for

$C_{20}H_{24}S_2$ ; C. 73.17 : H. 7.32 : S. 19.57%

88; 無色ワックス晶 (ヘンセン); 676 mg (62%); mp. 251.0-252.5°C;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 1.2 $\delta$  (6H, s, CH<sub>3</sub>) 2.29 (6H, s, CH<sub>3</sub>) 3.64 (8H, bs, CH<sub>2</sub>) 7.07 (4H, s, ArH) MS,  $m/e$ , 32 $\delta$  (M<sup>+</sup>); Found, C. 72.86 : H. 7.05 : S. 19.46% Calcd for  $C_{20}H_{24}S_2$ ; C. 73.17 : H. 7.32 : S. 19.57%

• 2,6-ジブドウ-1,4-ビス(ブドウメチル)ヘンセン 89

2,6-ジブドウ-p-キレン 55 (10g, 38mM), NBS (14.7g, 83.6mM), 触媒量の過酸化ベンゾイル (BPO) と四塩化炭素 (300ml) に混和し、フッスチンランプ照射下約6時間攪拌還流する。終了後、不溶性固体を除き、溶媒留去し得らる赤褐色オイル (催化性) と短いシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムを通し、ヘキサン:ヘンセン (1:1) で展開して脱色する。淡黄色固体とこの混合溶媒でよくして洗滌をくり返し、4.3g (32%) の白色固体を得る。残りの溶液をシリカゲル (ワコゲル C-200) カラム分離を行ない、原料 (1.5g, 15%) および約5g (31%) の半固体状オイル 98 を得る。

89; 無色針状晶 (ヘンセン); mp. 142-143°C;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 4.34 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 4.79 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 7.57 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 426 (M<sup>+</sup>); Found, C. 22.67 : H. 1.40 : Br. 75.26% Calcd for  $C_8H_6Br_4$ ; C. 22.75 : H. 1.42 : Br. 75.83%

98;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 4.75 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 6.37 (1H, s, CH) 7.82 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 506 (M<sup>+</sup>)

• 12,16-ジブドウ-2,9-ジチア[10]ハラシロファン 90

ジチア[3,3]ハラシロファン 60 の合成法と同様にして、ビスブドウ体 89 (4.3g, 10mM) および1,6-ヘキサメチレンジチオール (1.5g, 10mM) とのカルブリン反応により行なう。常法処理により得らる粗生成物とシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムにかけてヘキサン:ヘンセン (2:1) で分離精製し、得らる白色固体とヘンセン-ヘキサンから再結晶して無色針状晶と2.3g (56%) 得る。mp. 105.5-107°C  $^1H-NMR$   $\delta$  = 0.78-1.21, 1.32-1.82, 2.17-2.64 (12H, m, CH<sub>2</sub>) 3.63, 4.16 (4H, s, SCH<sub>2</sub>) 7.53 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 408, 410, 412 (M<sup>+</sup>); Found,

C. 40.89 : H. 4.55 : Br. 39.29 : S. 15.41% Calcd for  $C_{14}H_{18}Br_2S_2$ ; C. 40.98 :  
H. 4.39 : Br. 39.02 : S. 15.61%

• 12, 16-ジシア)-2, 9-ジシア[10]ハロシロファン 91

2, 6-ジシア)-*p*-キレン 56 の合成法と同様にて、ビスアロム体 90 (2g, 4.9  
mM) とシアニ化第1銅 ( $CuCN$ , 1.32g, 14.7mM) に約シア)化 (L. 常法処理に  
よ)得)する 淡黄色粗生成物をベンゼンと展開溶媒としてシカゲル (70-ゲル C-  
200) の過)し、ヘキサン-ベンゼンから再結晶して 0.98g (67%) の無色ア)ス)ム  
晶を得る。mp. 119-120°C.  $^1H-NMR$   $\delta$  = 0.93-1.11, 2.20-2.51 (12H, m,  $CH_2$   
) 3.74, 4.13 (4H, s,  $SCH_2$ ) 7.83 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 302 ( $M^+$ ); Found,  
C. 63.38 : H. 6.11 : N. 9.07 : S. 21.42% Calcd for  $C_{16}H_{18}N_2S_2$ ; C. 63.58 :  
5.96 : N. 9.27 : S. 21.19%

• 10, 14-ジシア) [8]ハロシロファン 92

ジシア)体 91 (2g, 6.6mM) と酢酸 (30ml) に溶か)し、30% 過酸化水素水 (4  
ml, 35.2mM) を加えてゆ)く)と 還流)する程度)に)加)温)して 約 4 時間)保)つ)つ)。  
冷)却)後)析)出)し、白色)固)体)と)口)別)水)洗)し)て)真)空)乾)燥)する (2.4g, 定量的)。  
得)出)した)ビス)ス)ル)ホ)ン)体)と)約)250mg)つ)ら)に)分)析)熱)分)解)反)応<sup>51)</sup>と)行)な)う)。  
0.07 mmHg - 630°C 条件下で)処理)し、得)出)した)粗)生)成)物)と)シ)カ)ゲ)ル) (70-ゲ)ル) (C-  
200) カラム)に)か)け)し、ヘ)キ)サン)で)展)開)分)離)して 680mg (43%) の 92 と  
得)た)。  
無)色)板)状)晶) (ヘ)キ)サン) ; mp. 118-119°C ;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 0.00  
- 0.54, 0.84-1.18, 1.46-1.84 (12H, m,  $CH_2$ ) 2.76 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz,  
 $CH_2$ ) 3.22 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz,  $CH_2$ ) 7.69 (2H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 238  
( $M^+$ ); Found, C. 80.90 : H. 7.70 : N. 11.46% Calcd for  $C_{16}H_{18}N_2$  ;  
C. 80.67 : H. 7.56 : N. 11.76%

• 10, 14-ジシア)メチル [8]ハロシロファン 93

ジシア)体 92 (150mg, 0.63mM) と ラネ-ニツケル (W-2, 約 200mg) と  
メ)タ)リ)ル) (10ml) に)ケ)ン)ジ)ン)に)せ)し、水)酸)化)ナ)トリ)ウム) (80mg, 2mM) と)エ)ト)ウ)水  
素)化)ホ)ウ)素)ナ)トリ)ウム) (60mg, 1.58mM) と)の)水)溶)液) (0.5ml) と)20)分)以)上)と)要

17. 約50°Cで攪拌下に滴下する<sup>52)</sup>。反応の間中、激しい水素の発生が観察される。滴下して約30分後、不溶物を分別し、溶媒留去してほぼ純粋のジアミ)体 93 を淡黄色オイルとして得る。短かいシリカゲル(ワコゲル C-200)カラムを用いてヘンセンにて展開して無色オイル 150 mg (定量的)を得る。このものは蒸留精製することなく次の反応に用いる。

<sup>1</sup>H-NMR  $\delta = 0.03 - 0.44$  (4H, m, CH<sub>2</sub>) 0.65 - 0.97 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.04 - 1.62 (8H, m, CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>) 2.62 (2H, t, J = 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>) 2.87 (2H, t, J = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>) 3.81, 4.10 (4H, AB<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>) 7.05 (2H, s, ArH); MS, %e, 246 (M<sup>+</sup>)

• 10, 14-ビス(ヒドロキシメチル) [8] ハロキシロファン 94

ジアミ)体 93 (150 mg, 0.61 mM) と水酢酸-水 (10 ml - 3 ml) 混合溶媒に溶かし、氷冷下で必要最少量の水に溶かした亜硝酸ナトリウム (126 mg, 1.83 mM) 溶液を滴下する<sup>53)</sup>。激しい N<sub>2</sub> ガスの発生が止んだ後、ゆっくりと還流する程度で 2 時間攪拌加温する。終了後、希水酸化ナトリウムを加えて pH ~ 7 とし、エーテルで抽出、有機層と無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去して得られるアルコール、エステル混合物の混合物をエーテル-水 (5 - 5 ml) 混合溶媒に溶かし、水酸化ナトリウム (2 g) を加えて 5 時間攪拌還流する。碎氷を加えて、エーテルで抽出後、有機層と無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去してほぼ純粋なジアルコール体を得る。ヘキサン-ヘンセンから再結晶して無色ワックス状晶を 130 mg (85%) 得る。mp. 152 - 153.5 °C; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta = 0.03 - 0.42$  (4H, m, CH<sub>2</sub>) 0.68 - 0.94 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.27 - 1.56 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.67 (2H, bs, OH) 2.65 (2H, t, J = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>) 2.90 (2H, t, J = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>) 4.66, 4.94 (4H, AB<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>) 7.17 (2H, s, ArH); MS, %e, 248 (M<sup>+</sup>)

• 10, 14-ビス(プロモメチル) [8] ハロキシロファン 95

ビスアルコール 94 (130 mg, 0.52 mM) をヘンセン (20 ml) に溶解し、三臭化リン (0.5 ml, 大過剰) を氷冷下 5 分以上で滴下する。反応は直ちに進行し、均一溶液となる。ゆっくりと還流する程度で 1 時間加温し、冷後ヘンセン-水を加えて振とうする。有機層と無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去すると淡黄色固体が得られる。無色板状晶 (ヘキサン) として 176 mg (90%) の 95

と得る。 mp. 90-91°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 0.03-0.46 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 0.72-1.03 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.26-1.68 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 2.61 (2H, t, J = 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>) 2.98 (2H, t, J = 6.3 Hz, CH<sub>2</sub>) 7.17 (2H, s, ArH); MS, m/e, 372, 374, 376 (M<sup>+</sup>);

• 10, 14-ビス(メチルアミノ)エチル [8] パラシクロファン 90

ビスブロン体 95 (176 mg, 0.47 mM) とチオ尿素 (107 mg, 1.41 mM) をエタノール (30 ml) に混合して攪拌還流下で 3 時間保つ。溶媒留去して得られる白色固体を水酸化ナトリウム (1 g, 過剰) と水素化ホウ素ナトリウム\* (200 mg, 過剰) の水溶液を加え、N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で 8 時間攪拌還流する。碎氷中で注ぎ出し、希塩酸で pH 3 にベンゼンで抽出する。溶媒留去してほぼ純粋なジチオール 96 を 110 mg (83%)。無色オイルとして得る。

\* 水素化ホウ素を加えたいアルカリ加水分解での収率は約 50% である。空気酸化によるジスルフィド結合形成を防いでいる。

<sup>1</sup>H-NMR δ = 0.01-0.39 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 0.72-0.93 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.26-1.59 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.73 (2H, t, J = 7.1 Hz, SH) 2.59 (4H, t, J = 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>) 2.92 (4H, t, J = 6.6 Hz, CH<sub>2</sub>) 3.73, 3.96 (4H, ABq, 2CH<sub>2</sub>) 7.05 (2H, s, ArH); MS, m/e, 280 (M<sup>+</sup>);

• [8] パラシクロファン ジチオール [3.3] マクロシクロファン シン型 9 おおひアニチ型 97

ビスブロン体 95 (334 mg, 0.89 mM) おおひビスチオール体 96 (250 mg, 0.89 mM) のベンゼン (30 ml) 溶液を。水酸化カリウム (200 mg, 3.6 mM) おおひ水素化ホウ素ナトリウム (200 mg, 過剰) と含むエタノール (200 ml) 中で N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で還流させながら 18 時間で滴下した。少量の碎氷を加えた後、溶媒留去して得られる淡黄色固体をシリカゲル (フコゲル (-200) からムカゲル) をヘキサン:ベンゼン (3:1) で展開してシン型異性体 9 を 88 mg (38%) おおひアニチ型異性体 97 を 106 mg (46%) 得た。

9 ; 無色針状晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 236-241°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 0.00-0.18 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 0.51-0.88 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 1.08-1.32 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 2.36 (4H, t, J = 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>) 3.00 (4H, t, J = 6.3 Hz, CH<sub>2</sub>) 3.72, 4.11

(8H, AB<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>) 6.60 (4H, s, ArH); MS, m/e, 492 (M<sup>+</sup>); Found, C, 77.80; H, 9.14; S, 12.95%. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>S<sub>2</sub>; C, 78.05; H, 8.94; S, 13.01%.

97; 無色ワックス晶 (ヘンセン); mp. 285.0 - 287.5°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 0.03 - 0.21 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 0.42 - 0.92 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 0.95 - 1.48 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 2.14 (4H, t, J = 5.8 Hz, CH<sub>2</sub>) 2.58 (4H, t, J = 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>) 3.68, 3.73 (8H, AB<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>) 7.00 (4H, s, ArH); MS, m/e, 492 (M<sup>+</sup>); Found, C, 77.57; H, 9.00%. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>S<sub>2</sub>; C, 78.05; H, 8.94%.

- シ型 [8] パラジドファン ジチア [3.3] マジドファン 9 の光異性化反応による高歪み化合物の合成

ジチアマジドファン 9 (3mg) を THF-d<sub>8</sub> (0.5ml) に溶かして脱気封管し、高圧水銀灯照射を行なった。約 14 時間で原料は完全に消失した。溶媒留去して得られる半固体をヨウ素発色による TLC 上生成物の確認を行なった (R<sub>f</sub> 0.36 ヘキサン:ヘンセン (2:1))。薄層ワットグラスで分離を行なった。ヘキサン:ヘンセン (2:1) で展開して、第二分離帯を抽出し、溶媒留去して白色固体 10 を得る。31% (-78°C での反応\*) 17% (RT での反応) の収率は <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの積分値の計算(得られた結果である。dec. < 130°C) <sup>1</sup>H-NMR δ = 0.83 - 1.22 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 1.26 - 1.83 (24H, m, CH<sub>2</sub>) 2.68 (2H, s, CH) 2.68 - 3.01 (8H, m, SCH<sub>2</sub>) 5.28 (2H, s, オレフィン H); FD-MS. Found, M<sup>+</sup> 492.29538 Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>S<sub>2</sub>; M<sup>+</sup> 492.28822

この反応はヘンセン溶液中で行った際、原料 9 は徐々に消費されたが、原子価異性体 10 のシグナルは全く観察されず、明瞭な <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは得られなかった。

\* この反応装置は 第2章 実馬倉部 p. 118 に示すものを用いて行なった。

- 高歪み化合物 10 の熱異性化反応について

高歪み化合物 10 (1mg) を THF-d<sub>8</sub> (0.5ml) に溶かし、脱気封管して

<sup>1</sup>H-NMR 追跡による熱反応の観測を行なった。60°C付近から10の特徴的なシグナルが強度減少し、約4時間で原料10は完全に消失した。しかしながら、対応する異性体9は全く再生しない。全体として明瞭なシグナルを与えず、脂肪族領域のシグナルが強度増大する点から、何らかの分解反応が優先していると判断した。

・ シ型テトラメチルシチア[3.3]メチシロファン 84 の光反応

シチアシロファン 84 (20mg) をベンゼン (25ml) に溶かし、N<sub>2</sub>ガスと吹込みながら高圧水銀灯照射下、7時間保った。溶媒除去して得た淡黄色オイルをシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムにかけ、ヘキサン:ベンゼン (3:1) で展開してアンチ型異性体 88 (8mg, 40%; -60°Cでの反応\*; 0mg, 0%; RTでの反応) を得、標品の各種スเปクトル、物性等との照合によりその構造を確認した。

\* この反応装置は第2章実験の部 p. 118 に示す物を用いて行なった。

・ ジ[2.2]ヘキサシロファンメチルスルフィド 81

4-7-DOMethyl [2.2]ヘキサシロファン <sup>64)</sup> 110 (1.5g, 5mmol) のベンゼン (20ml) 溶液を、ナトリウムスルフィド・9水和物 (720mg, 3mmol) と含むエタノール (50ml) 中でN<sub>2</sub>ガス雰囲気下2時間要し、攪拌還流させて滴下する。更に2時間反応させた後、水・塩化メチレンを加え振とうする。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒除去して得た淡黄色半固体をシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムにかけ、ヘキサン:ベンゼン (1:1) で展開して白色固体 280mg (24%) を得る。

<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 2.46 - 3.73 (16H, m, CH<sub>2</sub>) 3.97 (4H, bs, SCH<sub>2</sub>) 6.27 - 6.51, 6.78 - 6.92 (14H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 474 (M<sup>+</sup>); Found C, 85.91; H, 7.11; S, 6.67% Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>S; C, 86.08; H, 7.17; S, 6.75%

・ 光異性体 5 のヘキサフルオリスマン 105 の異性化の式々

光異性体 5 (4.8mg, 0.009mM) と THF (5ml) に溶かし、 $N_2$  ガスと吹き込めながら  
 低圧水銀灯照射下、3時間保つた。溶媒留去して得らる淡黄色半固体状オイル  
 を薄層クロマトグラフィー (ヘキサン:ヘンゼン = 2:1) 分離精製を行なった。第1分  
 離帯から、4,8-ジメチル [2.2] ハラシロファン 65 (1.43mg, 34%) と白色固体  
 とを得た。更に、ヘンゼン:塩化メチレン (1:1) 展開溶媒を用いて展開し、 $^1H$ -  
 $NMR$  スペクトル解析から分解物と解釈される難溶性固体と得たが目的  
 のヘキサフルオロ 105 は全く見出すことができなかった。この実験は、脱気封管  
 は、 $^1H$ - $NMR$  チューブ (コルツ製)<sup>\*</sup> 中の光反応を  $-78^\circ C$  でも行なったが、上記の結果  
 と同様、105 は全く確認できなかった。 \* 参照 第2章 p. 118

・ シン型四層ジチア [3.3] ヌタシロファン 1 の低圧水銀灯を用いた光反応

ジチアヌタシロファン 1 (5mg, 0.009mM) とヘンゼン- $d_6$  (0.6ml) に溶かし、 $N_2$  ガス  
 雰囲気下、 $-80^\circ C$  で1時間低圧水銀灯照射を行なった。 $^1H$ - $NMR$  スペクトル追跡  
 した結果、徐々分解反応と判断されるブロードなシグナルの出現が観察され、光  
 高歪み異性体 5 の生成も、また、4,8-ジメチル [2.2] ハラシロファン 65 の  
 生成も確認できなかった。

・ 高歪み異性体 5 の脱硫化反応の試み

光異性体 5 (5mg, 0.01mM) とラネ-ニッケル (W-2, 約100mg, 大過剰) と  
 エソ-ル (10ml) に混和し、室温で  $H_2$  ガス雰囲気下16時間攪拌する。不  
 溶物を分別し、溶媒留去して得らる褐色オイルとシカゲル薄層クロマト  
 グラフィーによる分離精製を行なった (ヘキサン:ヘンゼン = 2:1)。4,8-ジメチ  
 ル [2.2] ハラシロファン 65 (1.02mg, 23%) および悪臭のタル分が微量  
 量得られた。目的の脱硫生成物 106 は全く確認できなかった。

・ シン型四層シロファン-ジスルホン 107 の光脱スルホン-異性化反応の試み

シン型四層シロファン 1 (10mg, 0.019mM) と塩化メチレン (10ml) に溶かし、  
 ヌタシロファン過安息香酸 (20mg, 0.1mM) を加えて室温で12時間攪拌する。

得られる白色固体を口別1. 十分に塩化メチレンで洗浄をくり返した後、真空乾燥  
 33 (11mg, 定量的)。このジスルホン体 107 をベンゼン (30 ml) にケンシ置  
 せ。N<sub>2</sub> ガスと吹込みながら、17 時間 低圧水銀灯と照射した。溶媒  
 留去にて得られるオイルをシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムクロマトグラフで分離  
 精製を行ない。第1 留出液からジメチル [2.2] パラシロファン 05 (2.9mg,  
 34%), 第2 留出液から [2.2] パラシロファンニ量体 109 (1.55mg, 18  
 %) が得られた。目的の脱スルホン高歪み光異性体 108 は全く確認され  
 なかった。

109; 無色微結晶 (ヘキサン); dec. > 120°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 1.97 (6H, s, CH<sub>3</sub>)  
 2.61 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 2.16 - 2.98 (16H, m, CH<sub>2</sub>) 6.27 (4H, bs, ArH) 6.38  
 6.47 (8H, AB<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 470 (M<sup>+</sup>); Found, C, 91.59;  
 H, 7.92% Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>; C, 91.91; H, 8.09%

• アニチ型四層シロファン・ジスルホン III の光脱スルホン化反応による 47 の合成

アニチ型四層シロファン 2 (10mg, 0.019mM) を塩化メチレン (20ml) に溶かし、  
 マクロ過安息香酸 (20mg, 0.1mM) を加えて15時間室温で撹拌した。得  
 られる白色固体を口別1. 十分に塩化メチレンで洗浄をくり返した後、真空  
 乾燥33 (10mg, 91%)。このジスルホン体 III をベンゼン (30ml) にケン  
 シ置せ。N<sub>2</sub> ガスと吹込みながら15時間 低圧水銀灯と照射した。本反応を  
 3回行ない。溶媒留去にて得られるオイルを薄層クロマトグラフで分離  
 精製した。ヘキサン:ベンゼン (3:1) で展開して第1 分離帯からアニチ型四  
 層シロファン 47 (1.9mg, 8%), 第2 分離帯からジメチルパラシロファン 05  
 (2.6mg, 11%) を得た。

47; 無色柱状晶 (ヘキサン); dec. > 200°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 0.54 - 0.77  
 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 1.67 - 1.90 (4H, m, CH<sub>2</sub>) 2.66 (8H, bs, CH<sub>2</sub>) 3.03 (8H,  
 bs, CH<sub>2</sub>) 6.18 (4H, s, ArH) 6.43, 6.76 (8H, AB<sub>2</sub>m, ArH); MS,  
 m/e, 468 (M<sup>+</sup>); Found, C, 92.06; H, 7.74% Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>  
 C, 92.31; H, 7.69%

## REFERENCES and NOTES

- 1) B.H.Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, 1964; D. J.Cram and J.M.Cram, *Acc.Chem.Res.*, 4, 204(1971); F.Vögtle and P.Neumann, *Synthesis*, 1973, 85; *Top Curr.Chem.*, 48, 67(1974); F.Vögtle and G.Hohner, *ibid.*, 74, 1(1978); S.Misumi and Y.Sakata, " *Hyomen* " 17, 239(1979); V.Boekelheide, *Acc.Chem.Res.*, 13, 65(1980); Y.Sakata, *J.Synth.Org.Chem.Jpn.*, 38, 164(1980); J. Kleinschroth and H.Hopf, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 21, 469(1982)
- 2) R.S.Mulliken, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 811(1952); *J.Phys.Chem.*, 56, 801(1952); *ibid.*, 61, 20(1954); M.Yoshida, H.Tatemitsu, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3821(1976); H.Horita, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3899(1976); J.G.O'Conner and P.M.Keehn, *J.Am.Chem.Soc.*, 98, 8446(1976); M. Yoshida, Y.Tochiaki, H.Tatemitsu, Y.Sakata, and S.Misumi, *Chem.Lett.*, 829(1978) and references cited therein.
- 3) Th.Forster and K.Kasper, *Z.Physik.Chem.(Frankfurt)*, 1, 275(1954); *Z.Elektrochem.*, 59, 977(1955); R. Ide, Y.Sakata, S.Misumi, T.Okada, and N.Mataga, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1972, 1009; T.Okada, T.Fujita, M.Kubota, S.Masaki, N.Mataga, R. Ide, Y.Sakata, and S.Misumi, *Chem.Phys.Lett.*, 14, 563(1972); T.Umemoto, S. Satani, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3159(1975); M.Yoshida, H. Tatemitsu, Y.Sakata, S.Misumi, H.Masuhara, and N.Mataga, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1976, 587 ; R.Luhowy and P.M.Keehn, *Tetrahedron Lett.*, 1043 (1976); *J.Am.Chem.Soc.*, 99, 3797(1977); H.Masuhara, N.Mataga, M.Yoshida, H. Tatemitsu, Y.Sakata, and S.Misumi, *J.Phys.Chem.*, 81, 879(1977); A.Iwama, T. Toyoda, M.Yoshida, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 51, 2988(1978)
- 4) T.Umemoto, S.Satani, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3519(1975); Y.Sekine, M.Brown, and V.Boekelheide, *J.Am.Chem.Soc.*, 101, 3125(1979); E.A. Truesdale and D.J.Cram, *J.Org.Chem.*, 45, 3974(1980); R.H.Mitchell, R.J. Carruthers, L.Mazuch, and T.W.Dingle, *J.Am.Chem.Soc.*, 104, 2544(1982)
- 5) I.Yamashita, M.Fujii, T.Kaneda, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 541(1979); I.Tabushi, Y.Kimura, and K.Yamamura, *J.Am.Chem.Soc.*, 103, 6486(1981); S.P.Adams and H.W.Whitelock, *J.Am.Chem.Soc.*, 104, 1602(1982); S.J.Abbott, A.G.M.Barrett, C.R.A.Godfrey, S.B.Kalindjian, G.W.Simpson, and D.J.Williams, *J.Chem.Soc.*

- Chem. Soc., 1982, 796; T.G. Traylor, M.J. Mitchell, S. Tsuchida, D.H. Campbell, D.V. Stynes, and N. Koga, J. Am. Chem. Soc., 103, 5234 (1981); D.H. Busch, G.G. Christoph, L.L. Zimmer, S.C. Jackels, J.J. Grzybowski, R.C. Callahan, M. Kojima, K.A. Holter, J. Mocak, N. Herron, M. Chavan, and W.P. Schammel, J. Am. Chem. Soc., 103, 5107 (1981); J.P. Collman, F.C. Anson, C.E. Barnes, C.S. Bencosme, T. Geiger, E.R. Evitt, R.P. Kreh, K. Meier, and R.B. Pettman, J. Am. Chem. Soc., 105, 2694 (1983)
- 6) T. Laied, Chem. and Ind., 18, 186 (1978); P.A. Grutsch and C. Kotal, J. Am. Chem. Soc., 101, 4428 (1979); R.B. King, J. Org. Chem., 44, 385 (1979)
- 7) H.H. Wasserman and P.M. Keehn, J. Am. Chem. Soc., 89, 2270 (1967); J.M. McBride, P.M. Keehn, and H.H. Wasserman, Tetrahedron Lett., 4147 (1969)
- 8) G. Kaupp and I. Zimmermann, Angew. Chem., 88, 482 (1976)
- 9) H.H. Wasserman and P.M. Keehn, J. Am. Chem. Soc., 91, 2374 (1969)
- 10) T. Kawabata, T. Shinmyozu, T. Inazu, and T. Yoshino, Chem. Lett., 315 (1979); M. Yoshinaga, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3759 (1979)
- 11) J.H. Golden, J. Chem. Soc., 3741 (1961); A. Wada and J. Tanaka, Acta Crystallogr., B33, 355 (1977)
- 12) A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2988 (1978); T. Toyoda and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 1479 (1978); T. Hayashi, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, M. Morita, and J. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 98, 5910 (1976)
- 13) I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 541 (1979)
- 14) H.H. Wasserman and P.M. Keehn, Tetrahedron Lett., 3227 (1969); M. Corson, B.M. Foxman, and P.M. Keehn, Tetrahedron, 34, 1641 (1978)
- 15) T. Toyoda, A. Iwama, Y. Sakata, and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 3203 (1975); T. Toyoda, A. Iwama, T. Otsubo, and S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3300 (1976)
- 16) T. Shinmyozu, T. Inazu, and T. Yoshino, Chem. Lett., 405 (1978); S. Tazuke and H. Watanabe, Tetrahedron Lett., 197 (1982)
- 17) W. Jarre, D. Bieniek, and F. Korte, Angew. Chem., 87, 201 (1975)
- 18) D.J. Cram, C.K. Dolton, and G.R. Knox, J. Am. Chem. Soc., 85, 1088 (1963)

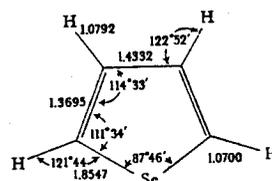
- 19) N.E.Blank and M.W.Haenel, Chem. Ber., 114, 1531 (1981)
- 20) T. Inoue, T. Kaneda, and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 2969 (1974); T. Hayashi, N. Mataga, T. Inoue, T. Kaneda, M. Irie, and S. Misumi, J. Am. Chem. Soc., 99, 523 (1977)
- 21) T. Shinmyozu, T. Inazu, and T. Yoshino, Chem. Lett., 541 (1979)
- 22) N.C. Yang and J. Libman, J. Am. Chem. Soc., 94, 9228 (1972); P. J. Collin, D. B. Roberts, G. Sgowdz, D. Wells, and W. H. F. Sasse, Tetrahedron Lett., 321 (1972); V. Boekelheide and R. A. Hollins, J. Am. Chem. Soc., 95, 3201 (1973); Y. Hienuki, T. Tsuji, and S. Nishida, Tetrahedron Lett., 869 (1981); J. Liebe, C. Wolff, and W. Tochtermann, Tetrahedron Lett., 2439 (1982)
- 23) C. J. Brown, J. Chem. Soc., 3265 (1953); K. Lonsdale, H. J. Milledge, and K. V. K. Rao, Proc. Roy. Soc., A255, 82 (1960); H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, Acta. Crystallogr., B28, 1733 (1972)
- 24) E. Ciganek, Tetrahedron Lett., 3321 (1967); D. J. Cram and E. A. Truadale, J. Am. Chem. Soc., 95, 5825 (1973); R. Gray and V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc., 101, 2128 (1979); A. F. Murad, J. Kleinschroth, and H. Hopf, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 389 (1980); V. Boekelheide and Y. Sekine, J. Am. Chem. Soc., 103, 1777 (1981)
- 25) H. Higuchi, K. Takatsu, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 671 (1982); Nachr. Chem. Tech. Lab., 30, 254 (1982);  
樋口ら、第14回構造有機化学討論会(岡山)予稿集p. 333 (1981)
- 26) J. Bruhin, W. Kneubühler, and W. Jenny, Chima, 27, 277 (1973); F. Vögtle and P. Neumann, Synthesis, 85, (1973) and references cited therein.
- 27) 樋口ら、第47春季年会(京都)予稿集p. 1007 (1983)
- 28) 樋口ら、第16回構造有機化学討論会(埼玉)予稿集p. 309 (1983)
- 29) D. J. Cram and H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 73, 5691 (1951); D. J. Cram and N. L. Allinger, *ibid.*, 76, 726 (1954); D. J. Cram and H. U. Daeniker, *ibid.*, 76, 2743 (1954); J. Abell and D. J. Cram, 76, 4406 (1954)
- 30) H. Allinger, M. G. Siegel, R. C. Helgeson, E. Schmidt, and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., 97, 3782 (1975); M. G. Siegel, C. L. Liotta and D. J. Cram, *ibid.*, 104, 1387 (1982) and references cited therein.
- 31) T. Otsubo, S. Mizogami, I. Otsubo, Z. Tozuka, A. Sakagami, Y. Sakata, and S. Misumi,

- Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 3519 (1973); T. Otsubo, T. Kohda, and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 2507 (1978); T. Umemoto, T. Otsubo, and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 1523 (1974); S. Misumi and T. Otsubo, Acc. Chem. Res., 11, 251 (1978) and references cited therein.
- 32) V. Boekelheide, Acc. Chem. Res., 13, 65 (1980); V. Boekelheide and Y. Sekine, J. Am. Chem. Soc., 103, 1777 (1981); V. Boekelheide and P. F. T. Schirch, *ibid.*, 103, 6873 (1981); F. Vögtle and G. Höhner, Top. Curr. Chem., 74, 1 (1978) and references cited therein.
- 33) R. H. Mitchell, R. J. Carruthers, and J. C. M. Zwinkels, Tetrahedron Lett., 2585 (1976)
- 34) R. S. Givens and P. L. Wylie, Tetrahedron Lett., 865 (1978); R. S. Givens, R. J. Olsen, and P. L. Wylie, J. Org. Chem., 44, 1608 (1979)
- 35) E. C. Leonard, Jr., J. Org. Chem., 27, 1921 (1962); F. Vögtle and L. Rossa, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 515 (1979)
- 36) T. Otsubo, D. Stusche, and V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc., 43, 3466 (1978)
- 37) L. Friedman and H. Shechter, J. Org. Chem., 26, 2522 (1961)
- 38) H. H. Wasserman and P. M. Keehn, J. Am. Chem. Soc., 91, 2374 (1969); R. L. Howy and P. M. Keehn, Tetrahedron Lett., 1043 (1976); J. Am. Chem. Soc., 99, 3797 (1977); T. Otsubo, H. Horita, and S. Misumi, Synth. Commun., 591 (1976)
- 39) M. S. Neuman and M. V. George, J. Org. Chem., 26, 4306 (1961)
- 40) R. C. Fuson and N. Rabjohn, Org. Synth. coll. vol. 3, p. 557.
- 41) R. H. Mitchell and V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc., 96, 1547 (1974)
- 42) W. Anker, G. W. Bushnell, and R. H. Mitchell, Can. J. Chem., 57, 3080 (1979)
- 43) S. Ito, Pure Appl. Chem., 54, 957 (1982) and references cited therein.
- 44) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, and G. A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience-Wiley, New York, 1965, p. 203; J. Dale, Tetrahedron, 13, 1683 (1974); A. Castellan, J.-M. Lacoste, and H. B.-Laurent, J. Chem. Soc., Perkin II, 411 (1979)
- 45) H. Higuchi and S. Misumi, Tetrahedron Lett., 5571 (1982); H. Higuchi, M. Kugimiya, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *ibid.*, 2593 (1983)
- 46) 樋口ら、第47春季年会(京都)予稿集p. 985 (1983)  
H. Higuchi, K. Tani, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, in preparation.

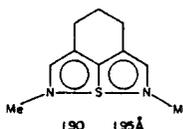
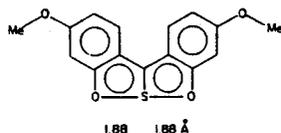
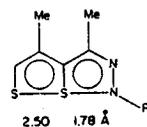
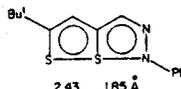
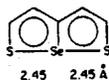
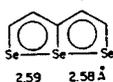
- 47) H. Stolte, *Ber.*, 19, 1577 (1886); S. Morimoto, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 557 (1954);  
*Chem. Ber.*, 51, 11234c (1957)
- 48) See the Table I in the third chapter.

Table XIX-1 Geometry of selenophene, thiophene, and furan as determined by the microwave method

BOND	BOND LENGTH (Å)		
	Selenophene <sup>18</sup>	Thiophene <sup>24</sup>	Furan <sup>25</sup>
Heteroatom—C(2)	1.8547	1.7140	1.3621
C(2)—C(3)	1.3695	1.3696	1.3609
C(3)—C(4)	1.4332	1.4232	1.4309
C(2)—H(2)	1.0700	1.0776	1.0750
C(3)—H(3)	1.0792	1.0805	1.0768
ATOM GROUP	ANGLE		
	Heteroatom—C(2)—C(3)	111°34'	111°28'
C(5)—heteroatom—C(2)	87°46'	92°10'	106°33'
C(2)—C(3)—C(4)	114°33'	112°27'	106° 3'
Heteroatom—C(2)—H(2)	121°44'	119°51'	115°55'
C(4)—C(3)—H(3)	122°52'	124°16'	127°57'



( Organic Selenium Compounds—Their Chemistry and Biology; Edited by  
 D.L. Klayman and W.H.H. Gunther, Wiley-Interscience, New York (1973) )



( Organic Sulphur Chemistry Structure, Mechanism and Synthesis; Edited by  
 C.J.M. Stirling, Butterworths London and Boston )

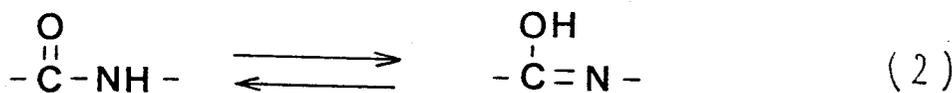
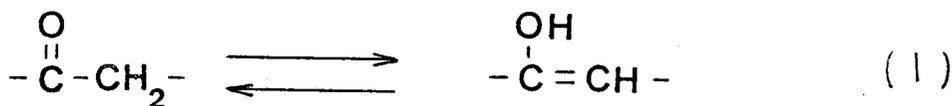
- 49) E.E. van Tamelen and S.P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3789 (1962); E.E. van Tamelen, *Angew. Chem.*, 77, 759 (1965); T.R. Evans, R.W. Wake, and M.M. Sifain, *Tetrahedron Lett.*, 701 (1973); G.N. Taylor, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 101, 237 (1976)
- 50) S.L. Kammula, L.D. Iroff, M. Jones, Jr., J.W. van Straten, W.H. de Wolf, and F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5815 (1977); W.H. de Wolf and F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 2813 (1974); K. Weinges and K. Klessing, *Chem. Ber.*, 109, 793 (1976); L.A.M. Turkenburg, J.W. van Straten, W.H. de Wolf, and Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3256 (1980)

- 51) T.Otsubo and S.Misumi, *Synthetic Commun.*, 8, 285(1978)
- 52) R.A.Egli, *Helv.Chim.Acta.*, 53, 47(1970)
- 53) A.Funke and O.Rougeaux, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 12, 1050(1963)
- 54) M.G.Newton, T.J.Walter, and N.L.Allinger, *J.Am.Chem.Soc.*, 95, 5652  
(1973)
- 55) E.Migiricyan and S.Leach, *Bull.Soc.Chim.Belges*, 71, 845(1962);  
E.Vögel, H.Kiefer, and W.R.Roth, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 3, 942(1964);  
E.H.White and R.L.Stern, *Tetrahedron Lett.*, 193(1964)
- 56) E.J.Corey and A.G.Hortmann, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 4033(1963)
- 57) W.R.Roth and B.Peltzen, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 3, 440(1964)
- 58) G.J.Fonken and K.N.Mehrotra, unpublished data.
- 59) F.O.Rice and A.L.Stallbaumer, *J.Am.Chem.Soc.*, 64, 1527(1942)
- 60) G.R.Evanega, W.Bergmann, and J.English, Jr., *J.Org.Chem.*, 27, 13(1962)
- 61) H.Prinzbach and H.Hagemann, *Angew.Chem.*, 76, 600(1964)
- 62) T.Umemoto, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 593  
(1973); R.H.Mitchell and V.Boekelheide, *J.Am.Chem.Soc.*, 96, 1547  
(1974) and references cited therein.
- 63) 樋口ら、第46回構造有機化学討論会(新潟)予稿集p. 522 (1982)
- 64) A.Contantio et al., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1970, 907, 912

## 第 2 章

### 構造異性性及び反積層効果

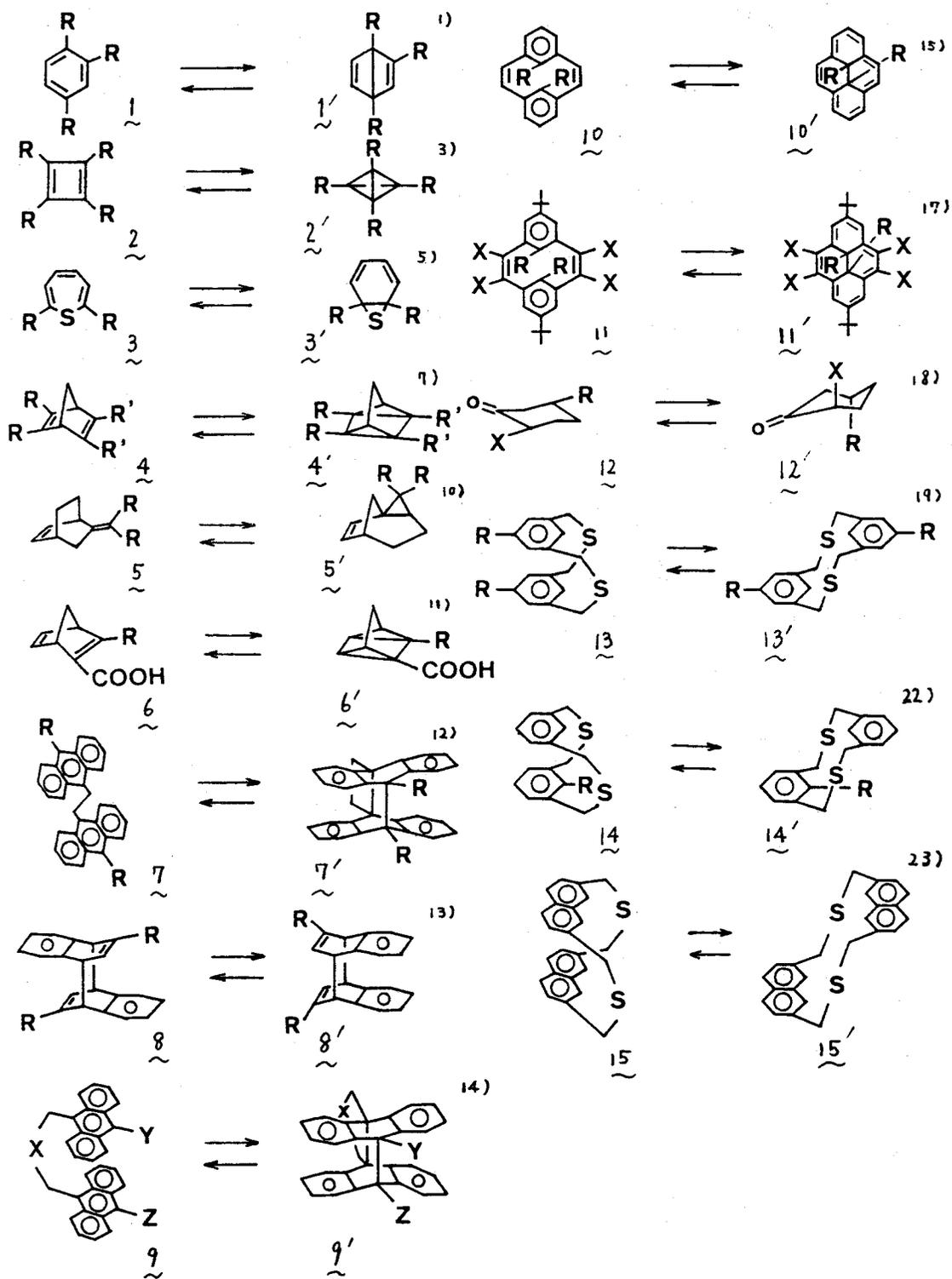
序) ある可逆な系において  $PH$ , 温度, 圧力, 溶媒, 濃度等, 化学種間の熱力学的安定性に及ぼす効果については, 互(互)様な手法を用いて数多くの興味ある研究がなされて来ている。ケトン類におけるケト-エノール平衡, また, ペプチド類におけるアミド-イミヒドリン平衡といった互変異性に関する上記効果の及ぼす研究報告は新しく紹介する必要もないであろう。この外的効果による構造上の異性化系の観察とは異なり, ある特定の化学反応・分子運動による異性化系に及ぼす要素として置換基の影響, すなわち, 分子内に含まれる内的効果の影響に関する研究も精力的に行なわれている。



特に構造有機化学の分野では, 置換基の種類といった観点に加え, 置換位置のもたらす効果など反応速度に関する研究・分子の熱安定性に関する研究分野で幅広く調べられ, また, そのような成果を利用して困難であると考えられていた対応する異性体の単離さえ可能となる例が近年数多く報告されて来ている。図1は, こうした骨格構造の変換を大きく示す構造転換系の代表的な例の一部をまとめたものである。中でも, 立体障害の大きなアルキル基により置換されたベンゼン 1 やシクロブタジエン 2 およびチエピン 3 は興味深い。その立体反撥解消が駆動力となり, 1 は定量的に異性化してデューベンゼン 1' を与える<sup>1)</sup>。この反撥は室温で元に戻る異性化を妨げる要因ともなっており, 1' は蒸留可能な安定な化合物である。また, テトラハ

☒

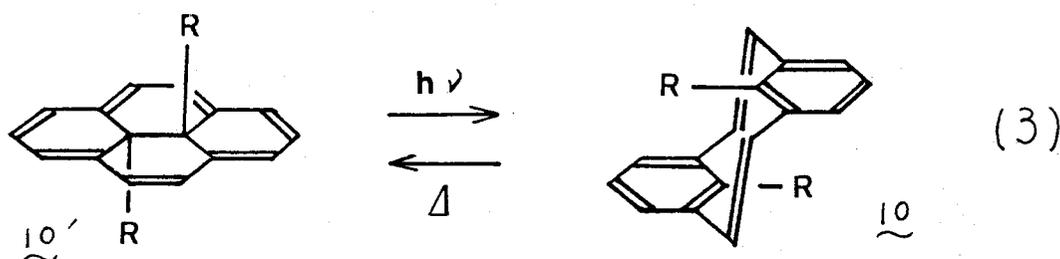
1



ドラン 2' については、構造有機化学者としてスーパーファンととも<sup>2)</sup>、長年その合成を見ながら、夢の化合物の一つである<sup>3)</sup>。シロブタジエン 2 の原子価異性体であるが、(光異性化条件下では軌道対称性の点から禁制のため容易にアセチレンへ開裂することが直接の理由である。合成に成功する前の計算では、歪みのエネルギーは 129~137 kcal/mol もあることが算定されており上記光条件下において生ずるシラジカル種形成を防ぐことが 2' を合成する唯一の糸口であることが古くから指摘されていた<sup>4)</sup>。この背景の下に、*t*-Bu 基の導入がなされ直接テトラドラン骨格合成に成功したことは印象に深い。このものは、130°C で対応するシロブタジエンを与え、再び光異性化してテトラドラン 2' へ変る事が確かめられており、多くの関連研究がなされて来ている<sup>5)</sup>。これと同じ考え・手法の下に、テトラ-*t*-Bu-チエピン 3 が合成・単離されたことは記憶に新しいであろう<sup>6)</sup>。チエピン 3 については、R=H の時は直ちに異性化してチアノルカラジエン 3' を与え、その後、脱硫と同時に分解経路を辿るといふ不安定な性質とは極めて対照的である。*t*-Bu 基の熱力学的な安定化の寄与する効果を見事に反映した合成例であるが、これよりチエピン骨格の X 線結晶解析初め、興味ある報告が数多くなされている<sup>7)</sup>。ノルボルナジエン (NBD) 4 のクアドリシフルエン (QC) 4' への異性化反応<sup>8)</sup>は、その関連化合物 5 - 7 とともに、量子収量ならびに歪みエネルギーとしての蓄積量の大きさが注目され、今日の社会要請の一つである代替エネルギーの研究対象として期待されるものの代表例である。しかしながら、4 が通常肝心の太陽光を吸収しないため、高価な触媒や増感剤の採用においてその光異性化効率を高めている状態であったが<sup>9)</sup>、最近、分子内電荷移動型吸収帯を利用する考えの下に種々の置換基の導入によりその打開策が功を奏しつらとされている<sup>10)</sup>。また、水系での異性化条件の確立観点から実用開発面を意識した報告も多くなされている<sup>11)</sup>。

この他にも、光エネルギー吸収効率を向上させたり、より温和な異性化条件を見出し、種々の構造異性化系に関して置換基の変換の数をくわの検討が加えられている<sup>(12)-(14)</sup>。

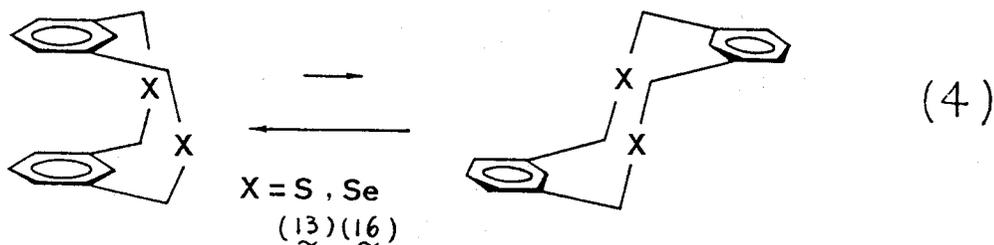
マツシロファン-ジエン 10 および シヒドロピレン 10' はユニークな原子価異性を示す異性体の関係にある<sup>(15)</sup>。シヒドロピレン 10' は、低分子量炭化水素としては珍しいエマルトグリーン<sup>(16)</sup>の結晶であり、1963年、Bockelheide (ニエ) 初めて合成された安定な化合物である。このものは、Rが水素の場合には容易に空気酸化を受けて不可逆的にピレンを与えるのに対し、Rがメチルやエチル基の場合には可視光を吸収して対応する[2.2]マツシロファン-ジエン体 10 を与える。この 10 は熱的に不安定で単離が難しく、暗所・室温で直ちに再び14π電子系シヒドロピレン型平面分子 10' へ戻るといふ光原子価異性化反応の典型例として多くの研究がなされて来た<sup>(16)</sup>。発色団の大きな構造変化と



とも、それに伴う大きな環電流の差異を顕著に反映して、特に置換基Rを与える影響については構造有機化学者にとってスベフル的<sup>(17)</sup>に大変興味ある点であろう。この反応系については、近年、種々の置換基変換を行なって異性化効率との相関や各異性体の安定性などへの影響を調べる研究を初めとして多くの関連報告がなされている<sup>(17)</sup>。

ジチア[3.3]マツシロファン 13 や シロヘキサノン 12 は置換基の反転あるいは環反転に伴って生ずる配座異性に関する例である。特に、1968年、日本とドイツで独立に初めて合成されたこと知られるジチア[3.3]マツシロファン

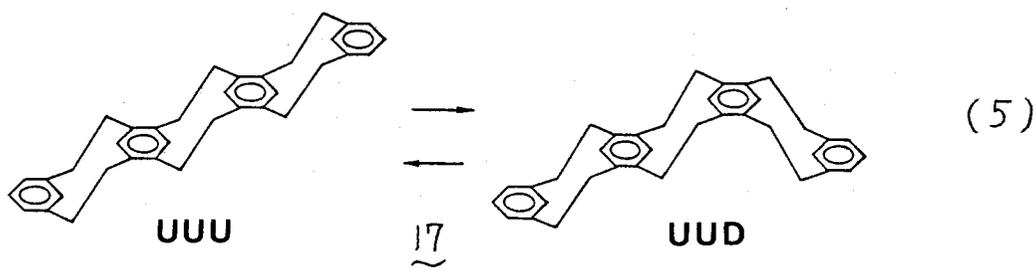
13 (R=H)は、当初、溶液中シ型とアンチ型の平衡混合物と考えられ、初めはシ型で存在している結論<sup>19)</sup>。しかたが、X線結晶解析やその後の詳細なスワフトル研究結果<sup>20)</sup>から、固液両状態においてすべてシ型で存在していることが見出された。一方、イオウの代わりにセレン原子に置換えた、ジセレン[3.3]メタシロファン<sup>16)</sup>は、ジクロロメタン：クロロホルム(3:1)溶液中、シ型および



アンチ型の平衡混合物として存在していることが確かめられている<sup>21)</sup>。この両者における差は、イオウ原子に較べて若干大きなセレン原子が組込まれることによる自由度の低下に起因しているが、ベンゼン環の反転エネルギーはおよそ 8.0 kcal/mol であると観測されている。この系については、他にも種の置換基を置換位置での検討が加えられ、一般に電子吸引基が導入されるとシ型が、供与基が導入されるとアンチ型が優先するという傾向が見出されている<sup>22)</sup>。

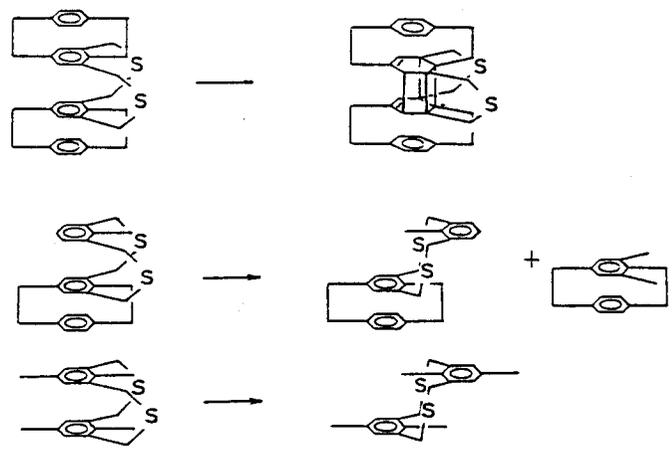
図中の他にも様々な構造異性化系が種数多く知られているが、置換基の導入に対応するヘテロ原子への変換による効果とこの観点に集約されていることに気付く。著者は、この内的要素として新しく[2.2]パラシロファン構造を組込むことによる効果、すなわち、従来の新しい架橋様式が様々な構造異性化系に及ぼす影響という点に興味を持ち、これによる新しい物性の観測を期待して本研究に着手した。既に、三角状より、多段階メタシロファン類の熱異性化変換系についての系統的な研究がなされているが<sup>24)</sup>、本架橋様式から成る積層効果による構造異性化系への影響と関連して研究は過去になく、興味ある知見

が得られるものと思われる。π電子系成分が部分的にしか重なっていない×積層系架橋様式とは違って、積層部分分子骨格が堅固に固定され、しかも、(ほぼ完全重なり)型に近いパラ位様式で架橋されていることによる環相互作用が構造異性化系にどのような影響を与えるかは興味あるところである。この点からすれば、第1



章で論ずる多層ジチアアゾロファン光異性化反応は、反応性および反応生成物の安定性およびその積層効果の代表的な最初の例としてもながめることが出来る。本

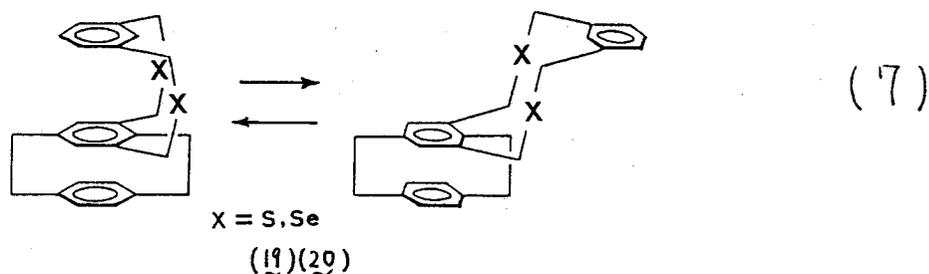
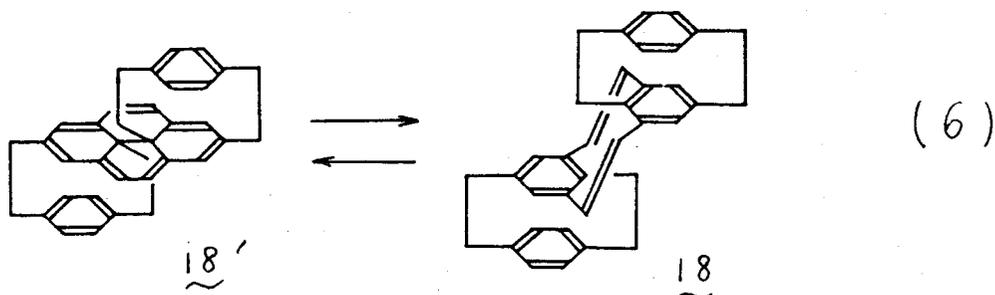
図 2



章では、特に、その対象系として次の二者を取挙げた。すなわち、式(6)に示す如く、異性化により大きく変化した環電流に対して上下端ベンゼン環がどのような挙動を示すか。即ち、異性化過程および各異性体の安定性およびその積層効果

など、構造・物性の両面で興味ある積層ジヒドロピレン系についての検討がその一つである。

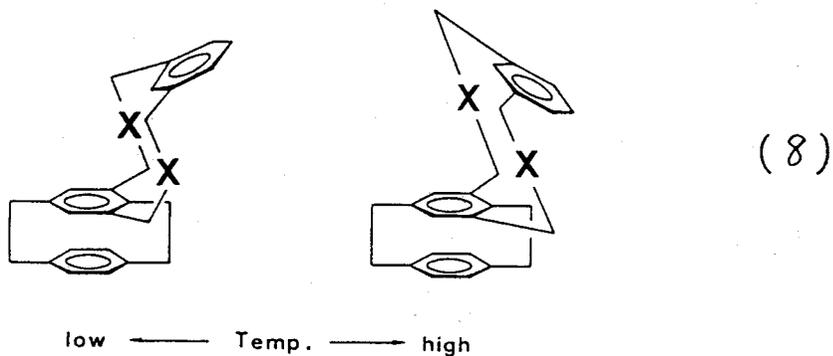
私、ベンゼン環の反転に伴うジヘテロ[3.3]メタシロファンの新型およびアンチ型平衡系に及ぼす積層効果についての検討を第二に取挙げた。



その結果、

- (i) 原子価異性体である四層シロファン-ジエン体 18 の合成に成功した。対応するジヒドロピレン体 18' への異性化反応は光および熱によるいずれの条件においても徐々に分解反応を起すのみで 18' の確認には至らなかった。しかしながら、15, 16-ジヒドロピレン 10' の熱的安定性の高さは対照的に、積層化の効果により著しい安定性が原子価異性体ジエン型の系に逆転するという興味深い結果が判明した<sup>25)</sup>。
- (ii) 内側ベンゼン環をパラおよびメタ位で架橋した新しい型の各種積層シロファン[3.3]メタシロファンの合成を行った。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルによる配座解析を行った。母体ジヘテロ[3.3]メタシロファンでは、チア系・セレン系いずれにおいてもシン型が優先もしくはシン型のみの配座異性体として存在するのは対照的に、積層型はその両者いずれにおいても配座平衡は存在

せず、熱的安定性が全く逆転してアンチ型のものが配座で存在することがわかった<sup>61)</sup>。また、温度可変測定により、メタ位架橋ベンゼン環は低温ではアンチ型配座と併存するが対面型ベンゼン環へ突込むように、高温では分離するから、この熱運動の重心を変化させることが見出された(式(8))。



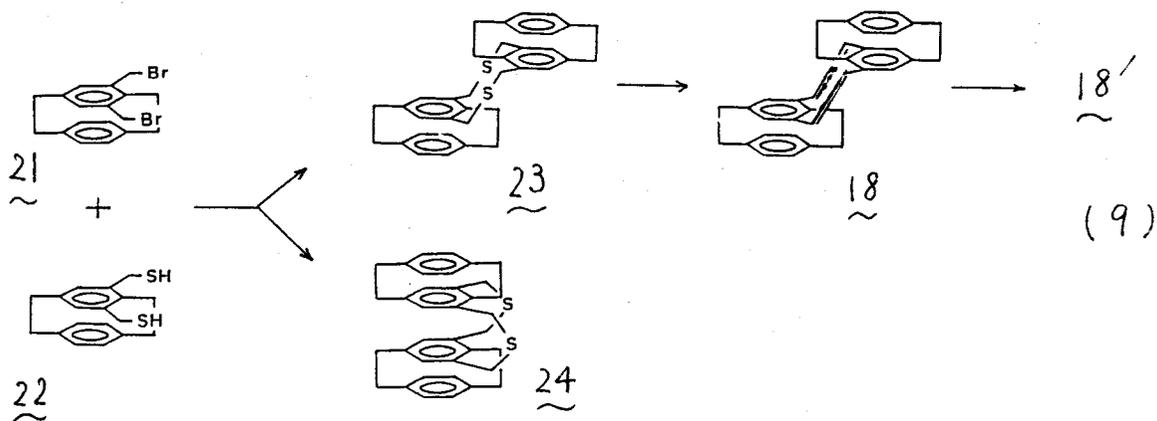
以上、上記二者の構造異性化系について、積層効果に関して述べる。

## [1] 積層メタシロファン - ジヒドロピレン系に関して

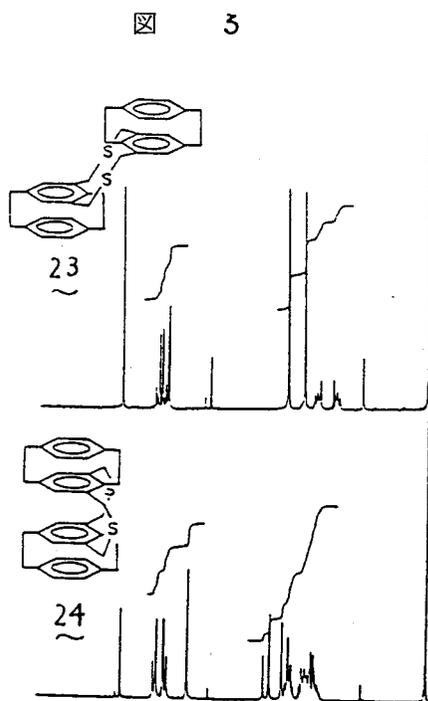
### 1) 合成に関して

積層ジヒドロピレン 18' の合成に関しては、Boekelheideらの方法<sup>15)</sup> により、四層シロファン - ジエン体 18 の互変異性化反応により目的物へ導く経路を計画した(式(9))。ちなみに、第1章で議論するシニ型四層ジシロファン 24 の合成<sup>66)</sup> の時、ほぼ1:1の比で得られるアンチ型異性体 23 が上記ジエン体 18' の出発物質である。ちなみに、高度稀釈条件下、ビスプロピド 21 とこの中から導かれる対応するビスチオール 22 とのカップリング反応により、統計的配座を受け、混合物として得る。アンチ型異性体 23 がヘキサンセベンゼンに対して難溶であることを利用して、分別再結晶ならびにカラムクロマトグラフィー操作の併用により分離精製を

行ない、両者とも安定な無色結晶として単離した。図3は、両者の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。アンチ型 23 において、内側ベンゼン環プロトンはシシ型のものである。

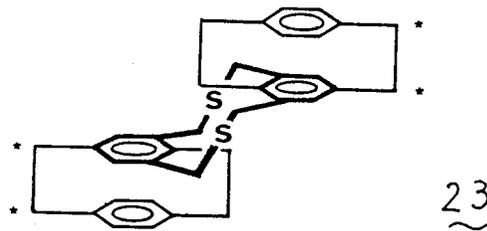


0.5 ppm 低磁場シフトにて δ 6.10 ppm に現われ、[2.2]パラゾロファン部分構造が階段状となって対面するベンゼン環からの磁気異性性の影響とかなり免れていることを強く支持している。亦、S-ベンジル架橋メチレンプロトンは鋭い単一線として δ 2.30 ppm に現われてジチア[3.3]系としての特性が顕著に保持されており、この部分での速いツイスト運動が起きていることを示している。しかも、内側ベンゼン環がパラオフェニル位で架橋された新しい架橋様式の反映であり、積層部分骨格が堅固に固定されていることより発現する性質の一つであろう。これはアンチ

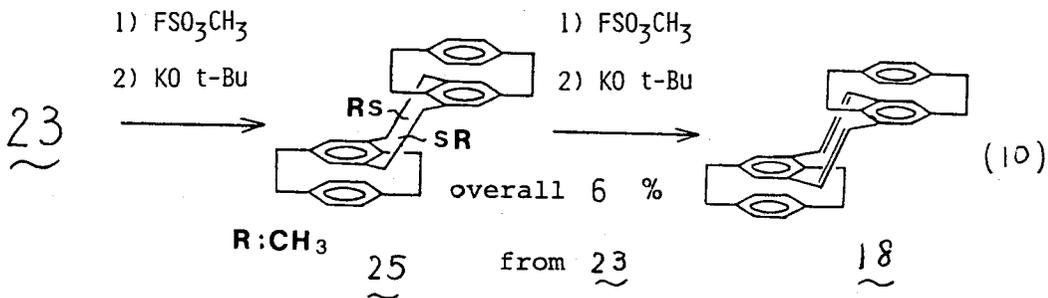


型とシン型はその堅固な分子構造のため、熱運動により相互の変換・異性化はできないので、シン型の *S*-ベンジルメチレンプロトンの *AB* パターンとして現れ方を比較すると大変興味深いと同時に両者間の識別シグナルとなることがわかる。更に、アチ型 23 において  $\delta$  2.92 ppm にやはり鋭い単一線が見出される。図 4 中、\*印の架橋メチレンプロトンに帰属すべし、 $A_2B_2$  多重線として現れ出るシン型のそれは対照的である。これは、シン型においては主として四個のベンゼン環が重なり型を強制すべし内側メチレン鎖間の立体圧縮に起因していると考えられ、この効果のないアチ型 23 については何れ原子ならば非等価なベンゼン環に与る影響は、これらメチレン部 (\*印) には殆んど反映しないことがわかる。

図 4

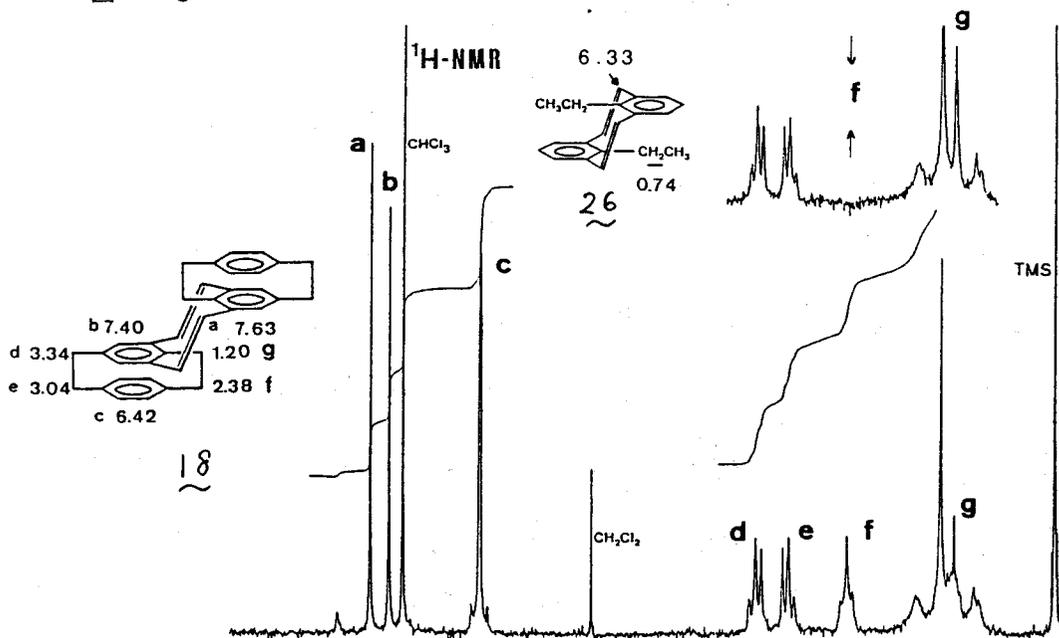


四層シロファン-ジエン体 18 を与える前駆体は上記のように分離精製したアチ型 23 の方である。このものに対し Borch 試薬  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHBF}_4$  やマジックメチル  $(\text{FSO}_3\text{CH}_3)$  で *S*-メチル化してスルホニウム塩とし、次いで強塩基処理による Stevens 転位<sup>27)</sup> を施して転位生成混合物 25 とした後、混合物の再々 *S*-メチル化し、強塩基で Hofmann 脱離を行なって、18 のジエン体へ導いた。ジエン体 23 から約 6% の収率である。分離精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにおいて行ない、白色結晶として得た。尚、この過程で *S*-メチル化試剤として Borch 試薬を用いた場合よりも、次の転位反応処理による結果はマジックメチルを用いた方が収率的に高かった。再、

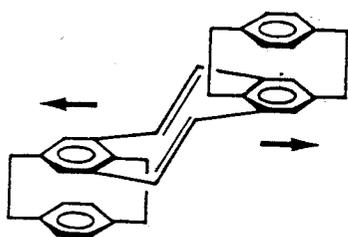


シン型 24 についてもジエン体へ導く処理を行なったが、第二段階の S-メチル化の際マジックメルの塩化メレン溶液を加えると同時に反応液は黒く濁り、次段階で通常の塩基処理をしても樹脂化したものが得られなかった。図 5 は得られた 18 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルである。各シグナルの帰属は、図中に示した通りであるが、Bockelheide 型  $\text{M}^2\text{C}_2\text{H}_2$  シン体 26 のメレンプロトン  $\delta$  0.74 ppm を基準とすれば、約 0.5 ppm 低磁場シフトした  $\text{H}_g$  プロトンは  $\delta$  1.20 ppm に現われている。この隣接するメレンプロトン  $\text{H}_f$  が  $\delta$  2.38 ppm に見出さ

図 5



れる。各々の[2.2]パラジロファン成分が一層近接し、かつ、二重結合が導入されたこと(図F)。外側架橋メチレンプロトン  $H_d$ ,  $H_e$  の化学シフトが前駆体 23 の場合とは異なって明瞭に識別できることがわかる。上部に合せて示した図は、架橋メチレンプロトン  $H_f$  と二重照射の結果、隣接内部プロトン  $H_g$  とのカップリングが解けていることを表わしている。また、オレフィンプロトン  $H_a$  については、その比較物質 26 の対応するプロトンよりも 1.28 ppm 低磁場シフトしている点などから、パラジロファン構造の導入により 26 とはかなり異なる立体配座をとっているものと推定される。現在のところ、各プロトンの化学シフトは  $^{13}C$  の分子模型に於て考察により、各々の[2.2]パラジロファン成分同士がより遠くからよう天印の方向へスライドする配座となっているものを解釈している。この駆動力については、架橋内部メチレン部と対面するベンゼン環との熱運動による反撥が考えられるが、明確な原因については尚検討はなされてはならない。



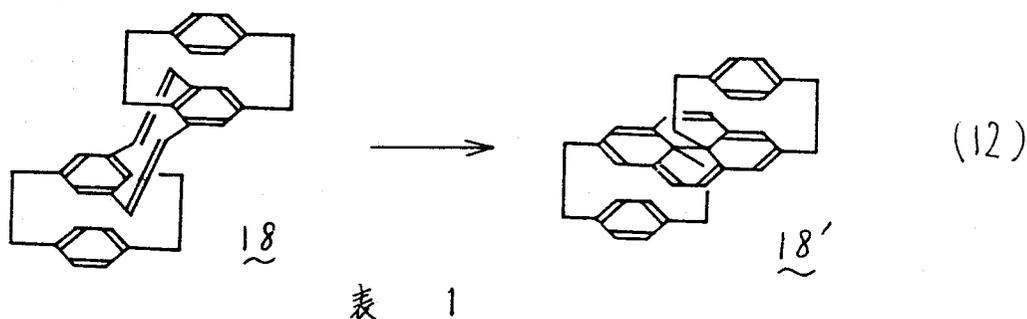
(11)

18

Boekelheide 型シロファン-ジエン体 10 が生成と同時に室温で容易に環化して 14 π 電子系ジヒドロピレン型 18' へ異性化する<sup>27)</sup>のことは対照的に、上記のように得られた四層シロファンはジエン体で室温で十分安定に存在する。これは、*n*-Bu 基などの置換基導入による熱的安定化と同様<sup>1)3)5)</sup>、積層化による極めて興味深い性質の発見の一つであるといえるであろう。

2) 積層ジヒドロピレン型  $18'$  への異性化反応に関して

得ぬ。四層シロファン-ジエン体  $18$  において架橋内部メチレン H $\alpha$  に由来する  $\delta$  1.20 ppm のシグナルは疲環異性化して 14  $\pi$  電子系ジヒドロピレン体  $18'$  と変化し、かつりの高磁場領域に移動して共鳴することが予想される。特に、このシグナルを指標として Bockelheide と大坪とによるコロン合成<sup>29)</sup>の研究に導いて、第一に、このジエン体  $18$  と先で疲環させて積層ジヒドロピレン  $18'$  に導く各種の条件を適用した。反応はすべて脱気した THF- $d_6$  溶液封管中で行ない、 $^1$ H-NMR スペクトルを追跡した。表 1 はその結果をまとめたものである。



IRRADIATION OF  $18$  IN DEGASSED THF- $d_6$  WITH

a/ HIGH press. Hg LAMP at  $-80^{\circ}\text{C}$  ~  $-30^{\circ}\text{C}$ , 2 h 30 m  
NOT CHANGE

b/ LOW press. Hg LAMP at  $-80^{\circ}\text{C}$  ~  $-30^{\circ}\text{C}$ , 2 h 30 m  
NOT CHANGE

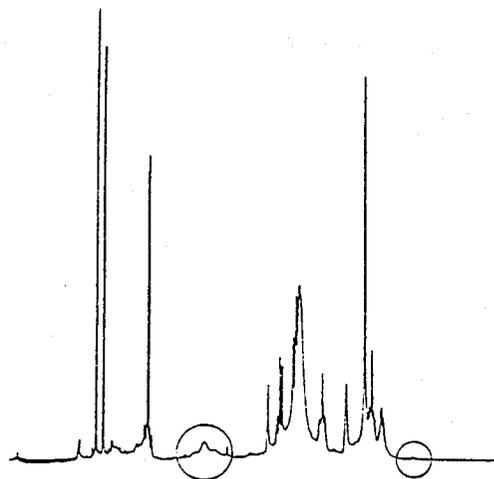
at room temp., 18h

GRADUALLY DECOMPOSE

高圧および低圧いずれの水銀灯の照射においても  $-80^{\circ}\text{C}$  から  $-30^{\circ}\text{C}$  の範囲ではジエン体  $18$  は全く変化しなかったが、低圧水銀灯による長時間照射で次第に分解反応が起るに始まった。一方、Bockelheide 型ジエン体  $10$  に見ら

れるよう。暗所・室温 $\sim 40^{\circ}\text{C}$ における熱的環化反応条件も適用した。しかし、図6に示したよう。明らかに分解反応だけと起すのみで環化反応生成物と思われずシリアルは見出しできなかった。

図 6 THERMAL REACTION OF 18  
IN THF- $d_6$  AT  $40^{\circ}\text{C}$  (30min.)



この結果については現在のところ次のよう  
考えている。すなわち、18 において炭素Aと  
炭素Bで環化して結合形成するのはあるが、  
[2.2]パラジウム骨格を形成する  
電子環が大きくボート型に折曲っているこ  
とから推察して、反応点が離れ過ぎて  
おり、また、[2.2]パラジウムとい  
う高度に歪みのかかっているユニットを成分

とするため、分子全体が僅かな変形も非常に難しい状態に在り、熱的あるいは光化学的に不安定な状況に置かれたことで分解反応が先行したものと解釈される(図7)。

図 7

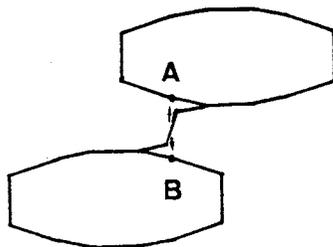
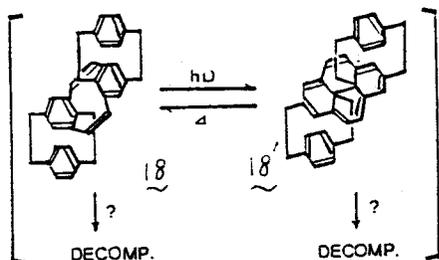
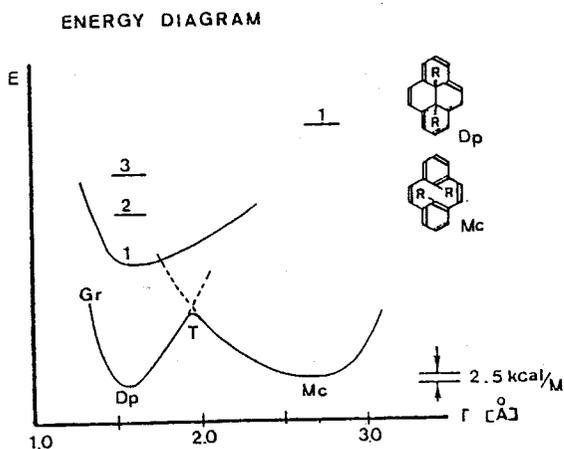


図8は、母体10の各異性体に関するエネルギー図である<sup>30)</sup>。縦軸はエネルギー準位、横軸は反応点間炭素A, Bの距離と目盛っている。すなわち、ジシクロピレン体Dpは可視光の吸収により励起一重項状態となり、若干熱エネルギーを得て、対応するメシロファン-ジエン体Mcへ異性化し、このものは再び室温で十分に越えることのできる程度の遷移状態と經由して熱的過程で元のジシクロピレン体Dpへ戻るというサイクルで解釈される。

図 8

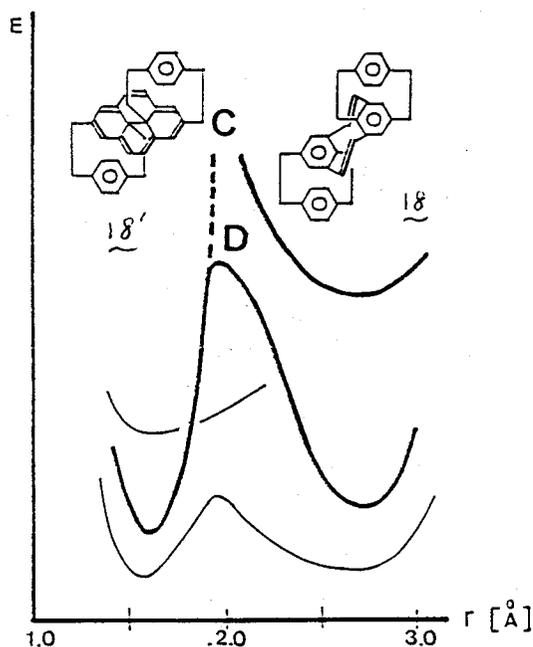


一方、本研究により合成されたジエン体18に関しては、既述の通り、高度に歪みがかかった[2.2]パラシロファン構造が導入されたことにより、15中の原子価状態においても母体の対応する各と比べて若干高いエネルギー状態となっておりことが推測される。そうして、合わせて描いたエネルギー曲線から明らかなように、注目する炭素-炭素AB間の距離が僅かでも変化することによってそのエネルギー状態は大きく変わるという、深い谷と持つエネルギー曲線となっていることが予想される。光反応では、破線の交点Cまで、熱反応では山D点と越えるだけのエネルギーと外部から与えてやればよい訳であるが、適用した条件下ではその活性化エネルギーの小さな分解過程が先行してしることも解釈している。

遅やかに異性化して行くため、初単離精製が困難である母体ジエン体 10 とは違って、積層化により構造異性化系におけるその遷移状態のエネルギー状態が高くなる結果、ジエン体 18 として安定な単離確認が出来ることとなる。

図 9

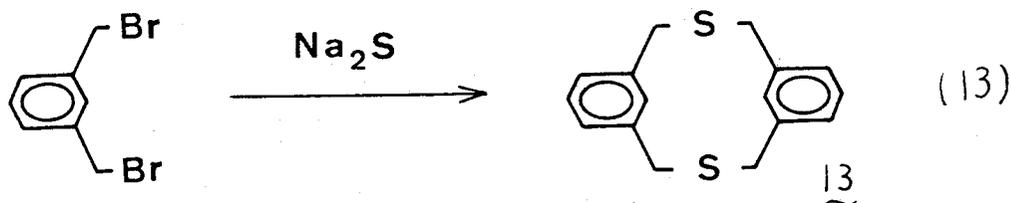
ENERGY DIAGRAM



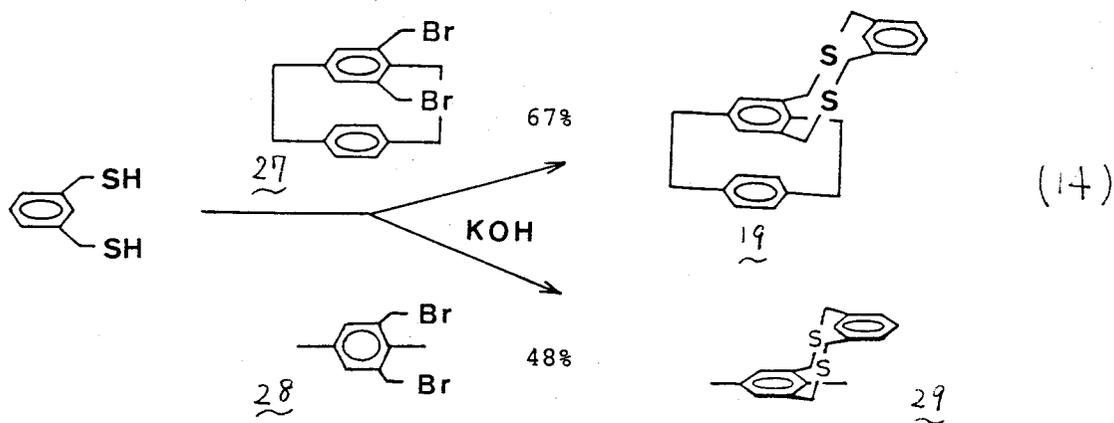
[2] 積層ジエノロ[3.3]メタシクロファンクシン型およびアンチ型配座相互関係に關して

1) 積層ジエノロ[3.3]メタシクロファンの合成に關して

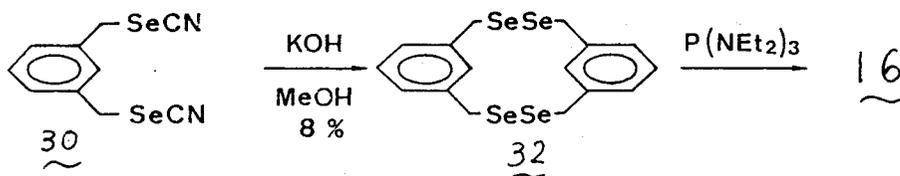
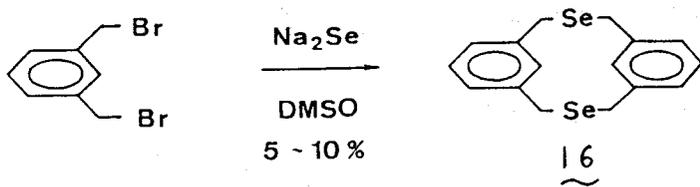
2,11-ジチア[3.3]メタシクロファン 13 は、<sup>19)a</sup> 火田ら および <sup>19)b</sup> Vogtle らによりほぼ同じように合成されたが、いずれも、高度稀釈条件下、1,3-ビスブロモメチルベンゼンとナトリウムスルファドにより自己カップリングさせる方法で行なわれた。その



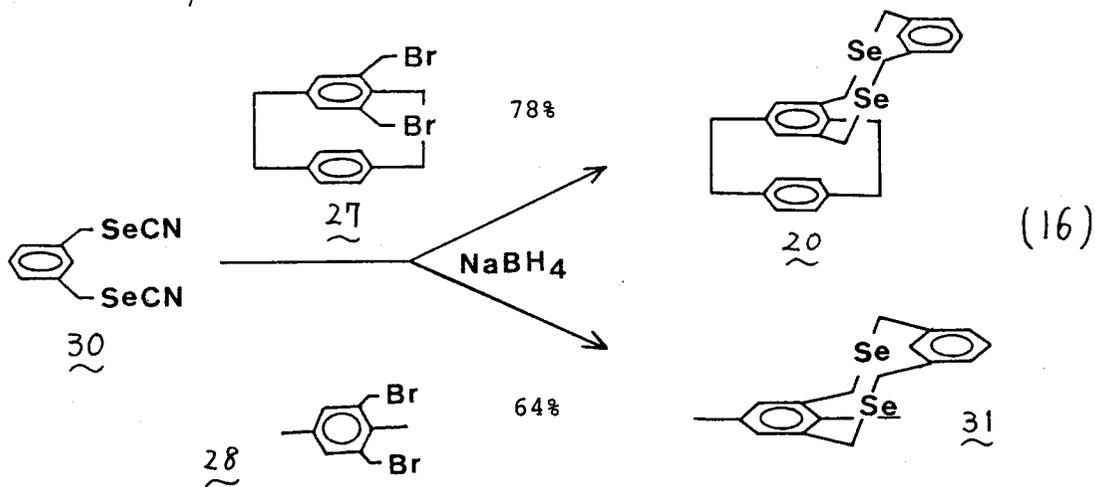
後、この方法に準じて環状スルフィドの応用合成が数多く報告されているが<sup>31)</sup>、本法によるその合成収率は総じて低い。しかも、本研究目的に必要な非対称な成分同士から成るシロファン合成には適用できないという欠点を持っている。この観点から、やはりよく知られるこの代わるカップリング手法として、ビスブロム体と対応するビスチオール体とを塩基性存在下に反応させる方法<sup>32)</sup>により、積層ジチア[3.3]マクロファン $\underline{19}$ とその比較化合物 $\underline{29}$ の合成を行なった。



概、ジセチア[3.3]マクロファン $\underline{16}$ は、式(15)に示した方法に従って Mitchell により初めて合成された。一方は、ジチア[3.3]マクロファン $\underline{13}$ の合成法を拡張応用したもので、ビスブロム体をナトリウムセレンドにより自己カップリングさせる方法<sup>21)</sup>であり、他方は、そのブロム体から容易に調製できるセレンジアナート体<sup>33)</sup>をアルカリ条件下、中間に生成するセレンレートアニオンが空気酸化を受け易いことを利用して、一旦テトラセレン体 $\underline{32}$ へ導き、このものから2原子の脱セレンを行なう方法<sup>34)</sup>である。しかしながら、第3章で詳論するより、この両者のいずれの方法による合成も収率が低く、不溶性ホリマーからの分離精製も決して容易ではない。しかも、式(13)と同様、対称な成分同士から成るシロファン類の合成には適用できないことがわかる。そこで著者は、チオールに対応するセレンルが塩基性下に極めて空気酸化を受け易いという性質に着目して種々の条件検



討を行なった結果、ビスブロン体と対応するビスセリシアナート体とを還元的条件下にカップリングさせるという方法を採用して高収率でジセナシロファン類を合成することに成功した<sup>35)</sup>。本法により、式(16)に示すように、積層ジセナ[3,3]メタシロファン 20 およびその比較化合物 31 を合成した。このように非対称成分同士から成るジセナシロファン類の合成も可能となった。積層シア体 19 およびジセナ体 20、両者いずれの合成においてもビスブロン体 27 および 28 がカップリング反応の際の重要な片方であるが、これらは第1章で論じるニニ型四層シロファン合成の際の有用な合成中間体でもあり、その合成経路・一般操作については既に詳論したので本章では省略する<sup>36)</sup>。



2) 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファン<sup>19</sup>の配座<sup>16</sup>について

ジヘテロ[3.3]メタシクロファンには、ベンゼン環上に孤立なプロトンとして  $H_i$  が存在するがシ型あるいはアンチ型いずれの配座を優先するかによりこのプロトンは対面するベンゼン環からの磁気異方性の影響を顕著に反映する。特に、 $^1H$ -NMRスペクトル上に  $H_i$  が劇的に異なる程大きなシフト変動を示すことで有力な情報を提供する<sup>16</sup>ため、互換性のシグナルに注目して、その挙動観察は配座解析の際の学法手段となってきた<sup>20)~22)</sup>。本節で合成した積層ジヘテロシクロファン類 19, 20 についてこの  $H_i$  プロトンに注目して観察を行ない、その化学シフト  $\delta H_i$  値と母体 13, 16 のそれと合わせて表 2 に示した。また、図 10 に 4 者の  $^1H$ -NMR スペクトルを掲げた。

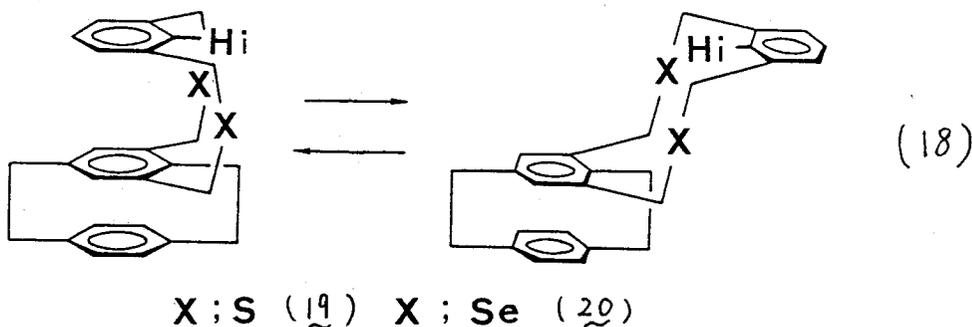
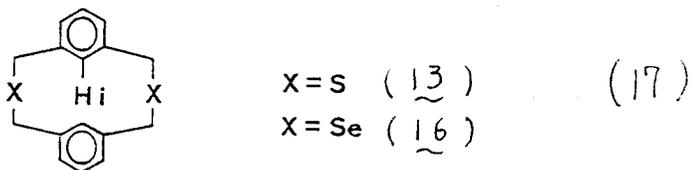
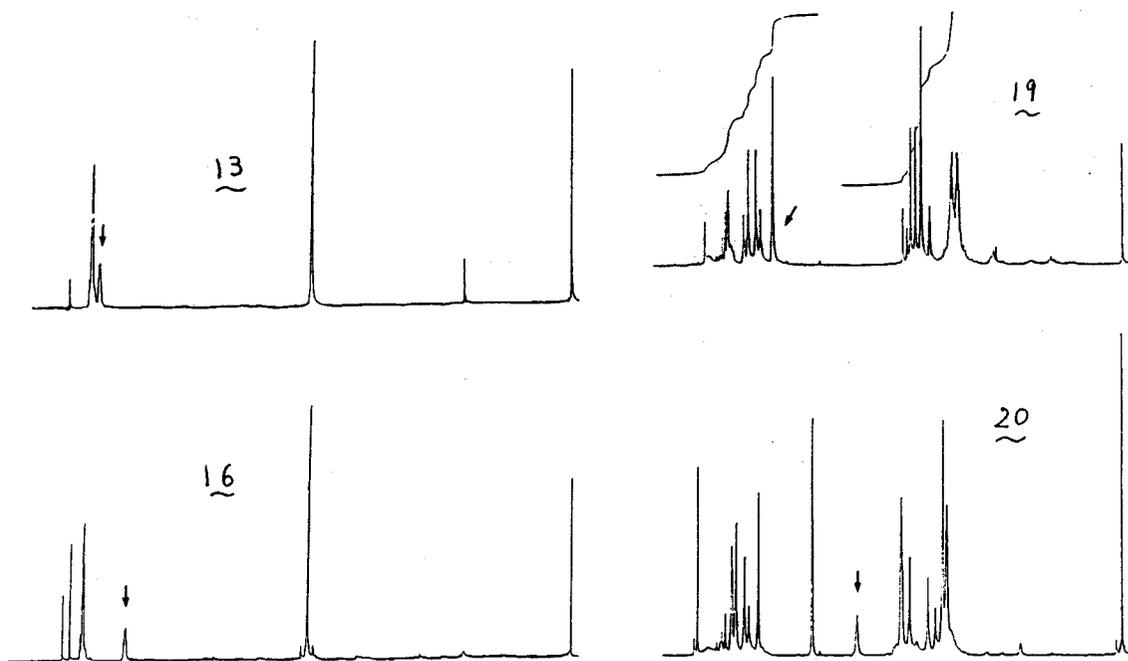


表 2  $\delta H_i$  ppm -  $CDCl_3$

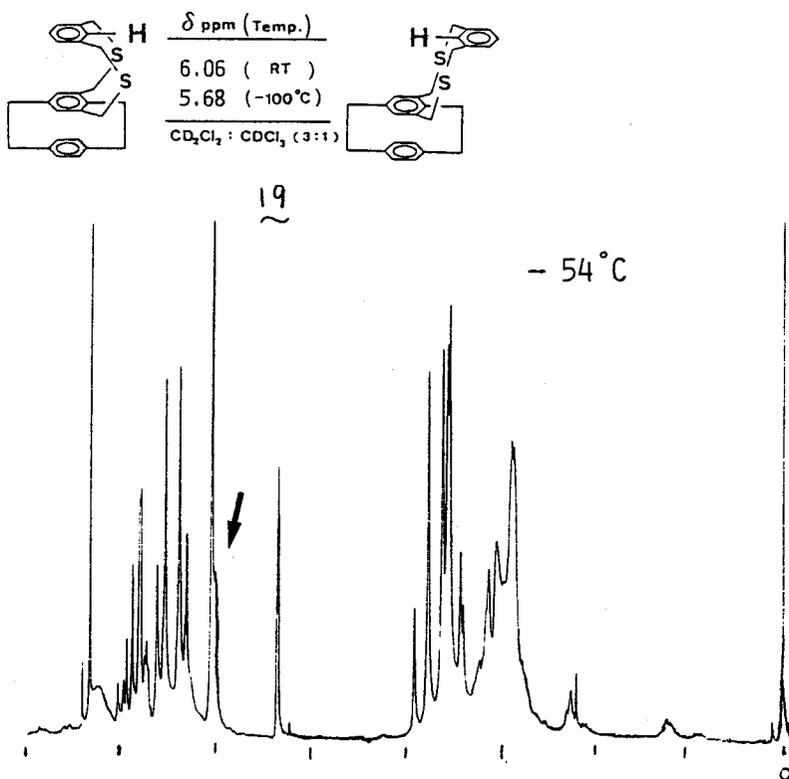
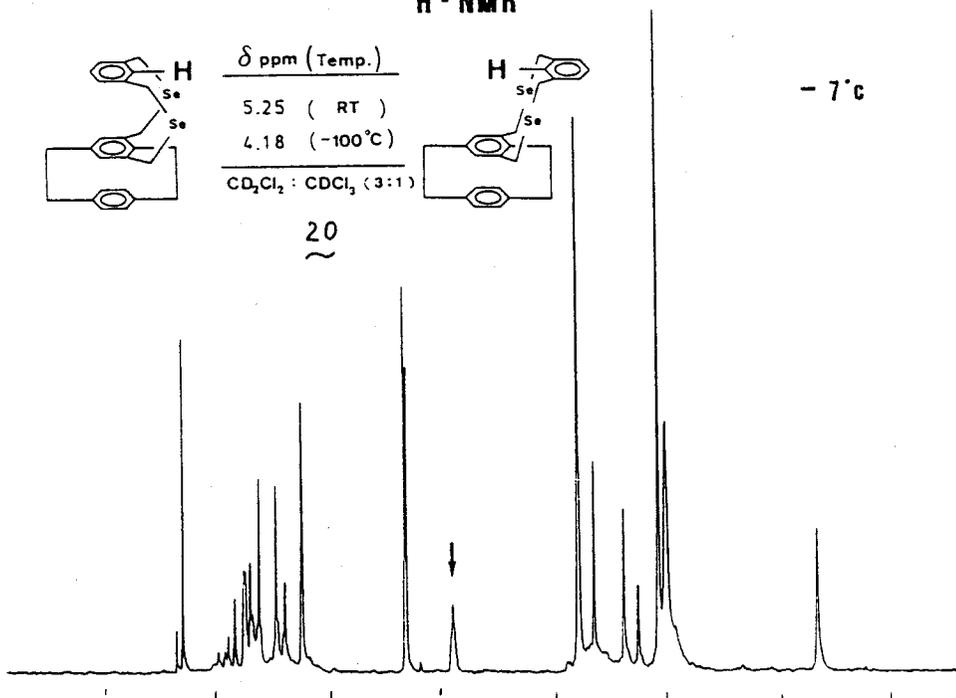
	S		Se
<u>13</u>	6.78	<u>16</u>	6.46
<u>19</u>	6.06	<u>20</u>	5.25



既述に於て、母体シクロシロファンについては、チア体<sup>13</sup>では固液両状態のいずれにおいてもチア型配座で存在しており<sup>20)</sup>、チアセナ体<sup>16</sup>では室温ではほぼ4:1の比率でやはりベンゼン環同士が均重なり合ったシナ型配座を優先的に平衡混合物として存在していることが報告されている<sup>21)</sup>。JH<sub>2</sub>の温度可変<sup>1</sup>H-NMR測定による解析から、ベンゼン環の反転エネルギー ΔG<sup>‡</sup>は8.0 kcal/molと見積もられており、T<sub>coalescence</sub> = 95°Cが観測されている。積層化によりチア体では0.72 ppm, セナ体では1.21 ppm高磁場シフトしていることがわかるが、特に、セナ体では第三の積層部ベンゼン環による磁気異方性効果の増加分<sup>37)</sup>を考慮しても異常なシフトである。このことは、積層化により平衡がずれてアンチ型配座異性体の比率が著しく増大しているか、あるいは、アンチ型のみの配座で熱安定化していることの可能性を示唆しているといえる。このことを確かめるために、図中矢印を付したH<sub>1</sub>プロトンに



11

**<sup>1</sup>H-NMR**

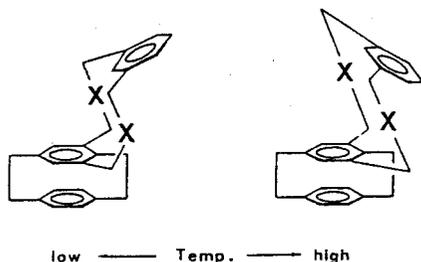
注目して低温での $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行なった。積層シロファンにおける[3.3]メタシロファン骨格のジオメリーが反転遷移状態では母体の $\underline{13}$ ,  $\underline{16}$ の値と殆んど変わらないとすれば、ベンゼン環の反転エネルギーも母体の場合と殆んど大きく異ならないうであろう。尤も、著者は、この場合には分子量の増加とともに大きくなると考えている。この仮定の下測定を行なったが、セレン体 $\underline{16}$ の $-95^\circ\text{C}$ という $T_c$ 温度に対し、三層シレン体 $\underline{20}$ では $-100^\circ\text{C}$ においてもコアレス現象は観察される $\delta 4.18\text{ppm}$ に共鳴して高磁場シフトするのみであった。他のシナルについては、温度低下とともに徐々にプロトシナルへと変化して行く半面、その化学シフトについては全体として殆んど変動は見受けられないことがわかる。尤も、三層シチア体 $\underline{19}$ でもヒプロトンは $-103^\circ\text{C}$ で $\delta 5.64\text{ppm}$ へ高磁場シフトするのみであった。

以上の結果は、三層シヘテロシロファン $\underline{19}$ ,  $\underline{20}$ はいずれもアンチ型のみの配座で存在することの可能性を強く支持するものと解釈できる。もし、シン型およびアンチ型配座の平衡混合物であれば、セレン体においては $-95^\circ\text{C}$ よりも高い測定温度でコアレス現象が観察されるであろう。尤も、低温となったことで特に $\delta$ -ベンジルメチレンの吸収シナルのパターンに大きな変化が観察されるはずである。室温において既にこの $\delta$ -ベンジルメチレンプロトンが明瞭なAB四重線として現われている事実も一初配座に固定されているという上記の結論を裏付けていると言える。とすると、アンチ型からシン型への環反転が観測されるであろうことを期待して、昇温実験を行なった。しかし、 $140^\circ\text{C}$ においても架橋メチレン部乃至ヒプロトンの吸収パターンに顕著な変化は見られず、ヒプロトンは逆に低磁場シフトする傾向を示して、その反転活性化エネルギーはかなり高くなっていることが予測される。

このスペクトル挙動の観察から、図12に示したような積層シヘテロ[3.3]メタシロ

ロファンは1,2,4,6-アニチ型の配座を保ちながら、低温ではヒプロトンが対面するベンゼン環に突込むように、高温ではより遠くからその熱運動の重心と変化させていることが結論づけられる。このように積層化にシジヘテロ[3.3]メタシロファン<sup>26)</sup>の安定な配座が全く逆転したことは極めて興味深い現象である。

図 12



アニチ型配座のこうした熱安定化の原因については次の二者が考えられる。

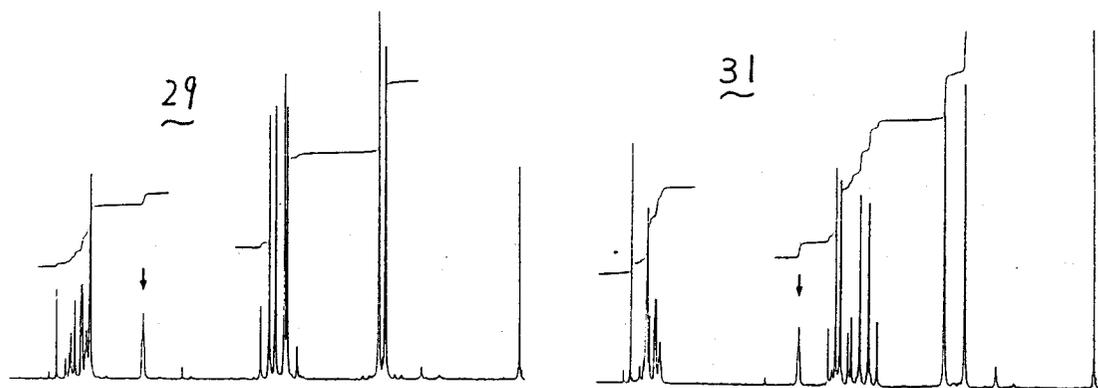
- (i) シニ型配座となることによるベンゼン環同士のπ電子反撥が大きい
- (ii) 積層アニチ型配座においては、対称成分分子であるメタシロファン<sup>13, 16</sup>の配座とは異なって多少傾いた格好になっており、イオウ原子上の孤立電子対とδ-ベンジル位メチレンプロトンとの重なり合いによる立体反撥が部分的に既に解けていると考えられる。すなわち、反撥解消のためにシニ型配座への反転を必要とする駆動力が存在しないのである。

母体メタシロファンでは(i)および(ii)の相殺分の僅かなエネルギー獲得によりシニ型配座が優先している訳であるが<sup>20)33)</sup>、積層化効果によりエネルギー均合いが完全に崩れてアニチ型配座のみが存在を有利にしているのである。

さて、積層シジヘテロ[3.3]メタシロファン<sup>19</sup>および<sup>20</sup>が非常に安定なアニチ型配座をとって存在しているとはいえ、140°Cの状況下でも環反転が観測されないほどの熱安定性は如何なる構造上の要因に基づくのであろうか？ この点について更に検討を加えるためにこちら積層メタシロファン類の最も基本的な比較化合物<sup>29, 31</sup>についてその<sup>1</sup>H-NMR

スペクトルの観測を行なった。表3 および図13 はその結果である。チア体 29 とセレン体 31 とで、積層系の場合の  $\Delta\delta_{Hi}$  0.81 ppm よりも更に広がって  $\delta_{Hi}$  1.27 ppm もの異常な差が見受けられるが、マツシロファン 12 員環環状構造に組込まれた両カルコゲン原子の影響が顕著に反映していることがわかる。カルコゲン原子を含む結合の交角は両者においてほぼ等しいにも拘らず、原子半径が大きく<sup>4)</sup>なるため、セレン体 31 においては極小歪みへの配座変化として  $H_i$  プロトンが対面するベンゼン環に突込むように、外側ベンゼン環が異常に傾くことと余儀なくされていると思われる。

図 13



シラネトラメチル体における  $\delta_{Hi}$  は母体マツシロファン 13, 16 (2元)より、三層マツシロファン 19, 20 の場合と比較して更に高磁場シフトしている点は驚くべき事実である。特に、セレン体 31 について、 $\delta_{Hi}$  は母体の純粋なアンチ型セレン体における -102

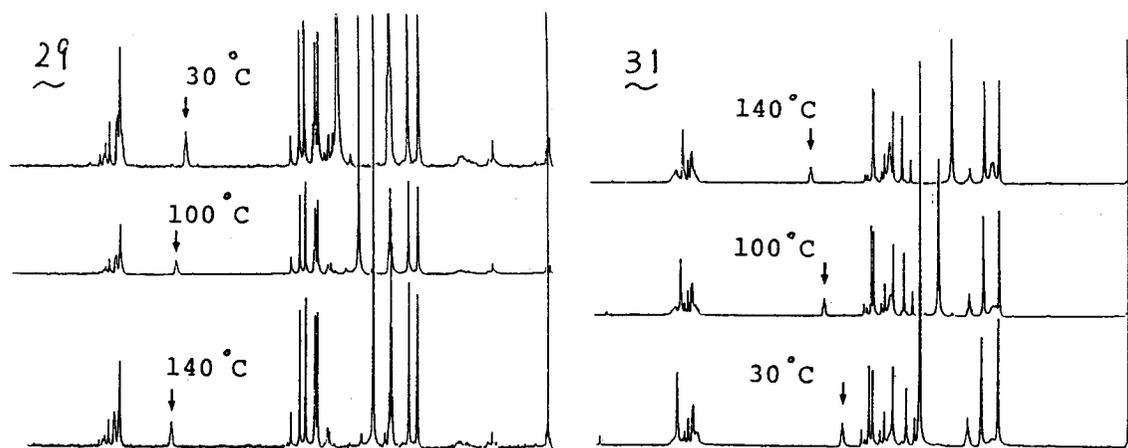
表3  $\delta_{Hi}$  ppm -  $CDCl_3$

	S		Se
13	6.78	16	6.46
19	6.06	20	5.25
29	5.89	31	4.62

°Cでの値  $\delta 4.5 \text{ ppm}^{21)}$  に匹敵する値である。-110°C での低温測定、および 140°C での高温測定も行なった。結果、図 14 に見せるように、積層メタシクロファン系と同様：からテトラメチルメタシクロファン系もアンチ型のみ配座異性体として存在していることが結論づけられる。

以上の結果から、三層シハテロ [3.3]メタシクロファン 19, 20 がアンチ型配座異性体として安定に存在するのは、シハテロ [3.3]メタシクロファン部分構造が更なるハブリッジされた構造、すなわち、相対的に 1, 2, 3, 5 位置換様式を持つベンゼン環に起因していると考えられる。特に、9 位アルキル基の存在<sup>22)</sup>は、既述したアンチ型配座の高い熱安定性の原因となる (ii) の交差に大きく寄与するものであり、外側ベンゼン環に適度のジオメトリ変化と与えてヘテロ原子上の孤立電子対にメチルプロトンとの重なり合いを解消させるような役割を果していると考えられる。また、アンチ型配座における温度依存性については、外側ベンゼン環およびハブリッジメチル部の熱運動の自由度の変化に関連していると考えられるが、現在ところ、本質的な相関については不明であり、今後更に詳細な検討が必要である。

図 14 温度可変  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル



### [3] 実験の部

融点は未補正である。各スペクトルの測定は次の機器により行なった。測定に必要な溶媒はすべて試薬純度のものを使用した。

#### • $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

日立 Perkin Elmer R-24A (60MHz)

日本電子 PMX-60SI (60MHz)

日本電子 FX-100 (100MHz)

特に断わらない限り、重溶媒として  $\text{CDCl}_3$  を用いた。内部基準はテトラメチルシラン(TMS)である。

#### • IR スペクトル

日立 EPI-G2型

#### • Mass スペクトル

日立 RMU-7型 (70eV)

セレン化合物についてはセレン 80 ( $^{80}\text{Se}$ ) 同位体を基準にして分子イオンピークの値を記載した。

#### • UV スペクトル

日立 EPS-3T型 自記分光光度計

#### • 融点測定器

柳本微量融点測定器

#### • 光反応装置

高压水銀灯 ; 光化学用高压水銀灯 UVL-400P  
(理工科学産業株式会社)

低压水銀灯 ; 光化学反応装置 HALOS  
(英光社)

#### • 液体クロマトグラフィー

LC-08 (日本分析工業)

HLC-827 (東洋ソフ)

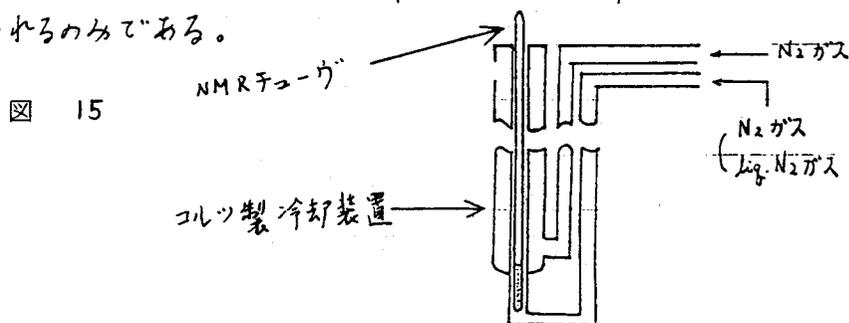
• 四層シロファン-ジエン 18

アンチ型四層ジテアシロファン 23 (500mg, 1.17mM) と乾燥塩化メチレン (20ml) に溶かし、氷冷・N<sub>2</sub>ガス雰囲気下でフロスルホン酸メチル (Magic Methyl; FSO<sub>3</sub>Me, 1ml) を15分以上要して滴下した。混合後、ゆくりと還流する程度に加熱し12時間保つ。減圧下に溶媒留去して得られる白色固体をアセトン洗浄し、真空乾燥する (定量的)。これをテトラヒドロフラン (150ml) に溶かし、カリウム-*tert*-ブトキシド (1g, 9mM) の *tert*-ブチール (20ml) 溶液と -10°C で攪拌下に加えた。室温で一晩攪拌を続けた後、稀塩酸で酸性溶液としベンゼンで抽出して飽和食塩水で洗浄する。無水塩化カルシウムで乾燥後、溶媒を留去して得られる残渣と短いシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにかけベンゼンで展開して Stevens 転位生成物 25 (100mg) を半固体状混合物として得る。このものを再びマジックメチル (0.2 ml) によりメチル化し、カリウム-*tert*-ブトキシド (200mg) で処理して上記と同様の操作を行なった。粗 Hofmann 脱離生成物をシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにかけヘキサン:ベンゼン (5:3) に展開してシロファン-ジエン体 18 (4mg, 6%) を得た。

無色プリズム晶 (ヘキサン-ベンゼン); dec. > 128°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 1.20 (4H, t, J = 3Hz, CH<sub>2</sub>) 2.38 (4H, t, J = 3Hz, CH<sub>2</sub>) 3.04 (4H, t, J = 7.6Hz, CH<sub>2</sub>) 3.34 (4H, t, J = 7.6Hz, CH<sub>2</sub>) 6.42 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 7.40 (4H, s, ArH) 7.63 (4H, s, olefinic H); MS, m/e, 464 (M<sup>+</sup>); Found, C, 93.12; H, 7.14%. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>; C, 93.10; H, 6.89%.

• シロファン-ジエン 18 のジヒドロピレファン 18' への光異性化反応の試み

ジエン体 18 (1mg) をテトラヒドロフラン (THF-d<sub>8</sub>, 0.4ml) に溶かし、コルツ製 NMR チューブに脱気封管した。-80°C で高圧水銀灯 (400W) あるいは低圧水銀灯 (30W) を照射し、その経時変化を NMR 追跡した。しかし、長時間照射によつて 18 は殆んど変化せず、室温での照射で徐々分解反応と推測される変化が観察されるのみである。



• 三層ジチア[3.3]×7シクロファン 19

ビスプロム体 27 (第1章における 50, 394 mg, 1 mM) と 1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (170 mg, 1 mM) のベンゼン溶液 (100 ml) と、水酸化カリウム (200 mg, 3.6 mM) を含むエタノール (1 l) 中に N<sub>2</sub> ガス雰囲気下、約 18 時間と要して攪拌還流させながら滴下する。溶媒留去して得られる残渣をシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムクロマトグラフィー操作により分離精製を行ない (ベンゼン : ジクロファン = 5 : 1)、269 mg (67%) のジチアシクロファン 19 を得る。ベンゼン-ヘキサンから再結晶して無色ポリスラム晶として得られる。mp.

; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.76 - 3.09 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 3.43, 3.61 (4H, AB<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>) 3.43, 3.70 (4H, AB<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>) 6.06 (1H, bs, ArH) 6.06 (2H, bs, ArH) 6.31, 6.50 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 6.78 - 6.97 (3H, m, ArH); MS, m/e, 402 (M<sup>+</sup>); Found, C. 77.54; H. 6.54%. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>; C. 77.61; H. 6.47%

• 6,9-ジメチル 2,11-ジチア[3.3]×7シクロファン 29

ビスプロム体 28 (第1章における 86, 292 mg, 1 mM) と 1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン (170 mg, 1 mM) のベンゼン溶液 (100 ml) 混合物と、水酸化カリウム (200 mg, 3.6 mM) を含むエタノール (1 l) 中に N<sub>2</sub> ガス雰囲気下、約 14 時間と要して攪拌還流させながら滴下する。溶媒留去して得られる残渣をシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムクロマトグラフィー操作により分離精製を行ない (ヘキサン : ベンゼン = 1 : 1)、144 mg (48%) のジチアシクロファン 29 を得る。ベンゼン-ヘキサンから再結晶して無色柱状晶として得る。mp. 103 - 106 °C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.10 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 2.20 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 3.58, 3.68 (4H, AB<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>) 3.75, 3.93 (4H, AB<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>) 5.86 (1H, bs, ArH) 6.71 (2H, bs, ArH) 6.70 - 7.08 (3H, m, ArH); MS, m/e, 300 (M<sup>+</sup>); Found, C. 75.09; H. 6.48; S. 21.22%. Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>; C. 75.33; H. 6.67; S. 21.33%

• 三層ジセレナ[3.3]×7シクロファン 20

ビスプロム体 27 (394 mg, 1 mM) と 1,3-ビス(シアートセル)メチル)ベンゼン 30 (第3章における 65, 314 mg, 1 mM) のエタノール : THF\* (50 ml, 1 : 1) 混合溶液と、水素化ホウ素ナトリウム (500 mg, 13 mM) を含むエタノール : THF\* (1 l, 1 : 19) 混合溶液中、Ar ガスを吹込みながら約 50 °C に加温下、18 時間と要して滴下した。少量の碎氷を加え、約 50 ml に濃縮した後、水-塩化メチレンを加えて有機層を洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去して得られる淡黄色固体をベンゼンで再結晶して無色ポリスラム晶を 388 mg (78%) 得る。mp.

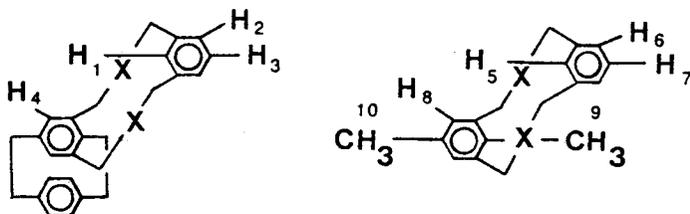
183-189°C (dec.) ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  = 2.98 (8H, s,  $\text{CH}_2$ ) 3.36, 3.67 (4H, AB<sub>2</sub>,  $\text{SCH}_2$ ) 3.71 (4H, bs,  $\text{SCH}_2$ ) 5.25 (1H, bs, ArH) 6.23 (2H, bs, ArH) 6.41, 6.62 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 6.65-6.95 (3H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 498 ( $\text{M}^+$ ); Found, C, 63.08; H, 5.11% Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Se}_2$ ; C, 62.90; H, 5.24% \* 第3章 実験の部 P. 180 参照

• 6,9-ジメチル 2,11-ジセチナ [3.3]  $\times$ 9シクロファン 31

ビスブロン体 28 (292 mg, 1mM) と 1,3-ビス(シアナトセリ)メチル)ベンゼン 30 (314 mg, 1mM) とのエーテル: THF\* (50ml, 1:1) 混合溶液と、水素化ホウ素ナトリウム (500mg, 13mM) を含む濃縮されたエーテル: THF\* (1l, 1:19) 混合溶液中、Ar ガスを吹込みながら約45°Cに加熱して約16時間要し滴下した。少量の碎氷を加え、約50mlに濃縮した後、水-塩化メチレンを加えて有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去して得られる淡黄色固体をヘキサン-ベンゼンで再結晶して淡黄色微結晶を 251mg (64%) 得る。dec. > 95°C ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta$  = 2.02 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ) 2.34 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ) 3.48, 3.68 (4H, AB<sub>2</sub>,  $\text{SCH}_2$ ) 3.93, 4.04 (4H, AB<sub>2</sub>,  $\text{SCH}_2$ ) 4.62 (1H, bs, ArH) 6.75-7.09 (3H, m, ArH) 6.99 (2H, bs, ArH); MS,  $m/e$ , 396; Found, C, 54.93; H, 4.93% Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Se}_2$ ; C, 54.82; H, 5.07% \* 第3章 実験の部 P. 180 参照

• シハテロ [3.3]  $\times$ 9シクロファン 19, 29, 20, 31 の温度可変  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル測定

各シハテロシクロファン (2~3mg) を低温測定用のために、 $\text{CDCl}_3$ :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.6ml, 1:3) 混合溶媒に溶かし脱気封管した。高温測定のために、 $\text{DMSO}-d_6$  (0.6ml) に溶かし脱気封管した。特徴的なプロトンの  $\delta$  値変化と次の表に示した。ベンゼン環の反転運動、あるいは転、シ型、アチ型、配座平衡に在れば、温度可変  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル測定において顕著な吸収シグナル変化の観測が期待される。H1 および H5 プロトンに注目して行なったが、低温になるにつれて低磁場シフトするのみでコアレス現象は全く観察されなかった。他のシグナルについてもその化学シフトは全体的には殆んど変化なく、低温になるにつれてブロードニングするばかりであった。架橋メチレン部についても、吸収パターンは反転が進行すればシグ



レットとなることが期待されるであろう。しかし、本論中で述べるような AB 型のパターンは終始変化しない。更に高温での測定 ( $> 140^{\circ}\text{C}$ ) を行なうことによりベンゼン環環反転は期待されるであろう。以上の結果から、これから先のジヘテロ[3.3]メタシクロファン類は、H<sub>1</sub>あるいはH<sub>5</sub>プロトンを含むベンゼン環は低温では対応するベンゼン環に突込むような配座に、高温ではそれから離れて位置するような配座に、しかも、アンチ型配座を保って熱運動の重心的自由度を変化させて存在していると結論することができる。

表 4  $^1\text{H} - \text{NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CDCl}_3 = 3:1$ )

X \ H	(19) S		(20) Se	
	$-100^{\circ}\text{C}$	RT	$-100^{\circ}\text{C}$	RT
H <sub>1</sub>	5.64	6.06	4.18	5.25
H <sub>2</sub>	6.82	6.90	6.7-	6.86
H <sub>3</sub>	6.95	6.82	6.9-	6.92
H <sub>4</sub>	6.13	6.06	6.35	6.23

表 5  $^1\text{H} - \text{NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )

X \ H	(29) S			(31) Se	
	$-100^{\circ}\text{C}$	RT	$140^{\circ}\text{C}$	RT	$140^{\circ}\text{C}$
H <sub>5</sub>	4.98*	5.70	5.91	4.45	4.96
H <sub>6</sub>	6.85*	6.78	6.78	6.76	6.78
H <sub>7</sub>	7.05*	7.00	6.86	6.87	6.88
H <sub>8</sub>	6.93*	6.71	6.72	7.04	6.93
H <sub>9</sub>	2.22*	2.11	2.05	2.02	2.05
H <sub>10</sub>	2.23*	2.22	2.18	2.28	2.24

\* observed in a mixture of  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 : \text{CDCl}_3 = 3:1$

- 1) E.E.van Tamelen and S.P.Pappas, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3789(1962); E.E.van Tamelen, *Angew. Chem.*, 77, 759(1965); T.R.Evans, R.W.Wale, and M.M.Sifain, *Tetrahedron Lett.*, 701(1973)
- 2) Y.Sekine, M.Brown, and V.Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3125(1979); V.Boekelheide, *Acc. Chem. Res.*, 13, 65(1980); Y.Sekine and V.Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1777(1981)
- 3) G.Maier, S.Pfriem, U.Schäfer, and R.Matusch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 520(1978); G.Maier and S.Pfriem, *Angew. Chem.*, 90, 551(1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 519(1978); G.Maier, V.Schäfer, W.Sauer, H.Harton, R.Matusch, and J.F.M.Orth, *Tetrahedron Lett.*, 1837(1978)
- 4) J.M.Schulman and T.J.Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4739(1974); G.Maier H.P.Reisenauer and H.-A.Freitag, *Tetrahedron Lett.*, 121(1978)
- 5) K.Nishino, S.Yano, Y.Kohashi, K.Yamamoto, and I.Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5059(1979); I.Murata, K.Nishino, S.Yano, Y.Kohashi, and K.Yamamoto, *Croat. Chem. Acta.*, 53, 615(1980)
- 6) J.M.Hoffman, Jr. and R.H.Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5263(1970); K.Yamamoto, S.Yamazaki, Y.Kohashi, I.Murata, Y.Kai, N.Kanehisa, K.Miki, and N.Kasai, *Tetrahedron Lett.*, 3195(1982)
- 7) R.B.Turner, W.R.Meador, and R.E.Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4116(1957); R.B.Turner, P.Goebel, B.J.Mallon, W.von E.Doering, J.F.Coburn, and M.Pomeranz, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4315(1968); H.K.Hall, Jr., C.D.Smith, and J.H.Baldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3197(1973); T.Laird, *Chem. Ind.*, 18, 186(1978); G.Jones, S.Chiang, and P.T.Xuan, *J. Photochem.*, 10, 1(1979); G.Jones, P.T.Xuan and W.Schwarz, *Tetrahedron Lett.*, 5505(1982)
- 8) C.Kutal, D.P.Schwendiman, and P.A.Grutsch, *Sol. Energy*, 19, 651(1977); C.Kutal, *Adv. Chem. Ser.*, 168, 158(1978); P.A.Grutsch and C.Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4228(1979); C.Kutal and P.A.Grutsch, *Adv. Chem. Ser.*, 173, 325(1979); M.E.Landis, D.Gremaud, and T.B.Patrick, *Tetrahedron Lett.*, 375(1982)
- 9) D.S.Kobakoff, J.-C.G.Bünzli, J.F.M.Orth, W.B.Hammond, and J.A.Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1510(1975) and references cited therein;

吉田ら、第43春季年会(東京)予稿集p. 848 (1981)

- 10) T. Kumagai, K. Murakami, H. Hotta, and T. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, 4705 (1982); T. Kumagai, M. Ichikawa, and T. Mukai, *Chem. Lett.*, 257 (1982)
- 11) K. Maruyama, K. Terada, and Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 46, 5294 (1981); K. Maruyama and H. Tamiaki, *Chem. Lett.* 1699 (1982)
- 12) H.-D. Becker, T. Elebring, and K. Sondros, *J. Org. Chem.*, 47, 1064 (1982)
- 13) R. Lapouyade, A. Nourmamode, and H. B.-Laurent, *Tetrahedron*, 36, 2311 (1980)
- 14) A. Dunand, J. Ferguson, M. Puza, and G. B. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3524 (1980); J.-P. Desvergne, A. Castellan, and H. B.-Laurent, *Tetrahedron Lett.*, 3529 (1981)
- 15) V. Boekelheide and J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1545 (1963); *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 51, 550 (1964)
- 16) F. Gerson, E. Heilbronner, and V. Boekelheide, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1123 (1964); H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 130 (1965); V. Boekelheide and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1709 (1967); J. B. Phillips, R. J. Molyneux, E. Sturm, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1704 (1967); V. Boekelheide and J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1695 (1967); V. Boekelheide and E. Sturm, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 902 (1969); B. A. Hess, Jr. and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1672 (1969); V. Boekelheide, C. Ramey, E. Sturm, T. Miyasaka, and B. A. Hess, Jr., *J. Org. Chem.*, 34, 1956 (1969); R. H. Mitchell, C. E. Klopfenstein and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4931 (1969); R. H. Mitchell, R. J. Carruthers, L. Mazuch, and T. W. Dingle, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2544 (1982)
- 17) M. Tashiro and T. Yamato, *J. Org. Chem.*, 47, 2783 (1982); *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3701 (1982) and references cited therein.
- 18) E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2301 (1953); N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja, and N. L. Lebel, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5876 (1960); E. J. Corey and R. A. Sneen, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 6269 (1956)
- 19) a: T. Sato, M. Wakabayashi, M. Kainosho, and K. Hata, *Tetrahedron Lett.*, 4185 (1968); b: F. Vögtle and L. Schunder, *Chem. Ber.*, 102, 2677 (1969); c: T. Sato, M. Wakabayashi, K. Hata, and M. Kainosho, *Tetrahedron*, 27,

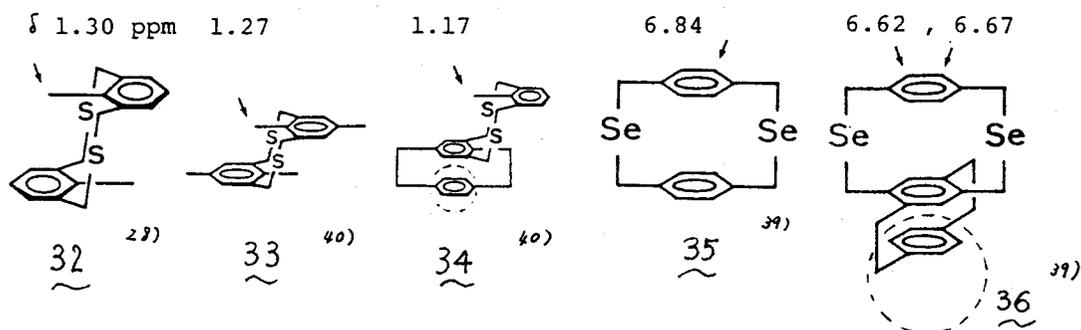
- 2737(1971); R.H.Mitchell and V.Boekelheide, J. Am. Chem. Soc., 96  
(1974)
- 20) W.Anker, G.W.Bushnell, and R.H.Mitchell, Can. J. Chem., 57, 3080(1979);  
F.Bottino and S.Pappalardo, Chem. Lett., 1781(1981); Y.-H.Lai, Hetero-  
cycles, 16, 1739(1981)
- 21) R.H.Mitchell, Tetrahedron Lett., 1363(1975)
- 22) N.Finch, C.W.Gemender, and B.P.Korzun, J. Org. Chem., 41, 2509(1976); F.  
Vögtle and P.Neumann, Tetrahedron, 26, 5299(1970)
- 23) F.Vögtle, R.Schäfer, L.Schunder, and P.Neumann, Ann., 734, 102(1970)
- 24) T.Umemoto, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 593  
(1973); T.Umemoto, T.Otsubo, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 1573  
(1974); Y.Kai, N.Yasuoka, and N.Kasai, Acta Crystallogr., B33, 754(1977);  
H.Iwamura, H.Kihara, S.Misumi, Y.Sakata, and T.Umemoto, Tetrahedron  
Lett., 3427(1978)
- 25) 樋口ら、第4 / 春季年会 (大阪) 予稿集 p. 705 (1980)
- 26) 樋口ら、第47春季年会 (京都) 予稿集 p. 1006 (1983)  
H.Higuchi, K.Tani, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, in preparation
- 27) V.Boekelheide and T.Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 89, 1709(1967)
- 28) V.Boekelheide and C.H.Tsai, J. Org. Chem., 38, 3931(1973); R.H.Mitchell,  
J. Am. Chem. Soc., 96, 1547(1974)
- 29) T.Otsubo, R.Gray, and V.Boekelheide, J. Am. Chem. Soc., 100, 2449(1970)
- 30) H.-R.Blattmann and W.Schmidt, Tetrahedron, 26, 5885(1970)
- 31) R.H.Mitchell and V.Boekelheide, Tetrahedron. Lett., 1197(1970); V.  
Boekelheide and R.A.Hollins, J. Am. Chem. Soc., 92, 3512(1970)
- 32) J.Bruhin, W.Kneubühler, and W.Jenny, Chima, 27, 277(1973); F.Vögtle and  
P.Neumann, Synthesis, 85(1973); N.Kannen, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.  
Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3307(1976) and references cited there-  
in.
- 33) See 21); H.Stolte, Ber., 19, 1577(1886); S.Morimoto, J. Chem. Soc. Jpn., 75,  
557(1954)

34) R.H.Mitchell, Can. J. Chem., 54, 238 (1976)

35) H.Higuchi and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 5571 (1982)

36) See Page 30 ; H.Higuchi, K.Takatsu, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 671 (1982); H.Higuchi, K.Tani, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, in preparation.

37) The author estimates the additional anisotropic effect with the third benzene ring at 0.3 ppm at most.



38) S.Ito, Pure Appl. Chem., 54, 957 (1982) and references cited therein.

39) These are the compounds 70 and 73 in the third chapter. Preparation and physical properties of them will be described there.

40) These are the compounds 88 and 4 in the first chapter. Preparation and physical properties of them will be described.

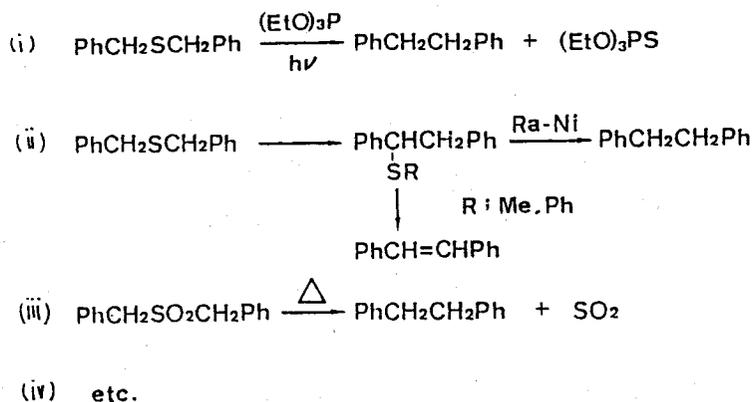
41) See reference 48) in the first chapter.

### 第 3 章

有機セレン化合物を合成中間体とするジロファンの新しい一般合成法の開発

序) 有機化学における最も基本的な反応である炭素-炭素結合と形成する反応において、付加化合物はその化学的性質により非常に広範な用途と展開(成果)を得る。付加原子を引抜くことにより炭素-炭素骨格を構築する代表例を図 1 に示す。

図 1

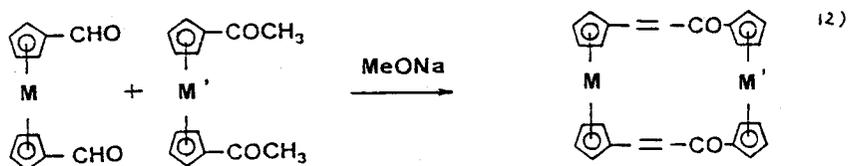
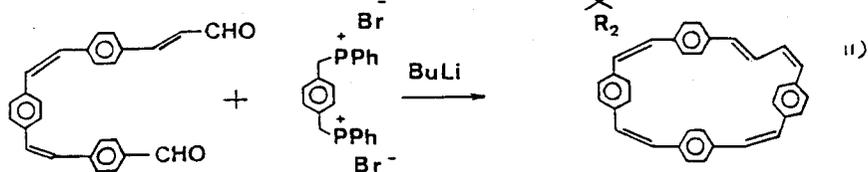
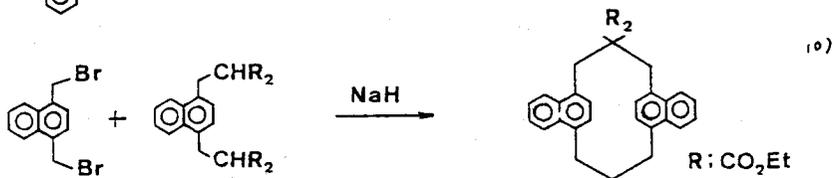
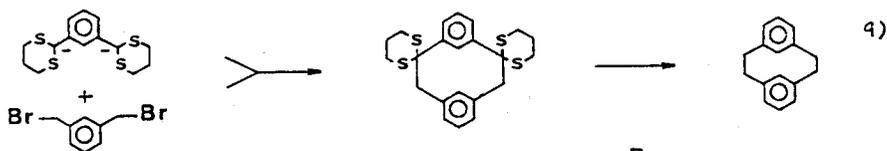


(i) は、光照射下、リンへの強い親和性を利用(光脱硫反応である<sup>2)</sup>)。 (ii) は Stevens あるいは Wittig 転位を施して得られるスルフィドを Hofmann 脱離して炭素-炭素二重結合へ<sup>3)</sup>、或、ラネ-ニッケルにより還元的に切断して単結合<sup>4)</sup>へと導く反応である。 (iii) は、光照射条件<sup>5)</sup>、あるいは、気相における熱分解条件<sup>6)</sup>を利用するものであり、(i) の型と同じくキレトロピー型反応の応用であるが、(i) や (ii) のおけるスルフィドが一般に非常に安定なため、通常炭素-付加結合を活性化させるためスルホンの形態に変換して適用される点の特徴である。

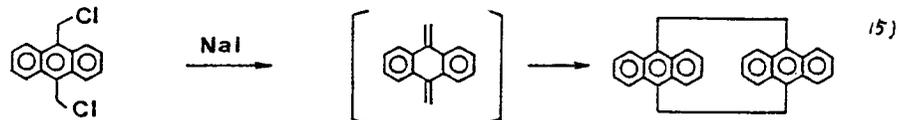
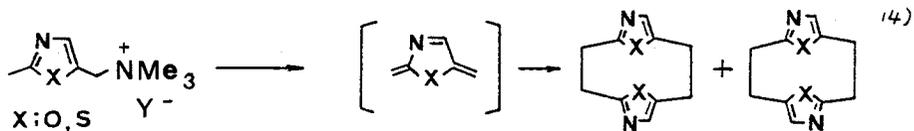
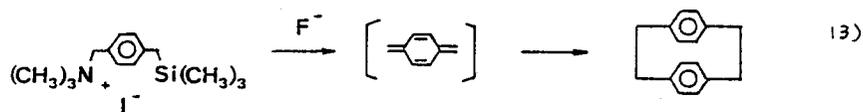
これらの反応も、有機合成手段という大きな観点からながめて非常に重要な反応であることはもちろんであるが、とりわけ環状ジチア体、すなわち、ジチアジロファンの光脱硫反応、或、そのビススルホン体の熱分解反応などがジロファン化学の発展に多大の貢献をなして来たこと

は総論でも紹介した<sup>21-6)</sup>。第1章で論じるシ型四層シハ<sub>2</sub>[3.3]メ<sub>2</sub>シロフ  
アンの光原子価異性化反応と第2章で論じる種の構造異性化系に及ぼす  
積層効果に関する合成途上の多くの中間体もイウ原子を引抜く合成手段  
が寄与するところ甚大である。様々な構造物性研究のモデル化合物として世界  
各国の化学者らにより急速に発展・展開されて来たシロファン化学。その歩みと  
ともに常にイウの化学への注視がなされ、応用されて来たことは疑う余地  
の無いところである。しかしながら、シロファン化学が集大成されるに至る今日  
でもおろそか、不安定性あるいは合成上の難点、また、収率良く得ること  
ができない等の理由からその合成が敬遠されがちなシロファン類が  
存在し、また、していることは否定し難く、こうした問題に挑戦・克服  
するため、世界の各国で新しい合成手段の開発に精力が注がれて来  
たのも、シロファン化学史における確固たる一つの流れとして認めること  
ができる。その一例として、構造有機化学者として長年夢のシロファン  
視されて来た [26] (1, 2, 3, 4, 5, 6) シロファン “スーパーフ  
ン”<sup>1)</sup> が Boekelheide らの巧みなる手法により見事に合成されたこと  
は記すに新しい<sup>2)</sup>。これにより、物性・反応性の研究が数多く報告されて  
いるが<sup>73)</sup>、熱分解反応によるシロフテンの二量化が随所に馬区  
使され、<sup>3)</sup> 非通常法とさえ言われている。イウ化合物を經由するシロフ  
ン合成法の概念をも打破る画期的かつ応用性の高い<sup>8)</sup> 合成手段  
といえるであろう。他にも、近年数多くシロファン合成法の報告がな  
されているが、以下に著者の考えに従い反応の性質を基準にしてク  
ラ<sup>9)</sup>別に分類してみる。

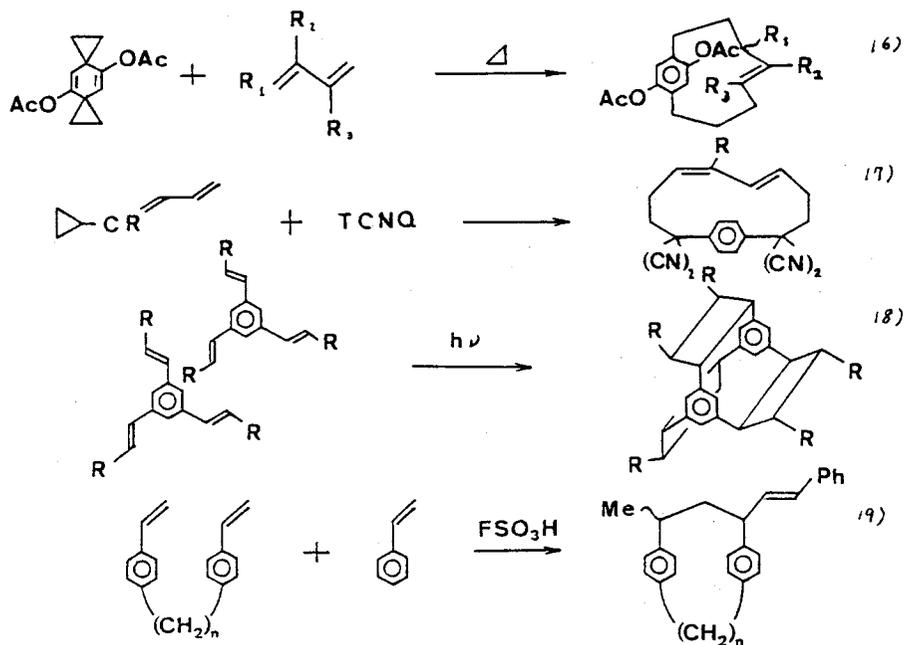
[ A ] 求核種炭素アニオン (カルバニオン) を利用するシクロファン骨格構築



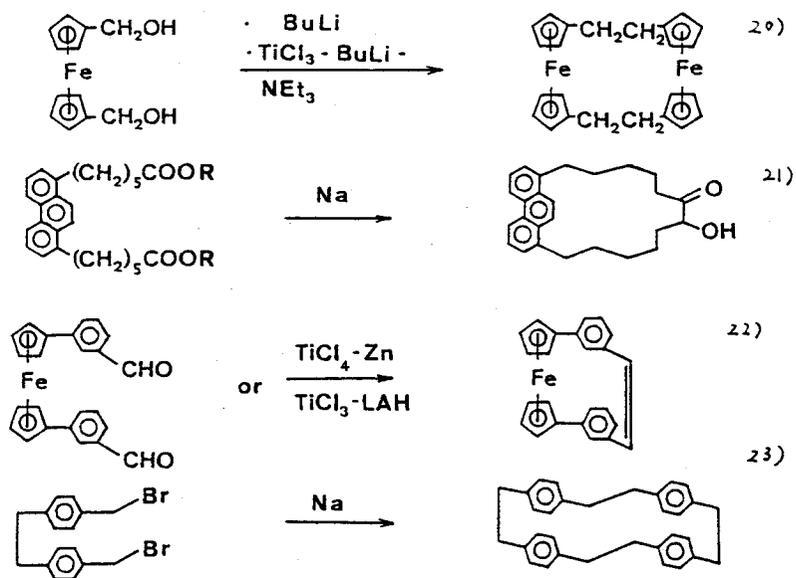
[ B ] キノジメタンの新しい発生源の開発によるシクロファン合成への応用



[ C ] 環状付加反応を利用するシクロファン骨格合成

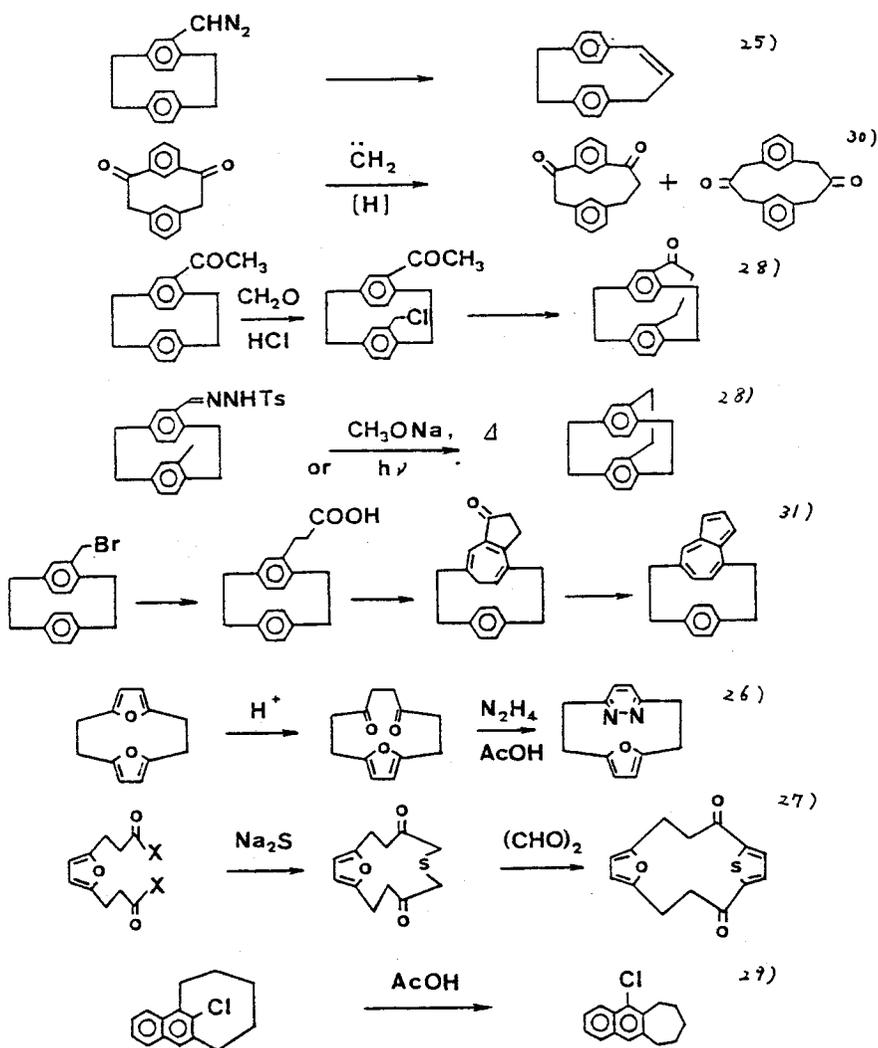


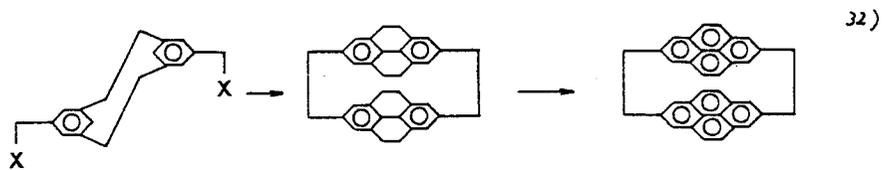
[ D ] 還元的二量化によるシクロファン骨格合成



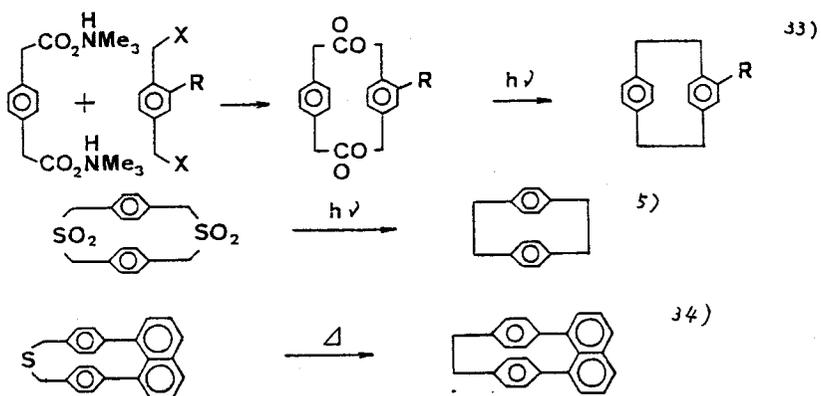


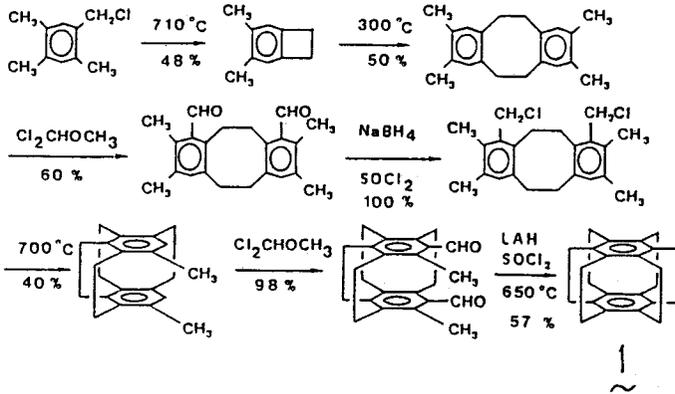
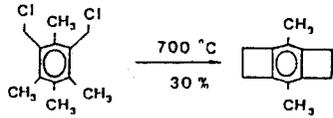
[B] シクロファンを合成中間体として変換反応を利用する新しいシクロファン合成





[ F ] 特種な条件下での環縮小反応によるシクロファン骨格合成





[A]型によるシロファン骨格合成法は、より温和な条件下で発生する炭素アニオン(カルバニオン)の高い求核性に着眼し、各種のアシル化法の応用であるが、有機合成手段の開発の際、指向性という点において極めて今日的な観点に立たず注目される手法といえる。中でも、吉野らによるマロニ酸エステル合成法の応用は、その前駆体の調製も比較的容易で取扱い易さの点からも特に[3,3]系シロファンに初め多種のシロファン合成に成功をおさめている。ただ、シロファン合成という点において、複数個の反応点でのカップリング反応であること、これに必要な高度稀釈条件の適用のためこうした反応性の高いカルバニオンの性質上、高い収率の確保は望めなかったり、強塩基採用のため副反応の追隨、また、カルバニオン安定化のためのα-位エステル基と最終的には除去する必要性のためシロファン骨格構築後も尚化学的反應条件下に置かねばならないなど、シロファンを構成するπ電子系成分の種類によっては必ずしも応用範囲の広い方法ではないかも知れない。

[B]型は、変法 Hofmann 脱離反応の更に改良が加えられた。トリメチルシリルアミノウムヒドロキシドの 1,6-脱離反応により発生するキノジメタンの二量化による [2.2] シクロファン類の直接合成法は古くから利用・応用がなされて来た。三枝らは、より穏和な条件下でキノジメタンを発生させるために更にトリメチルシリル基を導入し、このものをフッ素アニオンにおいて脱離を誘発させる手法を開発した。アトニトリル沸点付近での遂行を可能とし、[A]型と同じく有機合成手法の今日的要請に目を向けていることが頷ける。Keenan らもまた、ヘテロゾールの  $\alpha$ -位活性メチル基に注目して、1,6-脱離反応を促進させ複素環を成分とする各種 [2.2] シクロファン類の合成に成功している。反応式からわかるように前駆体の調製が多少厄介である点を除けば、カップリング収率は比較的高く、置換基を有しない対称な成分同士の [2.2] シクロファン合成に有効な手法の一つといえよう。

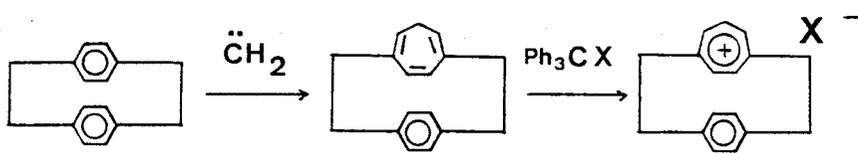
[C]は、熱や光、*h* $\nu$  反応開始剤としてのルイス酸などを利用して環状付加反応を応用したものである。有機合成手段としては、前駆体の調製が決して容易でないことが難点で、特定のシクロファン骨格構築以外への有用性は少ないようである。しかし、この内、西田らによるシクロファン環の潜在的な反応性の高さとうまく利用した手法による [n] パラシクロファン類の合成は収率も高く、注目し、今後の応用性の展開が期待されるであろう。

[D]は、第三の試薬として種々の還元剤を用いる分子内両末端の官能基をカップリングさせる型のものであるが、試薬の湿気に対する活性が高いものが多く、高稀釈条件下、溶媒の精製を初めとしてかなりの労と強要を要し、有機合成手段の指向性といった点から一般の応用性には問題がある。また、全般的に収率も満足なゆくものではなく、多くの場合種々の比率でのカップリング

混合物となるので、目的生成物の分離・精製にも問題を抱えている。この内、シロファン骨格の構築と同時に最終段階で対応するπ電子系成分の組立ても完成させるというこの型の合成手法の巧みな応用が、テラチアフルバレン(TTF)を構成成分とするシロファン合成のシリーズ<sup>34)</sup>について Staab らにより報告された<sup>35)</sup>が、興味深い。

[E]型は、比較的に容易にシロファン自体を合成中間体として、π電子系成分の変換・多架橋シロファンへの変換・転位反応と利用して、多架橋骨格変換などの有機合成手法としてのみならず多くの興味ある報告がなされている。

Paudler らは、酸によるフラン環のジケトンへの変換と駆使して、収率は低いながらも合成し難くかつ多くのヘテロファンの合成に成功をおさめている。また、三角<sup>36)</sup>らは、[2.2]メタシロファンを出発原料として[2.2]ピレリファンの合成を始め、[2.2]パラシロファンを原料として、アズレノファンセトロピリオファン<sup>35)</sup>のような非ベンゼン系シロファンの合成など、シロファンに特有の物理化学的性質と有機合成手段の見事に反映しており、注目される。



[F]型は、通常適用される反応条件とは異なり特種な条件下での環縮小反応と利用して合成法であるが、一般にその反応条件下にそれら前駆体をその形態では反応性が低く、そのため目的物が効率良く得られない等から大量合成には向かず、また、応用例も少なく合成手段としての価値は低い。しかしながら、こうしたヘテロ原子と架橋部に含む安定なシロファン骨格構築後の環縮小反応と利用する手法は従来のシロファン合成法の主流と比べて来

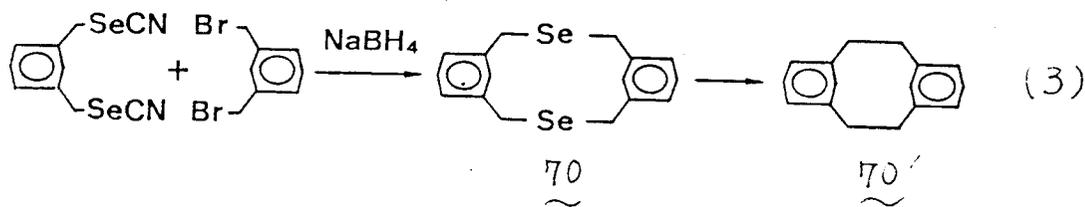
此点は留意されるべきである。今後将来においても新手法開発の際、前駆体が容易に高収率で供給できること、更に適切な条件の採用により容易に母体シロファンへ環縮小変換可能なことの二点の確立において、この型の合成手法はその利用価値を決して失なわないと考える。

以上、どの型のシロファン合成法も、それぞれの前駆体の化学的性質と基本に於いて目的とする特定のシロファンの合成に個々適切に見出されて来たものであり、どの一つの合成法もあらゆるシロファンの合成に可能であるということはない。大量合成に有効な手法であってもその反応条件が苛酷であったり、低収率ではあるが温和な条件での合成が可能であったりそれぞれに一長一短の特性を備えているわけで、その手法の適用限界を常に把握することも新手法の開発には重要な考慮点であろうと思われる。しかしながら、有機合成手段という観点に立つ限り、より温和な反応条件の確立に指向されている点がこの場合にも共通しており、亦、今後将来、新手法の開発の際に常に要請される基本姿勢であろう。

さて、イウ化合物を用いた合成化学の発展が今日の巨大なシロファン化学の大成に大きく寄与したことは既述したが、近年、このイウと同じカルコゲン原子の一員であるセレン ( $34\text{Se}$ ) を用いた有機セレン化合物に関する化学がめざましい発展を遂げており、有機セレン化合物が様々な形態で興味ある化合物の合成中間体として広く用いられるようになった<sup>36)</sup>。しかしながら合成手段という観点に立て有機セレン化合物自体を利用しようということにはこれまで注意が払われて来たことがない。合成手段への応用性は其時計り出されてはいたものの、本論中で述べるようなセレン化合物群の持つ物理化学的特性、特に、総じて高い反応性の起因してイウの化学に遅れを及ぼしている



がとれるクラウン・エーテル環に高収率で初めてセレン原子が導入されるなど、従来の方法では得られなかった興味ある環状セレン化合物の高収率合成が可能となった。また、得られたジセレンシロファンに熱分解条件や転位反応・加水素分解条件、また、リン試薬を用いた光反応条件などと適用して脱セレン化反応を行ない、ジセレンシロファンを合成中間体とするシロファンの新しい一般合成法の確立に至った。ジセレンシロファンを得るカップリング段階での収率が高いので、ジチアシロファンを経由するシロファン合成法の優る例も多く見出され、広い応用適性が期待されるシロファン合成法といえる。



以下、(i) (ii) の要項順に従ってその詳細について論ずる。

## [1] 非環状有機セレン化合物を用いた炭素-炭素結合形成反応

### 1) モノ-およびジセレンド類の熱分解反応

一般に、有機セレン化合物には対応する硫化合物と比較して不安定なものが多く、たとえばスルホンに対するセレンなどは取扱いが困難で安定な単離を確認することさえできない場合も数多く知られている<sup>41)</sup>。また、チオールに対するセレンールは塩基性下において直ちに酸化されてジセレンドを形成してしまいが、特に置換セレンールであると分子間でのカップリング反応が起こって不溶性のポリマーを生ずる結果となってしまいがちである<sup>36) 42)</sup>。合成

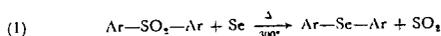
手段としてセレン化合物があまり興味の対象にならなかつたのも、この物理化学的特性に原因を見ることかである。この実情の中、Chu や Lewicki は、ビス(ジフェニルメチル)ジセレンドが、熱によりセレン金属と遊離して、1,1,2,2-テトラフェニルエタンを与えることを報告している<sup>43)</sup>。また、Couture は、ビス(アトリルメチル)セレンドおよびジセレンドの熱分解反応の研究結果を発表している<sup>44)</sup>。いずれも合成手段としての観点に立ち、有機セレン化合物の熱的反応性に関する基礎研究として注目される。イオウ化合物と比較して、結合エネルギーから推定するようセレン原子の関連する結合が、総じて熱的に活性であるという特性が、半面ではイオウ化合物以上に有機合成手段への応用開発への可能性を示唆しているといえよう。

表 1  
Strength of chemical bonds

X - Y	$E_{X-Y}$ (Kcal/mol)
C - S	167.0 ± 2.0
C - Se	139 ± 23
S - S	101.58 ± 0.01
Se - Se	79.5 ± 0.1
S - H	82.3 ± 2.9
Se - H	73 ± 0.5

(CRC Handbook of Chemistry & Physics)

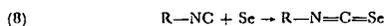
Aromatic monoselenides are formed by heating symmetrical diaryl sulfones with elemental selenium<sup>45)</sup> to temperatures in the 200-300° range. This procedure (equation 1), while it represents the initial discovery of the



aromatic selenide class of compounds, has found only limited application. Monoselenides incorporate an additional atom of selenium to yield diselenides, which are, however, contaminated with varying quantities of polyselenides (equation 2).<sup>46)</sup> The latter sp<sup>47)</sup>



Solutions of isonitriles in solvents boiling generally below 100° (petroleum ether, ether, benzene, chloroform, etc.) react readily with powdered elemental selenium to give the corresponding isoselenocyanates (equation 8)

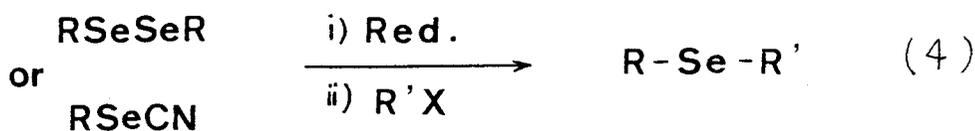


in good to excellent yield<sup>48)</sup>

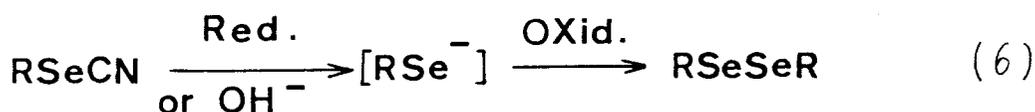
(ref. 36)<sup>49)</sup>

以上のような観点に立ち、新しい炭素-炭素結合形成法を確立するため、<sup>45)</sup>有機セレン化合物の熱的反応性に関する一層詳細な知見を得るべく種々の非環状セレンド類の気相状態での熱分解反応を調べた。各種セレンド類は文献に従い、ジセレンド<sup>45)</sup>やセレンシアナート<sup>46)</sup>に還元剤(ナトリウム金属、水素化ホウ素ナトリウム塩)と作用させて調製するセレンドアニオンに対応するハライドとのカップリング反応<sup>47)</sup>によりモノセレンド類を合成した。ナトリウムセレンドによるハライドのカップリング反応によるモノセ

レニド類合成法<sup>48)</sup>も知られているが、本法はそのカップリング収率が低く対称セレニド類合成にしか適用できないこと、しかも、ナトリウムセレニドが高価である点など、セレニド合成法としては特殊な場合に限る合成手段としての価値は低い。



本稿、ジセレニド類については<sup>45)</sup>、上法により調製したセレレートアニオンとアルカリ条件下自己カップリング反応を利用することにより合成した。既述したように、セレレートアニオンが極めて酸化され易い性質を利用するものである。このカップリング段階の反応は非常に速く、セレニド合成の際にも副生成物として生成するほどである。このため、ジセレニド合成はほぼ定量的に進行する例が多い。



以上の如くにて合成した各種モノ、ジセレニド類について、熱的活性に着目してセレニの酸化状態を高めることなく、セレニドのままに気相における熱分解を行なわしめた。表2はその結果である。セレニド 2, 5, 8, 10 を除く他のセレニド類は、20 mmHg の減圧下、400°C 付近でも反応するが条件検討の結果、全体として最高収率で進行するのは約 600°C であることを見出した。比較のためすべて 20 mmHg - 600°C での反応結果である。2 - 9 のセレニド類は、ベンゼン環とセレン原子との間のメチレン数が

増加する順に画已列にある。概観すると、メレン炭素が存在しないジフェニルジセレニド 2 の場合は、この条件では原料セレニドが殆んど回収されるが、この間にメレンが1個存在するベンジルフェニルセレニド 3 は高収率でヒベンジル 12 およびジフェニルジセレニド 2 を与える。セレニド 4 および 5 は構造異性体同士であるが、フェニルセレニド 5 は 2 と同じく全く反応せず、対称なジベンジルセレニド 4 が容易にセレン金属を遊離し、形成されるベンジルラジカルが二量化してヒベンジルを与えることがわかる。6 は、4 と全く同じ成分が成るジセレニドであるが、やはり 4 と同じく金属セレンを遊離して反応はほぼ定量的に進行する。以上のよう、反応が進行するためには第一段目にて炭素-セレン結合間の開裂が起る必要があるが、この時点で 2 から 6 までの一連の反応に共通して、ベンジルセレン成分が必要な最小部分構造であることが推論されるであろう。そこで、セレニド 7 および

TABLE 2  
PYROLYSIS OF MONO- & DISELENIDES  
at 20 mmHg - 600 °C

1	$\text{PhSeSePh}$ <u>2</u>	————	RECOVERY
2	$\text{PhCH}_2\text{SePh}$ <u>3</u>	————	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph} + \text{PhSeSePh}$ 92% <u>12</u> 98% <u>2</u>
3	$\text{PhCH}_2\text{SeCH}_2\text{Ph}$ <u>4</u>	————	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph} + \text{Se}$ 80 <u>12</u>
4	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SePh}$ <u>5</u>	————	RECOVERY
5	$\text{PhCH}_2\text{SeSeCH}_2\text{Ph}$ <u>6</u>	————	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph} + \text{Se}$ 96 <u>12</u>
6	$\text{PhCH}_2\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ <u>7</u>	————	$\text{PhCH}=\text{CH}_2 + \text{PhCH}_3$ 96 <u>13</u> 48 <u>14</u> $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph} + \text{Se}$ 37 <u>12</u>
7	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ <u>8</u>	————	RECOVERY
8	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SeSeCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ <u>9</u>	————	$\text{PhCH}=\text{CH}_2 + \text{Se}$ 95 <u>13</u>
9	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Se } n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ <u>10</u>	————	RECOVERY
10	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SeSe } n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ <u>11</u>	————	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Se}$ 90 <u>15</u> $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 7 <u>16</u>

$\underline{8}$  に適用したところ、やはり、ベンジルセレン成分を持たない  $\underline{8}$  は全く反応することなく回収されたが、ベンジルフェニルセレンイド  $\underline{7}$  は、この推論を反映して、容易にセレン金属を遊離しベンジル以外に種々の開裂過程を経て、スチレン  $\underline{13}$  およびトルエン  $\underline{14}$  を与えた。ジフェニルジセレンイド  $\underline{9}$  は、ジフェニルジセレンイド  $\underline{2}$  およびジベンジルジセレンイド  $\underline{6}$  に形式上対応するが、上のようにベンジルセレン成分を有しないにもかかわらず、容易にセレン金属を遊離してスチレンをほぼ定量的に与えた。これは構造的な要因としてセレン-セレン結合の持つ低い結合エネルギーを反映しているものと考えられる。

これを裏付けて、 $\underline{10}$  および  $\underline{11}$  のセレンイドは、 $\underline{8}$  および  $\underline{9}$  のセレンイドに対応させて一般のアルキル基に適用したものである。反応性はやはり対応してジセレンイド  $\underline{11}$  の場合が容易にセレン金属を遊離して、オレフィンと主生成物として与えることがわかった。また、この場合、若干ではあるが、中間に形成されるヘキシルラジカルの二量化によると考えられるドデカンも得られており、後述する反応機構の観点からフェニルラジカルの反応性に関する示唆的な結果である。以上のモノ- およびジセレンイド類の熱分解結果から、

- (A) ベンジル位活性メチレンに直結したセレンイド構造を有すること
- (B) ジセレンイド構造を有すること

の二点が構造上の熱反応誘引要素であることが見出された。

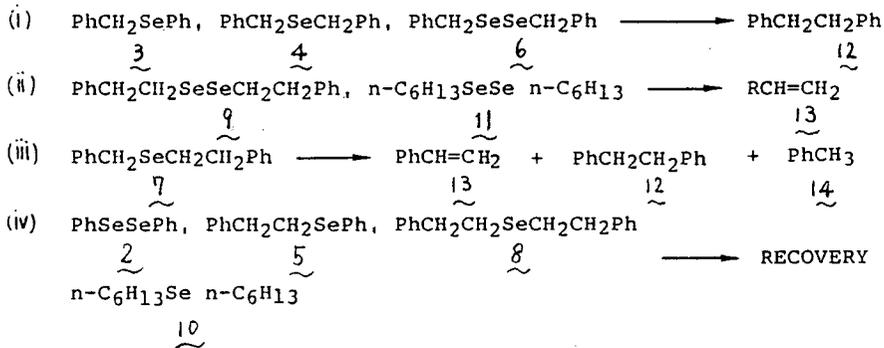
生成物として、ベンジル、オレフィンのいずれを与えるかという観点に立てば、このらセレンイド類は大きく次の4つのタイプに分類することができよう。

- (i) (a) 対称にベンジル成分を有するセレンイド類 ( $\underline{4}$ ,  $\underline{6}$ )
- (b) ベンジルフェニルセレンイド ( $\underline{3}$ )
- (ii) ジフェニルジセレンイド類 ( $\underline{9}$ ,  $\underline{11}$ )

(iii) ベンジルフェニルセレニド ( 7 )

(iv) ジフェニルジセレニドおよびアルキルセレニド ( 2 , 5 , 8 , 10 )

TYPES OF PYROLYSIS OF MONO and DISELENIDES



タイプ (i) は熱的に非常に活性で容易に金属セレンを遊離してベンジルを与え (a)、あるいは、ジフェニルジセレニド 2 からもベンジルを生成する (b)。炭素セレン結合開裂におこるフェニルセレラジカル (b) と同様に、両者に共通して生ずるベンジルラジカルの安定性を反映して高収率で進行するという結果となっている。表 3, 4 は、各々タイプ (a) および (b) の合成応用例である<sup>37)</sup>。

表 3

PYROLYSIS OF  $\text{ArCH}_2\text{SeCH}_2\text{Ar}$  TO  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$   
 AT 600°C-20mmHg

Ar	YIELD (%) OF $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$
$\text{C}_6\text{H}_5$	<u>4</u> 80
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	<u>17</u> 80
m- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	<u>18</u> 63
o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	<u>19</u> 80
p- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	<u>20</u> 68
m- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	<u>21</u> 87
o- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	<u>22</u> 75
p- $\text{BrC}_6\text{H}_4$	<u>23</u> 89
p- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$	<u>24</u> 84

表 4

PYROLYSIS OF  $\text{ArCH}_2\text{SePh}$  TO  $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$   
 AT 600°C - 20 mmHg

Ar	YIELD (%) OF $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$
$\text{C}_6\text{H}_5$	<u>3</u> 92
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	<u>25</u> 87
p- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	<u>26</u> 73
o- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	<u>27</u> 72
p- $\text{BrC}_6\text{H}_4$	<u>28</u> 83
p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	<u>29</u> 73
p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	<u>30</u> 66
p- $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4$	<u>31</u> 90
p- $\text{CNC}_6\text{H}_4$	<u>32</u> 73
1-Naphtyl	<u>33</u> 76
4- $\text{CH}_3$ -1-Naphtyl	<u>34</u> 90
2-Thienyl	<u>35</u> 92
2-Pyridyl	<u>36</u> 68

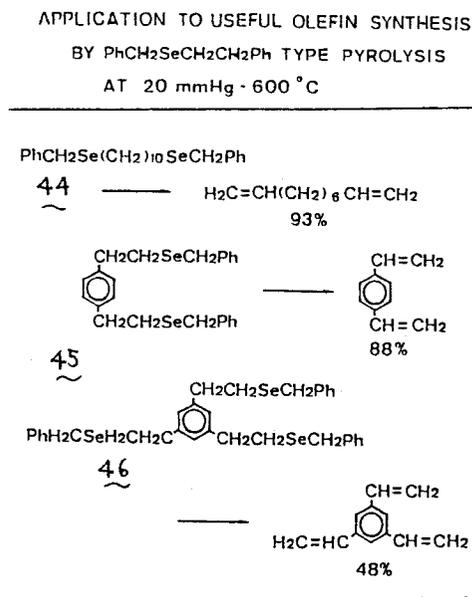


表5から、この種の熱分解においてはベンジルラジカルの反応性・安定性に及ぼす置換基の影響は見受けらぬなりこがわかる。表6は、このタイプ(III)の合成応用例である。特に、ビニルベンゼン系は、溶液反応で合成される際<sup>49)</sup>、一般に共存する微量の酸などによって重合しやすい性質を考慮すれば、気相反応によるこの方法はホリオレフィン類の新しい合成手段として注目できる。タイプ(IV)は、容易に開裂するジセレニドやベンジルセレニドなどとは異なって全くの原料回収であった。しかし、この内ジフェニルジセレニド $\underline{2}$ は例外で、恐らくラジカルの開裂してフェニルセレンラジカルを形成するが、次の過程で再結合が起こり、結果的に出発物質を回収すると思われる。この熱安定性により、 $\underline{2}$ はまた、タイプ(i)(b)の熱分解においてもほぼ定量的に生成する点、留意すべきである。

表 6

TABLE 5  
PYROLYSIS OF  $\text{ArCH}_2\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$   
AT 20 mmHg - 600 °C

ArCH <sub>2</sub> -	/	YIELD (%)		
		PhCH=CH <sub>2</sub>	ArCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ar	ArCH <sub>3</sub>
H--CH <sub>2</sub>	$\underline{7}$	96	37	48
H <sub>3</sub> C--CH <sub>2</sub>	$\underline{37}$	90	31	58
Cl--CH <sub>2</sub>	$\underline{38}$	91	39	47
Br--CH <sub>2</sub>	$\underline{39}$	89	25	68
H <sub>3</sub> CO--CH <sub>2</sub>	$\underline{40}$	92	17	76
NC--CH <sub>2</sub>	$\underline{41}$	93	32	60
MeO <sub>2</sub> C--CH <sub>2</sub>	$\underline{42}$	89	36	57
-CH <sub>2</sub>	$\underline{43}$	96	33	57



さて、数多く知られているベンジル類合成法の中で最も簡便で基本的であるのはベンジルハライド類を基質とした *Grignard* 反応や *Wurtz* 反応などである。しかしながら、両者共に分子内に含まれる置換基の影響において、その

応用の範囲が極めて限定されている。この点、ジベンジルスルホン類<sup>6)</sup>、ジベンジルオキサレート類<sup>50)</sup>の引抜き反応によるジベンジル類の合成法はそれを補う方法といえる。それでも尚、チアフェンの置換基の類いに適用可能というのではなく、これは、後者の方法ではニトロ基やメキシ基を有したオキサレートが熱分解は不成功という結果が報告されている。この原因は、分子自身の高い極性構造に由来して蒸気圧の低下を余儀なくし、分解反応が昇華に先行するからである。タイプ(i)(a)のジベンジルセレニド類、また、同じく(b)のベンジルフェニルセレニド類の熱分解反応も新たに確立されたジベンジル合成法である<sup>37)</sup>。この前駆体セレニドは収率良く、容易に調製可能であり、特に、タイプ(i)(b)法では熱分解生成物の一であるジフェニルジセレニド $\underline{2}$ が再使用可能である点は大きな改良法ともなっている(図4)。即ち、これから有機セレン化合物を合成中間体とする気相における熱分解反応の適用範囲は広く、今後更に、従来の引抜き反応では得ることができなかった置換ジベンジル合成にも適用の可能性を有している点で注目される。

図 4

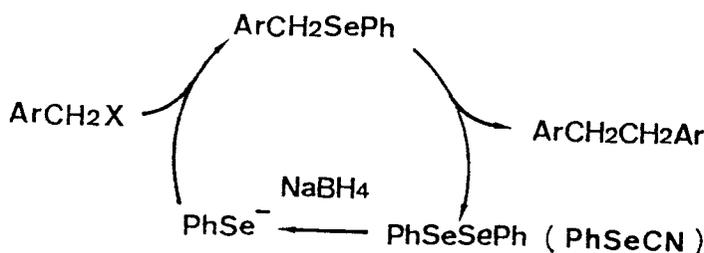


表7は、ベンジル位が活性メチレンであることに着目し、タイプ(i)(b)を応用した例である。こうした応用性は、これらセレニドにおいて熱的に炭素-セレン結合が活性化されて開裂しやすくなり、更に、生成物の一であるジ

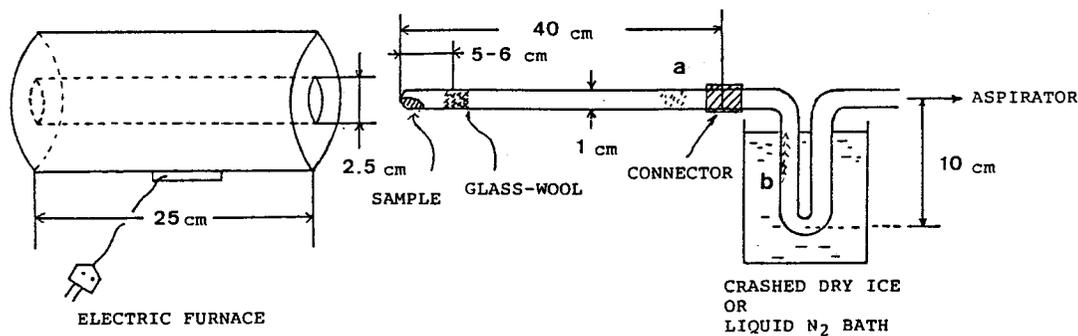
$F_2$ ニルジセレント<sup>2</sup>が熱的に安定であることに起因していることが再度強調される。

以上の気相における熱分解反応は次のような操作・装置において行われる。試料を詰めたアンプル管の中央部を予備加熱(600°C - 90 sec.) しておき、ゆっくりと電気炉中へスライドして行く。系内圧は、終始試料に適した減圧に調節する。反応は瞬時に起り、その混合生成物はドライアイスあるいは液体窒素冷却部bでトラップされる。セレン金属を遊離する試料の場合には、a部に真赤に付着して来るが冷却部にまじり混入する心配は殆んど無い。ジョイント部を取りはずし、塩化メチレンで抽出してシリカゲルカラムクロマトグラフィーあるいは液体クロマトグラフィーにより分離精製するという切である。熱分解炉

TABLE 7  
ANALOGOUS REACTIONS TO PhCH<sub>2</sub>SePh TYPE  
AT 20 mmHg - 600 °C

CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> SePh 47	→	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 67%
NCCH <sub>2</sub> SePh 48	→	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN 87%
H <sub>3</sub> CCOCH <sub>2</sub> SePh 49	→	H <sub>3</sub> COCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> 52%

図 5 気相熱分解装置



は、収率向上のためにはできるだけ長い方がよいことがわかった。25cmのものに改良した。一般に、スルホン類やオキサレート類を熱分解する際に要求される極度の真空条件(0.1~0.01 mmHg)を必要とせず、アスピレータ減圧度程度、少し下ってもせいぜい1~3 mmHgの減圧度であるから熱分解条件設定としては比較的容易で、しかも、簡便である。これは、一に、セレニド類が上のオキサレート類と比べてより高い蒸気圧(しかし反応に適した蒸気圧を有している点に起因しているもの)であって、一連の反応を定量的にスムーズに進行させる要因となっている。

## 2) アントリルメチルフェニルセレニド 50 の分解反応

種々のセレニドの気相における熱分解反応を利用して新しい炭素-炭素結合形成反応の概要を見て来たが、特に置換ベンジルフェニルセレニドの熱分解法はサイクル図4からもわかるように、フリーンで簡便なベンジル類合成法であると特徴づけられる。今後更に、応用・発展が期待されるが、この型の分解反応においてベンジル成分が特にアントリルメチル基の場合にはその反応状態・条件の差によって分解生成物が大きく変動するという興味ある結果を見出した<sup>51)</sup>。おたがち、アントリルメチルフェニルセレニド 50 は、表8に示すように、溶液あるいは固体状態での熱分解反応ではユニークな構造で知られるレピドプロテン 52 が主生成物として、気相熱分解反応では単純二量化してジアントリルエタン 51 が単一生成物となる。従って、この分解反応は光照射条件下( $> 300 \text{ nm}$ )溶液反応でも容易に進行

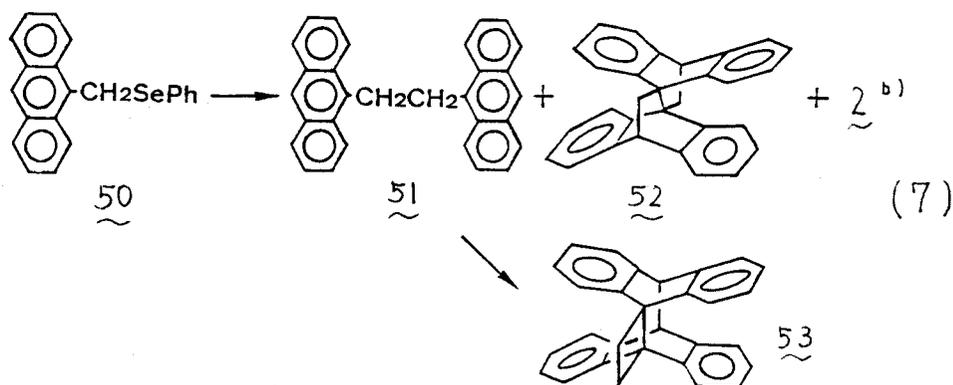


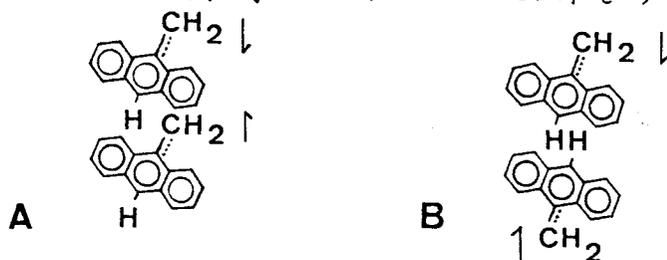
表 8 50 の分解反応

	51	52	53	2 <sup>b)</sup>
flash vacuum pyrolysis ( 600°C - 20 mmHg )	91 %	0 %	0 %	94 %
pyrolysis in a sealed tube ( 150°C - 5 min. )	14	82	0	95
pyrolysis in toluene ( 170°C - 735 min. ) <sup>a)</sup>	24	68	0	95
photolysis in benzene ( r.t. - 4 hr. )	0	66	25	95

a); second order reaction(  $t_{1/2}$ : ca. 8 min. ), b); PhSeSePh  
 $\alpha_0: 9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

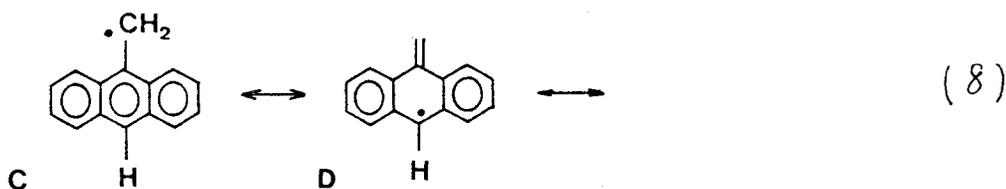
て、やはりレヒドフオテレン 52 が主生成物として得られる。この場合ジアントリルエタンが分子内 Diels - Alder 反応を起こした光原子価異性体、ビフロラネン 53 が副生成物として得られて来る。反応はどの条件下でも完全に進行し、一時的生成物であるジフェニルジセレントもほぼ定量的に得られている。レヒドフオテレン 52 は、既に G. Felix らによりアントリルメチルクロリドのメチルマグネシウムヨーシドによるカップリング反応<sup>52)</sup>を初め、同じく、A. Couture らによりビスアントリルメチルスルフィドあるいはセレントの熱および光分解<sup>44)</sup>によって得られることが報告されているが、この種の反応における 52 やジアントリルエタン 51 の生成機構は、中間に經由するフリーラジカルが二通りの様式でサンドイッチ状錯体を形成して進行すると解釈

図 6

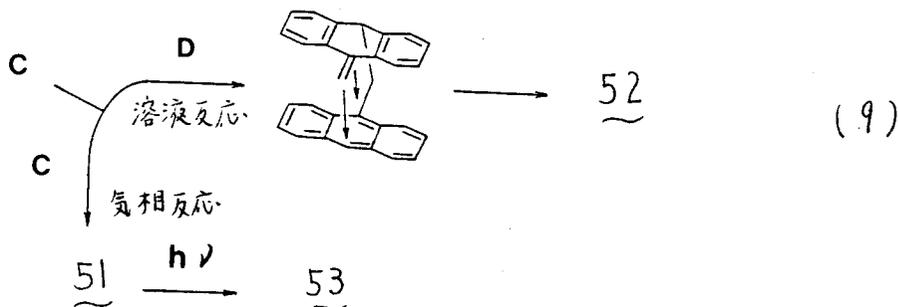


されている。Aのよう、head-to-headでカップリングすると、イソ構造の51を与える。このものは光化学的に(4+4)の環状付加反応を行ない53へと異性化するが、これは熱的には非常に安定なアントリルメチル二量体である。一方、Bのよう、head-to-tailでカップリングすると一段階あるいは二段階を経て52を与えるというものである。この反応は形式的には三本の結合を形成する(5πs+5πs)型の環状付加反応の新しい例として注目され、多くの研究がなされてきている<sup>53)</sup>。

本節で見出された、アントリルメチルフェニルセレンド<sup>50</sup>の分解反応は、反応過程の状態におきよけの生成物の生成比が大きく変動する<sup>54)</sup>のであるが、レヒドポテン<sup>52</sup>の生成は環内10位で反応するラジカル種を必ず経由(なくてはならない)ことから、このラジカル濃度が高くなるほど(溶融反応)、ラジカルメチル部が溶媒和されてし、その結果としてラジカルDの反応性の重要性が相対的に高くと考えられる。最大限

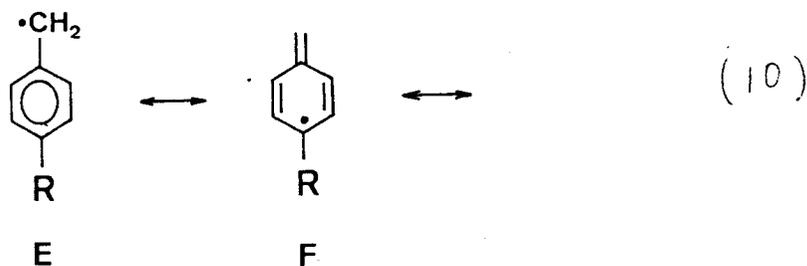


に稀釈された状態、すなわち、気相反応では脱溶媒和エネルギーを全く必要としないのでラジカル消費過程として最も反応性の高いメチル部でのカップリング生成物が単一生成物になると解釈できる。



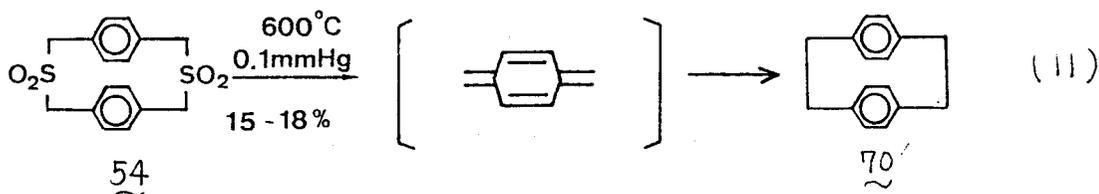
尚、この型の分解反応で芳香環成分がアントリル基とは異なり、通常の置換ベンゼン環の場合、気相における条件を除いて、溶液状態での熱分解条件下では200°Cまで全く反応せずアントリル基に特有の性質である。これは形成されるラジカルの安定性、すなわち、Fのよう大きな共鳴エネルギーの損失を余

儀なくさるる限界構造式(が存在しないため、気相における熱分解条件という厳しい条件下でのみ形成されるラジカル種 E の型での head-to-head 様の二重化が即座に進行するということも如実に示している。更に、気相熱分解反応で、表 5 に示されるようにベンジルラジカルの反応性で置換基効果が見受けられない事実は、この結論を裏付けているという点で留意される。以上より、熱分解生成物が適用する反応状態の差によって、その生成物比率が大きく変動することは勿論興味深いことではあるが、ビドフテン 52 やジアントキルタン 51 における選択的高収率合成条件が見出されたという点において注目される。

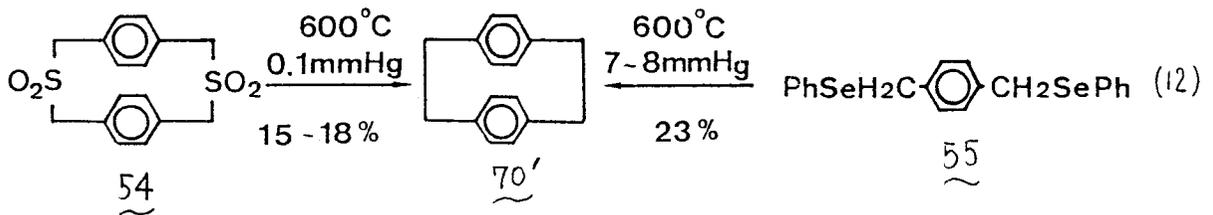


### 3) [2.2]パラシロファン合成への応用および種々の興味ある熱分解反応

環状スルホンの引抜き反応による環状炭化水素の合成法はシロファン化学において極めて重要な合成手段となってきた。これは既述した<sup>6)</sup>。[2.2]パラシロファン 54 は、その前駆体スルホンの熱分解により中間に形成されるパラシジメタンの二重化によって生成されると言われている<sup>59)</sup>。序で論じればシロファン合成法分類 [B] のタイプの基本である。

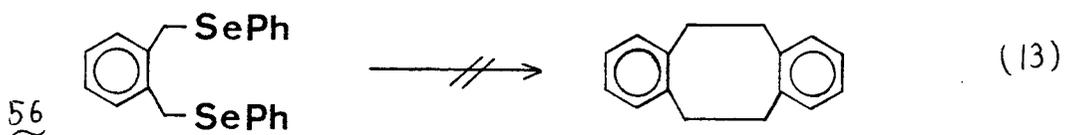


著者は、本熱分解反応、タイプ(i)および(iii)の熱分解で共通して形成される安定なベンジラジカルの二量化によりビベンジルを与えるという事実の考察から、タイプ(i)(b)と利用して両末端にフェニルセレン基を有するビスセレニド 55 と熱分解することにより、ハラキシメタン形成の可能性を期待した。



実際は、7~8mmHg - 600°C という熱分解条件で、従来のスルホニ法と同じ程度の収率ではあるが<sup>55)</sup>、〔2.2〕ハラキシメタン 70' を得ることには成功した。これは非環状セレニドから一段階でハラキシメタンが得られた最初の例であるが、スルホンに較べてセレニドがかなり高い蒸気圧を有しているため、特に、減圧度および熱分解温度をうまく制御することにより収率の向上は可能であろうと思われる。

同様は、オルトセレニド 56 に適用したところ、生成が予想される〔2.2〕オルトシメタン<sup>56)</sup> は全く得られなかった。しかしながら、減圧度を種々変化させることにより生成物の収量の異なるが、その生成物の内容さえも異なるという一見奇異な結果が得られた(表9)。すなわち、減圧度が高くなる(3mmHg)、原料セレニド 56 が殆んど回収されるが、低下するにつれて8mmHgでは原料も回収されるが、オルトキシメタンが分子内で環化したベンゾシメタン 58 が得られて来る。更に、低下すると(23mmHg)、それ迄全く見出されなかったアトラ



セン 59 も低収率ながら生成することがわかる。

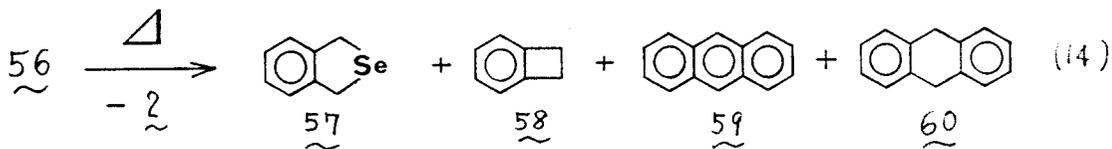
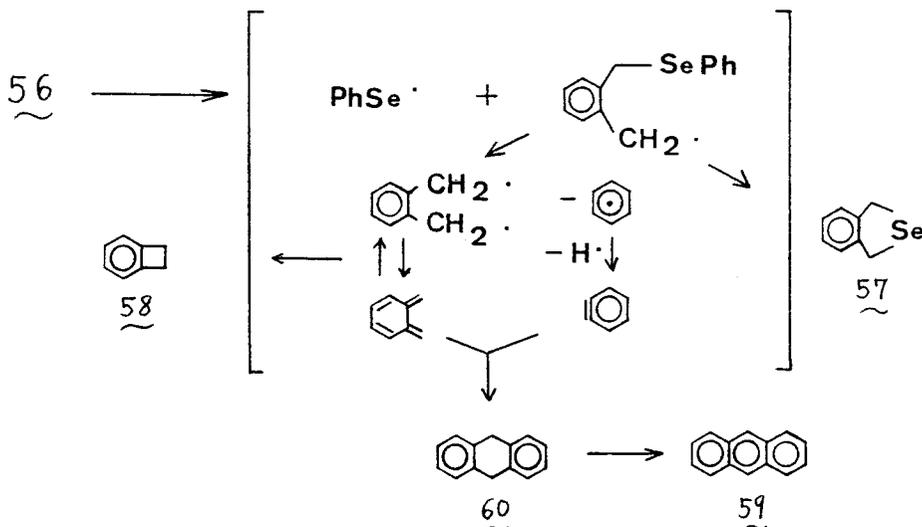


表 9

Conditions	YIELD (%)					
	2	57	58	56	59	60
600°C-3mmHg	10	0	5	83	0	0
600°C-8mmHg	42	13	40	34	0	0
600°C-20mmHg	47	38	7	0	16	8

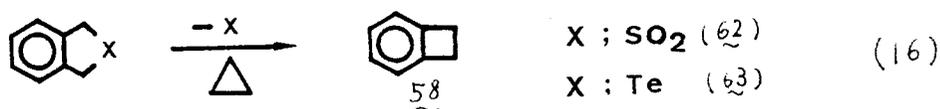
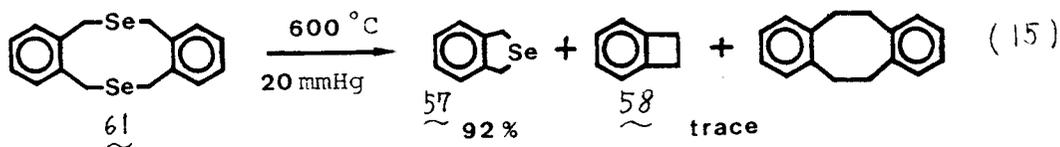
その生成機構は、ジヒドロアントラセン 60 も確認されることから、これを中間体とする次のような経路を推察している。

図 7



どの条件下でも [2.2] オルトシクロファンは得られなかったが、これはビスセレンの熱分解反応が単純にはスルホニのものと全く同じ機構で進行するのではないことを示唆している。熱分解生成物の内、ジヒドロベンズルセナゾール 57 の熱的安定性の

高さは大変興味ある結果である。これは、ジセレン[3,3]ヘキサシロファン 61 の熱分解によってもほぼ定量的な収率で得られることがわかったが<sup>57)</sup>、対応するスルホン体 62<sup>57)</sup> とテレル体 63<sup>58)</sup> が熱的条件下で容易に脱Xして、有用なベンゾシロフラン源となることが報告されている結果とは対照的である。



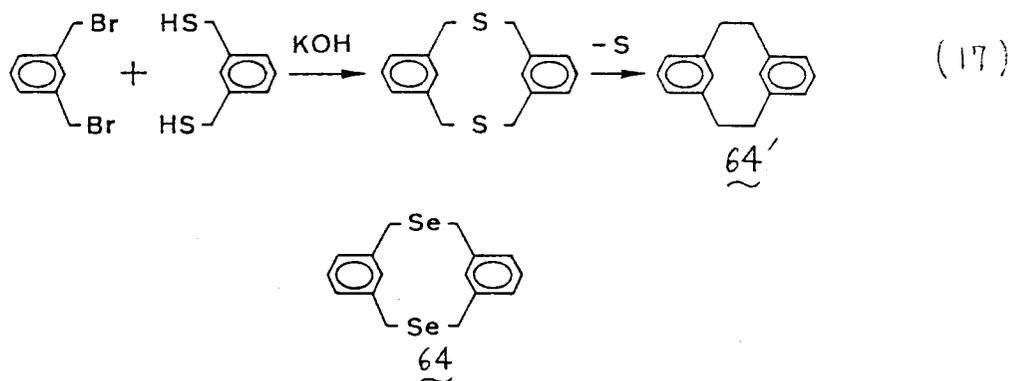
セレソール 57 そのものと同じ熱分解条件に使しても 58 は皆無で殆んど原料回収であることから、このベンゾヘテラソールではセレナ体 57 において極端に高い蒸気圧分子となり、また、その熱安定性がかなり向上していることの二点が結論できるが、その原因については現在のところ不明である。これは、61 と同様、同じベンジル位メチレンに直結している炭素-セレン結合であるといえ、分子全体では極端な安定化の奇奏する例として初めて見出されたが、有機セレン化合物と有機合成手段に用いるべく開発する際の示唆的な熱分解結果である。

以上のように、減圧度の程度によってその生成物の内容が大きく変化することは大変興味深いことではあるが、今後、セレン化合物からセレン引抜き反応を行なわれしめ合成手段として利用する際には、その熱分解温度、また、出発セレンと生成物との間には大きな蒸気圧の差がある場合が多いため、適用する減圧度の設定が要因となることに常に注意を払う必要がある。

## [2] 環状有機セレン化合物を用いた炭素-炭素結合形成反応

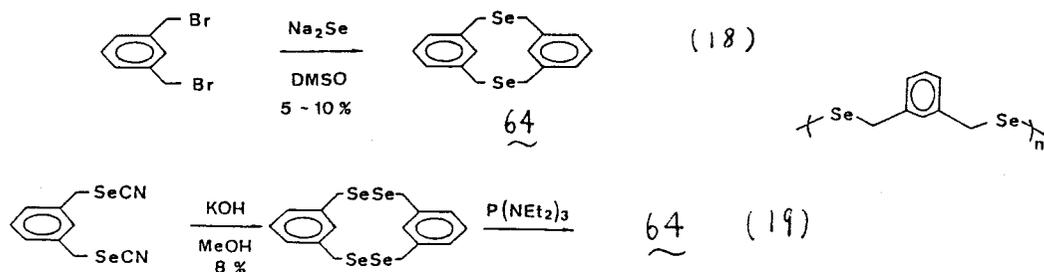
### 1) ジセレンシクロファンの高収率合成法の確立

一般に、ジチアシクロファンは水酸化カリウム存在下、高度希釈条件と適用してジチオールに対応するジブロミドとのカップリング反応により容易に合成される<sup>55, 60</sup>。このジチアシクロファンに種々の脱硫反応を適用して母体シクロファンへ導く合成手法は、シクロファン合成法の主流となって来た(式17)。一方、ジセレンシクロファン 64 もセレン化合物の高い反応特性からシクロファン合成の際の有用な合成中間体になると期待されるが、その合成の要点になるとジチオールに対応するジセレンールが塩基性下(ジセレンレートアニオン)に非常に不安定で、[1]節でも論じておくに違やかに空気酸化を受け分子間カップリング反応によりジセレンドのポリマーを形成し易い。

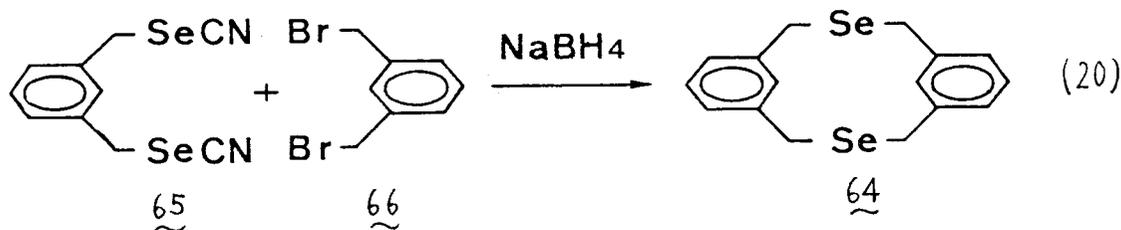


そのため、従来知られるジセレンシクロファン合成法を採用する限り収率は極めて低く、シクロファン合成手段として有機セレン化合物を利用するのみには5段階での条件検討・開発が必至の課題である。R. H. Mitchell はビスブロモメチルベンゼン 66 をナトリウムセレンドレに自己カップリングさせ、ジセレン[3.3]メチルシクロファン 64 を5~10%で得たことを報告している<sup>59)</sup>(式18)。また、同じく、ビスセレンシアナトメチルベンゼン 65 をアルカリ存在下二量化させてテトラセレンシクロファンを一旦経て後、 $P(NMe_2)_3$ を用いて 64 へ導いている<sup>39)</sup>(式19)。これら唯一の報告に於て法は以下の通り

低収率で、不溶性ポリマーから目的物 64 の分離精製は極めて困難である。特に、前者の方法においてはナトリウムセレンド、 $Na_2Se$ 、が入手容易でないと、シロファン新合成法の開発に際しては、セレントアニオンが著しく酸化しやすい性質の起因（この点も諸問題の解決をねらっていた）。



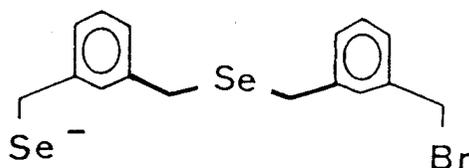
このような状況の下、[1]節で論じた各種セレンド合成法中、特に容易に得られる安定なセレンシアナート誘導体<sup>46)</sup>に水素化ホウ素ナトリウムのような還元剤と作用させて調製するセレントアニオンに各種ハライドと反応させて高収率で得られるセレンド、すなわち、炭素-セレン結合形成を行なわせるという簡易かつ温和な還元的反応条件<sup>47)</sup>は第一に試行されるべきであろう。すなわち式(17)に対応させ、式(20)に示すような経路を計画設定して、初反応条件の検討を種々行なった。表は、その結果とそれを示している。条件1では、ビスセレンシアナート体 65 に水素化ホウ素ナトリウムと作用させて得られるビスセレントアニオンのエタノール溶液およびビスブrom体 66 のエタノール溶液をそれぞれ滴下ポートで調製し、窒素下で高度稀釈条件を適用して



反応させらるゝのであるが、得られたものはほとんどポリマーで約 60% の 66 を回収したにすぎず、目的物 64 は皆無であった。反応中にも、窒素下で行なっているにもかかわらず、セレンレートアニオン滴下ポート内の次第に不溶物が析出し出すという状態であった。最初から、極めて不安定なセレンレートアニオンを形成させ、しかも、長時間を要して滴下する点に原因があると考え、セレンレートアニオンは反応系中で逐次発生させるという次のような操作を採用することにした。すなわち、65 および 66 の両者を当量混合してエタノール溶液とし、このものを水素化ホウ素ナトリウムを溶解させたエタノール中に滴下するものである。混合滴下法の採用は、水素化ホウ素ナトリウムに対する反応性に対してセレンシアナート体がフタム体と比較して圧倒的に高いという知見に基づく。実際、このカップリング

表 10

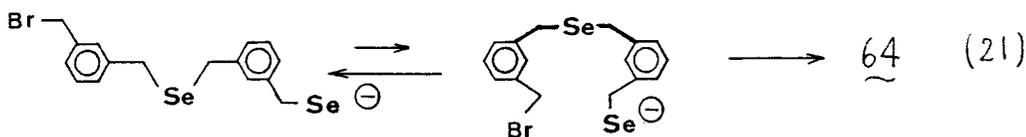
反応条件	Y (%)	THF : EtOH	
1	0	0	100
2	0	0	100
3	34	50	50
4	85	95	5



反応操作が混合滴下法で可能ならば、合成手段の指向性、観点から一層の改良・簡略化となるであろう。条件2はその結果である。条件1の場合と同様、殆んどがホリマーで目的の 64 は皆無であった。しかし、ビスプロム体 66 は約40%しか回収されずかなり反応している次第であるが、得られたホリマーの構成成分には部分的にプロミド 66 に由来する成分が組込まれていることが示唆された。

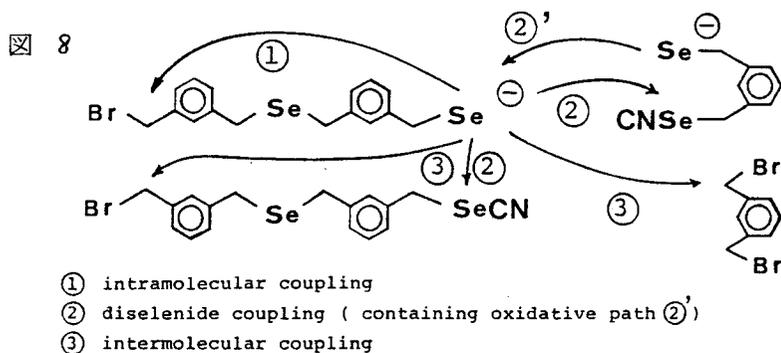
このことが、次の大きなステップへの足掛りとなった。すなわち、ジセナジプロファン 64 の生成に必須な第一段階目の炭素-セレン結合は明らかに形成されていることが理解される。反応条件1, 2からの結果を考慮して分子内閉環反応が効率良く進行しない理由の可能性として、

- (i) エントロピー項変化の重要性が増し、64 へのコンホメーション変化が不利となり、分子間直線状ホリマー化反応を優先して起こす



- (ii) 形成されたセレートアニオンがエタールから脱溶媒和しにくく、分子間衝突によるホリマー化反応の重要性が相対的に高まる

- (iii) エタール中の水酸化ホウ素ナトリウムが高度稀釈条件下、その有効活性量を減少させてセレートアニオンが効率良く形成されず、そのため未反応のシアナト体などの分子間反応を初めとして、様々な形態の直線状ホリマーを与える



(iv) 形成されるセレンレートアニオンが、微量ではあっても混在する酸素等によって直ちに酸化され直線状ジセレンドのポリマーを形成してしまう(②')。これは、高度稀釈条件下での反応であるため、一層敏感の影響をよび得るであろう

等を検討する必要があると結論した。シチア[3.3]メタシロファン<sup>60)</sup>のX線構造解析<sup>60)</sup>および分子模型による考察から、この[3.3]系メタシロファンにおいては歪みは殆んど無く、可能性(i)に関する問題は(ii)の問題と同時に解決されると考えられる。ただ、この「エタノールからセレンレートアニオンの脱溶媒和をより効率良く行なうためにはどうすればよいか?」ということである。次に、高度稀釈条件下、試薬活性量の維持は常に問題となる一つであろう。では、大過剰使用すればよいということになるかも知れないが、それでは一体何倍量であればよいかという段々になると遂に新たな問題への進展へとつながってしまう。そして大過剰量の試薬によって副反応の追隨を余儀なくされることも考慮しておかななくてはならないであろう。「新鮮で活性な水素化ホウ素ナトリウムの必要量を不断に供給できるシステムはどのようにすれば達成できるか?」ということである。問題点(iv)については一系内と不活性な気体( $N_2, Ar$ )で飽和させるような工夫がこれに尽き得るであろう。これらの課題に対して、著者の究極の解答は溶媒の選択であった。

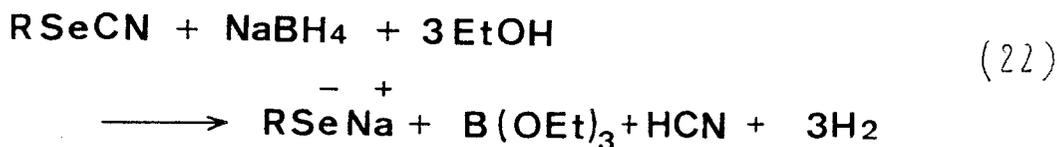
(a) セレンレートアニオンを安定化し得るか、エタノールよりは溶媒和能の低い溶媒

(b) 水素化ホウ素ナトリウムに不活性である溶媒

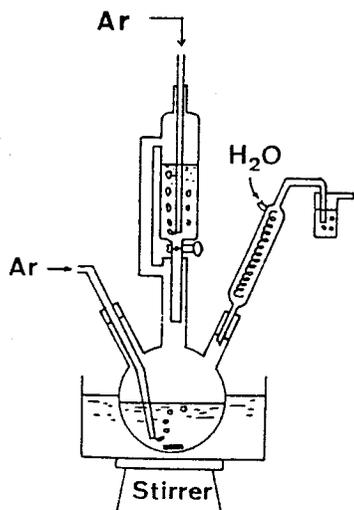
(c) 精製法の容易なため、空気特に過酸化物や酸素を何らかの処理により除き得る溶媒

特に、(a)(b)の規準の重要性からテトラヒドロフラン(THF)を選んだ。エタノールはプロトン源として反応に関与するので全く用いない試みには行かない

い。そこで、反応条件 1, 2 で用いた溶媒としてのエタノールに THF と試行的に 1:1 で混合して反応させたのが条件 3 の結果である。予想は正しく的中した。



前述、皆無であったジセレン [3.3]×737Dファン 64 は 34% でしか得られなかった。ポリマーの生成は極端に減少して、その分離精製も非常に容易になった。更に、その混合比を 1:19、すなわち、THF 中にエタノールが僅かに溶けているような溶媒系を採用したのが反応条件 4 である。反応温度も完全に期待のために室温から 40~50°C に加温したが、このことは中間に形成されるセレンレートアニオンの脱溶媒和を促進してその反応性を高める指向性も兼ねているわけである。そうして、補助的ではあるが、セレンレートアニオン間の酸化のカップリング反応 (②') を防ぐため、アルゴン雰囲気下で反応させた結果、ポリマーは殆んど見出さず 64 の収率は従来の方法による収率のおよそ 10 倍に匹敵する 85% に達した。この反応条件 4 の系では、還元剤である水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) は水素化リチウムアルミニウム (LiAlH<sub>4</sub>) とは違って THF には全く溶けないので殆んどゲル濁状態となっており、新鮮かつ非常に時活性な試薬の供給状態も維持されると言える。また、その量も 2 倍当量以上用いたにもかかわらず、過剰分は反応の大勢に何ら影響の無いこともわかった。しかし、その過剰分は反応系内を常に還元的環境に保つ重要な働きをなしており、不活性ガスの導入による効果以上に空気酸化によるジセレントのポリマー形成経路 (②') を完全に防いでいるのであって、留意すべき点である。図 9 にジセレン 737D ファン合成におけるカップリング装置の概略を示した。

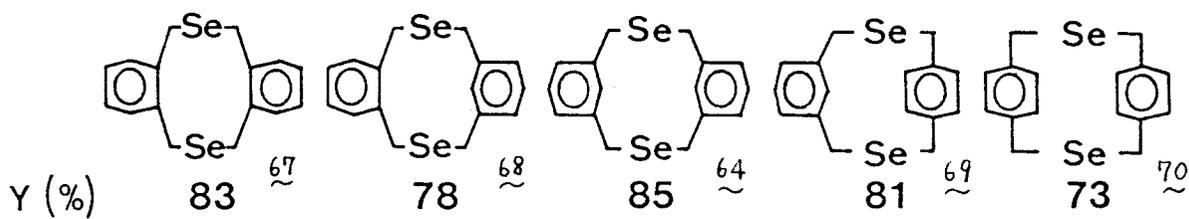


以上、ジセレンシロファン<sup>39)</sup>の新しい合成法は、ビスセレンシアナート体・ビスハロゲン体・水素化ホウ素ナトリウム<sup>40)</sup>の三者の共存反応によって達成された。

## 2) 種々の興味ある環状セレン化合物の合成と物性

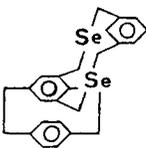
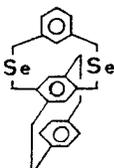
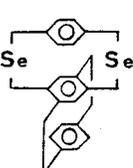
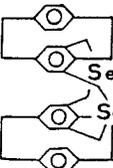
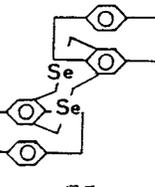
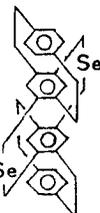
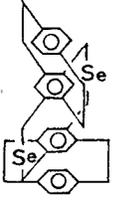
本節 1) では、ビスセレンシアナート体とビスハロゲン体との遷移的カップリング反応によるジセレンシロファン<sup>39)</sup>の一般合成法の確立について詳述した。この合成法によりセレン原子を含むシロファン<sup>39)</sup>の高収率合成が可能となった次第であるが、表 11 は 架橋位置の異なる二層ジセレン [3.3] シロファン異性体の合成応用例である。一見して、従来の合成法<sup>38) 59)</sup>では得ることのできなかったような非対称成分から成るジセレンシロファン<sup>39)</sup>の合成も可能なことが知れる。

表 11 Synthesis of diseleno [3.3] cyclophanes



しかも、この合成条件下では、ホリマーを殆んど形成しないので目的のシクロファンを分離・精製が特別な支障なく行ない得ることは大きな改良点である。表12は、多層系ジセレンシクロファンの合成応用例であるが、やはり収率良く得られ、その多くが対応するジチア[3.3]シクロファン系のカツアリニフ収率よりも高く、シクロファン合成の新しい中間体としての有用性と十分に期待することができるといえる。

表 12

						
71	72	73	74	75	76	77
Y(%) 78	68	74	27	36	30	34

この内、内側ベンゼン環をハラ-トポグマタの様式で架橋した三層ジセレン[3.3]メタシクロファン 71 は、その分子内レ-メタシクロファンの部分構造と有しており、分子模型の考察からもベンゼン環の反転運動の観測が期待される。その詳細については、第2章で言及したが、母体のジチアおよびジセレン[3.3]メタシクロファン 64<sup>59)~61)</sup>とは逆に、この三層ジセレンシクロファンはアンチ型配座異性のみで存在するという興味ある結果が見出された<sup>71)</sup>。

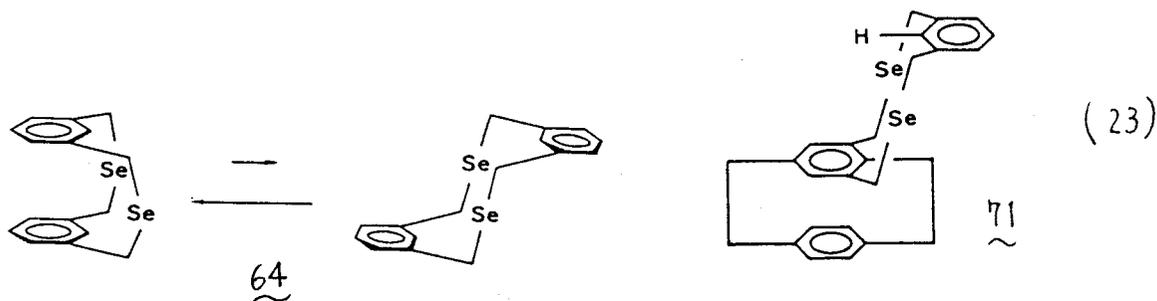


表 74 / 75 および 76 / 77 (2 個のカップル) 時 (3) / 1 / の比率で  
 同時に得られる異性体同士の比である。この内、外側ベンゼン環を 1, 2, 3, 5-位で  
 架橋したシ型四層ジセレンシクロファン 74 は、対応するジチアシクロファン 78 と同様、<sup>62)</sup>  
 興味深い原子価異性化反応を起す例として特徴づけられた (式 24)。セレン  
 体 74 もフォトトロニズムを示すが、光・熱両異性化過程においてジチア体  
 よりも高い反応性を示すことが見出された<sup>72)</sup>。この詳細については第 1 章で論ず  
 る。

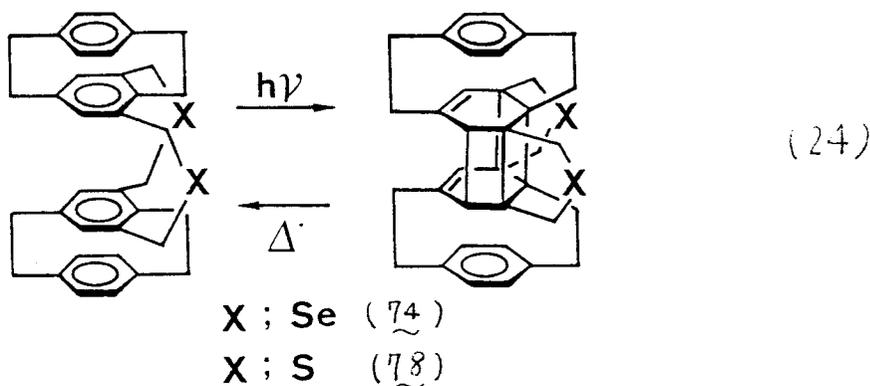
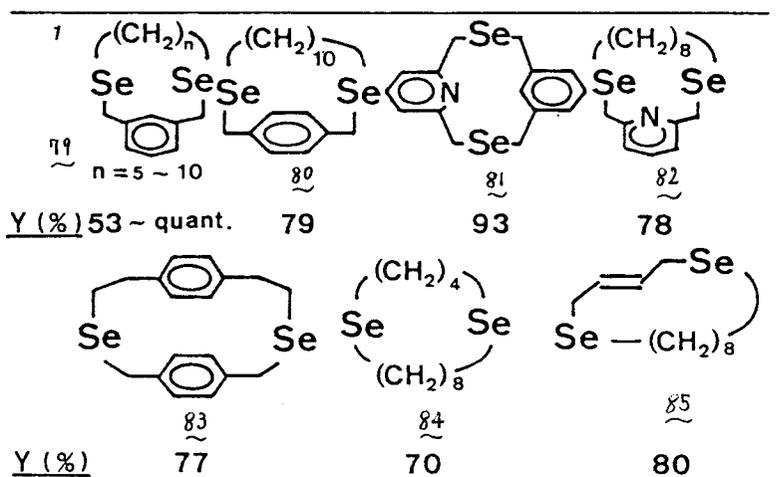


表 13 は、ベンゼン系は元外、複素環や一般の脂肪族成分から成る環状セレン  
 化合物の合成にも適用し得ることを示している。反応系は塩基性条件下  
 において、基質ハロゲン体において脱離反応の競争が予想されるが、式

表 13 Synthesis of alicyclic seleno compounds



(25) に示すようにベンジル位メチレンの酸性度以下であれば殆んど競争しないことがわかる。

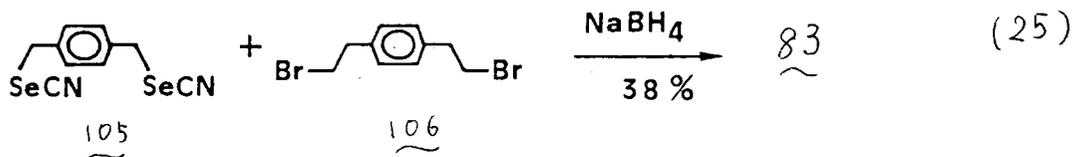
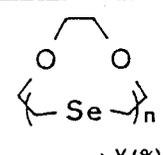
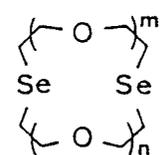
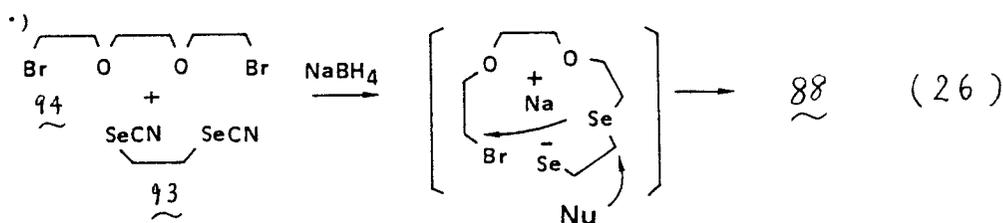


表 14 は、近年、特に生化学的見地から金属イオンの選択的に取込みおよび輸送能に関して興味集まるクラウンエーテル環<sup>63)</sup>、α-環酸素とセレン原子に置き換えた応用例である。88~92 のクラウンエーテル類は、<sup>63)</sup>よりも極めて安定な化合物であるが、この中、モノセレンクラウンエーテル 88 はビスセレンシアート体 93 と対応するビスフロリド<sup>64)</sup> 94 のカップリング反応により得られる異常反応生成物である。この時、目的のジセレンクラウンエーテル 89 は全く得られないことから、恐らく環化の際の遷移状態が式(26)に示すような分子内求核置換反応に極めて有利になっているものと考えられる。

表 14  
Synthesis of seleno crown ethers

	
$\text{88} \quad n=1 \quad \frac{Y(\%)}{40}$	$\text{90} \quad m=n=1 \quad \frac{Y(\%)}{60}$
$\text{89} \quad n=2 \quad 76$	$\text{91} \quad \begin{array}{l} m=1 \\ n=2 \end{array} \quad 78$
	$\text{92} \quad m=n=2 \quad 85$



一般のアルキルセレンド類はカドミウムや水銀などのよりソフトな重金属や遷移金属と強い錯体を形成することが知られているが<sup>64)</sup>、これらセレンフラウンエーテル類も上記重金属類と強い1:1錯体を形成することが見出された。しかし、その環員数に基づいた錯形成能の選択性は顕われなかった。一方、アルカリ金属やアルカリ土類金属には全く親和性がないところから、やはり、セレン原子部位での重金属との強い結合能力による錯化現象をみることもできる。こうしてセレンフラウンエーテル類に限らず、セレン-重金属間の著しく強い親和性に基づいて、たとえば「重金属類の微量分析試薬」などの開発観点から、セレン原子を含む機能性分子の設計およびその合成に本法の応用性は広く寄与することができると思われる。

### 3) シロファン的一般合成法の確立

ジセレンシロファン<sup>38)</sup>の新しい合成法<sup>59)</sup>の応用により、二層・三層など多層系ジセレンシロファン類初め、ピリジン環のような複素環成分を含むシロファン類、一般の脂肪族成分から成るシロファン類、環、セレンフラウンエーテル類等の合成など、従来の合成法<sup>38) 59)</sup>では得ることができなかった種々の成分から成るジセレンシロファン類の合成が可能となった。一方、そのカップリング収率は多くの場合、対応するジチアシロファン類の合成収率に優っており、これからジセレンシロファン類の分離精製が極めて容易である点も含めて、これにジセレンシロファン類がシロファン<sup>38)</sup>の重要な合成中間体となり得る価値を十分に高めているといえる。そこで、ジチアシロファン類に対するのと同様<sup>2)~6)</sup>、得たジセレンシロファン類について次の三者の脱セレン

化条件を検討した。

- (A) Benzyne - Stevens rearrangement / Hydrogenolysis <sup>4) 39)</sup>  
 (B) Flash pyrolysis under reduced pressure <sup>37) 39)</sup>  
 (C) Photo-deceleration with hexamethyl phosphorous triamide <sup>65)</sup>

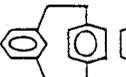
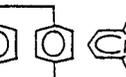
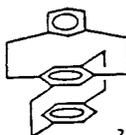
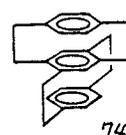
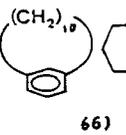
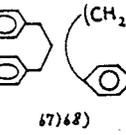
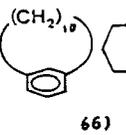
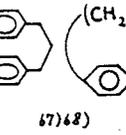
熱反応(A)(B)法の結果を表15に、光反応(C)法を表16にまとめた。

表15から、一見して同じ熱反応ではあってもより温和な二段階脱セレン化条件(A)法の方が、直接脱セレン化条件である(B)法より優れていることがわかる。(B)法のFlash pyrolysisでは、[1]節で論じているような装置・操作を採用して行なったが、全体的に非環状セレンドの場合<sup>37)</sup>と異なって満足のできる収率は確保されない。これは、シクロファン構造となつてその分子蒸気圧が低下し、オキレート類などの気相熱分解反応と同様<sup>50)</sup>、昇華とともに分解反応の進行を余儀なくしているといえる。(A)法では、得られるStevens転位粗生成物にW-2処理したフネーニッケルに接触還元条件と適用した結果である。その際、

表 15

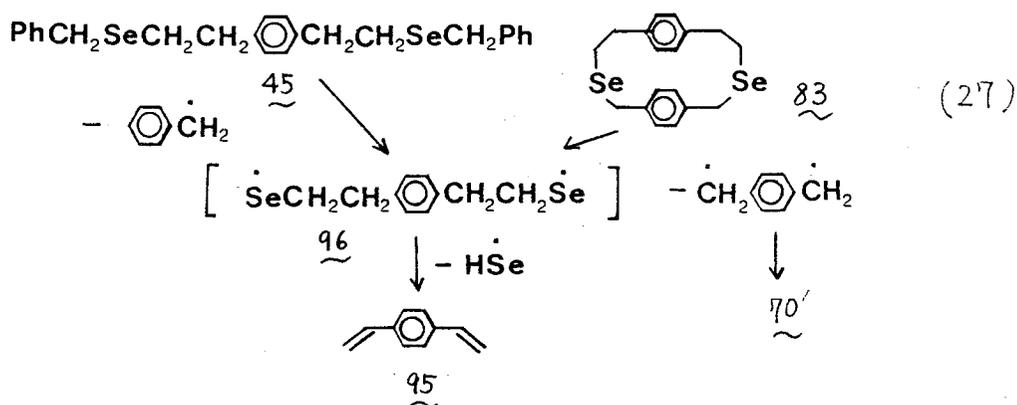
Yields of cyclophanes by

(A) Benzyne Stevens rearrangement-Hydrogenolysis & (B) Flash pyrolysis

			
64' <sup>5)</sup>	69' <sup>2)</sup>	70' <sup>2)</sup>	81' <sup>70)</sup>
Y(%) (A) 49 (B) 8	42 13	28 11	37 17
			
72' <sup>2)</sup>	73' <sup>74)</sup>	79' <sup>66)</sup>	83' <sup>67) 68)</sup>
Y(%) (A) 18 (B) trace	26 trace	22 trace	12 none *)
			
	80' <sup>67)</sup>	80' <sup>67)</sup>	
	13 trace	13 trace	

\*) [2.2] PCP 70' ca. 6%

ベンザンに発生源であるアントラニル酸を、原料完全消費を期すために基礎のセレントに対して2当量用いた結果、表中の収率に比べて向上させることができた。79', 80' の [10], [12]<sup>66)</sup> シロファンおよび [3.3] パラシロファン<sup>67)</sup> 83' <sup>67) 68)</sup> については (A) 法による合成という点ではジヘテロシロファン系を通じて初めての適用成功例である。一方、83 の熱分解 (B) 法では少量の [2.2] パラシロファン<sup>70)</sup> が副生成物の脱セレン化生成物 [3.3] パラシロファン 83' は全く得られず、ジビニルベンゼン 95 が主生成物となった (式 27)。これは、非環状ビスセレント<sup>45)</sup> の熱分解結果と同様<sup>51)</sup>、脱 HSe 過程が優先して進行するビラジカル<sup>96)</sup> が中間に生じていることを顕著に示している。



光脱セレン化条件 (C) 法では、前二者に於熱反応 (A) (B) 法に較べて一層高い収率が確保されていることがわかる。数多く知られるリン試薬の中において、ヘキサメチルホスホラストリアミド、 $P(NMe_2)_3$  が特に有効な脱セレン化試剤である<sup>69)</sup>。対応するジチアシロファン<sup>70)</sup> のトリアルキルホスファイト、 $P(OR)_3$  による光脱硫反応<sup>2)</sup> に較べて反応時間も短かく、生成物の分離精製も大変容易である点、光脱カルコゲン反応によるシロファン合成の改良法といえよう。この特長により、ヒロジシロファン<sup>70)</sup> 81' は光脱カルコゲン反応では初めての適用

成功例である。対応するジチアシロファンに対してヘキサメチルホスホラストリアミドは不活性であり、本試薬がセレン原子に対し特に強い親和性を有していることは興味深い。しかしながら、79、80、83 のようなアルキル成分から成るジセレンシロファンについては、本法による脱セレン化反応は全く進行せず、64 のようなジセレン [3.3] シロファンシステムが必須構造であることがわかる。中でも特に、本法は [2.2] パラシロファン 70' と初め、73'、76'、77' のような多層パラ系シロファン骨格構築の最も簡便かつ秀れた合成法であることが強調される。表 17 は、ナフタレン環と成分を含むシロファン合成に応用したものである。多少長時間照射を必要とするが、いずれもパラ系について高い収率で脱セレン化されることがわかる。特に、種の適用例についてその多くがジチアシロファンの光脱硫反応<sup>2)</sup> やビススルホンの熱<sup>6)</sup> および光<sup>5)</sup> 分解法よりも高い収率であり、ジセレンシロファンを得るカップリング段階の収率もかなり高いので、本条件は益々の応用性が期待される (表 18)。

以上、 $\text{NaBH}_4$  存在下、ビスハロゲン体とビスセレンシアナート体とのカップリング反応により高収率で得るジセレンシロファンを新しい合成中間体としてシロファンの一般合成法が確立された<sup>4)</sup>。特に、ヘキサメチルホスホラストリアミドによる光脱セレン化法は、従来より知られている種の脱カルコゲン反応によるシロファン合成法の中において最も簡便かつ秀れた方法であり、幅広い応用が期待されるシロファン合成手段である。

本法は番号の分類によるシロファン合成法 [E] の範疇に属する。架橋鎖にセレン原子を含め、その炭素-セレン結合の化学的特性に基づき環縮小

表 10

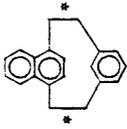
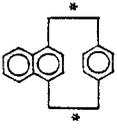
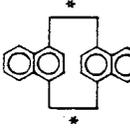
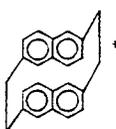
PHOTODESELENATION OF DISELENACYCLOPHANES  
TO [2.2] CYCLOPHANES

	64'	69'	70'	72'	73'	81'	76' (74)	77' (74)
YIELD(%)	48	53*	93	51	80	25	87	90
hν (hr)	16	20	4.5	22	47	23	5	3.5

\* mono deselenated product 14%

表 17

Application to Naphthalenophane Synthesis

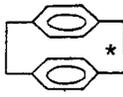
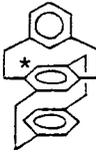
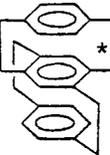
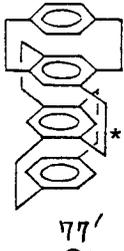
				
97'	98' (75)	99' (76)	100' (5)	
YIELD(%)	50	78	75 <sup>a)</sup>	43

a) Product Syn : Anti = 1:9

\* New C-C Bonds By Photodeselenation

表 18

PHOTODECHALCOGENATION (- S or Se )

				
70'	69'	72'	73'	77'
a) 68%	43%	38%	59%	31%
b) 51%	20%	15%	27%	8%

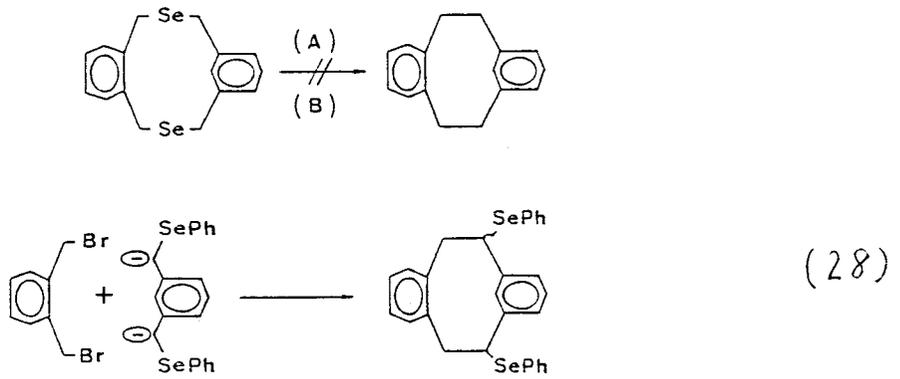
a) Overall yield of coupling - deselenation

b) Overall yield of coupling - desulfurization

\*) New C-C bond by dechalcogenation

反応と応用確立したものであるが、やはり、必ずしも本法があらゆるシロファン合成に有効であるとは限らない点は付記しなくてはならない。本言論でも述べたが、アルキル成分から成る 79, 80 のようなジセレンシロファンの光脱セレン化反応(c)法では全く原料回収という結果であり、一方、ジセレン[3.3]オルトメチルシロファン 68 については、Flash pyrolysis (B) 法では分解生成物のみを与え、Benzylne Stevens 転位 / Hydrogenolysis (A) 法ではその一次転位生成物を確認できないという結果であり、ジセレンシロファンの構造は元より常に適用する反応条件等がその生成に大きく関わっていることを知らねばならない。前者の例では、より苛酷な条件の適用あるいは光吸収効率の良、発色団の導入等の必要性を示唆しているであろう。しかし、後者の例では、その分子模型による考察から特に著しい歪みの増大を余儀なくされるために更に一層温和な反応条件の適用によってのみその合成の可能性の道は見出すことができるものと思う。あるいはまた、全く独立した温和な合成手法の開発によってもよいであろう。ところが、温和な条件下での高活性種と利用する合成手法であればより有用性を増し、一般合成法としての価値を十分に高めることにもなるであろう。著者は、こうした一連の分子内歪みの著しく高いシロファン類の合成には、本法のような環縮小法は避けるべきで、むしろ、一段階で直接その分子骨格を構築する手法を適用して初めて可能となるのではないかと考える次第である。合成法 [A] 型に分類されるような直接炭素-炭素結合形成の温和な手法開発は其反応性質上最も考慮されるべきで、たとえば式 (28) に示すように活性種の安定化に大きく寄与するフェニルセレン基、また、メチン水素の酸性度を高めるためにシア基を導入した新しいカルバニオン種の開発により、最も基本的骨

格を持ちつた未知の合成を見たい [2.2] オルト×タシクロファン 68' の合成も決して夢  
 でなくなるかも知れない。



### [3] 実験の部

融点には未補正である。各スペクトルの測定は次の機器により行われた。測定に必要な溶媒はすべて試薬純度のものを使用した。

#### • $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

日立 Perkin Elmer R-24 A (60MHz)

日本電子 PMX-60SI (60MHz)

日本電子 FX-100 (100MHz)

特に断りがない限り、重溶媒としてクロロホルムを用いた。内部基準はテトラメチルシラン(TMS)である。

#### • IR スペクトル

日立 EPI-G2型

#### • Mass スペクトル

日立 RMU-7型 (70eV)

セレン化合物についてはセレン80 ( $^{80}\text{Se}$ ) 同位体を基準にして分子イオンピークの値を記載した。

#### • UV スペクトル

日立 EPS-3T型 自記分光光度計

#### • 融点測定器

柳本微量融点測定器

#### • 光反応装置

高圧水銀灯 ; 光化学用高圧水銀灯 UVL-400P  
(理工科学産業株式会社)

低圧水銀灯 ; 光化学反応装置 HALOS  
(英光社)

#### • 液体クロマトグラフィー

LC-08 (日本分析工業)

HLC-827 (東洋ソフ)

• ジフェニルジセレニド 2 (フェニルセレノシアナート 2')

1lの三口フラスコにアミン塩酸塩 (13g, 0.1M) と 6N-塩酸 (50ml) に溶かし、氷冷下、重硝酸ナトリウム (11g, 0.15M) 水溶液 (50ml) を徐々に加える。これに固体状尿素 (3.6g, 0.06M) と少づつ加えた後、酢酸ナトリウム (30g以上) を加えて PH ~ 6.5 の反応混合液に調節する。激しく攪拌しながら、氷冷下、カリウムセレノシアナート (15g, 0.1M) 水溶液 (50ml) と滴下して行く。滴下終了後、更に 8 時間攪拌を続け室温に保持した。冷水を加え、ベンゼンで抽出後水洗して無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去して得られる黒褐色オイルを、減圧下で精留すると淡橙色の悪臭オイル 2' が得られる。bp 15 125°C, 11.5g (63%)<sup>45)</sup>。

フェニルセレノシアナート 2' (5g, 27mM) をエタノール (200ml) に混和し、粒状水酸化ナトリウム (5g, 125mM) を加えた中へ、空気を吹込み 6 時間保つ。溶液を濃縮して水・ベンゼンを加え、有機層を洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去して得られる淡黄色オイルをシリカゲル (ワコーゲル C-200) にかけてベンゼンで展開して、4.2g (定量的) の淡黄色固体 2 を得る。淡黄色針状晶 (エタノール)。mp. 64 - 66.5°C (63 - 65°C)<sup>45)</sup>。

• ベンジルセレノシアナート 101

アルキルセレノシアナート体の合成は、カリウムセレノシアナートと対応するアルキルハライドとの置換反応によって合成した<sup>46)</sup>。ベンジルセレノシアナート合成を例にとりあげて一般操作法を示し、対応するアルキルセレノシアナート体の合成をこれに準じて行なった。

カリウムセレノシアナート (KSeCN: 3.7g, 0.02M, 80% 純度) をエタノールあるいはアセトン (20ml) に溶かし、ベンジルブロミド (3.4g, 0.02M) のエタノールあるいはアセトン (10ml) 溶液を室温で滴下する。5 時間攪拌した後、溶媒留去して得られる残渣をベンゼン 50ml に溶かして混在する無機塩を口別する。口液を留去して得られる固体をエタノールから再結晶して、無色柱状晶として 3.3g (83%) のベンジルセレノシアナートを得る。mp. 70 - 70.5°C (71.5°C)<sup>\*)</sup>。

\*) C. L. Jackson, Ann., 129, 15 (1875)

モノセレニド類 3, 4, 5, 7, 8, 10, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24,  
25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38,  
39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 は、各種セ

レシアネート体あるいはジフェニドの水素化ホウ素ナトリウム処理により調製されるセレレートアニオンと対応するハロゲン体とのカップリング反応により合成した。以下に、ベンジルフェニルセレレート<sup>3</sup>の合成を例にとりあげて一般操作法を示し、対応するセレレート類の合成をこれに基づいて行った。

• ベンジルフェニルセレレート<sup>3)</sup> 3

フェニルセレシアネート 2' (1.5g, 8.2mM) あるいはジフェニルジフェニド 2 (1.26g, 4mM) をエタノール (50ml) に溶かし、これに N<sub>2</sub> ガスを吹込みながら水素化ホウ素ナトリウムを固体のまま注意深く加える。室温で30分以上攪拌を続け、その後、ベンジルブロミド (1.47g, 8.6mM) のヘンセンあるいはエタノール (20ml) 溶液を30分で滴下する。ゆくりと還流する程度に加熱攪拌後、水・ヘンセンを加えて有機層を飽和食塩水で洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去して得られる残渣をシリカゲル (フコゲル C-200) カラムにかけ、ヘキサン-ヘンセン (3:1) で展開して第1留去液から 1.87g (92%) の無色固体を得る。無色板状晶 (ヘキサン-ヘンセン)。mp. 33.5 - 34°C (34 - 35°C)\*

\*) I. I. Lupkin et al., Zh. Obshch. Khim., 41, 2452 (1971)

• ジベンジルセレレート 4

93% ; 無色針状晶 (エタノール) ; mp. 45 - 45.5 (45°C)<sup>77)</sup> ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 3.65 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 7.13 (10H, s, ArH) ; MS, m/e, 248 (M<sup>+</sup>)

• フェネチルフェニルセレレート 5

95% ; 無色オイル ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 3.02, 3.12 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, CH<sub>2</sub>) 7.02-7.47 (10H, m, ArH) ; MS, m/e, 262 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 64.23 : H. 5.47%  
Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Se ; C. 64.36 : H. 5.36%

• ベンジルフェネチルセレレート 7

95% ; 無色オイル ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.70, 2.81 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, CH<sub>2</sub>) 3.72 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 7.21 (10H, m, ArH) ; MS, m/e, 276 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 65.21 : H. 5.89%  
Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>Se ; C. 65.46 : H. 5.82%

• ジフェネチルセレレート 8

83% ; 淡黄色オイル ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 2.81, 2.91 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, CH<sub>2</sub>) 7.20 (10H,

m, ArH); MS,  $m/e$ , 290 ( $M^+$ ); Found, C. 66.28 : H. 6.28% Calcd for  $C_{16}H_{18}Se$ ; C. 66.44 : H. 6.23%

• ジヘキシルセレニド 10

88% ; 淡黄色オイル ;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 0.89 (6H, t,  $J$  = 7 Hz,  $CH_3$ ) 1.32-1.66 (16 H, m,  $CH_2$ ) 2.55 (4H, t,  $J$  = 7 Hz,  $SeCH_2$ ); MS,  $m/e$ , 250 ( $M^+$ ); Found, C. 57.68 : H. 10.64% Calcd for  $C_{12}H_{26}Se$ ; C. 57.83 : H. 10.44%

ジセレニド類 6, 9, 11 は、各種セレニアート体のアルカリ加水分解後の酸化のカップリング反応により合成した。以下に、ジヘンジルジセレニド 6 の合成を例にとりあげて一般操作法を示し、対応するジセレニド類の合成をこれに準じて行った。

• ジヘンジルジセレニド 6

ベンジルセレニアート 101 (3.88g, 19.8 mM) を  $\times$ タール (30ml) に溶かし、水酸化カルシウム (1.3g, 23.2 mM) を含む  $\times$ タール (30ml) 中で室温で滴下する。3時間攪拌後、水 (100ml) - ヘンゼン (200ml) を加え、有機層を飽和食塩水で洗浄する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去して得らるる残渣をシリカゲル (ワコゲル C-200) カラムにかけヘキサンで展開して第一留出液として淡黄色固体を得た。3.19g (95%)、淡黄色針状晶 (ヘキサ-ヘンゼン)、mp. 91-92°C (92-93°C)\*);  $^1H-NMR$   $\delta$  = 3.84 (4H, s,  $CH_2$ ) 7.25 (10H, bs, ArH); MS,  $m/e$ , 342 ( $M^+$ ); Found, C. 49.64 : H. 4.22% Calcd for  $C_{14}H_{14}Se_2$ ; C. 49.41 : H. 4.11%

\* E. Bulka et al., *Chem. Ber.*, 100, 1459 (1967)

• ジフェニルジセレニド 9

98% ; 無色オイル ;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 3.03, 3.11 (8H,  $A_2B_2$  m,  $CH_2$ ) 7.22 (10H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 370 ( $M^+$ ); Found, C. 52.42 : H. 5.12% Calcd for  $C_{16}H_{18}Se_2$ ; C. 52.17 : H. 4.89%

• ジヘキシルジセレニド 11

96% ; 淡黄色オイル ;  $^1H-NMR$   $\delta$  = 0.89 (6H, t,  $J$  = 7 Hz,  $CH_3$ ) 1.34-1.73 (16H, m,  $CH_2$ ) 2.29 (4H, t,  $J$  = 7 Hz,  $SeCH_2$ ); MS,  $m/e$ , 330 ( $M^+$ ); Found,

C. 43.76 : H. 7.97% Calcd for  $C_{12}H_{26}Se_2$  ; c. 43.90 : H. 7.93%

表 19 Preparation of Dibenzyl Selenides  
( $ArCH_2SeCH_2Ar$ ).

Ar	Yield (%)	Crystal Form	M.P. (°C)	NMR Signal ( $\delta, CDCl_3$ )	Elemental Anal.	
					Found (%)	Calcd. (%)
4 $C_6H_5$	93	colorless needles	45-45.5 (45) <sup>a</sup>	3.65(s, $CH_2$ ), 7.13(s, ArH)	C: 64.90 H: 5.57	64.37 5.40
17 p- $CH_3C_6H_4$	87	colorless plates	76-76.5	2.30(s, $CH_3$ ), 3.69(s, $CH_2$ ), 7.12(s, ArH)	C: 66.66 H: 6.33	66.43 6.27
18 m- $CH_3C_6H_4$	79	colorless oil		2.32(s, $CH_3$ ), 3.68(s, $CH_2$ ), 7.07(m, ArH)	C: 66.44 H: 6.17	66.43 6.27
19 o- $CH_3C_6H_4$	87	colorless plates	72-72.5	2.26(s, $CH_3$ ), 3.73(s, $CH_2$ ), 7.12(s, ArH)	C: 66.38 H: 6.27	66.43 6.20
20 p- $ClC_6H_4$	86	colorless columns	48.5-49.5 (57.5) <sup>b</sup>	3.65(s, $CH_2$ ), 7.20(s, ArH)	C: 50.72 H: 3.65	50.94 3.66
21 m- $ClC_6H_4$	88	colorless columns	39-39.5	3.66(s, $CH_2$ ), 7.18(m, ArH)	Cl: 21.32 C: 50.97 H: 3.53	21.48 50.94 3.66
22 o- $ClC_6H_4$	95	colorless plates	51.5-52 (54.5) <sup>c</sup>	3.91(s, $CH_2$ ), 7.21(m, ArH)	Cl: 21.24 C: 50.78 H: 3.68	21.48 50.94 3.66
23 p- $BrC_6H_4$	90	colorless columns	50-50.5 (54) <sup>b</sup>	3.62(s, $CH_2$ ), 7.07 & 7.37( $A_2B_2$ m, ArH)	Cl: 21.20 C: 40.07 H: 2.83	21.48 40.13 2.89
24 p- $MeOC_6H_4$	88	colorless scales	53-54	3.68(s, $CH_2$ ), 3.78(s, $CH_3$ ), 6.79 & 7.19( $A_2B_2$ m, ArH)	Br: 37.87 C: 59.65 H: 5.61	38.14 59.82 5.65

a) Reference 97)

b) R. Poggi and G. Seroni, Gazz. chim. ital., 64, 497 (1934); Chem. Abstr., 29, 1060<sup>b</sup> (1935).

c) G. Speroni and G. Mannelli, Gazz. chim. ital., 70, 472 (1940); Chem. Abstr., 35, 1037<sup>c</sup> (1941).

Y (%)	Mp. (°C)	H-NMR (100MHz) In $CDCl_3$ ( $\delta$ ppm)	MS ( $M^+$ )	Elemental Anal.	
				Found (%)	Calcd. (%)
25 95	29-31 (30-31)	2.30(s, $CH_3$ ), 4.08(s, $CH_2$ ), 7.08(bs, ArH) 7.25-7.40(m, ArH)	262	C: 64.14 H: 5.31	64.37 5.36
26 86	57.5-58.5	4.03(s, $CH_2$ ), 7.10, 7.17( $A_2B_2$ m, ArH) 7.25-7.42(m, Ph)	282, 284	C: 55.16 H: 3.84 Cl: 12.12	55.41 3.91 12.61
27 91	oil	4.15(s, $CH_2$ ), 7.06-7.49(m, ArH, Ph)	282, 284	C: 55.52 H: 4.05 Cl: 12.64	55.41 3.91 12.61
28 87	61-62	4.01(s, $CH_2$ ), 7.04, 7.45( $A_2B_2$ m, ArH) 7.25-7.42(m, Ph)	326, 328	C: 47.62 H: 3.46 Br: 24.51	47.85 3.37 24.54
29 67	59.5-60	4.09(s, $CH_2$ ), 7.22, 8.05( $A_2B_2$ m, ArH) 7.26-7.37(m, Ph)	293	C: 53.23 H: 3.75 N: 4.79	53.42 3.77 4.79
30 90	74-75 (75-76)	3.77(s, $CH_3$ ), 4.07(s, $CH_2$ ), 6.78, 7.11( $A_2B_2$ m, ArH), 7.24-7.41(m, Ph)	278	C: 60.47 H: 5.26	60.65 5.05
31 77	62.5-63	4.05(s, $CH_2$ ), 7.21, 7.47( $A_2B_2$ m, ArH) 7.24-7.41(m, Ph)	306	C: 59.08 H: 4.68	59.01 4.59
32 76	72-72.5	3.87(s, $CH_3$ ), 4.09(s, $CH_2$ ), 7.21, 7.88( $A_2B_2$ m, ArH), 7.25-7.38(m, Ph)	273	C: 61.48 H: 4.14 N: 5.13	61.76 4.04 5.15
33 83	oil	4.54(s, $CH_2$ ), 7.21-8.08(m, ArH, Ph)	298	C: 68.41 H: 4.83	68.69 4.72
34 93	66-68	2.63(s, $CH_3$ ), 4.52(s, $CH_2$ ), 7.24-8.08(m, ArH, Ph)	312	C: 69.45 H: 5.23	69.45 5.44
35 88	oil	4.29(s, $CH_2$ ), 6.79-7.51(m, ArH, Ph)	254	C: 51.99 H: 3.97	52.17 3.95
3 78	oil	4.22(s, $CH_2$ ), 7.15-7.47(m, ArH, Ph)	249	C: 58.23 H: 4.53 N: 5.78	58.06 4.43 5.65

表 21

	Y(%)	Mp(°C)	<sup>1</sup> H-NMR (100MHz) In CDCl <sub>3</sub> (δ ppm)	MS(M <sup>+</sup> )	Elemental Anal.	
					Found(%)	Calcd.(%)
<u>37</u>	94	colorless oil	2.31(S.CH <sub>3</sub> )2.73,2.86(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> ) 3.72(S.CH <sub>2</sub> )7.13,7.22(m.ArH)	290	C:69.45 H: 5.23	69.45 5.44
<u>38</u>	90	colorless oil	2.74,2.87(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.65(S.CH <sub>2</sub> ) 7.19(m.ArH)	310 312	C:58.22 H: 4.98 Cl:11.67	58.16 4.85 11.47
<u>39</u>	93	colorless oil	2.76,2.86(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.66(S.CH <sub>2</sub> ) 6.82,7.17(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.ArH)7.17,7.25 (m.ArH)	354 356	C:50.73 H: 4.24 Br:22.69	50.85 4.24 22.60
<u>40</u>	96	colorless oil	2.74,2.83(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.70(S.CH <sub>2</sub> ) 3.75(S.CH <sub>3</sub> )6.82,7.17(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.ArH) 7.21(m.ArH)	306	C:63.15 H: 5.94	62.95 5.90
<u>41</u>	83	67-68	2.76,2.87(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.71(S.CH <sub>2</sub> ) 7.24,7.28(m.ArH)7.35,7.55(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.ArH)	301	C:63.94 H: 5.07 N: 4.78	64.00 5.00 4.67
<u>42</u>	89	colorless oil	2.76,2.84(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.73(S.CH <sub>2</sub> ) 3.88(S.CH <sub>3</sub> )7.16,7.23(m.ArH) 7.33,7.93(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.ArH)	334	C:60.98 H: 5.40	61.26 5.41
<u>43</u>	88	colorless oil	2.77,2.79(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )4.17(S.CH <sub>2</sub> ) 7.20,7.29,7.35,7.78,8.07(m.ArH)	326	C:70.01 H: 5.78	70.15 5.54

表 22

	Y(%)	Shape	<sup>1</sup> H-NMR (100MHz) In CDCl <sub>3</sub> (δ ppm)	MS(M <sup>+</sup> )	Elemental Anal.	
					Found(%)	Calcd.(%)
<u>44</u>	89	colorless oil	1.24,1.56(m.CH <sub>2</sub> )2.49(t.SeCH <sub>2</sub> )3.76 (S.PhCH <sub>2</sub> )7.26(m.ArH)	482	C:59.73 H: 7.11	60.00 7.08
<u>45</u>	87	colorless oil	2.73,2.80(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.74(S.SeCH <sub>2</sub> ) 7.04(S.ArH)7.25(m.ArH)	474	C:60.95 H: 5.57	61.02 5.51
<u>46</u>	78	colorless oil	2.72,2.82(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> m.CH <sub>2</sub> )3.75(S.CH <sub>2</sub> Se) 6.75(S.ArH)7.26(m.ArH)	672	C:58.94 H: 5.33	59.19 5.38

表 23

	Y(%)	Shape	<sup>1</sup> H-NMR (100MHz) In CDCl <sub>3</sub> (δ ppm)	MS(M <sup>+</sup> )	Elemental Anal.	
					Found(%)	Calcd.(%)
<u>47</u>	93 *	colorless oil	3.50(d.CH <sub>2</sub> )4.87,5.02,5.88(ABXm. CH=CH <sub>2</sub> )7.23-7.49(m.ArH)	198	—	—
<u>48</u>	94	colorless oil	3.34(S.CH <sub>2</sub> )7.34-7.65(m.ArH)	197	C:48.79 H: 3.62 N: 7.30	48.98 3.57 7.14
<u>49</u>	94	pale yellow oil	2.25(S.CH <sub>3</sub> )3.57(S.CH <sub>2</sub> )7.27-7.51 (m.ArH)	214	C:50.58 H: 4.90	50.70 4.69

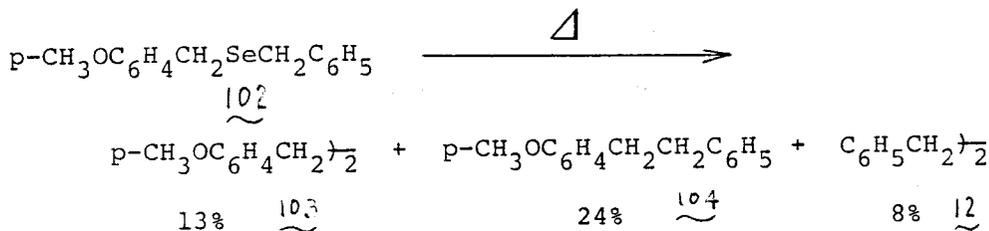
\*) Zh. Obshch. Khim., 2, 2244 (1966)

102; 77% ; 无色板状晶(±9)-10 ; mp. 46.5-47°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 3.71 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 3.79 (3H, s, CH<sub>3</sub>) 6.77 (2H, ABd, J=8Hz, ArH) 7.15 (2H, ABd, J=8Hz, ArH) 7.21 (5H, s, ArH) ; Found, c. 61.68 : H. 5.58%  
Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>OSe ; c. 61.86 : H. 5.54%

気相熱分解法 - 一般操作

本論中、図5に示した装置を用いて各種セレニド類の熱分解を行なった。一方を閉じた長さ40cm、径1cmのパイロックス製熱分解管にセレニド50~300mgを詰め、中央部にガラス繊維を置いたものを熱分解試料とする。開口端を真空系に連結し、図中熱分解生成物の凝結部とドライアイスあるいは液体窒素で冷却する。中央部を約600°Cに加熱し、約2分後にケプセル部をゆくりと火の中へ移入して行く。熱分解は、昇華後直ちに起り<sup>\*</sup>、反応混合物は冷却部に完全にトラップされる。凝結部をはずし、有機物を塩化メチレンで抽出した後、シリカゲル(ワコーゲルC-200)カラムあるいは液体クロマトグラフィ(日本分析工業LC-08)を用いて各生成物を分離した。すべての生成物は標品の融点ならびにスペクトルデータとの照合によりその構造の確認を行なった。各収率は本論中、表3, 4, 5, 6, 7にまとめた。

\* 本熱分解反応が気相における反応であることは、次の非対称セレニド<sup>102</sup>の熱分解反応生成物<sup>103</sup>, <sup>104</sup>, <sup>12</sup>の生成比がほぼ統計的に反響されて 1 : 2 : 1 となることから支持される。



・ アトリルフェニルセレニド <sup>50</sup>

94% ; 淡黄色ワックス (ヘキサン-ベンゼン); mp. 124.5-126.0°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 5.15 (2H, s, CH<sub>2</sub>) 7.25, 7.46 (5H, m, ArH) 7.94, 8.22 (9H, m, ArH); MS, m/e, 348 (M<sup>+</sup>); Found, C. 72.75 : H. 4.58% Calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>Se ; C. 72.62 : H. 4.61 %

・ アトリルフェニルセレニド <sup>50</sup> の熱分解反応

固相反応 ; アトリルメチルフェニルセレニド <sup>50</sup> (20mg) を予め150°Cに加熱したオイルバス上に浸し5分間保つ。分解生成物を液体クロマトグラフィ(日本分析工業LC-08)操作により分離精製して。

1,2-ジ(9-アトリル)エタン 51 (1.3 mg, 14%), ビトフロレン 52 (7.8 mg, 82%)  
およびジフェニルセレニド 2 (9.2 mg, 96%) を得た。

51; 淡黄色板状晶 (トルエン); mp. 318.5-320.5°C (320°C)<sup>52)</sup>; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 4.07  
(4H, s, CH<sub>2</sub>) 7.53, 8.03, 8.39 (18H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 382 (M<sup>+</sup>)

52; 無色柱状晶 (トルエン); mp. 298-299°C (298°C)<sup>52)</sup>; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 2.89  
(4H, d, J = 3Hz, CH<sub>2</sub>) 4.63 (2H, t, J = 3Hz, CH) 6.76, 6.81, 6.98, 7.30 (16H,  
m, ArH); MS,  $m/e$ , 382 (M<sup>+</sup>)

溶液反応; セレニド 50 (20 mg) をトルエン d<sub>8</sub> に溶かし、NMR テューブ中  $\nu$  脱気封管する。

これを 170°C に加温し、その経時変化を <sup>1</sup>H-NMR において追跡する。約 12 時間で原料はほぼ消費された。反応混合物を液体クロマトグラフィ (日本分析工業 LC-08) に分離して、51 (2.2 mg, 24%) 52 (6.5 mg, 68%) および 2 (9.1 mg, 95%) を得る。

・アトリルメチルフェニルセレニド 50 の光分解反応

セレニド 50 (20 mg) をベンゼン (20 ml) に溶かし、N<sub>2</sub> ガス雰囲気下 4 時間高圧水銀灯照射を行なう。溶媒を留去して、液体クロマトグラフィ (日本分析工業 LC-08) により分離精製を行なう。52 (6.4 mg, 66%)、ビフロレン 53 (2.3 mg, 25%)、および 2 (9.1 mg, 95%) を得た。

53; 無色柱状晶 (ベンゼン-トルエン); mp. 329°C (dec.) (320°C)<sup>52)</sup>; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 3.01 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 4.5 (2H, s, CH) 6.82-7.13 (16H, m, ArH);  
MS,  $m/e$ , 382 (M<sup>+</sup>)

・1,4-ビス(フェニルセレ)メチルベンゼン 55

ベンジルフェニルセレニド 3 の合成法に従って行なった。

85%; 無色板状晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 137-138°C; <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  = 4.06  
(4H, s, CH<sub>2</sub>) 7.06 (4H, s, ArH) 7.25-7.42 (10H, m, ArH); MS,  $m/e$ ,  
418 (M<sup>+</sup>); Found, C. 57.53; H. 4.34% Calcd for (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>); C.  
57.69; H. 4.33%

• 1,2-ビス(フェニルセリ)メチル)ベンゼン 56

1,4-体と同様、ヘニシルフェニルセリド 3 の合成法に従って行った。  
87% ; 無色板状晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 30.5 - 31.5°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ =  
4.18 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 7.05 (4H, s, ArH) 7.23 - 7.43 (10H, m, ArH) ; MS,  
m/e, 418 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 57.96 : H. 4.44% Calcd for (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Se<sub>2</sub>;  
C. 57.69 : H. 4.33%

• ビスセリド 55, 56 の熱分解

気相熱分解法の一般操作に従って行った。55 からは、7~8 mmHg / 600°C の  
条件下の反応でジフェニルジセリド 2 (69%) とともく [2,2]ハロシクロファン 70  
(23%) を得た。この高い減圧度であると原料セリドの回収分がかなり  
増え、低い減圧度であると昇華前の分解反応が進行してポリマー状の生成物  
を与えて 70 の収率は激減する。56 からは、600°C の分解温度で行  
ない。各減圧度の下での反応で本論中 57, 58, 59, 60 の生成物を得。  
表 9 のような結果となった。

• 2,11-ジセリナ [3,3] オルトシクロファン 61 および 1,3-ジヒドロ-2-(ベンジセリ)フェン 57

1,2-ビス(プロモメチル)ベンゼン (2.3 g, 8.0 mM) のベンゼン (30 ml) 溶液と、  
ナトリウムセリド (1.12 g, 8.9 mM) の 60% イタール溶液とを N<sub>2</sub> ガス雰囲気下、  
室温でイタール (150 ml) 中で同時滴下する。1 時間半を要して滴下した後  
更に 2 時間攪拌を続け、次いでベンゼン (300 ml) を加える。有機層を  
飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去  
して得られる残渣をヘキサン:ベンゼン (1:1) で 1:1、不溶物を塩化  
メチレン-ベンゼンで再結晶して無色針状晶 61 (25%) を得る。ヘキサン  
-ベンゼン溶液はシリカゲル (ワコゲル C-100) カラムクロマトグラフィー操作と  
行ない、ヘキサンで展開して 57 を少量得た。

61 ; mp. 201 - 202°C ; <sup>1</sup>H-NMR δ = 3.66 (8H, s, CH<sub>2</sub>) 7.21, 7.29 (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m,  
ArH) ; MS, m/e, 368 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 52.74 : H. 4.37% Calcd  
for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 52.46 : H. 4.37%

57; mp. 31-33°C; <sup>1</sup>H-NMR δ = 4.30 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 7.14, 7.20 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH); MS, m/e, 184 (M<sup>+</sup>); M. Wt., 191 (vapor pressure osmometry, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); Found C. 52.60 : H. 4.29% Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Se; C. 52.46 : H. 4.37%

2, 11-ジセレナ[3.3]×7マイクロファン 64 および環状セレニ化合物 67 - 77, 79 - 85, 88 - 92, 97 - 100 は、本研究で確立された合成法<sup>39)</sup>により合成した。以下に、2, 11-ジセレナ[3.3]×7マイクロファン 64 の合成を例にとりあげて一般操作法を示し、対応する環状セレニ化合物の合成をこれに準じて行った。

• 2, 11-ジセレナ[3.3]×7マイクロファン 64

水素化ホウ素ナトリウム (1.5g, 更なる過剰量加えてもこの系では反応結果を複雑化するとはない) をケン濁させたエタノール-THF\* 混合溶液 (1l, 1:19) 中の Ar ガスを吹込みながら、1, 3-ビス(セレ)シアナートメチル)ベンゼン 65 (1.60g, 5.1mM) と 1, 3-ビス(7-フロモメチル)ベンゼン 66 (1.32g, 5.0mM) のエタノール-THF\* 混合溶液 (100ml, 1:1) と約 40°C の下で約 20 時間を要して滴下した。終了後、更なる 10 時間攪拌を続ける。碎氷と少量加え、減圧下で約 100ml に濃縮した後、塩化メチレン-水を加えて有機層を飽和食塩水で洗浄する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去して得らる淡黄色固体をヘキサンから再結晶して 1.55g (85%) の 64 と黒色フラスム晶として得る。mp. 120-122°C (121-122°C)<sup>38)</sup>

\* 本実験で用いた THF は次のように精留したものを利用した。

水酸化カリウム上で予備乾燥した THF をカルシウムハイドライド (CaH<sub>2</sub>) 上で蒸留し、次いでベンゾフェノンとナトリウム金属とから調製されるケテルラジカル共存下で再度蒸留する (N<sub>2</sub> ガス雰囲気下)。

<sup>1</sup>H-NMR δ = 3.78 (8H, s, CH<sub>2</sub>) 6.46 (2H, s, ArH) 7.04 (6H, m, ArH); MS, m/e, 368 (M<sup>+</sup>); Found, C. 53.31 : H. 4.23% Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Se<sub>2</sub>; C. 52.46 : H. 4.37%

- 67 ; 83% ; 無色針状晶 (ベンゼン-塩化XFLN) ; mp. 201-202°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta = 3.66$   
 (8H, s, CH<sub>2</sub>) 7.25-7.50 (8H, m, ArH) ; MS,  $m/e$ , 368 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 52.74 :  
 H. 4.37% Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 52.46 : H. 4.37%
- 68 ; 78% ; 無色針状晶 (ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 129-130°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta = 3.31$   
 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 3.66 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 6.00 (1H, s, ArH) 7.14-7.82 (7H, m, ArH) ;  
 MS,  $m/e$ , 368 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 52.21 : H. 4.41% Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Se<sub>2</sub> ;  
 C. 52.46 : H. 4.37%
- 69 ; 81% ; 無色針状晶 (ベンゼン) ; mp. 168-170°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta = 3.57$  (4H,  
 s, CH<sub>2</sub>) 3.94 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 5.61 (1H, s, ArH) 6.98 (2H, s, ArH) 6.87-7.16  
 (5H, m, ArH) ; MS,  $m/e$ , 368 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 52.35 : H. 4.62% Calcd  
 for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 52.46 : H. 4.37%
- 70 ; 73% ; 無色ワリスム晶 (ベンゼン-塩化XFLN) ; mp. 214-215°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta = 3.89$   
 (8H, s, CH<sub>2</sub>) 6.84 (8H, s, ArH) ; MS,  $m/e$ , 368 (M<sup>+</sup>) ; Found,  
 C. 52.16 : H. 4.70% Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 52.46 : H. 4.37%
- 71 ; 78% ; 無色ワリスム晶 (ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 183-189°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta =$   
 2.98 (8H, bs, CH<sub>2</sub>) 3.36, 3.67 (4H, AB<sub>2</sub>, SeCH<sub>2</sub>) 3.71 (4H, bs, SeCH<sub>2</sub>)  
 5.25 (1H, bs, ArH) 6.23 (2H, s, ArH) 6.41, 6.62 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH)  
 6.65-6.95 (3H, m, ArH) ; MS,  $m/e$ , 498 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 63.18 :  
 H. 5.18% Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 62.90 : H. 5.24%
- 72 ; 68% ; 淡黄色ワリスム晶 (ベンゼン) ; mp. 182-184°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta = 2.34-$   
 3.44 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 3.29 (4H, s, SeCH<sub>2</sub>) 3.52, 3.83 (4H, AB<sub>2</sub>, SeCH<sub>2</sub>)  
 5.37 (1H, bs, ArH) 5.87 (2H, s, ArH) 6.32, 6.49 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m,  
 ArH) 6.75-6.98 (3H, m, ArH) ; MS,  $m/e$ , 498 (M<sup>+</sup>) ; Found,  
 C. 63.08 : H. 5.11% Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 62.90 : H. 5.24%
- 73 ; 74% ; 無色ワリスム晶 (ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 177-179°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta = 2.42-$   
 3.38 (8H, m, CH<sub>2</sub>) 3.59, 3.82 (4H, AB<sub>2</sub>, SeCH<sub>2</sub>) 3.76 (4H, bs,  
 SeCH<sub>2</sub>) 5.75 (2H, s, ArH) 6.22, 6.44 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) 6.63, 6.67  
 (4H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, ArH) ; MS,  $m/e$ , 498 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 63.23 : H. 5.31

% Calcd for  $C_{26}H_{26}Se_2$ ; C. 62.90 : H. 5.24%

74; 27%; 無色粉末 (ヘキサ-ベンゼン); mp. 194 - 198°C (dec.);  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 2.56 - 3.18 (16H, m,  $CH_2$ ) 3.42, 3.92 (8H, ABq,  $SeCH_2$ ) 5.78 (4H, s, ArH) 6.24, 6.47 (8H,  $A_2B_2$ m, ArH); MS,  $m/e$ , 628 ( $M^+$ ); Found, C. 68.89 : H. 5.58% Calcd for  $C_{36}H_{36}Se_2$ ; C. 69.01 : H. 5.75%

75; 36%; 無色針狀晶 (ベンゼン-塩化メチル); mp. 235 - 241°C (dec.);  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 2.08 - 2.82 (8H, m,  $CH_2$ ) 2.90 (8H, bs,  $CH_2$ ) 3.36 (8H, s,  $SeCH_2$ ) 6.15 (4H, s, ArH) 6.29, 6.46 (8H,  $A_2B_2$ m, ArH); MS,  $m/e$ , 628 ( $M^+$ ); Found, C. 68.75 : H. 5.38% Calcd for  $C_{36}H_{36}Se_2$ ; C. 69.01 : H. 5.75%

76; 30%; 無色針狀晶 (ベンゼン-塩化メチル); mp. > 212°C (dec.);  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 2.24 - 3.26 (16H, m,  $CH_2$ ) 3.47, 3.72 (8H, ABq,  $SeCH_2$ ) 5.53 (4H, s, ArH) 6.16, 6.37 (8H,  $A_2B_2$ m, ArH); MS,  $m/e$ , 628 ( $M^+$ ); Found, C. 68.77 : H. 5.67% Calcd for  $C_{36}H_{36}Se_2$ ; C. 69.01 : H. 5.75%

77; 34%<sup>\*</sup>; 無色柱狀晶 (ベンゼン-塩化メチル); mp. > 204°C (dec.);  $^1H$ -NMR  $\delta$  (60 MHz) = 2.29 - 3.37 (16H, m,  $CH_2$ ) 3.45, 3.82 (8H, ABq,  $SeCH_2$ ) 5.58 (4H, s, ArH) 6.18, 6.36 (8H,  $A_2B_2$ m, ArH); MS,  $m/e$ , 628 ( $M^+$ ); Found, C. 68.59 : H. 5.65% Calcd for  $C_{36}H_{36}Se_2$ ; C. 69.01 : H. 5.75% \*  $^1H$ -NMR 収率

79;  $n=5$ ; 48%; 無色固体 (ヘキサン); mp. > 135°C (軟化点が観察なし);  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 1.21 - 1.25 (6H, m,  $CH_2$ ) 2.18 - 2.37 (4H, m,  $SeCH_2$ ) 3.78 (4H, s,  $SeCH_2$ ) 7.14 - 7.31 (4H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 334 ( $M^+$ ); Found, C. 46.94 : H. 5.75% Calcd for  $C_{13}H_{18}Se_2$ ; C. 46.99 : H. 5.47%

$n=6$ ; 定量的; 無色固体 (ヘプタン); mp. 80 - 83.7°C;  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 1.20 - 1.56 (8H, m,  $CH_2$ ) 2.36 - 2.51 (4H, m,  $SeCH_2$ ) 3.74 (4H, s,  $SeCH_2$ ) 7.16 - 7.23 (4H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 348 ( $M^+$ ); Found, C. 48.46 : H. 5.92% Calcd for  $C_{14}H_{20}Se_2$ ; C. 48.56 : H. 5.83%

$n=7$ ; 定量的; 無色固体 (オクタン); mp. 66.5 - 72.5°C;  $^1H$ -NMR  $\delta$  = 1.10 - 1.60 (10H, m,  $CH_2$ ) 2.39 - 2.53 (4H, m,  $SeCH_2$ ) 3.72 (4H, s,  $SeCH_2$ ) 7.04 - 7.24 (4H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 362 ( $M^+$ ); Found, C. 49.88 : H. 6.45% Calcd for  $C_{15}H_{22}Se_2$ ; C. 50.00 : H. 6.17%

$n = 8$ ; 87%; 半固体; mp 38 - 43°C;  $^1\text{H-NMR } \delta = 1.13 - 1.57$  (12H, m, CH<sub>2</sub>) 2.37 - 2.52 (4H, m, SeCH<sub>2</sub>) 3.69 (4H, s, SeCH<sub>2</sub>) 7.16 (4H, bs, ArH); MS,  $m/e$ , 376 (M<sup>+</sup>); Found, C. 51.49 : H. 6.73% Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Se<sub>2</sub>; C. 51.34 : H. 6.48%

$n = 10$ ; 53%; 無色材料;  $^1\text{H-NMR } \delta = 1.28 - 1.73$  (16H, m, CH<sub>2</sub>) 2.43 - 2.58 (4H, m, SeCH<sub>2</sub>) 3.73 (4H, s, SeCH<sub>2</sub>) 7.14 - 7.25 (4H, m, ArH); MS,  $m/e$ , 404 (M<sup>+</sup>); Found, C. 53.79 : H. 6.91% Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Se<sub>2</sub>; C. 53.74 : H. 6.48%

80; 79%; 半固体; mp ~ 43°C;  $^1\text{H-NMR } \delta = 0.75 - 1.24$  (12H, m, CH<sub>2</sub>) 2.16 - 2.50 (4H, m, SeCH<sub>2</sub>) 3.89 (4H, s, SeCH<sub>2</sub>) 7.05 (4H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 376 (M<sup>+</sup>); Found, C. 51.02 : H. 6.58% Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Se<sub>2</sub>; C. 51.34 : H. 6.48%

81; 93%; 無色 7°傾斜晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 168 - 168.5°C;  $^1\text{H-NMR } \delta = 3.91$  (4H, s, CH<sub>2</sub>) 3.99 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 6.89 - 6.97 (3H, m, ArH) 7.06 (1H, s, ArH) 7.15 - 7.35 (3H, m, PyH); MS,  $m/e$ , 369 (M<sup>+</sup>); Found, C. 48.88 : H. 4.07 : N. 3.88% Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NSe<sub>2</sub>; C. 49.05 : H. 4.09 : N. 3.81%

82; 78%; 無色針状晶 (ヘキサン); mp. 101 - 102°C;  $^1\text{H-NMR } \delta = 1.27 - 1.75$  (12H, m, CH<sub>2</sub>) 2.56 - 2.71 (4H, m, SeCH<sub>2</sub>) 3.81 (4H, s, SeCH<sub>2</sub>) 7.15 - 7.64 (3H, m, PyH); MS,  $m/e$ , 377 (M<sup>+</sup>); Found, C. 47.96 : H. 6.33 : N. 3.81% Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NSe<sub>2</sub>; C. 48.00 : H. 6.13 : N. 3.73%

83; 77% (38%; <sup>105</sup> と <sup>106</sup> 1:53 カリ、7°傾斜 収率); 無色針状晶 (ベンゼン); mp. 152 - 155°C;  $^1\text{H-NMR } \delta = 2.63 - 3.01$  (8H, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>m, CH<sub>2</sub>) 3.46 (4H, s, SeCH<sub>2</sub>) 6.78 (4H, s, ArH) 6.83 (4H, s, ArH); MS,  $m/e$ , 396 (M<sup>+</sup>); Found, C. 55.06 : H. 5.22% Calcd for C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Se<sub>2</sub>; C. 54.82 : H. 5.08%

84; 70%; 無色粉末 (ヘキサン); mp. 47 - 48°C;  $^1\text{H-NMR } \delta = 1.40 - 1.87$  (16H, m, CH<sub>2</sub>) 2.54 - 2.68 (8H, m, SeCH<sub>2</sub>); MS,  $m/e$ , 328 (M<sup>+</sup>); Found, C. 43.92 : H. 7.18% Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>Se<sub>2</sub>; C. 44.17 : H.

7.33%

85; 80% ; 無色固体 (ヘンテン) ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 1.24 - 1.68$  (12H, m,  $\text{CH}_2$ ) 2.49 - 2.64 (4H, m,  $\text{SeCH}_2$ ) 3.13 - 3.19 (4H, m, テリル位  $\text{CH}_2$ ) 5.52 - 5.64 (2H, m,  $\text{CH}=\text{H}$ ) ; MS,  $m/e$ , 326 ( $\text{M}^+$ ) ; Found, C. 44.22 : H. 6.61% . Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Se}_2$  ; C. 44.44 : H. 6.78%

88; 40% ; 無色オイル ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 2.90$  (4H, t,  $J = 4.9$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.65 (4H, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 4.10 (4H, t,  $J = 4.9$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; MS,  $m/e$ , 196 ( $\text{M}^+$ ) ; Found, C. 37.36 : H. 6.46% . Calcd for  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$  ; C. 36.93 : H. 6.15%

89; 76% ; 無色オイル ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 2.76$  (4H, t,  $J =$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.17 (4H, s,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{Se}$ ) 3.61 (4H, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.96 (4H, t,  $J =$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; MS,  $m/e$ , 304 ( $\text{M}^+$ ) ; Found, C. 31.77 : H. 5.57% . Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}_2$  ; C. 31.78 : H. 5.30%

90; 60% ; 無色オイル ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 2.87$  (8H, t,  $J = 5.9$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.85 (8H, t,  $J = 5.9$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; MS,  $m/e$ , 304 ( $\text{M}^+$ ) ; Found, C. 31.80 : H. 5.50% . Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}_2$  ; C. 31.78 : H. 5.30%

91; 78% ; 無色オイル ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 2.74 - 2.93$  (8H, m,  $\text{SeCH}_2$ ) 3.64 (4H, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.72 - 3.90 (8H, m,  $\text{OCH}_2$ ) ; MS,  $m/e$ , 348 ( $\text{M}^+$ ) ; Found, C. 34.61 : H. 5.85% . Calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Se}_2$  ; C. 34.68 : H. 5.78%

92; 85% ; 無色ワックス晶 (ヘキサシ-ペンテン) ; mp. 98-99.5°C ;  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 2.85$  (8H, t,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.63 (8H, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 3.79 (8H, t,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) ; MS,  $m/e$ , 392 ( $\text{M}^+$ ) ; Found, C. 37.10 : H. 6.19% . Calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Se}_2$  ; C. 36.93 : H. 6.15%

97; 98% ; 無色ワックス晶 (ベンゼン) ; mp. 209-214°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta =$   
3.45 - 3.71 (4H, AB<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>) 4.37 (4H, s, CH<sub>2</sub>) 5.58 (1H, bs, ArH) 6.45  
- 6.55 (1H, m, ArH) 6.65 - 6.70 (2H, m, ArH) 7.25 (2H, s, NpH) 7.34  
- 7.38 (2H, m, NpH) 8.03 - 8.08 (2H, m, NpH) ; MS,  $m/e$ , 418 (M<sup>+</sup>)  
Found ; C. 57.66 ; H. 4.37% Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> ; C. 57.69 ;  
H. 4.36%

98; 77% ; 無色ワックス晶 (ベンゼン) ; mp. 139-144°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta =$   
3.83, 4.01 (4H, AB<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>) 4.21, 4.36 (4H, AB<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>) 6.36 (2H, m,  
ArH) 6.70 (2H, s, NpH) 6.86 (2H, m, ArH) 7.47-7.57, 8.00 -  
8.10 (4H, m, NpH) ; MS,  $m/e$ , 418 (M<sup>+</sup>) ; Found, C. 57.61 ;  
H. 4.29% Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> ; C, 57.69 ; H. 4.36%

99; 80% ; 無色微針状晶 (THF) ; mp. 204-208°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta =$   
4.06 - 4.74 (8H, AB<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>) 6.30 (4H, s, NpH) 7.58 - 7.63 (4H, m,  
NpH) 8.08 - 8.14 (4H, m, NpH) ; MS,  $m/e$ , 468 (M<sup>+</sup>)

100; 41% ; 無色ワックス晶 (ベンゼン) ; mp 225-229°C ;  $^1\text{H-NMR } \delta$   
= 4.01 (8H, s, CH<sub>2</sub>) 7.01 (4H, bs, NpH) 7.09 (8H, m, NpH) ; MS,  
 $m/e$ , 468 (M<sup>+</sup>)

• セルソラウンエーテル 92 と塩化第二水銀の錯形成

92 (10mg) のメタノール (20ml) 溶液に HgCl<sub>2</sub> (50mg, 大過剰) の  
メタノール (25ml) 溶液を加える。直ちに白色固体が析出した。分別後、メタノールで洗淨し、真空乾燥して 17.2mg の固体を得る。重量法より計算から、  
この錯体は 92 と水銀塩との 1:1 の錯化比と推定される。

無色微針状晶 (メタノール) ; mp 187-190°C ;  $^1\text{H-NMR (DMSO-d}_6) \delta =$   
3.12 (8H, t, SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) 3.58 (8H, s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) 3.74 (8H, t, SeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)

詳細な構造については X線結晶解析により更に検討が必要である。

・ ジセレナシロファン の 脱セレン化 反応 による シロファン 合成

本法より合成した各種ジセレナシロファンに次の(A)(B)(C)法による脱セレン化反応と適用してシロファンへ導いた。

(A) *Benzene - Stevens rearrangement / Hydrogenolysis* <sup>39)</sup>

ジセレナ [3.3] × シロファン 64 (0.37 g, 1 mM) と 亜硝酸イソアミル (2 g, 2.3 ml) を 1,2-ジクロロエタン (20 ml) に溶かしてあり、これに アントラニル酸 (0.55 g, 4 mM) の 1,2-ジクロロエタン (20 ml) 溶液を ゆっくりと 還流する程度に加温下、N<sub>2</sub> 気流中で 攪拌滴下する (4 時間)。溶媒留去して得られる褐色半固体状オイルを シカゲル (ワコゲル (-200)) にかき ヘンゼンで展開し、淡黄色固体を 326 mg (64%) 得る。この転位生成物と W-2 処理して活性化させたラネーニッケル (ca. 1g) とを混合して エタノール (50 ml) 溶液とし、ゆっくりと還流させながら 水素雰囲気下 約 20 時間 攪拌した。不溶物を別し 溶媒留去して得られる残渣を シカゲル (ワコゲル (-200)) カラムフロマト グラフー 操作により 生成物の分離精製を行なう。103 mg (77%, 全収率 49%) の [2.2] × シロファン 64' と得た。

以下、同様の方法により他のセレンシロファンについても行ない、表 15 の結果を得た。

(B) *Flash Pyrolysis under reduced pressure* <sup>37) 39)</sup>

一般操作法は、P. 189 に示す気相熱分解法の一般操作を準じて行なう。50 ~ 300 mg のセレンシロファンを 1 回の熱分解反応に使い、シカゲルあるいは液体フロマト グラフー (LC-08) により 分離精製して表 15 の結果を得た。

(C) *Photodeselenation with hexamethyl phosphorous triamide* <sup>\*) 65)</sup>

ジセレナ [3.3] × シロファン 64 (0.37 g, 1 mM) と P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1 ml) と THF (25 ml) を混合して、N<sub>2</sub> ガスを吹込みながら 室温で 高圧水銀灯を 16 時間 照射した。溶媒留去して得られる残渣を シカゲル (ワコゲル (-200)) カラムにかき ヘキサン : ヘンゼン (3:1) で展開して [2.2] × シロファン 64' を 100 mg (48%) と得た。

以下、同様の方法により他のセレンシロファンについても行ない、表 16

17の結果を得た。

\*)  $PR_3$  ;  $R = OMe, OEt, OBu, Bu, Ph$  等々の試薬は本光脱セレン化反応には全く不活性である。即ち、 $P(NMe_2)_3$  はアルキルセレンマイクロファン類には不活性である。

[4]  
REFERENCES and NOTES

- 1) " Organic Sulphur Chemistry " C.J.M.Stirling (1975) ;  
" Organic Compounds of Sulphur,Selenium,and Tellurium ",The Chemical Society,Burlington House,London W1V0BN
- 2) J.Bruhlin,W.Kneubühler,and W.Jenny,Chimia,27,277(1973);V.Boekelheide,I.D.Reingold,and M.Tuttle,J.Chem.Soc.,Chem.Comm.,406(1973);F.Vögtle and P.Neumann,Synthesis,85,(1973);N.Kannen,T.Otsubo,Y.Sakata,and S.Misumi,Bull.Chem.Soc.Jpn.,49,3307(1976) and references cited therein.
- 3) V.Boekelheide and P.H.Anderson,Tetrahedron Lett.,1207(1970);R.H.Mitchell,Tetrahedron Lett.,1197(1970);V.Boekelheide,K.Galuszko,and S.Szeto,J.Am.Chem.Soc.,96,1578(1974);T.Otsubo and V.Boekelheide,Tetrahedron Lett.,3881(1975) and references cited therein.
- 4) T.Umemoto,T.Otsubo,Y.Sakata, and S.Misumi,Tetrahedron Lett.,593(1973); N.Kannen,T.Umemoto,T.Otsubo, and S.Misumi,Tetrahedron Lett.,4537(1973); R.H.Mitchell and V.Boekelheide,J.Am.Chem.Soc.,96,1547(1974) and references cited therein.
- 5) R.S.Givens and P.L.Wylie,Tetrahedron Lett.,865(1978);R.S.Givens,R.J.Olsen, and P.L.Wylie,J.Org.Chem.,44,1608(1979)
- 6) E.C.Leonard, Jr.,J.Org.Chem.,27,1921(1962);F.Vogtle and L.Rossa,Angew. Chem.Int.Ed.Engl.,18,515(1979) and references cited therein.
- 7) Y.Sekine,M.Brown, and V.Boekelheide,J.Am.Chem.Soc.,101,3125(1979);V.Boekelheide,Acc.Chem.Res.,13,65(1980);Y.Sekine and V.Boekelheide,J.Am.Chem.Soc.,103,1777(1981)
- 8) H.C.Kang and V.Boekelheide,Angew.Chem.Int.Ed.Engl.,20,571(1981)
- 9) T.Hylton and V.Boekelheide,J.Am.Chem.Soc.,90,6887(1968)
- 10) T.Shinmyozu,T.Inazu, and T.Yoshino,Tetrahedron Lett.,1405(1976);T.Kawabata,T.Shinmyozu,T.Inazu, and T.Yoshino,Chem.Lett.,315(1979)
- 11) B.Thulin,J.Chem.Soc.Perkin I ,664(1981);W.Kemp and C.D.Tulloch,J.Chem.Res.,(S),1981,28; ibid.,(M),1981,374
- 12) S.Kamiyama,AKasahara,T.Inazu,I.Shimizu, and H.Watabe,Bull.Chem.Soc.Jpn.,54,2079(1981)

- 13) Y. Ito, S. Miyata, M. Nakatsuka, and T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, 46, 1063 (1981);  
Y. Ito, S. Miyata, M. Nakatsuka, T. Saegusa, M. Takamoto, and Y. Wada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 376
- 14) S. H. Mashraqui and P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4461 (1982) and references cited therein.
- 15) J. H. Golden, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3741
- 16) Y. Hienuki, T. Tsuji, and S. Nishida, *Tetrahedron Lett.*, 863 (1981)
- 17) F. Kataoka and S. Nishida, *Chem. Lett.*, 1053 (1978)
- 18) J. Juriew, T. Skorochoдова, J. Merkushev, W. Winter, and H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20, 269 (1981)
- 19) J. Nishimura et al., *J. Polym. Sci. P. C. E.*, 18, 2061 (1980); J. Nishimura, K. Hashimoto, T. Okuda, H. Hayami, Y. Mukai, and A. Oku, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4758 (1983)
- 20) K. Schlögl and Weissensteiner, *Synthesis*, 1982, 50
- 21) M. B. Rubin and S. Welner, *J. Org. Chem.*, 45, 1847 (1980)
- 22) A. Kasahara, T. Izumi, and I. Shimizu, *Chem. Lett.*, 1119 (1979); A. Kasahara, T. Izumi, and H. Umezawa, *Chem. Lett.*, 1039 (1980)
- 23) Y. Miyahara, T. Shiraishi, T. Inazu, and T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 953 (1979)
- 24) H. A. Staab, J. Ippen, C. Tao-pen, C. Ktieger, and B. Starker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19, 66 (1980)
- 25) M. Boxberger, L. Volbracht, and M. Jones, Jr., *Tetrahedron Lett.*, 3669 (1980)
- 26) M. D. Bezoari and W. W. Paudler, *J. Org. Chem.*, 45, 4548 (1980)
- 27) Y. Miyahara, T. Inazu, and T. Yoshino, *Chem. Lett.*, 397 (1980)
- 28) E. A. Truesdale and D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, 45, 3974 (1980); A. E. E. Murad and H. Hopf, *Chem. Ber.*, 113, 2358 (1980)
- 29) P. Grice and C. B. Reese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 424
- 30) D. Knois and H. Lehner, *J. Chem. Soc., Perkin* , 1982, 477
- 31) T. Kawashima, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 1063 (1978)
- 32) T. Umemoto, S. Satani, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3519

- (1975); T. Umemoto, T. Kawashima, Y. Sakata, and S. Misumi, *Chem. Lett.*, 837 (1975)
- 33) M. Hibert and G. Solladie, *J. Org. Chem.*, 45, 4496 (1980)
- 34) W. Bieber and F. Vögtle, *Chem. Ber.*, 111, 1653 (1978)
- 35) H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 3899 (1976); J. G. O' Connor and P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 8446 (1976)
- 36) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol 9, p. 917, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955); J. Gosselck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2, 660 (1955); *Organic Selenium Compounds—Their Chemistry and Biology*—( Edited by D. L. Klayman and W. H. H. Gunther ). Wiley-Interscience, New York (1973); 36)\*\* page 31 and 33 in the third.
- 37) T. Otsubo, F. Ogura, H. Yamaguchi, H. Higuchi, and S. Misumi, *Synthetic Commun.*, 10, 595 (1980); H. Higuchi, Y. Sakata, S. Misumi, T. Otsubo, F. Ogura, and H. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, 627 (1981)
- 38) R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.*, 54, 238 (1976); *ibid.*, 58, 1398 (1980)
- 39) H. Higuchi and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 5571 (1982)
- 40) H. Higuchi, K. Tani, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, in preparation.
- 41) H. Rheinboldt and E. Giesbrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2671 (1946); R. Paetzold and G. Bochmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 360, 293 (1968)
- 42) L. Hagelberg, *Ber.*, 23, 1083 (1890); G. T. Morgan and F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 173 (1931); G. Bergson and A. Biezais, *Ark. Kemi.*, 22, 475 (1964)
- 43) J. Y. C. Chu and J. W. Lewicki, *J. Org. Chem.*, 42, 2491 (1977)
- 44) A. Couture, A. Lablache-Combier, R. Lapouyade, and G. Felix, *J. Chem. Res.*, (S), 1979, 258
- 45) H. Bauer, *Ber.*, 46, 92 (1913); K. B. Sharpless and M. W. Young, *J. Org. Chem.*, 40, 947 (1975)
- 46) H. Stolte, *Ber.*, 19, 1577 (1886); A. Drory, *Ber.*, 24, 2563 (1891); H. Vogel, *Z. Anorg. Chem.*, 256, 75 (1948); S. Morimoto, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 557 (1954); S. Morimoto, *Chem. Ber.*, 51, 11234c (1957)
- 47) H. Rheinboldt, " Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie ", vol X , E. Muller, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, pp. 972,

- 1005, 1020, 1030.; D.G. Foster and S.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1182 (1928); G. Bergson and A.-L. Delin, *Ark. Kemi*, 18, 441, (1962); W.H.H. Gunther and H.G. Mautner, *J. Med. Chem.*, 7, 229 (1964); W.L. Mock and J.H. McCausland, *Tetrahedron Lett.*, 391 (1968)
- 48) G.T. Morgan and F.H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1497 (1930); H.J. Baker and H.J. Winter, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 56, 492 (1937); A. Fredga and K. Styrman, *Ark. Kemi*, 14, 461 (1959); M. Russo, L. Mortillaro, L. Credali, and C. De. Checchi, *J. Polymer Sci., Part B*, 4, 167 (1966)
- 49) E.M. Fettes (Ed.), *Chemical Reactions of Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1964; L. Bateman (Ed.), *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, Maclaren, London; John Wiley and Sons, New York, 1963; J.P. Kennedy and E.G.M. Tornqvist (Ed.), *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers, Part I & II*, Interscience Publishers, New York, 1969.
- 50) W.S. Trahanovsky, C.C. Ong, and J.A. Lauson, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2839 (1968)
- 51) H. Higuchi, T. Otsubo, F. Ogura, H. Yamaguchi, Y. Sakata, and S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 182 (1982)
- 52) G. Felix, R. Lapouyade, A. Casteller, H. Bouas-Laurant, J. Gaultier, and C. Hauw, *Tetrahedron Lett.*, 409 (1975)
- 53) H.-D. Becker, K. Anderson, and K. Sandros, *J. Org. Chem.*, 45, 4549 (1980); H.-D. Becker, T. Elebring, and K. Sandros, *J. Org. Chem.*, 47, 1664 (1982) and references cited therein.
- 54) L.A. Errede, R.S. Gregorian, and J.M. Hoyt, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5218 (1960); S.W. Chow, L.A. Pilato, and W.L. Wheelwright, *J. Org. Chem.*, 35, 20 (1970)
- 55) F. Vögtle, P. Fornell, and W. Löhr, *Chem. & Ind.*, 1979, 416
- 56) T.A. Oliver and P.A. Ongley, *Chem. & Ind. (London)* 1965, 1024.; E. Giovanni, H. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta.*, 60, 1452 (1977)
- 57) M.P. Cava and A.A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4266 (1959)
- 58) E. Cuthbertson and D.D. MacNicol, *Tetrahedron Lett.*, 1893 (1975)

- 59) R.H.Mitchell, *Tetrahedron Lett.*, 1363(1975)
- 60) W.Anker, G.W.Bushnell, and R.H.Mitchell, *Can. J. Chem.*, 57, 3080(1979)
- 61) F.Vögtle and P.Neumann, *Tetrahedron*, 26, 5299(1970)
- 62) H.Higuchi, K.Takatsu, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 671(1982)
- 63) C.J.Pederson and H.K.Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 16 (1972)
- 64) P.J.Hendra and N.Sadasivan, *J. Chem. Soc.*, 2063(1965); A.Davidson and E.T.Shaw, *Chem. Commun.*, 1967, 670. and references cited therein.
- 65) H.Higuchi, M.Kugimiya, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, *Tetrahedron Lett.*, 2593(1983)
- 66) S.Hirano, H.Hara, T.Hiyama, S.Fujita, and H.Nozaki, *Tetrahedron*, 31, 2219(1975); T.Otsubo and S.Misumi, *Synthetic Commun.*, 8, 286(1978)
- 67) D.J.Cram, N.L.Allinger, and H.Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6132 (1954)
- 68) M.W.Haenel, A.Flatow, V.Taglieber, and H.A.Staab, *Tetrahedron Lett.*, 1733(1977); T.Otsubo, M.Kitazawa, and S.Misumi, *Chem. Lett.*, 977(1977); D.T.Longone, S.H.Kusefoglou, and J.A.Gladysz, *J. Org. Chem.*, 42, 2787 (1977)
- 69) E.J.Corey and E.Block, *J. Org. Chem.*, 34, 1233(1969)
- 70) J.R.Fletcher and I.O.Sutherland, *Chem. Commun.*, 1969, 1504
- 71) 樋口ら、第47春季年会(京都)予稿集p. 1006 (1983)
- 72) 樋口ら、第47春季年会(京都)予稿集p. 1007 (1983)
- 73) J.Kleinschroth and H.Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 469(1982) and references cited therein.
- 74) T.Otsubo, S.Mizogami, I.Otsubo, Z.Tozuka, A.Sakagami, Y.Sakata, and S.Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 3519(1973)
- 75) D.J.Cram, C.K.Dalton, and G.R.Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1088(1963)
- 76) H.H.Wasserman and P.M.Keehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2374(1969)
- 77) E.P.Painter, K.W.Franke, and R.A.Gortner, *J. Org. Chem.*, 5, 579(1940)

## 第4章 論文目録

- 1) Pyrolysis of dibenzyl selenides to bibenzyls  
T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, H.Higuchi, and S.Misumi, Synth. Commun., 10, 595 (1980)
- 2) Olefin synthesis by reaction of alkyl phenyl telluride with chloramine-T  
T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, H.Higuchi, Y.Sakata, and S.Misumi, Chem.Lett., 447 (1981)
- 3) New synthetic method of [2.2] paracyclophane, benzocyclobutene, and lepidopterene : pyrolysis of arylmethyl phenyl selenides  
H.Higuchi, Y.Sakata, S.Misumi, T.Otsubo, F.Ogura, and H.Yamaguchi, Chem.Lett., 627 (1981)
- 4) Flash pyrolysis of selenides. Synthesis of bibenzyls, olefins, and related compounds  
H.Higuchi, T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, Y.Sakata, and S.Misumi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 55, 182 (1982)
- 5) Photodimerization of benzene — Photochromism of layered dithiacyclophane  
H.Higuchi, K.Takatsu, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 671 (1982)
- 6) Deselenation of diselenacyclophane — a new synthetic method of [2.2] cyclophanes  
H.Higuchi and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 5571 (1982)
- 7) Synthesis of [2.2] cyclophanes by photodeselenative ring contraction  
H.Higuchi, M.Kugimiya, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 2593 (1983)

8) A new synthetic method of cyclophane by deselenative ring-contraction

H.Higuchi, K.Tani, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, in preparation.

9) Photodimerization of benzene — Photochromism of strained diheterocyclophanes

H.Higuchi, K.Tani, T.Otsubo, Y.Sakata, and S.Misumi, in preparation.

## 謝辞

本研究は、大阪大学産業科学研究所、三角研究室において行なわれました。不肖の私が研究生活において一つの節目を迎えることができたのも、研究生としてお世話になって以来6年余りの長きに亘り、終始変らぬ三角荘一教授の暖かい御指導の賜物に心より感謝致しております。

研究生活の御指導を通じ、常に適切なる御助言・御配慮下さった三角荘一教授に心より御礼申し上げます。研究結果に対して、常に有益なる議論・展望を戴いた坂田祥光助教授、兼田隆弘助手、立光有助手に心より御礼申し上げます。また、研究実験の基本から研究の進め方といった研究姿勢の在り方に至るまであらゆる方面において良き御指導を戴いた広島大学の大坪徹夫助教授に厚く御礼申し上げます。

有機化学の研究を志す契機を与えて下さり、未熟な私の研究思想に常に修正を加えて下さった、大阪教育大学名誉教授、松村栄三先生に心より御礼申し上げます。また、有機化学実験の基礎・歴史と教育に戴いた大阪教育大学、森泰教授、有賀正裕助教授に心より御礼申し上げます。共同研究者として常に活発な議論および惜しめぬ協力として戴いた蔭山輝一学士・川北義博学士・高津和廣修士(第1,2章)金宮正夫学士・谷徹太学士(第2,3章)に心より御礼申し上げます。平素の研究生活において御尽力を戴いた研究室の諸先輩の方々にあらびに金永建博士に心より御礼申し上げます。また、研究室の皆様へ心から御礼申し上げます。

元素分析として戴いた福田様、岡本様に御礼申し上げます。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定として下さった高井様、Massスペクトルの測定として下さった山田様、種の低温下での反応と追跡測定として戴いた分子科学研究所の菅原正助手、また、工作面の困難さにも拘らず常に快く引受けて下さったガラス工作室の皆様へ心より御礼申し上げます。

日常生活において、常に清涼なる時間と共に持ち、語り合ってきた宇衛室の伊藤様、森浦様、森口様に心より御礼申し上げます。また、心惜しめぬ有形、無形の御暖助を賜わりました樋口一好・久江夫妻、高木茂和・寿美子夫妻に厚く御礼申し上げます。

事務的な仕事の一部を、滞りなく常に快く引受け協力して下さいました山本様、

美馬様、畔田様、野村様に深く感謝致します。再度、多少の拘束、私に聞かざる  
あらゆる方に深く感謝致します。厚く御礼申し上げます。

最後に、今日まで種々の面で心配とかけて来ましたが、常に暖かく見守って下さる  
父、謙一、母、好子に心の感謝致します。

昭和 58年 11月 15日

樋口 弘 行