



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	https://hdl.handle.net/11094/1385
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	18
序)		
1)	タ層ジチア [3.3] メタシクロファン <u>1, 2, 3, 4</u> の合成	29
2)	シン型四層ジチア [3.3] メタシクロファン <u>1</u> 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 <u>6</u> の合成とフォトクロミズム —カルコケ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 <u>6</u> の合成	41
2)	シン型四層ジセレナ [3.3] メタシクロファン <u>6</u> のフォトクロミズム	43
[3]	歪みを有するシン型ジチア [3.3] メタシクロファン <u>9</u> 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 <u>84</u> および <u>9</u> の合成	47
2)	歪みを有するシン型ジチア [3.3] メタシクロファン <u>9</u> 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 <u>5</u> の反応性について	
序)		60
1)	ヘキサフルリズマン <u>105</u> への異性化の試み	62
2)	光異性体 <u>5</u> 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 <u>107</u> の光脱スルホン-異性化反応の試み	64

[5] 実験の部

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 - ジヒドロビレン系に關して

1) 合成に關して

99

2) 積層ジヒドロビレン型^{18'}への異性化反応に關して

104

[2] 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンのシン型およびアンチ型配座相互関係に關して

1) 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの合成に關して

107

2) 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの配座に關して

110

[3] 実験の部

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) オ)・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) デ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

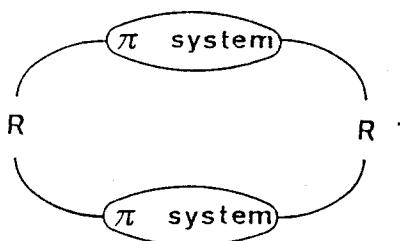
緒論

有機化学の歴史が始めて 160 有余年。それが今日の大なる学問体系を築くに至つた基本は他の化学の研究分野と同様、物質の分類・分析をうけてそれらを統合した構造の理解に在つたといえるであろう。すなはち、物質の性質と構造との相関性を把握するところから始まつたのである。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來たことは言うに及ばない。その最初、古典的には、單に熱や酸素などに対して安定性が高く付加反応を受けず、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 $(4n+2)\pi$ 電子の法則)、すなはち、Hückel 則) が確立するに及んで、その後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。そして、ベンゼン系以外の化合物、たとえば、ピロールやトロホロンのようだ非ベンゼン系化合物、シクロオクタトラエンのような環状共役ポリオレフィンであるアスレン化合物、これらへの化学が明瞭にその分野の輪郭を現すに独自の分野での芳香族性という問題を深め展開していくところとなつたのである。これら相互間

の研究成果から、π電子の非局在化により (i) 原子間結合距離の均一化 (ii) 荷鳴エネルギーの大きさ (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、π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 π電子相互作用の研究を行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扱われる、とりわけ構造有機化学の発展に大きく貢献したのが、π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。

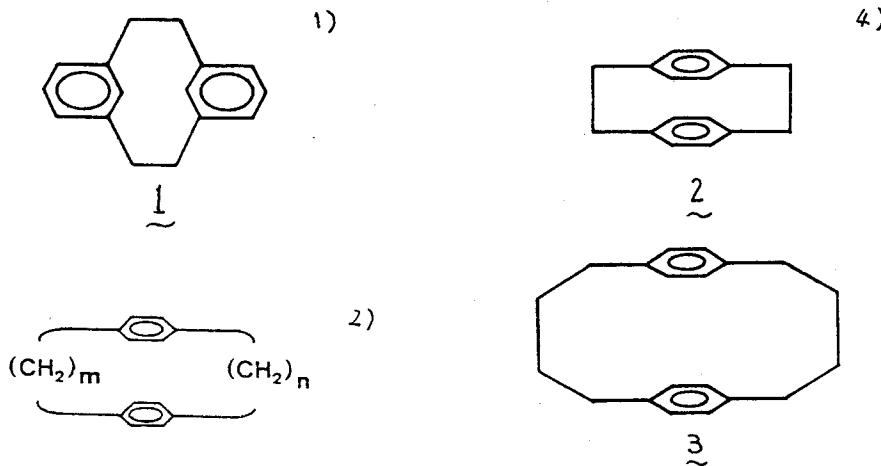
CYCLOPHANE CHEMISTRY



π-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¹⁾。しかし、今日に至るまでのシクロファン化学の体系を築き上げる端緒となつたのは、それから約 50 年後の D. J. Cram による [2.2] ハラシクロファン²⁾ の系統的研究である²⁾。彼は、架橋メチレン鎖のより長い [m, n] ハラシクロファン ($m, n = 3 \sim 6$) 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 π電子渡環相互作用を示す [4.4]

ハラシフロファン 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・程度に激減することを明かに一方、多數のシク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³³⁾。



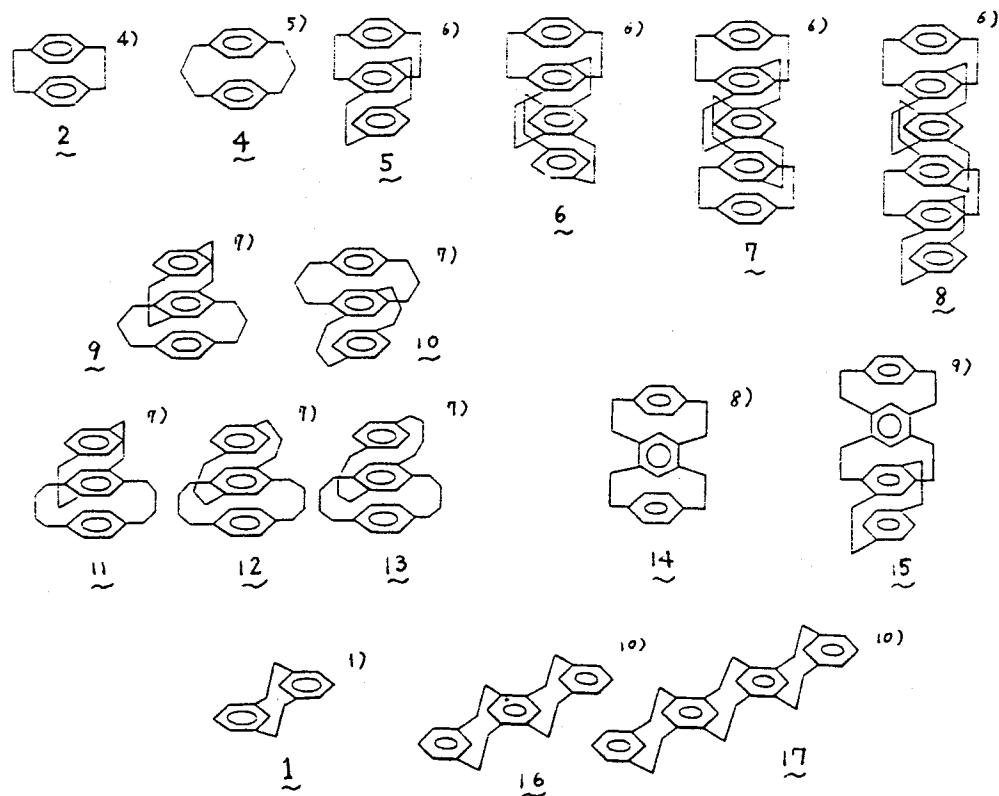
これを契機として、以後、種々のベンゼン系シクロファン、複素環を元電子系成分とするヘテロファン類、またアスレンのよう非ベンゼン元電子系を成分とするアセレファン類など次々と合成されて来た。これらからの興味ある性質や研究成果が、単に有機化学者のみならず物理化学者にも多くの関心の対象となつて来ていることは改めて紹介する必要もないであろう。その研究目的も、元電子複環相互作用の存在に関する基礎研究^{4)~10)}を初めとして、シクロファンの構造特性を見事に反映した励起二量体の構造研究に関するモデル化合物^{11)~25)}、分子間電荷移動錯体の構造研究^{11)~16)} や磁気異方性に関する構造解析^{4)~10)}、また、歪みや多層化による物性、反応性に及ぼす影響^{30)~35)} それに伴うエネルギー蓄積化合物との着眼¹⁷⁾¹⁸⁾³⁶⁾など多岐多様に渡つてゐる。更に近年では、DNA二重螺旋構造研究のモデル化合物²⁹⁾³⁷⁾、シクロファンの疎水性抱接能を利用して酵素モデル³⁸⁾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。

図

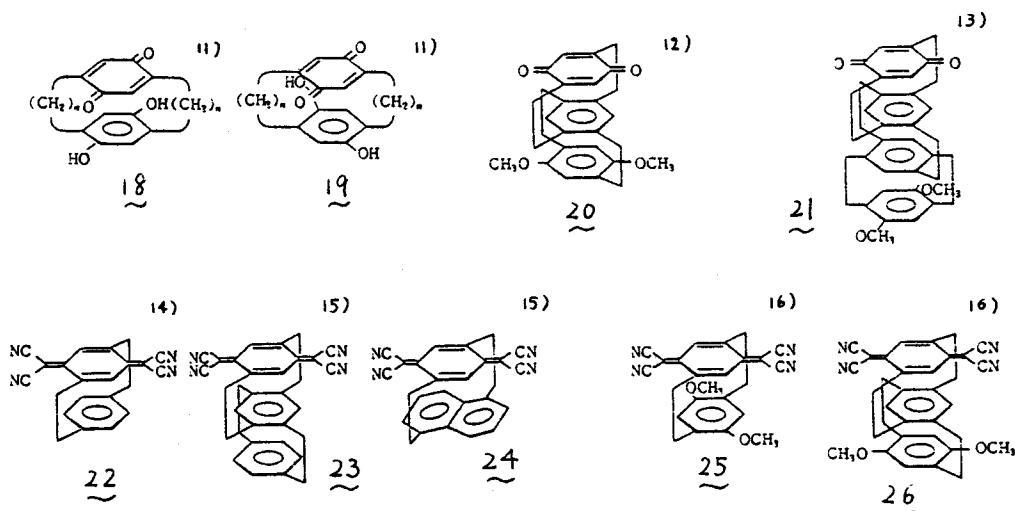
1

シクロファン (cyclophanes)

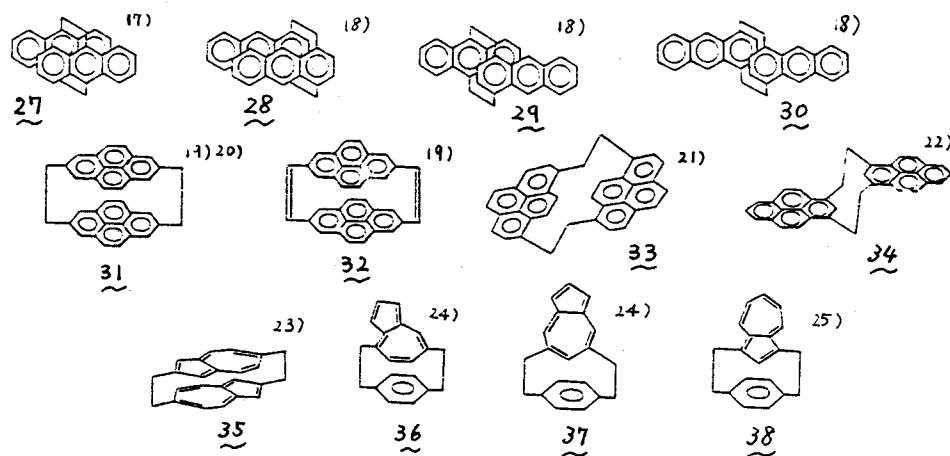
1) グラファイトのモデル化合物として



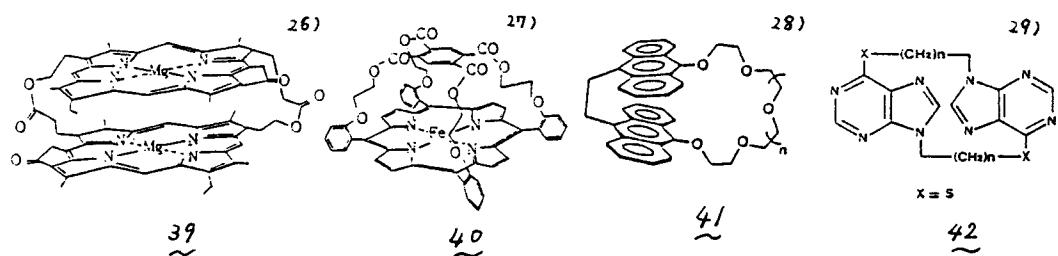
2) 電荷移動錯体のモデル化合物として



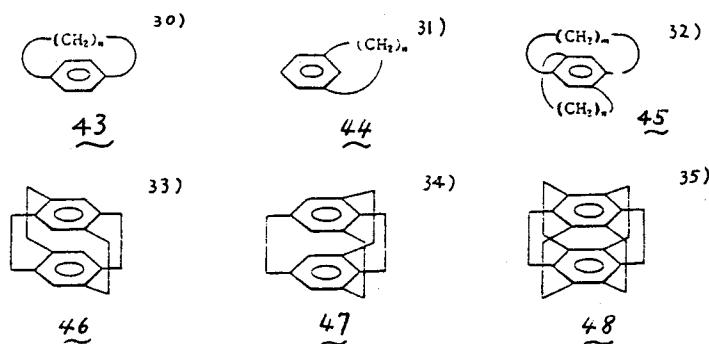
3) 励起会合体の構造研究のモデル化合物として



4) 生体物質のモデル化合物として

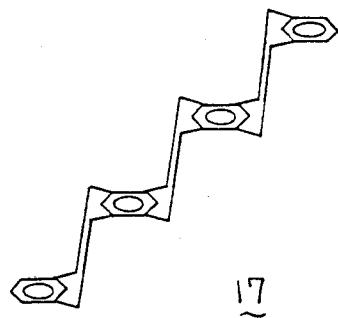
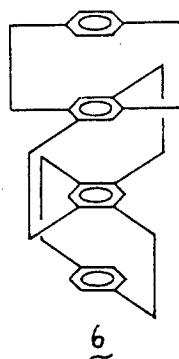


5) 芳香環の歪に関するモデル化合物として



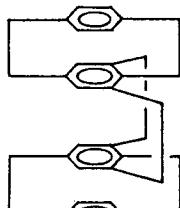
π電子渡環相互作用の本質およびその効果を測定機器の発達とともに様々な角度から一層詳しくこうえられるようになり、シクロファン化学は今日に至って華麗な爛熟期を迎えてきている（図 1）。

このような情況の下、著者は、従来には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電子渡環相互作用の研究に关心を持っていた。既に、三角らにより、すべてのベンゼン環をパラ位で架橋した積層型の層シクロファン⁶⁾、また、すべてメタ位で架橋した階段状多層シクロファン¹⁰⁾などが系統的に合成され、多層化に伴うπ電子渡環相互作用や熱、配座異性化等に関する興味ある結果が報告されている。

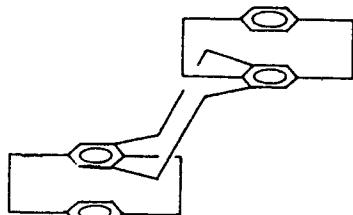


架橋様式の性質から、6 のベンゼン環はすべて完全に積重なり堅固に固定されており、一方、17 についてはベンゼン環同士は部分的にしか積重ねておらず、しかも、かなりの自由度を有しているため各々のベンゼン環は独立して運動するという特性を有していることがわかる。そこで、新しい多層系シクロファンにて、π電子渡環相互作用が最も強い[2.2]パラシクロファン²⁾と更にメタ位で架橋し、堅固な積層成分同士が自由度を持つ多層化様式で架橋することによってπ電子渡環相互作用が従来のものと違つてどのような変化が観察されるか、また、そのころより新しい物性・反応性の発現を期待して四層シクロファン^{49), 50)}

の合成研究に着手した。

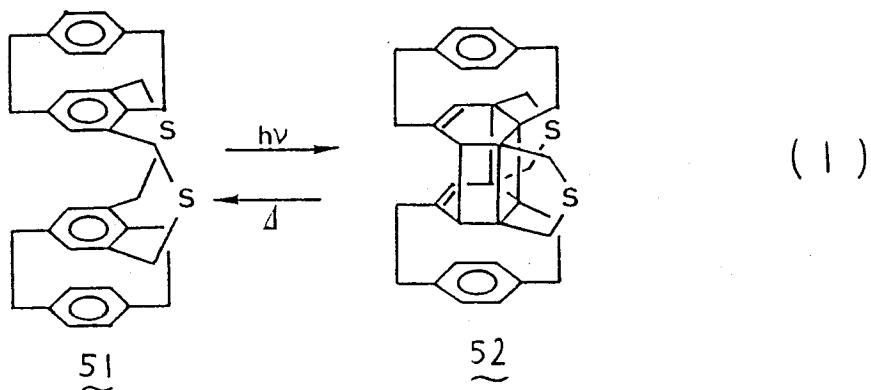


49

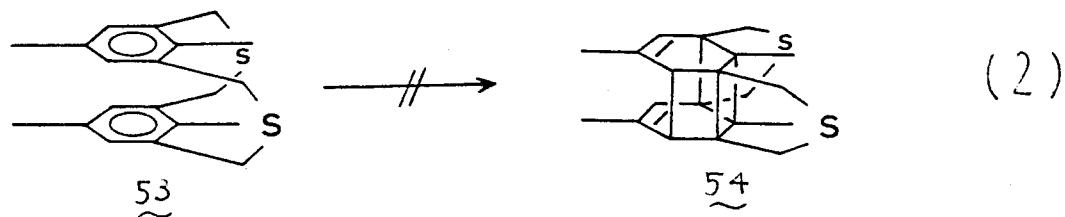


50

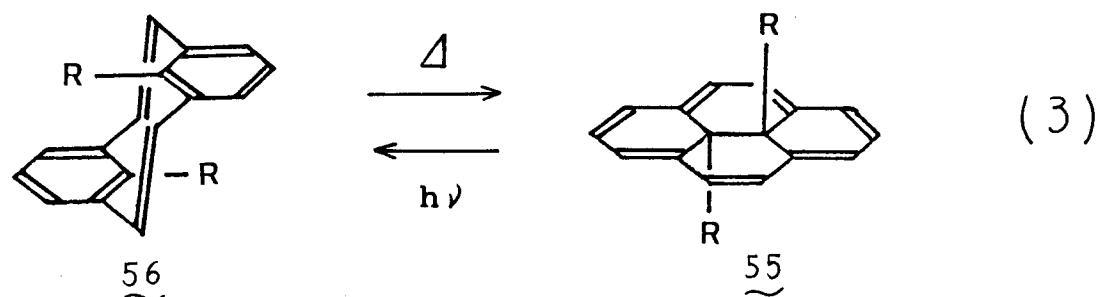
しかしながら、この研究途上、49の前駆体シン型四層シチアシクロフラン51が光脱硫化反応で優先して光異性化し、高歪み化合物52を与えるという劇的な原子価異性化反応を起こすことを見出した。私、この光高歪み異性体52は熱により元のシチアシクロフラン51を再生し、51および52は共に変換可能な原子価異性体同士であることがわかった。光や熱に誘発される元電子系化合物の二量化原子価異性化反応は数多くの例証が知られてはいるが⁴⁰⁾、芳香族元電子系化合物の安定な最小単位であるベンゼン核がその共鳴エネルギーを全く失って光二量化するという点において極めて興味深く、初めて観察された特異な異性化反応である³⁹⁾。新しい架橋構造などにシクロフラ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などに光反応、駆動力の本質等に関する研究結果について詳論する。



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 に対応する高歪化合物 54 を与えることから、シン型四層シチア[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を反映していると見なすことができる。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り上げ本研究を行なった。

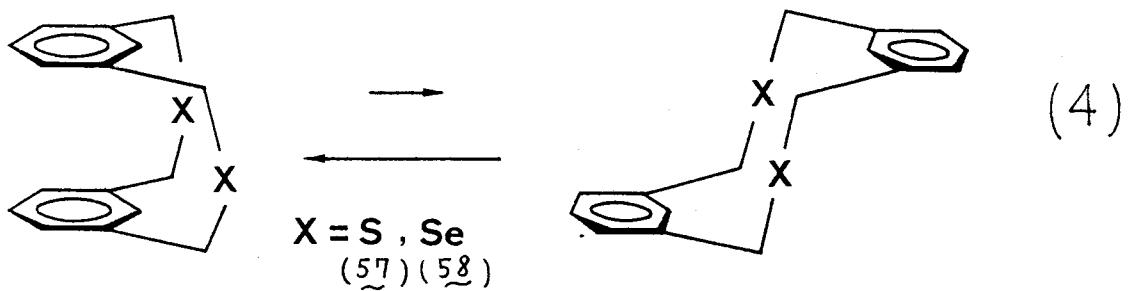


15, 16-ジアルキルジヒドロビレン 55 は、Bockelheide (=F) 1963年V. 合成された周辺 14π電子系アヌレンである⁴¹⁾。このものは光異性化してメタシクロファンジエン 56 を与え、熱で 55 を再生するか、両者間の大いな構造変化に由来して各種スペクトル上に顕著な差となって現われる。⁴²⁾ H-NMRスペクトルでは、Rがメチル基の場合、そのプロトンは $\delta = 4.25 \text{ ppm}$ に見出される。X線結晶解析の結果(F)、この周辺系は殆んど平面に近い構造であることが示され、メチル基が二ヒドロビレン環の中央に位置するため、大きな反磁性環電流の影響をともに受けていることを如実に物語っている。基底状態におけるそれれの異性体間のフリーエントラルピー差は 2.5 kcal/mol ($R = \text{CH}_3$, at 298K) と測定されているが、

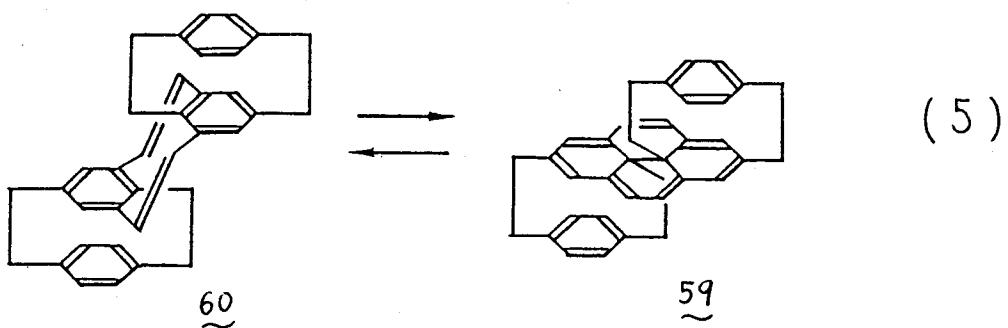


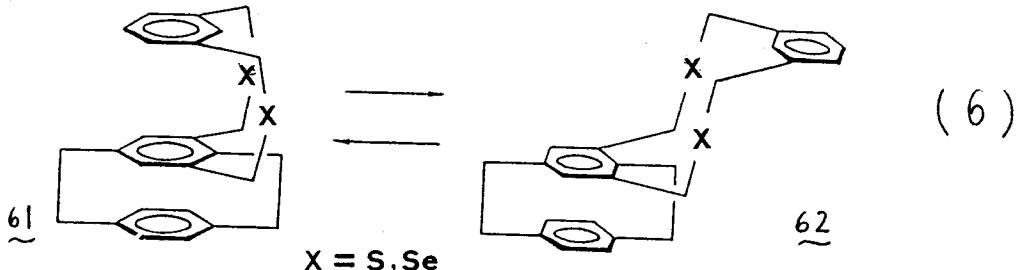
この平衡反応は他の副生成物乃至分解物を全くもたらさず、しかも、量子収率も比較的高いといつた点など一般の光原子価異性化反応には珍しく、フリーラジカル反応にて特徴づけられる⁴³⁾。

一方、ジヘテロ[3.3]メタシクロファン 57 および 58⁴⁴⁾ (すなはち、ベンゼン環の反転により重なり型配位のシン型と階段状配位のアンチ型との二者の配位平衡関係) における室温では、 $X = S$ の場合固・液両状態においてシン型配位のみで存在していることが知られている⁴⁶⁾。また、 $X = Se$ の場合でもやはり、ベンゼン環同士が積層したてのシン型配位と優先して平衡混合物にて存在しており、温度可変¹H-NMRスペクトル解析からの環反転活性化工エネルギーは 8.0 kcal/mol であることが報告されている⁴⁵⁾。



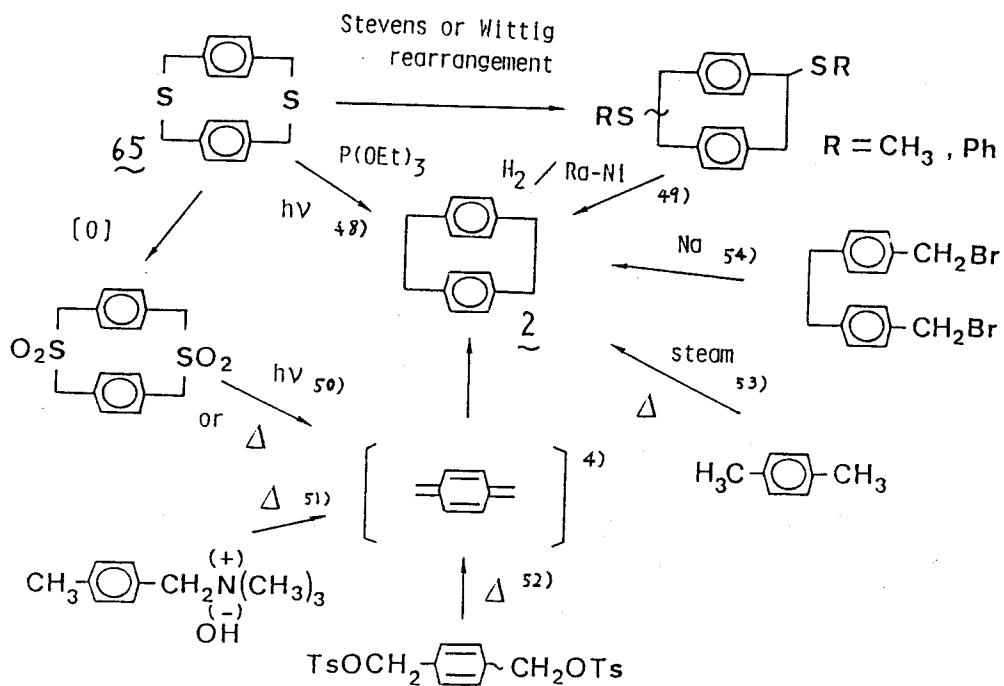
この他、55 - 58 については様々な分野から多くの研究がなされて来ているが、以上述べた二三の現象例からもうかがえるように、化学的にも物理的にも興味深い構造異性の系について[2.2]パラシクロファンを組込んだことによる新しい型の積層効果が如何なる影響を与えたか興味ある点である。第2章では、この構造異性及び本積層効果の詳細について述べる。



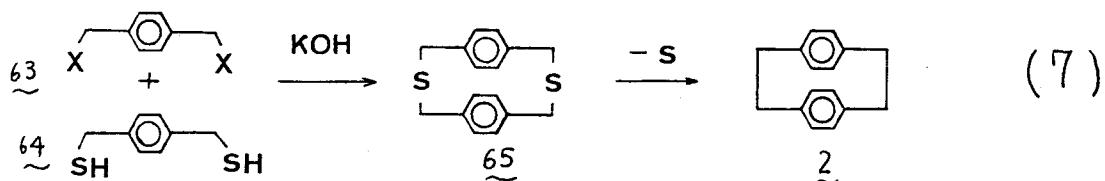


シクロファン化学が學問体系にて本格的に構築されてから30余年、この間に合成されたシクロファンの数は膨大な量に及び、そのうちを用いての研究内容もシクロファンに関する総報の絶之間無い昨今と推して知るべしである⁴⁾。こうしてシクロファン化学の急速な発展は、構造物性研究に関するモデル化合物までのシクロファン化合物の特性に在ることは言うに及ばないか、更に測定機器や技術の発達などを相まって、より有用なシクロファン合成法の開発に対する絶之間無い研究の流れもその一因であることは疑う余地がないところである。この点が観点から、著者も有機合成手法については常に興味を持っている。ただ単に新しい合成法の開発という観点から始め、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%でも收率良く目的物を得る事が第一使命である時代が長く続いた。しかし、触媒化学の発展などと相まって今日ではその收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への指向性が求められていくことを痛感する。図2は、代表的な[2.2]パラシクロファン²を取上げ、その一般合成法とよく知られている方法を紹介したものである。Wittig反応⁵⁴⁾やアニモニウム塩などの熱分解による間に発生するシメタンハイド化反応⁵¹⁾、また、シチアシクロファンから種々の環縮小反応^{48)~50)}等を利用するこれらの方法は、広くシクロファン合成上重要な手段になって来た。中でも、何れ化合物の化学的特性を生かして、アルカリ存在下ビスハロゲン体⁶³と対応するビスチオール体⁶⁴から容易に得ることできるシ

図 2 [2.2] パラシクロファンの一般合成法



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、收率の点・取扱い上・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でもて中心的な位置を占めて来たといえるであろう。



ところで、このイオウと同じカルボゲン原子の仲間にセレン原子が存在するが、有機セレン化合物は近年以降あたり有機合成手段には登場して来なかつた。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のであるが、イオウ化合物と較べて、總じてその高い反応性 ($\text{C-S} ; 167 \text{ kcal/mol}, \text{ C-Se} ; 139 \text{ kcal/mol}$)⁵⁵⁾ に起因しているといえる。熱的活性もさることながら、有機セレノド合成一つについてみても、有用な反応試剤

となるセレール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⁵⁶⁾、望む位置にセレン原子が導入し難くかつたりイオウの化学に較べて大さな遅れをもつている状態である。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を示唆しており、むろん、より温和な条件下で確立した炭素-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、についてはシクロファンの一般合成法の確立と究極的目的に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しつつも、それ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⁵⁷⁾。第3章では、非環状および環状セレニ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]メタシクロファン⁵¹に対応するジセレナ体の高収率合成が可能になった。本論では、光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ひ、観点から議論される。また、第2章で論ずるジセレナ[3.3]メタシクロファン誘導体、すなわち、従来の合成法では得られなか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F)、シヘテロ[3.3]メタシクロファンの安定化熱、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.Rebafka 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.Luhowy 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.Boekel-
heide,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.Isono,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.Kainosh, 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.Kleinshroth 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.Faweett,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) " Wiley-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

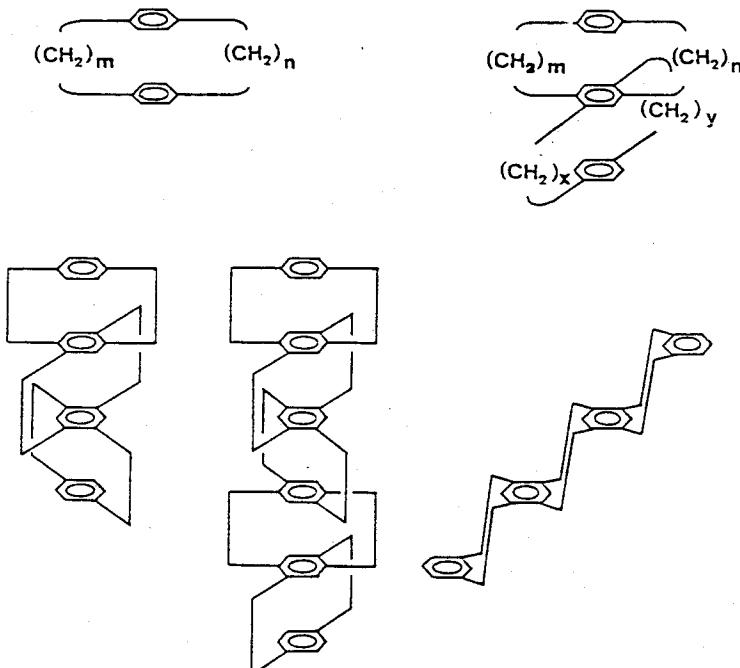
ベンゼン・光二量化反応

[1] ベンゼン・光二量化反応

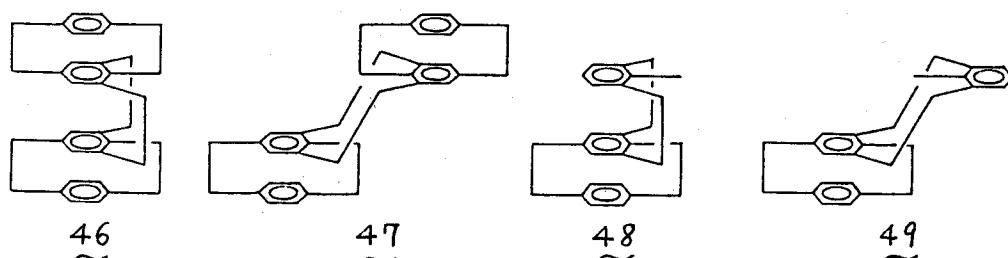
序) シクロファン化学は、元電子系成分同士と一定の距離・配座に固定するこゝれより発現する新しい性質に着目し、その構造的要因との相関関係の解明研究に始まり、様々な構造物性研究のモデル化合物までの観点から急速に発展して来た分野である¹⁾。複数本の架橋鎖で互いの元電子系成分が固定されていて溶液中で一定の配座を保ち、各成分への解離度は起らす。このため特に、電荷移動錯体²⁾や励起会合体³⁾等の詳細な構造研究にその特性をいかんなく發揮している。また、渡環反応を利用した有機合成手段への応用⁴⁾や元電子系成分に特有の反応性・物性を基本にした機能性分子の構築⁵⁾など、近年、純然たる構造有機化学の分野を越えて境界領域的展開も中庸広く、精力的に進められてゐることは既述した。

さて、総論でも述べたように元電子渡環相互作用の研究に関するても、D. J. Cram らによる [m, n] ハラシクロファンの研究²⁹⁾が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來てゐる。元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られただけでも数多くの報告があり、中でも特に、置換基の影響³⁰⁾、多層化効果および反応性との相関³¹⁾、多架橋効果³²⁾など興味ある結果が見出されてゐる。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。すべてのベンゼン環をパラ位で架橋した積層型シクロファン、メタ位架橋に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、多層化の伴な

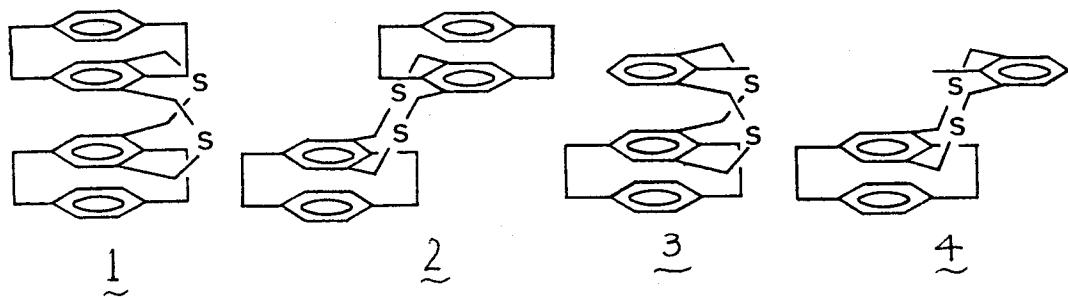
うπ電子被環相互作用の増加現象を見事に実証した。その後、π電子被環相互作用に関する新しい型のモデルとしていくつかの特徴ある積層型シクロファンの合成なども行なわれてはいるが³³⁾、相互作用に関する独立した知見は報告されていない。



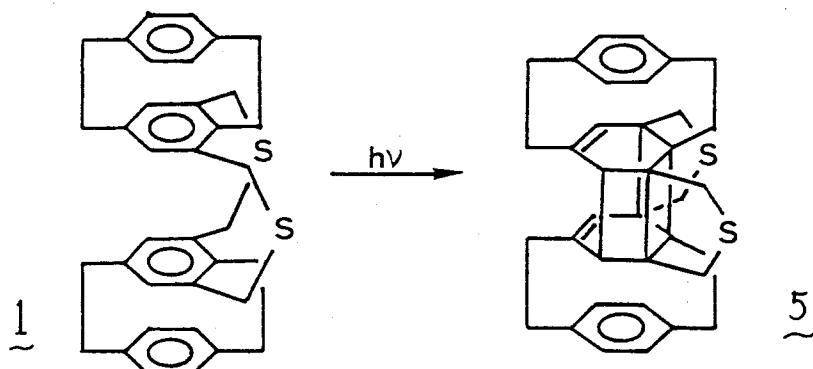
このような情況の下、著者は、パラ位架橋までのベンゼン環が完全に重なるように組込み子中に更にメタ位架橋様式を導入しπ電子系成分間の自由度を高めるこころによる影響をもとめ、新しい型の効果にπ電子被環相互作用に関する知見を得る目的で、次の三層および四層シクロファン 46 - 49 の合成を計画した。



その合成の際に、多層ジアシクロファン 1 - 4 は有用な前駆中間体であると考えられ、また、ジクロファン合成の一般法にての脱硫化反応条件は第 1 回通用試行されるべつであろう。しかししながら、ここで極めて偶然の情況下での発



見であることを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³⁴⁾により母体ジクロファン 47 - 49 へ導くに成功したけれども、すべてのベンゼン環が積重なる四層ジチアシクロファン 1においては、当条件を初めて光脱硫化反応²⁶⁾? 热分解反応³⁵⁾によても母体ジクロファン 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。

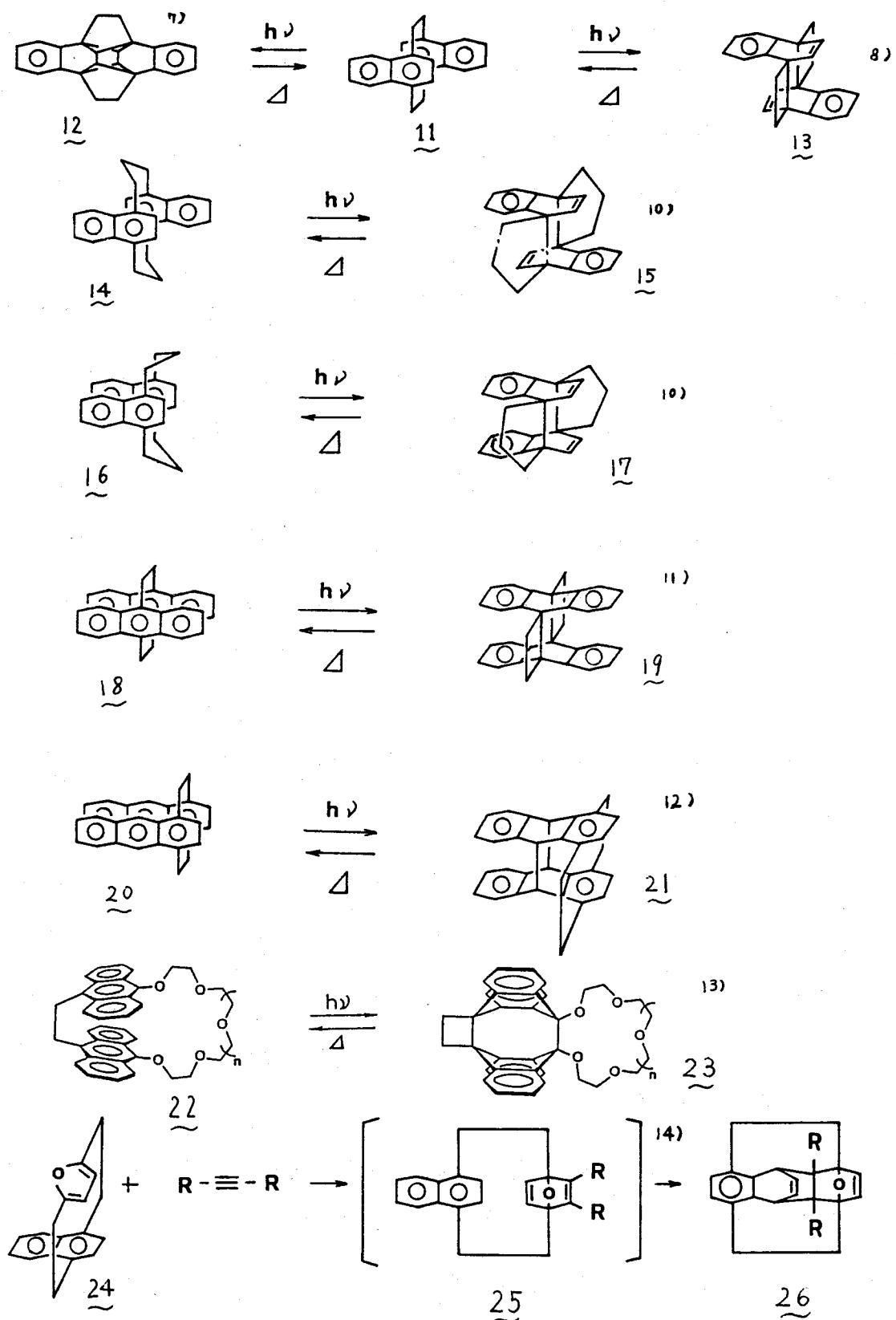


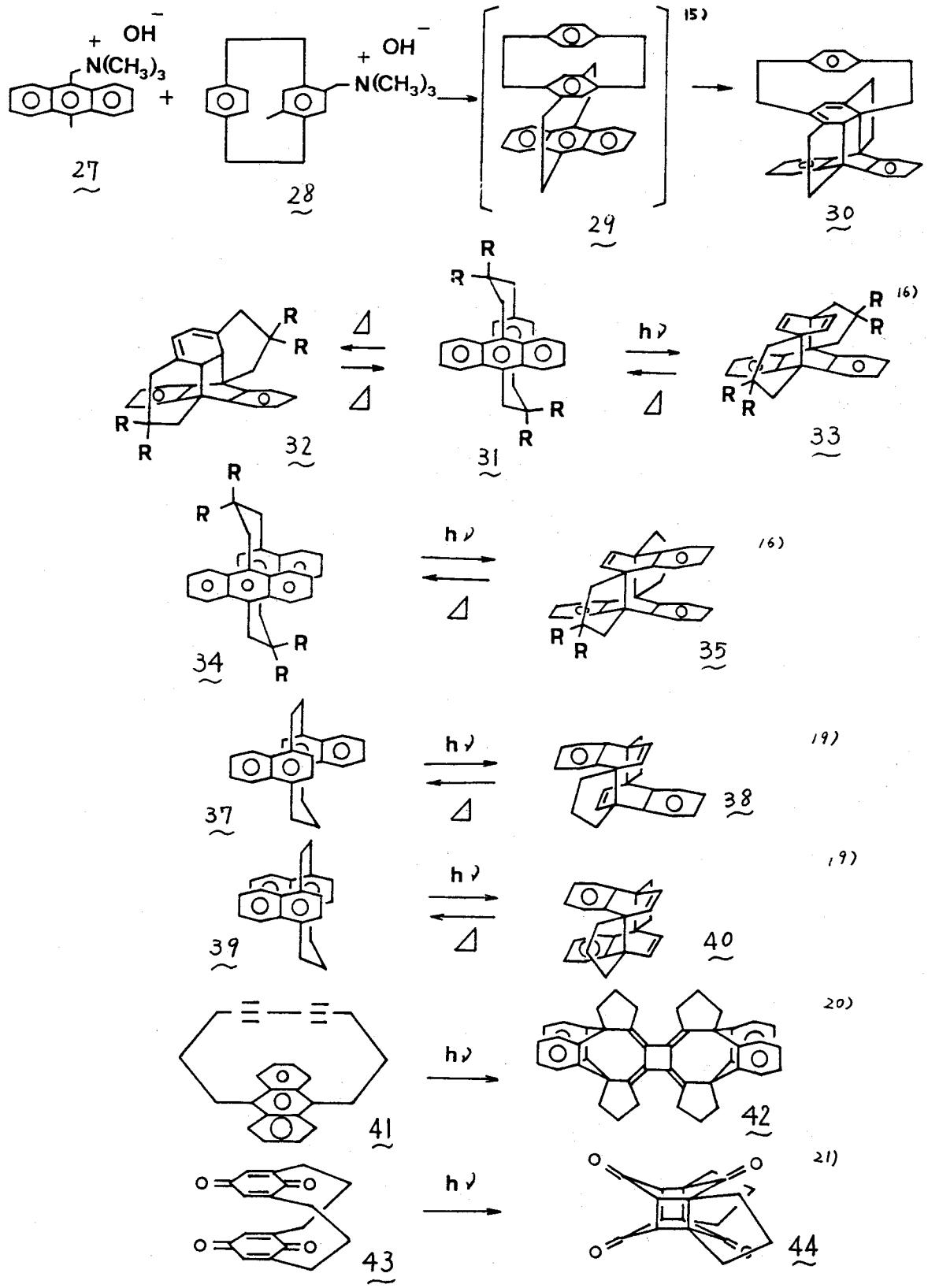
すなわち、内側ベンゼン環とパラおよびメタ位で架橋した新しい型の架橋様式を持つシン型四層ジチアシクロファン 1 は、光照射下対面の内側ベンゼン

環同士が4本のへ結合形成の下で環化反応を行なう生成物、3個のシクロブタン環を有する高歪み化合物⁵へ異性化することがわかった。この異性化反応は、アセトニトリルによる光脱硫反応に優先して起る。従来ジテアシクロファン類には見出され難い全く新しい型の異常反応である。元電子系成分子が近接し、しかも、その相対配置が適当である場合には、このジテアシクロファン¹と同じように熱や光の反応条件下で、それぞれの元電子系成分子自身には見出しが困難であるようだ。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なわれて來ている。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が多く、図1に代表されるようなフォトクロミズムは単に学問的興味にとどまらず、シクロファン構造に内在する歪み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關しても注目を集めている⁶。図1の反応例に見られるように、ナフタレンやアントラセン環と構成成分となるシクロファン類は、エキサイマー（励起二量体）構造研究のモデル化合物であるが⁷、熱や光に対して高い反応性を有するためケイ光発光し、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を起こすことがよく知られ、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についても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⁸。アントラセン成分同士から成る¹⁸¹¹も分子内光二量化反応を起こすが、このアントラセンの特性をうまく利用した研究の一例にクラウンエーテル部分構造を有する

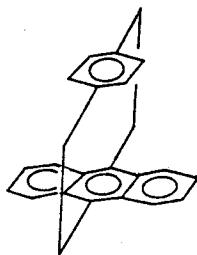
図 1





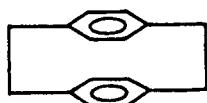
22 がある。これは、光異性化により形成されるクラウンエーテル環の空孔サイズに適合する金属イオンの取込みを行なわせ、熱異性化により復元する 22 から、その捉えて来た金属イオンを放出させることを期待したものであり、それに応じて空孔サイズを制御することができるという今日的な研究である¹³⁾。25 × 29 ¹⁴⁾ ¹⁵⁾ はその合成過程で形成されるはずのシクロファンであるが、引続いで環状付加反応を起こすのに極めて都合の良いコンホーメーションをとっている、単離時には至らす速やかにユニークな構造異性体へと変化するのである。片方の元電子系としてベンゼン環を含む 31 は、ベンゼン環がジエノフィルにて働きいたタイプの分子内環状付加反応を起こす¹⁶⁾。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、親ジエニックにて働く例は分子間でも見出すことが困難である¹⁷⁾。29 と同様に、極めて珍しい反応例である。シクロファン骨格にて組込まれ、反応性の高い元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¹²⁾¹⁰⁾、單純シクロファン骨格を形成させ元電子系成分を近接させたの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す例である。他方、[2.2] 系であるにもかからず 29 の例は、物最も单纯な比較化合物 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反応の駆動力になっていると結論されている。また、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ケイ光が観察されるが¹²⁾、元電子系成分の重なり合ひ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が元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

ることも重要であることがわかる。たとえば、アンテ型 [3.2] ナフタレンファン³⁷ではπ電子系成分の自由度が高くて、12に対するジベンゾエキネン型への異性化反応はもはや進行しないことが報告されている¹⁹⁾。他にもまだ、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²⁰⁾、シクロファンの興味ある特徴が種々の方面で今日増々実象化されているといえるであろう。



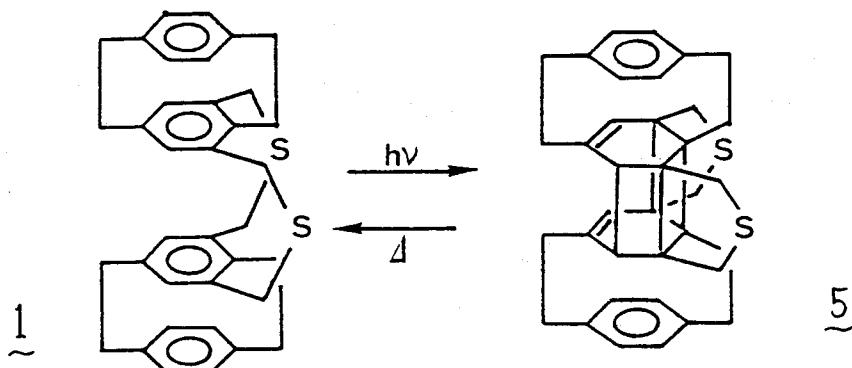
36

図1の例を概観して気付くのは、殆んどのシク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ン環をその分子内成分として必ず1個は含んでいることであろう。シクロファン骨格内に在る歪みの解消に加えて、その反応性の高さが共鳴エネルギー減少の何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、ナフタレン成分であればベンゼンとて、アントラセン成分であればナフタレン乃至2個のベンゼン環にて異性体内外に残り、減少するにつれまだかなりの共鳴エネルギーを保有している点も安定なオクトロミスマ系にて観測される重要な要因である。[2.2] ハラシクロファン⁴⁵はそのベンゼン環がボート型に大きく歪んでおり²³⁾、種々のジエチルとの分子間環状付加反応が見出されているが²⁴⁾、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



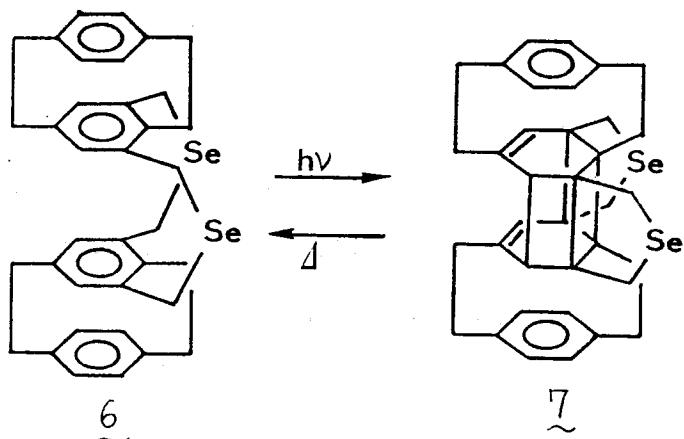
45

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。一方で、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できるという事実である。従って、次元はシクロファン骨格を利用して更に適切な骨格の修飾を行なうことによってベンゼン環の二量化反応も決して起こり得ないことはないことが期待されて来た。以上のような流れの中でシングル型四層シチア[3.3]メタシクロファン1の本光異性化反応は、偶然の情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²⁵⁾。異性化の化学收率も高く、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・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つた。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、両異性化過程における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、また、上下端ベンゼン環の光および熱異性化過程における影響等について研究を行なった。

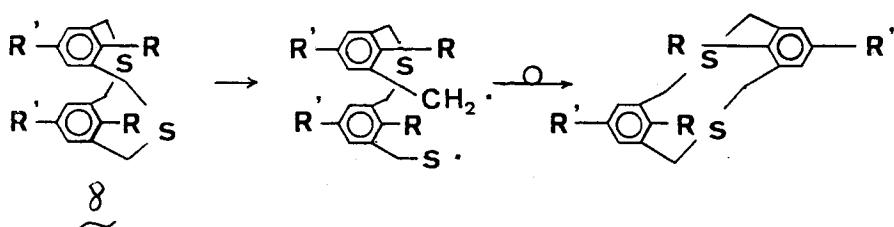


その結果

(ii) ベンゼン環のアセチル基をセレン原子で置換したシニ型四層ジセレナシクロファン⁶も相当するフタルミズムと呈する二重性が見出された。光異性化過程において、セレナ体⁶はチア体¹よりも異性化効率が低下し、一方、熱による反応過程においてはセレナ体の方がより高い反応性を示すことがわかった。²⁷⁾

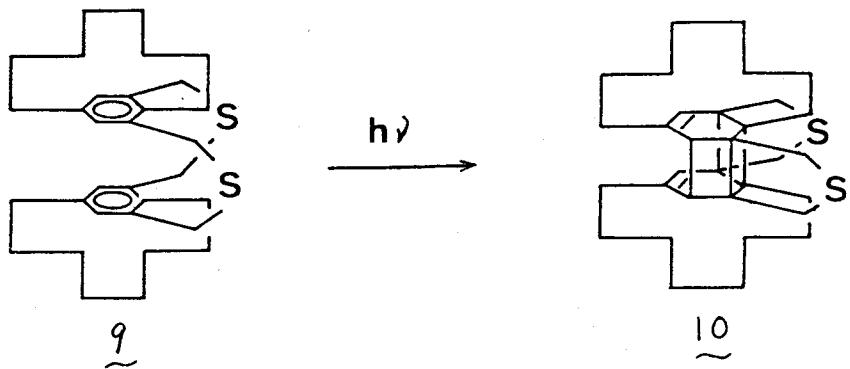


(ii) 8 のように 1 本の炭素-付加結合間の開裂により各成分の反転が可能であり、対応するアンチ型異性体への変換が起こる場合には除いて、この環状付加反応の駆動力は 1, 2, 3, 5-位様式で盤橋させ、かつ、高度に歪んだ“内側”ベンゼン環の歪み解消に在ることかわから²⁸⁾。



(iii) [2.2] ハーラシクロファンの部分構造の代わりに、[8] ハーラシクロファンと組込んで(?) 同程度の歪みと導入して、シン型ジチアノタシクロファン⁹において、相当数光異性化反応が THF 濃溶液中で観測される。これは(ii) の結論を直接支持する結果でもあるが、上下端ベンゼン環の増減

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²⁸⁾。

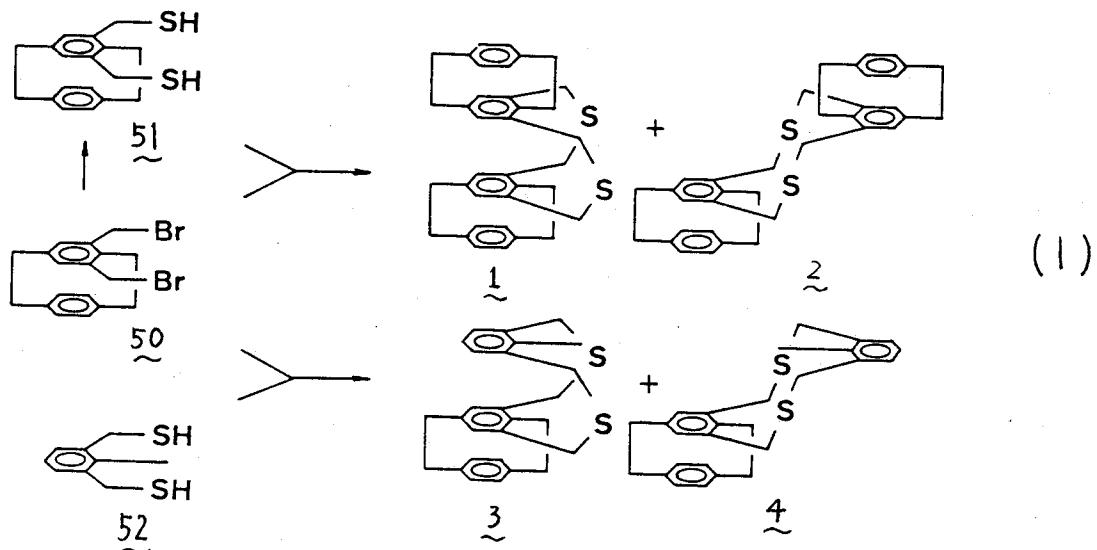


(iv) 四層ジヘテロ [3.3]メタシクロファン 1, 6 における上下端ベンゼン環は、各光高歪み異性体 5, 7 の熱安定性が大きく異なる(前者はより熱安定なフォトクロミズムの達成に必要な構造上の要因であることがわかっている²⁸⁾)。

シクロファン構造の特性を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。

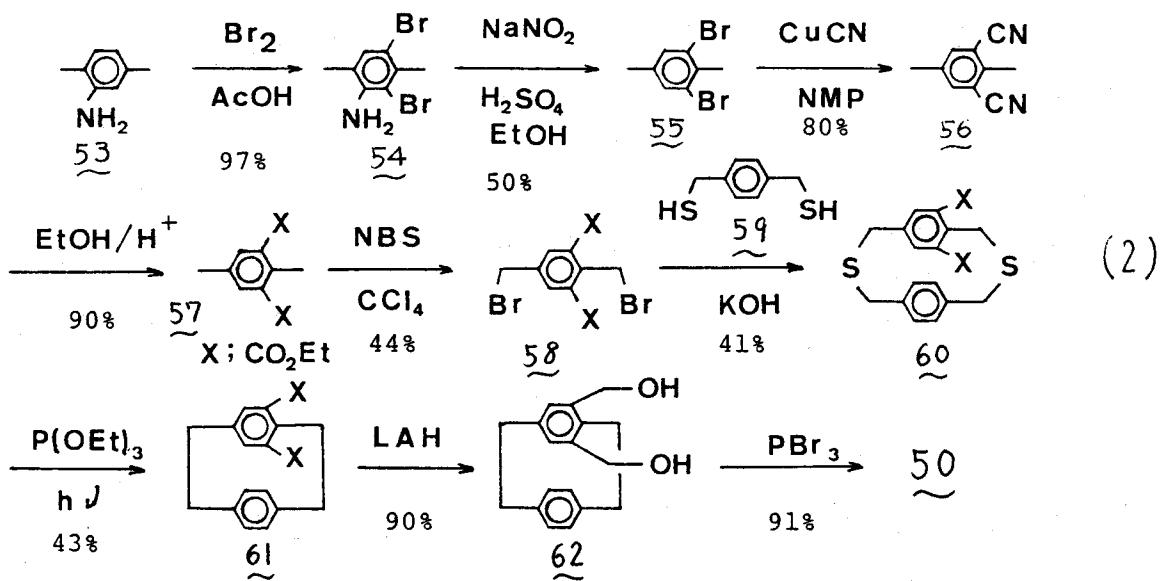
1) 多層ジチア[3.3]メタシクロファン 1, 2, 3, 4 の合成

1 - 4 のジチアシクロファンの合成について、これらすべてに共通する [2.2] ハラシクロファンの部分構造を更に架橋してメタシクロファン骨格と構築する式(1)に示すような計画経路に従う。



その際、4, *β*-ビスフロモメチル [2.2] ハラシクロファン 50 の供給が最大の鍵となるが、研究開始当初式(2)に示す Ullmann, Baekeland らの方法³⁶⁾に従って収率良好く調製できる 2,6-ジブロム-*p*-キシレン 55 を有用な合成中間体として *p*-キシリジン 53 から 9段階で得ることができる。すなわち、フロム体 55 を CuCN / NMP / フリシア体 56 へ変換³⁷⁾、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)に收率で 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、收率・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 (F) ブロム化してカッフリニク反応の一元の成分である 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却放置することで、析出する固体部を逐々かき冷エタ

ノルで洗浄、ロ別して無色の粉末となりました。この58と対応するジオール59と、
高度稀釈条件下、混合滴下法を用いてカップリソフ化させ、ジチア[3.3]ハラシフロファンの
ジエスチル体60と48%の收率で得、このものをベンゼン中N₂ガスを吹込みながら重
ニ酸トリエチルで光脱硫²⁶⁾(²⁷⁾してハラシフロファン-ジエスチル体61とした。高压水
銀灯の照射時間は8~9時間が最良で、それ以上長くても收率の向上は見受けられ
ず、返して分解物として生成物を伴ない分离精製過程が難しくなる。43%が
最高收率である。次いで、このものを水素化リチウムアルミニウムで還元(2極めて難溶性の
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へ導
いた。この合成法は、ブロム体58および[2.2]ハラシフロファン-ジエスチル体61
を得た光脱硫反応を除けば各段階の收率が比較的良いため、途中種々の合
成中間体の有用性を考慮して大量合成を目的とする場合に好都合であると言えよう。
しかしながら、多くの労力・経費といい点から非合理的の一例もあり、今日的な合
成指向性に基づいて方法とは言い難い。そこで更に、式(3)を示すよう、五つから



利用するジクロラン合成法の一つである変法ホフマン脱離法³⁸⁾を応用し、63 および 64 のトリメチルアンモニウム塩と交差カッパリング反応を行なわせるニケル-F' 65 を得、これが 50 へ導く条件も種々検討した。63 および 64 の調製は、対応するクロル体 67³⁹⁾ および 66⁴⁰⁾ をトリメチルアミノ化した後、イオン交換樹脂 (Amberlite IRA 400) 上よりアニオン交換した。トリメチルアミノ化反応の際には、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た固体表面上で反応させるという原理である。ニケル-F'、必要量のトリメチルアミンの発生および試験にての完全有効利

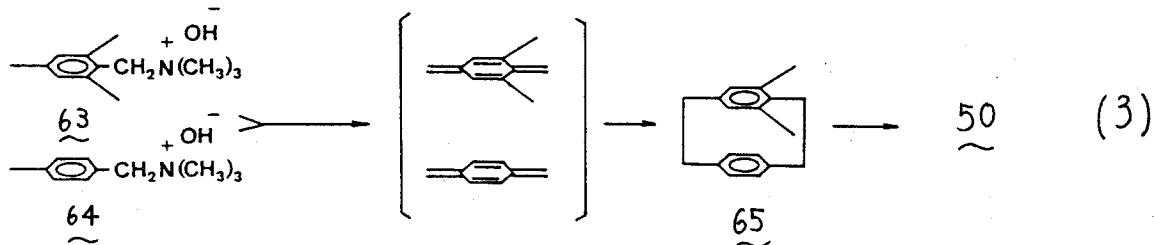
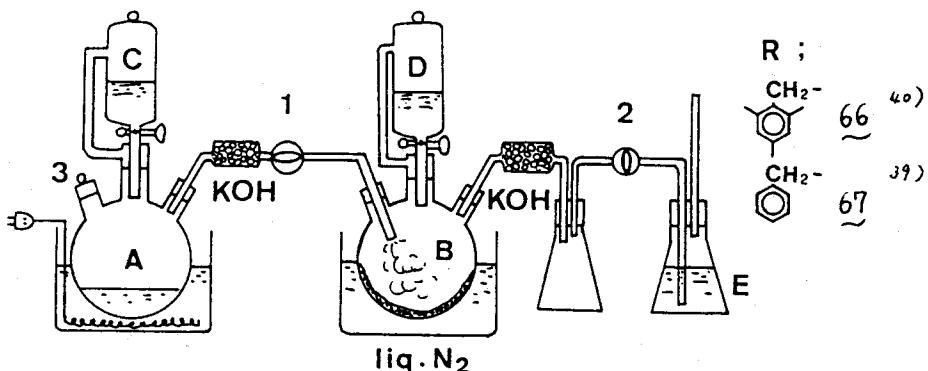
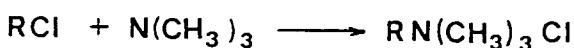


図 2



用が可能になり操作が特別な支障なく簡略化される(実験項参照)。オフマン脱離反応は、63からオルトキジ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]パラシクロファン65を最高收率で与えるのは、64 : 63 = 5 : 1、反応温度約140°C³⁹⁾の時で、約3.9%の收率にて向上させることができます。シリカゲルカラムクロマトグラフと再結晶操作と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收率であると評価できる。本法は離精製の段階でのタケの悪らしさを伴なうものの、合成経路が最短であることで、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[2.2]パラシクロファン45が有効に利用できること、ジメチル[2.2]パラシクロファン65がNBSにより收率良く目的のジブロムメチル体50へ変換できることとの点で、合成経路式(2)より簡易合成法であるといえる。ちなみに、式(2)の方法によると50はp-キシリシン53から約1.6%の收率結果である。

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シチオール体51の原料であり、78%の收率で変換された。50, 51, 62いずれも官能基に結合するベニシル位メチレンプロトンは、その'H-NMRスペクトルにおいて自由回転を妨げずあ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、シクロファン構造の特徴を見出すことができる。以上のようにして調製したジブロム体50と対応するシチオール体51とのカップリング反応から四層ジチアシクロファン1, 2と、五層ジオール52から三層ジチアシクロファン3, 4とそれが表1のような收率・比率で得られた。各生成物は、液体クロマトグラフにて分離操作中に分解を伴なうことがわかったので、ヘキサン：ベンゼン(1:1)混合溶媒を展開液にて入念なシリカゲルカラムクロマトグラフ操作にて精製した。通常の有機溶

媒に対する。いずれもアンチ型², ³, ⁴の方が難溶性であるが、すべて安定な無色結晶である。1, 2 の ¹H-NMRスペクトルを図3に示す。4個のベンゼン環があつて重なった構造を持つ3型¹において、内側)ベンゼン環プロトンは対面するベンゼン環からの反磁化影響を

表 1

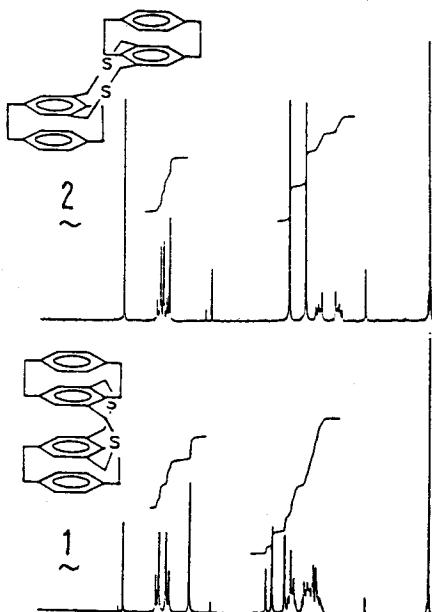
	product	$\gamma (\%)$	ratio
<u>50</u> $\xrightarrow{51}$	<u>1</u> + <u>2</u>	56	3 : 2.3
<u>50</u> $\xrightarrow{52}$	<u>3</u> + <u>4</u>	48	1 : 4

流の影響をより大きく受けての 5.67 ppm に現われ、アンチ型²のそれに比較して約 0.5 ppm 高磁場シフトしている。以後、2ステップで注目すると、3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る。3, 4についても特徴ある各メタル基に注目して容易に内外比率が算出され、表中の値は反応終了時の結果である。同一成分から成る四層シクロファン¹, ²

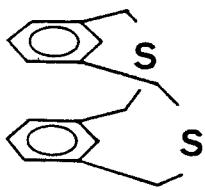
図 3

1, 2 については、カップリング成分である

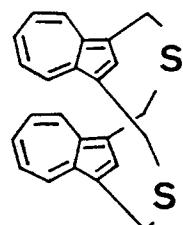
50, 51 の持つ $C-S-C$ 結合が形成された時点ではアンチ型あるいはシン型が決定されており、統計的に分配されていて $(1:1)$ 内外の比率になってしまふ。(しかしながら、三層シクロファン³, ⁴ については、第一段目 $C-S-C$ 結合が形成された時点では自由回転することでアンチ型、



シ型両者の可能性があり、第二段目の結合が形成されるか否かは決らない。表5)、アンチ型がシン型に優先して得られることがわかる。母体ジチア[3.3]メタシクロファン⁶⁸の立体配座⁴²⁾の結果とは対照的に異なる結果である。68は、ジチアズレオファン⁶⁹などと同様⁴³⁾、溶液・固体状態ではすべてベンゼン環同士が重なり合ったシン型で存在していることが知られている。これに、シン型配座における元電子間反撲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ヘンジル位メチレンプロトン間の立体反撲との相殺により、シン型エンホーマーを有利にし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]メタ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ヘンジル位メチレンプロトン間の立体反撲がかなり軽減される形で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。



68



69

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

シン型四層ジチアシクロファン¹を重りに酸トリエチル²²⁾もしくはベンゼン溶液中、高压水銀灯照射下で脱硫反応を行なひところ、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て生成物であることが予想される。

この光反応生成物の¹H-NMRスペクトルを図4に示す。一見して、芳香族領域のプロトンが1の
まわりに較へて、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
が崩れて、これを顕著に示す、複雑なパターンと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たに4.53 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、¹³C-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る。特に、1種類

図 4

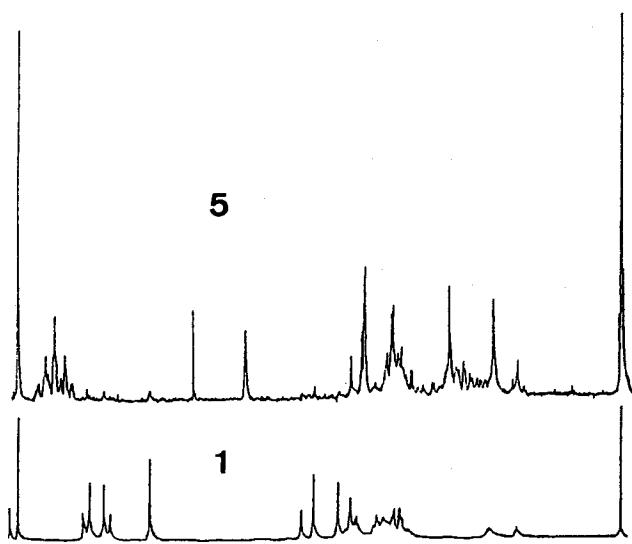
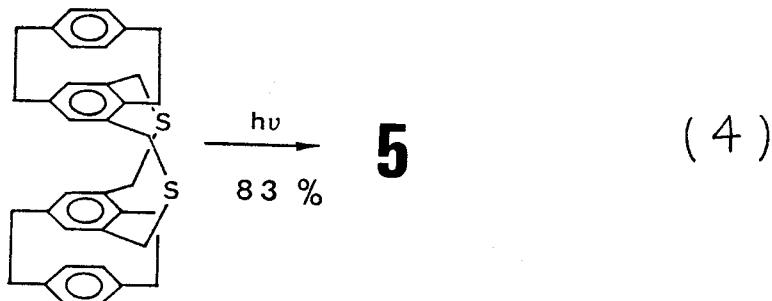
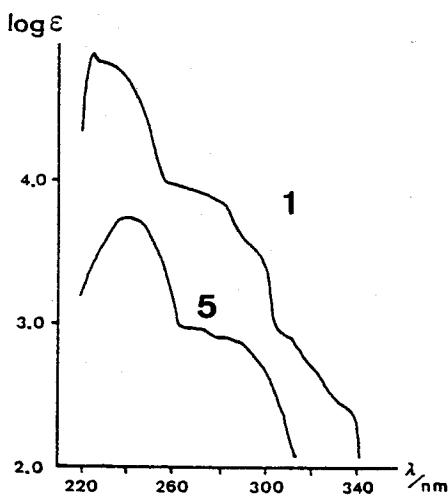
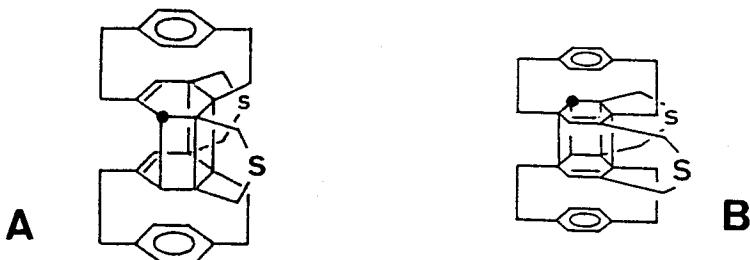
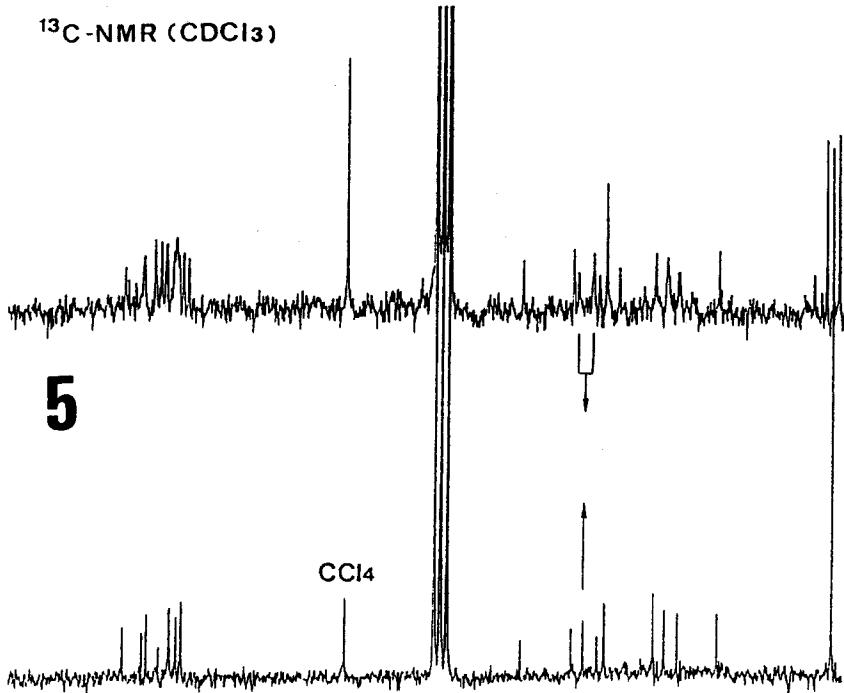


図 5



の第3級 SP^3 性炭素の観測は構造決定の大きな手掛かりとなった。この時点で可能性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 性メチルプロトンのみがア

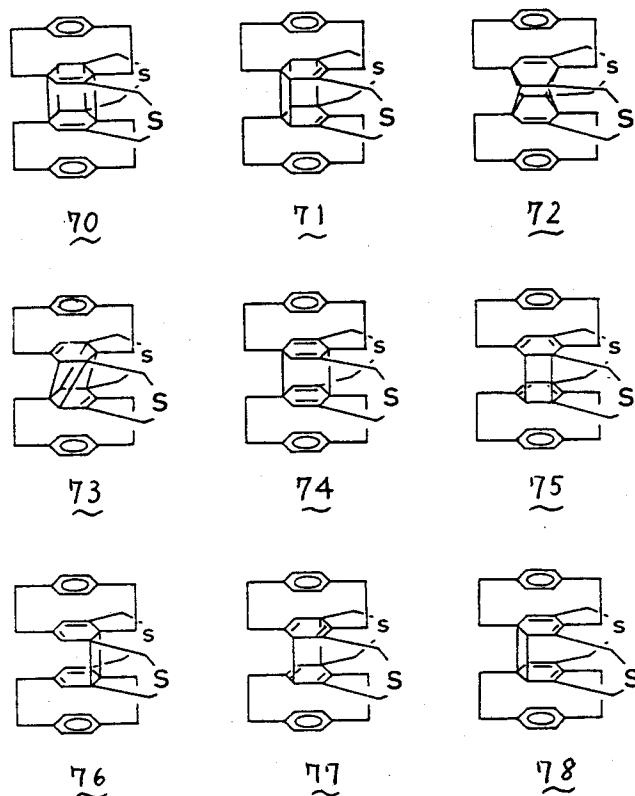
図 6



リル位であること、注目して遠隔カップリング観測を行なった結果、すべてスペクトルを満足する構造は 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 のようが原子価異性体として排除することができた。

この反応は、形式的には 2 重の $[2+2]$ または $[2+2]$ の後に $[4+4]$ ある $[4+4]$ の後に $[2+2]$ の環状付加が起こったと考えられる（図 9）。このこ

図 7

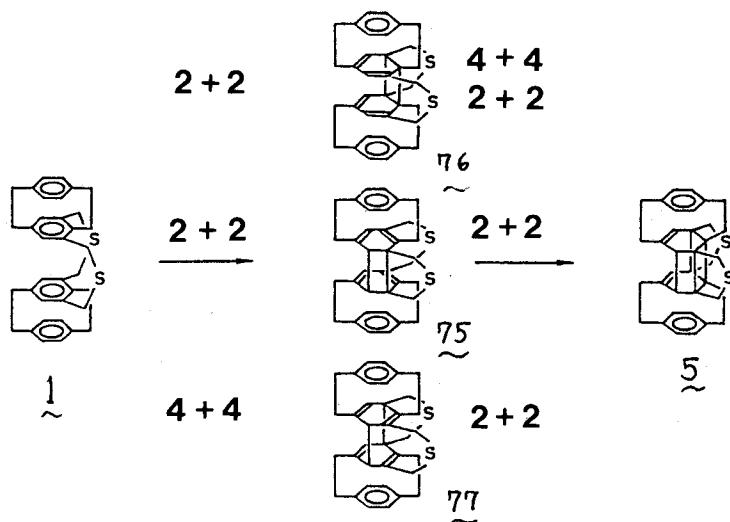


これを確かめるため、原料 1 が完全に消費しない内に反応を停止させ、 1H -NMRスペクトル追跡したところ、図 8 に見られるように、若干の分解物様のシグナルの存在は確認されたものの 1 より 5 のシグナルしか見出されず、それがどの過程を経ているのかは決定できなかつた。段階的に進行しているのではないかとは現段階では否定できないが、そうでゐる場合には、第二段目の環化過程が非常に速いことを強く示唆けゝる結果といえよう。

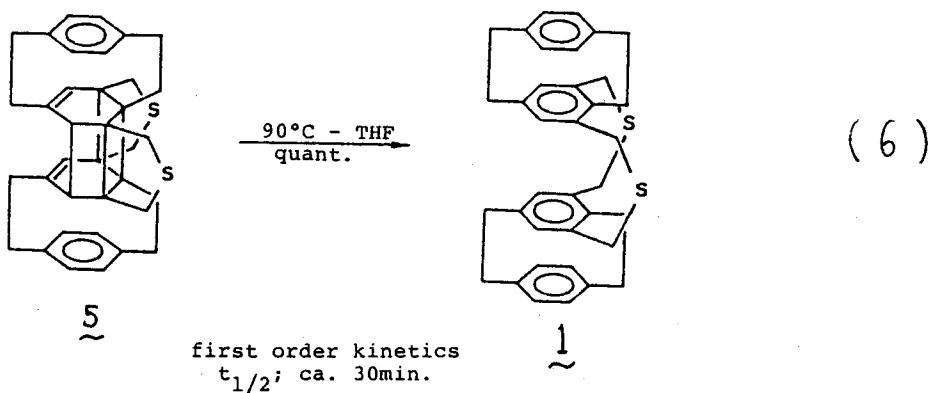
図 8



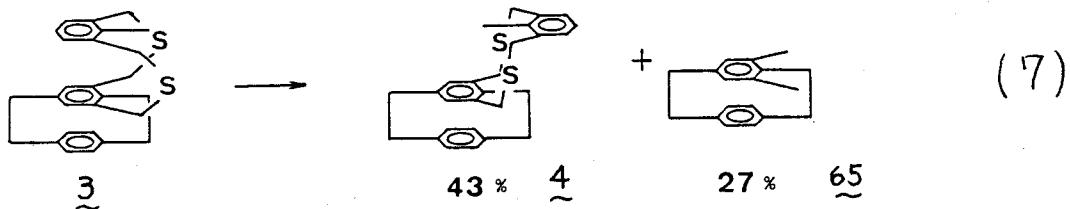
図 9



光異性体 5 のマススペクトル測定において、メタヘキサヘテルハーフターンがシン型四層ジアシクロファン 1 のそれと完全に同一であることから、測定管内の熱による 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 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを利用して追跡したところ、特徴ある内側ペニセン環プロトンの注目して一次の反応速度で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できた。すなわち、シン型四層ジアシクロファン 1 および高歪化化合物 5 は熱・光共に変換可能な原子価異性体同士であることが判明した。

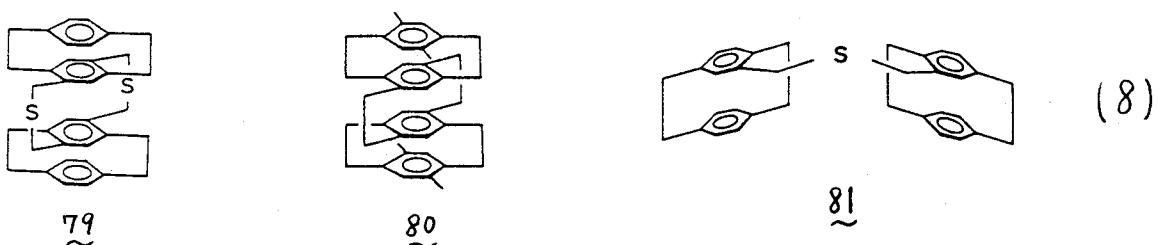


の 1 の光異性化反応が四層シクロファンにのみ限られるかどうかを検討するため、類似のシニ型三層シチアシクロファン 3、ベンゼン溶液に高圧水銀灯を照射した。



5. 對応する原子価異性体は全く得られず、少量のシメチル[2.2]ハラシクロファン 65 とともに配座異性体生じを与えることがわかった。これは、一旦 1 本あるいは 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を示すのである。また、アニキ型異性体 2 × 4 の光照射では徐々に分解生成物を与えるのみであった。

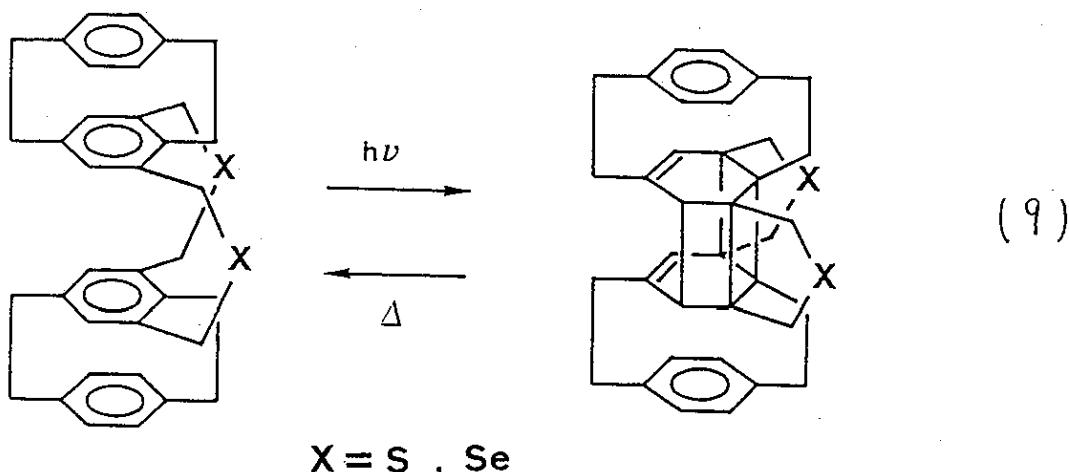
すべてのベンゼン環がハラ架橋された四層シチアシクロファン 79 においても、すく、内側のベンゼン環の面間距離がより近接して 80、分子内に 2 個の[2.2]ハラシクロファン成分を有し、かつ、完全な自由度を持つた 81 においても、同条件下において光照射による対応する原子価異性体は全く与えず分解反応が進行するのみであった。以上のことから、本異性化反応は、反応点が環状付加反応を起こすに適切なシングルワース圈内外に存在し、対面する内側ベンゼン環がハラおよびメタ位で架橋され、シニ型四層シチアシクロファンに特異的であるということが結論される。



[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²⁹⁾
 —— カルコゲン原子効果について ——

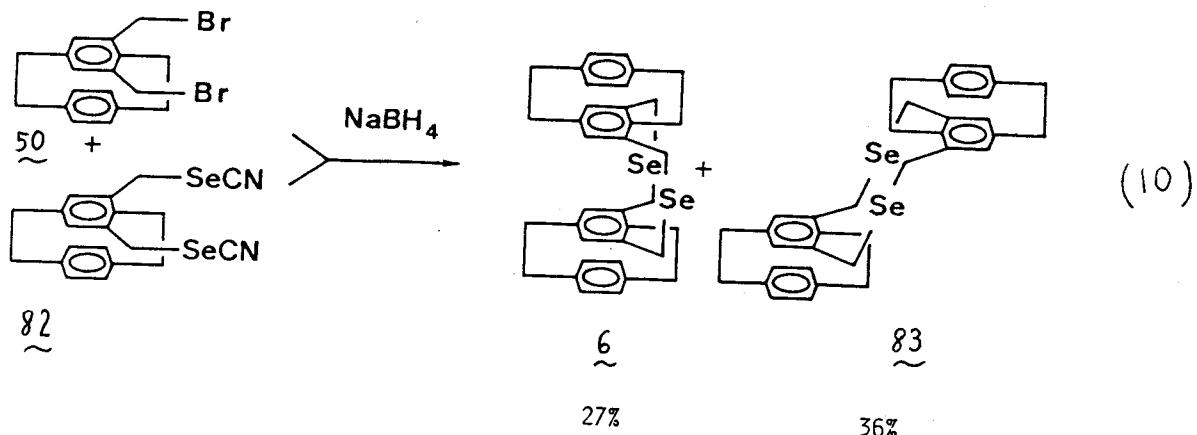
序) [1] 節では、シン型四層ジア[3.3]メタシクロファン₁ が従来の多層シクロファンに見出されない新しい型の光原子価異性化反応を起こして3個のシクロフラン環を有する高重合化合物₅ を与え、熱で再び元の₁ に戻るという珍しいフォトクロミック反応への性質について詳論じた。

古より、熱や光反応過程に及ぼす重原子や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いるが、特に、本光原子価異性化反応のように光に誘発される二量化反応の場合には、たとえば、メチレン炭素と酸素原子に変換する(レフリ)各発色团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(率)に大きな影響を与えることが報告されている⁴⁴⁾。本節では、₁ における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]メタシクロファン₆ の合成を行ない、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]メタシクロファン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・光異性化過程においてセレナ体₆ が²⁹⁾高い反応性を有するという興味ある結果が得られた。



1) シン型四層ジセレナ [3.3]メタシクロファン 6 の合成

ジセレナシクロファン 6 の合成は、最近著者が見出⁴⁵⁾⁴⁶⁾しジセレナシクロファンの高収率一般合成法⁴⁵⁾⁴⁶⁾を利用して式(10)へ従って行った。すなわち、ビスブロム体 50 と、このものをカリウムセリシアナートと処理することにより得られるビスセリシアナート体 82 との還元的カップリング反応によって合成した。



ビスセリシアナート体 82 については、セリシアナート体合成⁴⁷⁾と同様に一般的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には、極めて收率が低く (~25%)、また、真赤な無定形状セレン⁴⁸⁾遊離を伴ない、かつ分離精製が困難であった。恐らく、セリシアナート体 82 自身の熱的安定性よりもビスブロム体 50 の反応性が低下している点が原因があると考えているが、カリウムセリシアナートが上記極性溶媒中で徐々に自発的分解を起こしているかと思われる。そこで、アルコール：ヘンゼン (1:5) 混合溶媒系を採用し、カリウムセリシアナートとケン濃化セレン状態で N_2 下ビスブロム体 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逐流均程度に設定したところ、約 60% の收率で 82 を得ることができた。このビスセリシアナート体自身あまり安定ではなく、再結晶操作を繰返す毎に無定形セレンが遊離するという情況であるため 1H -NMR スペクトル的に純粋である状

熊で次々カップリング反応へ進む。すなわち、ビスブロム体50とビスセレンシアナート体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、目的のシン型四價セレンナシクロファン6とシテアニチ型異性体83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る。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいてシテアニチ型の場合と同様、シン型異性体6においてその内側ヘンゼン環プロトンが対面するヘンゼン環の磁気異方性の影響をより強く受けて、アニチ型異性体83に較べて約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

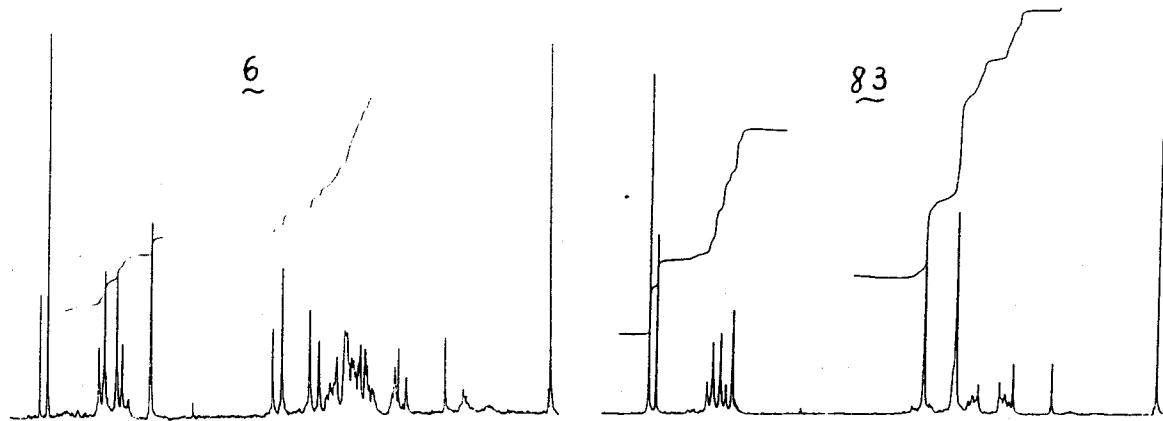


表2 $\text{K}.$ $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの δ_{Ha} 値を示す。これから長くC-Se結合⁴⁸⁾のために外側ヘンゼン環同士の面間距離がより広がってシテア体1と較べて0.11 ppmも低磁場シフトしていることがわかる。

表2	
	$\delta_{\text{Ha}} \text{ppm}$
Ha	1 5.67
X	~ 5.78
Ha	6
X	(1)
Se	(6)

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

シン型四層ジセレナシクロファン 6 は、対応するジテア体 1 と同様、脱気したベンゼン溶液中、高压水銀灯の照射により難溶性の高重合化合物へ原子価異性化あるいは観察される。

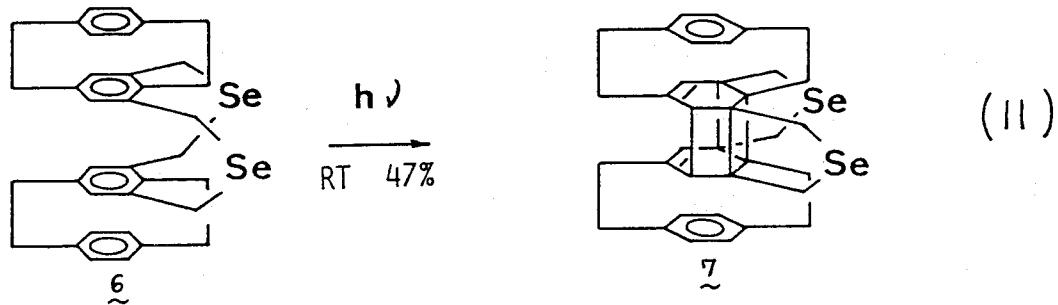
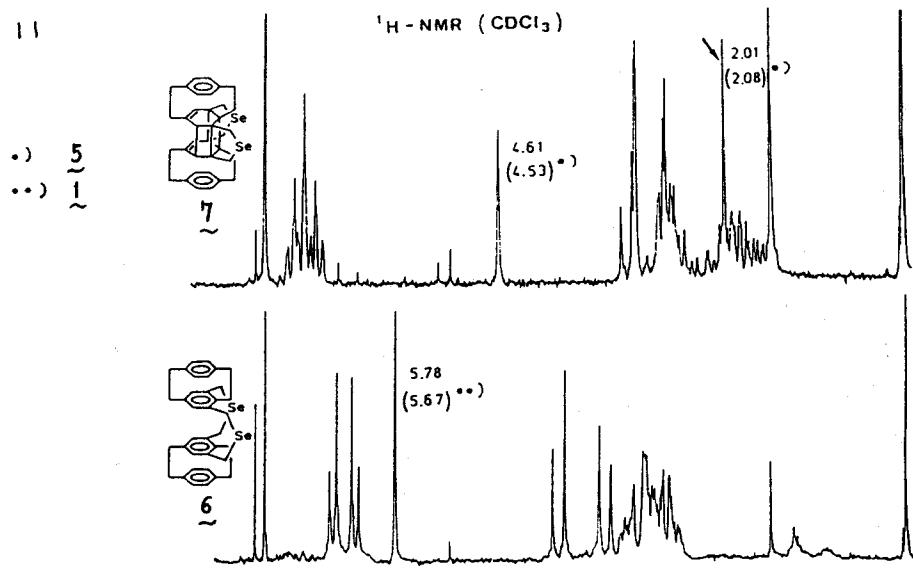


図 II-1. 四層ジセレナシクロファン 6 とともにその光異性体 7 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。対応するジテアシクロファンの異性化結果との照合から、各シグナルの帰属は容易に行なうことができる。環状付加反応により生成するオレフィンプロトンは、メイドの対面するベンゼン環からの磁気異方性の影響で $\delta 4.61$ ppm のかなりの高磁場領域に現われ、また、芳香族領域・脂肪族領域のシグナルは分子全体の対称性が大きく崩れることにより複雑なパターンとなっている。

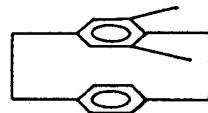
図 II-1



光異性化反応の化学收率は47%であるが、この際、シテア体¹の光反応で生成した、4,8-ジメチル[2.2]ハラシクロファン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、私、炭素-イオウ結合と較べて炭素-セレン結合の結合エネルギー⁴⁸⁾の小さい

この反映が考えられ、環状付加反応の異性化の効率が低下するともに分解反応過程が競争していることを示唆している。

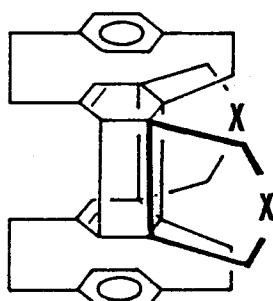


65

光異性体⁷の熱による戻りの反応も観察され、¹H-NMRスペクトルにより追跡して各一次反応にて解析である(表3)。シテア体⁵が90°Cで約30分半減期で定量的にシテアシクロファン¹を再生するのに對し、シセレナ体⁷は、60°Cで約25分の半減期を有する結果である。各の光異性体の熱安定性は、シテア体⁵の方がより高いことがわかる。この差については、太線で強調してように螺橋メチレン部の立体的な混み合い、あるいは、カルボ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、シセレナ体⁷においてよりその反応性が高まっていることを顕著に示している。

PHOTOISOMER

表 3

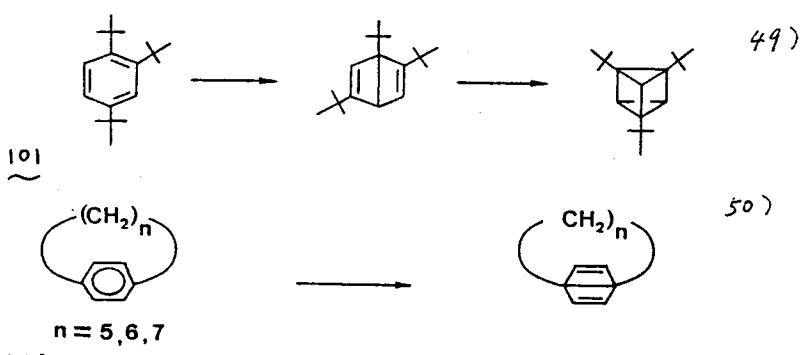


	$t_{1/2}$ min.
$5 \xrightarrow[quant.]{90^\circ\text{C}} 1$	30
$7 \xrightarrow[70\%]{60^\circ\text{C}} 1$	25

X = S, Se
(5) (7)

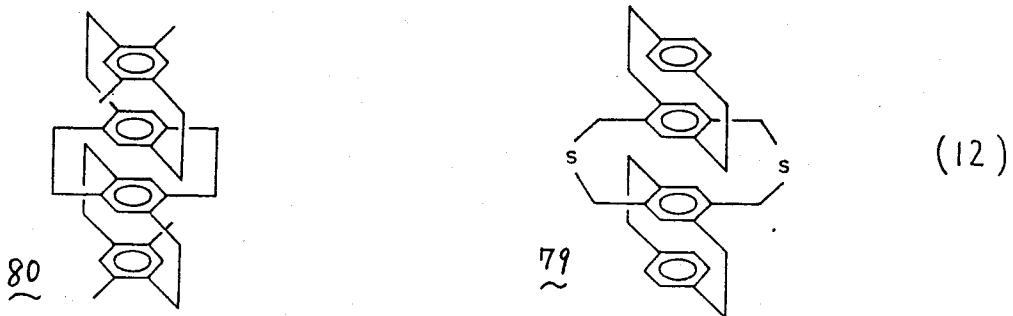
[3] 歪みを有するシ型ジチア[3.3]メタシクロファン⁹の合成とフォトクロミズム
——ベンゼンの光二量化反応における駆動力——

序) ベンゼンは通常、熱や光に対して非常に安定であり、むろん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の光脱硫化反応²⁶⁾によるシクロファン合成の際、利好溶媒となつて来た。しかしながら、[1]節でも論じたようにシクロファン骨格は組込まれたベンゼン環、すなはち、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し、元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こして歪みを解消し、環状付加反応などの原子価異性化反応を起こすことは紹介した通りである。アントラセノファン²⁹⁾¹⁵⁾や³¹⁾¹⁶⁾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、101や102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せらるゝ所である。

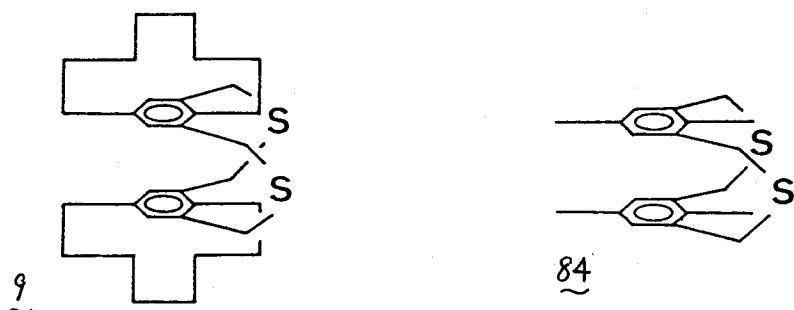


本研究において偶然に見出された環状付加反応は、ベンゼン環が光二量化(?)最初の例として注目されるが、この内側)ベンゼン環をバラおよびメク位架橋(?)

これらによる本質的な歪みの効果の意義はどのようにあらわされるか。反応強度はその面間距離が十分に近接している四層シクロファン⁸⁰の場合からも、決して、単純元電子成分の近接



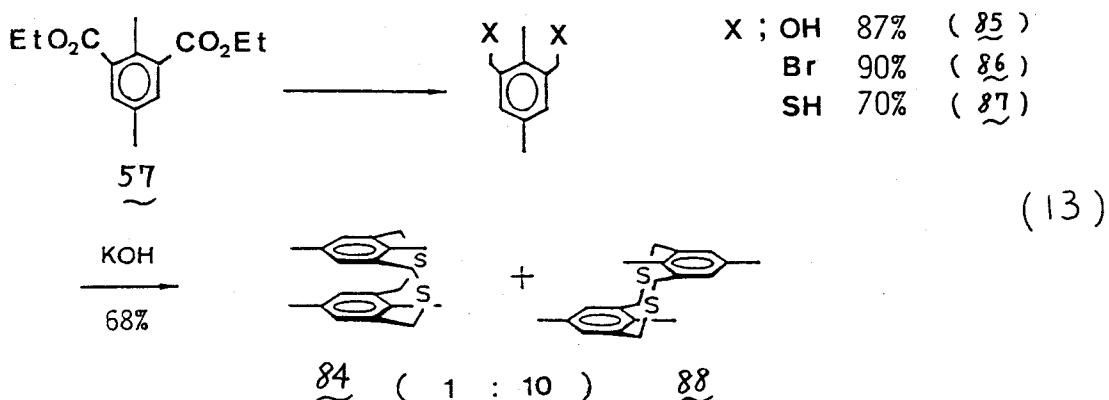
が、1のようだ分子内環状付加反応を効率よく進行せめる要因ではないことを留意しなくてはならないが、ベンゼン環をすべてバラ架橋した四層三チアシクロファン異性体^{79~}においても対応する異性化反応を全く起こさないことから架橋位置の差違による歪みの効果の解明は大変興味深い点である。また、歪みの解消のみがコウホトクロミズムの駆動力であるすれば、上下端ベンゼン環の存在の必要性はあるのであらうか？ まことにどうかは如何なる（たとえば、増感作用のような）効果を有しているのであらうか？ このような観点から、上下端ベンゼン環を除去し、その分子内歪みを軽減した1の最も基本的な比較化合物である⁸⁴、すな、[2.2]ハラシクロファンの部分構造の代わりに、それにほどほどの程度の歪みを導入するためには^[8]ハラシクロファン^{⁵⁴}を組込んで三チアシクロファン^{9~}を合成して、それらの光条件下における挙動を観察・考察すること目的とした。



その結果、单V. 1, 2, 3, 5 位置換様式を持つメタシクロファン 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 へ反転が起こることがわかった。しかし、もし歪みが導入されるとジチアシクロファン 9 V. あるいはシン型四員ジチアシクロファン 1 と同様の異性化反応を起こすことが確認された。また、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ところから、上下端ベンゼン環は本異性化反応に際して増感作用のうえ直接の駆動力を持つものではなく、むろん、初光高歪み異性体の熱的安定化に対する寄与が比較的少ないことが示唆された。

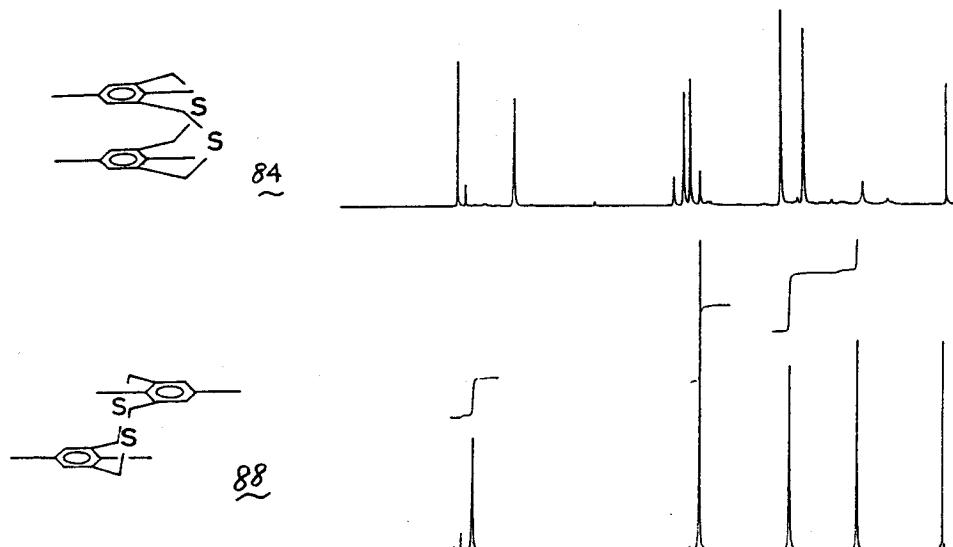
1) デチアシクロファン 84 および 9 の合成

デトライメチルジチア [3.3]メタシクロファン 84 の合成は、シン型四員ジチアシクロファン 1 の合成に際で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) V. 従って行なった。各段階收率良好変換に得られるビスブロム体 86 とビスチオール体 87 の高度稀釈条件下、アルカリカップリニグ反応によりテトライメチルジチアシクロファンのシン型 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撲を反映した結果

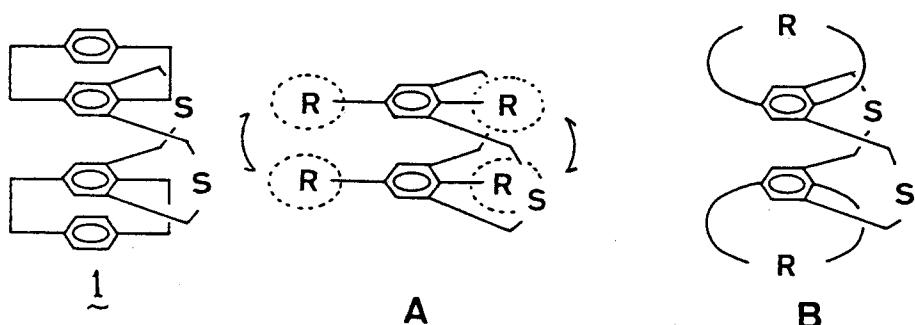


である。難溶性のアンチ型異性体と再結晶操作により分離し、その濁液のシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより目的のシン型異性体84を精製した。いずれも無色の安定な結晶である。¹H-NMRスペクトルにおいて、アンチ型構造の特性を反映して二種のメチル基には $\Delta\delta / \text{ppm}$ の差で共鳴していることがわかる。

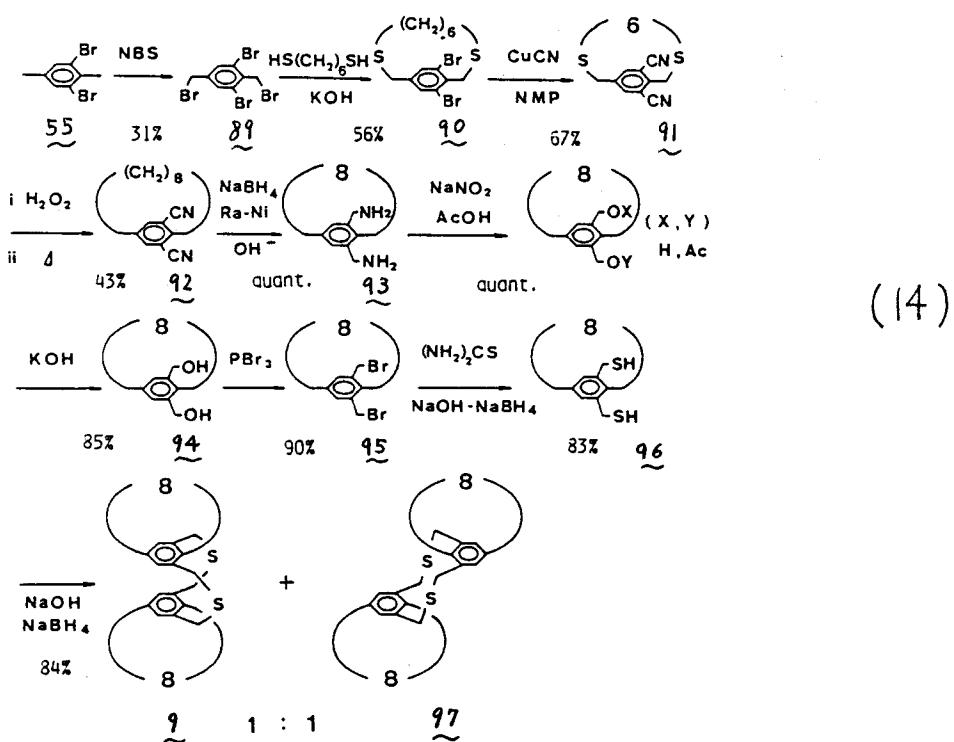
図 12



さて、シン型四扁ビチアシクロファン¹からエフ端ベンゼン環を除去した尚、この分子構造の特性とともに、せん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(導入V.F.)、対面するベンゼン環自らが並んでその反撓と軽減(ようとする型であり、Bはベンゼン環と強制的にメチレン鎖で縛り並ませねとする型である。合成手法の観点から、A型では式(13)にも見られるように、R=CH₃の時できえ「カップリニ」時に目的のシン型84はアンチ型の約

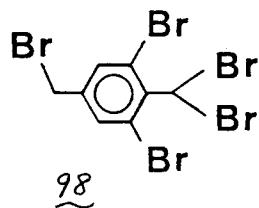


1/10 しか得られないことがわかる。従って、たとえば *i*-Pr 基 や *t*-Bu 基などの導入を仮定す
 32. もの導入法も決して容易ではないことが予想されるが、そのカップリング比率は更
 に仄かるばかりである。B 型の並んでシテア [3.3] メタシクロファン 9 の合成に着
 手したのはこのような理由による。カップリング時には、シン型およびアンチ型の生成比
 が統計的支配を受けており $1:1$ となるであろう点、また、三角ルーブリ脱スルホニ法
 を利用した [n] ハラシクロファン合成法⁵¹⁾ の確立がなされている点も大きな要因
 である。本法が置換 [n] ハラシクロファン合成への応用性を有するか否かと問
 へることでも興味ある課題を内包している。[2.2] ハラシクロファンと (3+3) 同程度
 の並みを有すると考えられる [8] ハラシクロファン⁵⁴⁾ との成分とするメタシクロ
 ファン 9 の合成を式 (14) に従って行なった。これに、シン型四層シテアシ
 クロファン 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 にて約 35% でテトラブロム体 89 へ変換したが、ヘンタブロム体

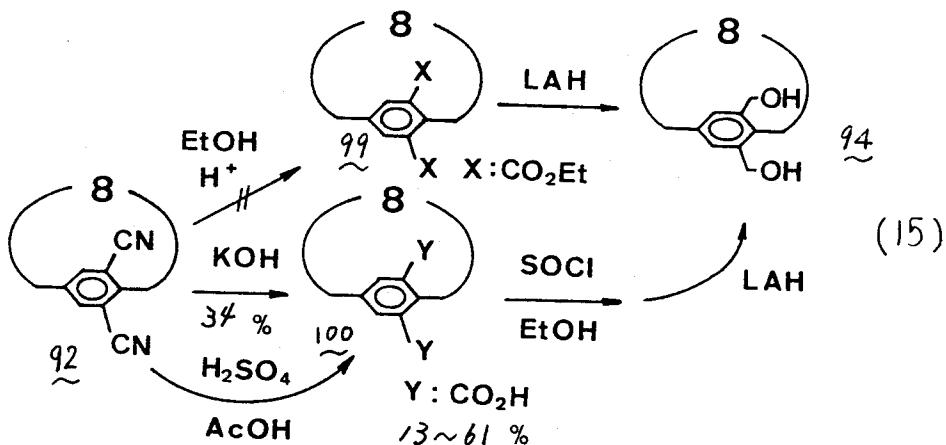


98 もかなり競争して生成するため、二重以上収率向上確保はできなかつた。このブロム体89をアルカリ存在下、市販のヘキサメチレンジチオールのカッブリニフ[†]反応を行なうジテア[10]ハラシクロファン・シブロム体90は56%で得、次の熱分解反応に供するため、核ブロム基を CuCN / NMP でシア基へ変換した。置換[n]ハラシクロファンの熱分解反応による合成例としては初めての試みであつたが、91のスルホン体を 0.08 ~ 0.1 mmHg - 600°C の条件下の処理にて平均42%で92を安定な無色結晶として得ることができた。

さて、シア基に対するアルコール体へ変換
1. 更に、ブロム体へ導くカッブリニフ[†]反応の一
成分と調製する合成戦略はジアシクロファン



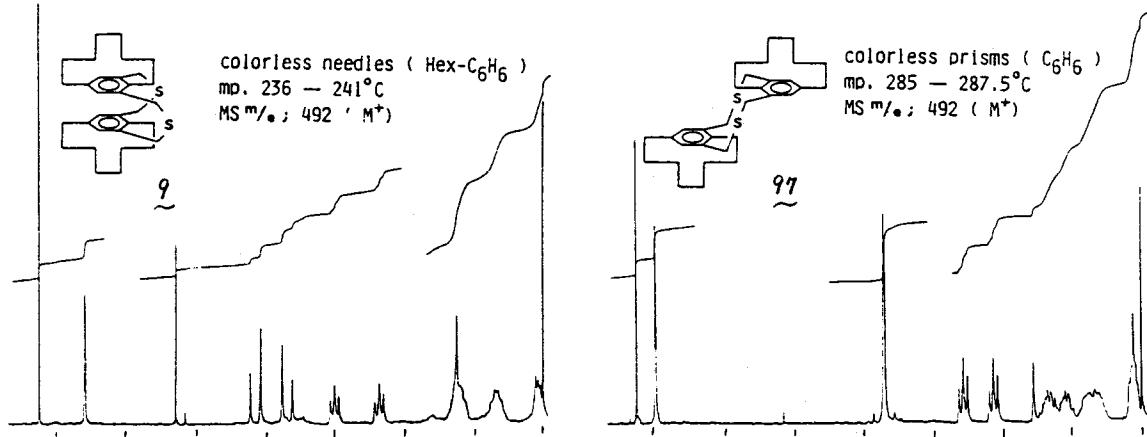
を経由するシクロファン合成の常法¹¹にて表したが、式(15)に示すようにビス(2-ヒドロ)体92のビスアルコール体94への変換は通常の条件下は收率の点、中間生成物の分離精製の問題などで満足できず結果は得らなかつた。



アルカリ加水分解ではアミド体と考えられる不溶性副生成物しかなり得られたが、このもの自身更に苛酷な条件を適用しても二重以上変化はしなかつた。また、硫酸酢酸混合系での処理によると、反応温度に大きな影響を受けて再現性に乏し

<全般レ. 低収率でわたり。そこで式(14)に示したように、ビスアミド体92をラネーニッケルと触媒として還元反応を行ないビスアミド体93へ導き⁵²⁾。このものをジアゾ化してアルコール体94に変換した⁵³⁾。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、このうちアルカリ加水分解にて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、シク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ム体95に変え、更に、カッパリニンフ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、N₂下でチオロニウム塩のアルカリ加水分解で約50%の収率でわたりか、水素化オウ素ナトリウム・水酸化ナトリウム水溶液系の処理によって約80%にて向上させることができた。これはN₂下での反応ではない。中間には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、チオロ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。以上のようにして調製したビスブロム体95およびビスチオール体96を高度稀釈条件下、アルカリカッパリニンフさせ目的のシン型ジチアシクロファン97とともにそのアンチ型異性体97を1:1:1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、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて両者の分離精製を行ない、どちらも安定な無色の結晶にて得られる。両者の¹H-NMRスペクトルを図13に示した。シン型異性体97に特徴のあるベンゼン環プロトンはδ6.60 ppmに現れ、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に見ゆる。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た成分子から成るアンチ型異性体97や83のそれか单一線にて現れるに対し、化学シフト自身はかなり近接しているがAB四重線で現れており、架橋部のツイスト運動がかなり制御されていることがわかる。一方、最高磁場領域の複雑なシ

図 13 ^1H -NMR (CDCl_3)



ジアルはベンゼン環の(1,4)位上に位置する架橋メチレン部のプロトンに帰属されるか、
シン型 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ない。以上、特に
ビスシアノ体 92, ビスアルキル体 94 への高收率官能基変換条件が見出され
ることより、目的の歪みを有するシン型 チア[3.3]メタシクロファン 9 の合成が
容易に達成された。

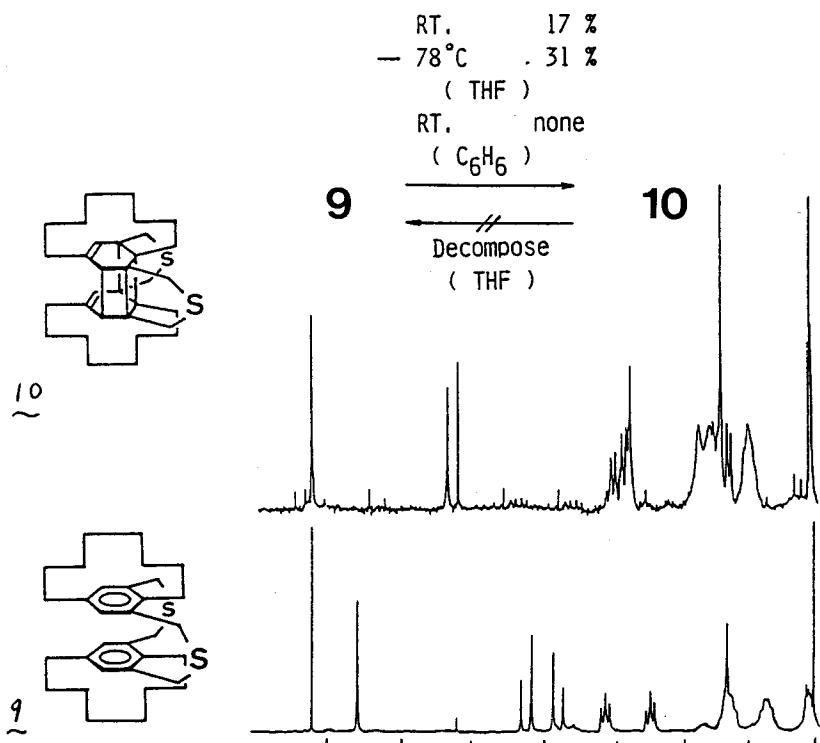
2) 歪みを有するシン型 チア[3.3]メタシクロファン 9 のフォトクロミズム

チアシクロファン 9 も、シン型四層ジヘテロシクロファン 1, 6 と同様²⁵⁾、脱
気したテトラヒドロフラン溶液中室温下高压水銀灯の照射により、類似の光
原子価異性化反応を起こし高歪み化合物を 17% で与えることがわかった。また、この光反応を -78°C 下で行なうと約 30% の收率にて何上であるかの温
度依存性が観察された。図 14 に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを掲げた。下段

は出発ジテアシクロファン 9 のものである。オレフィンプロトンに帰属されるシグナルが δ 5.31 ppm に現われるのに、唯一存在するアリル位メチレンプロトンが δ -メチレン領域のシグナルに重なって δ 2.68 ppm にまたがり見出される。又、[8] ハラシクロゼン橋メチレンプロトンが 9 のモノマー較て、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(+)側上位位置の架橋メチレ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マススペクトルによても 9 の異性体であることが確認された。一方、この光反応とベンゼン溶液中で行な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 は全く見出されなかった。

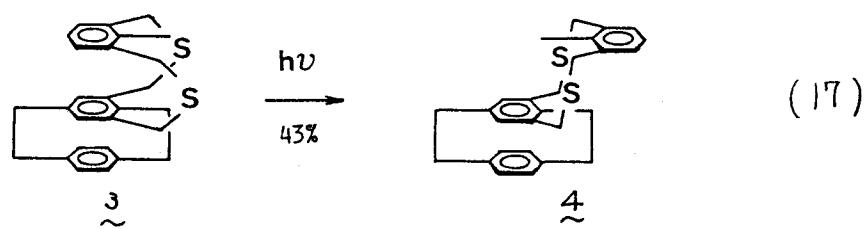
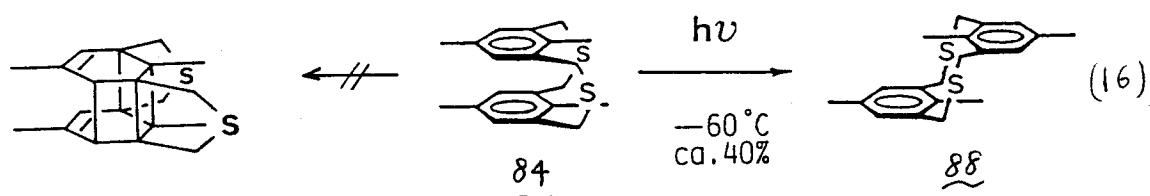
図 14

PHOTOCHROMISM OF



きなかった。これは、ベンゼンが光エネルギー吸収の効率を高め、ジテアシクロファン⁹の反応性を上昇させると、ベンゼンの強い増感作用の原因にいるかと思われる。この観点から、シニ型四層ジヘテロシクロファン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オトクロミズム系が観測される事実は、たゞ¹に組込まれて下端ベンゼン環が増感作用に打勝つて遂に光原子価異性体⁵の熱安定化に大きく寄与するよう働くこと示すより興味深い結果である。高歪み異性体¹⁰の熱による戻りの異性化過程について、¹H-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るゝも、メタシクロファン⁹は全く再生しなかった。この原因については、現在ところ詳細には不明であるが、異性体¹⁰の熱安定性が低下していることからして、戻りの過程が複雑な経路で進行してより活性な中間体を経由している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メチレジテア[3.3]メタシクロファン⁸⁴(2.光照射下対応する三層ジテアシクロファン³と同様²⁵)、光原子価異性化生成物を全く与えず、分解反応が進行とともに約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

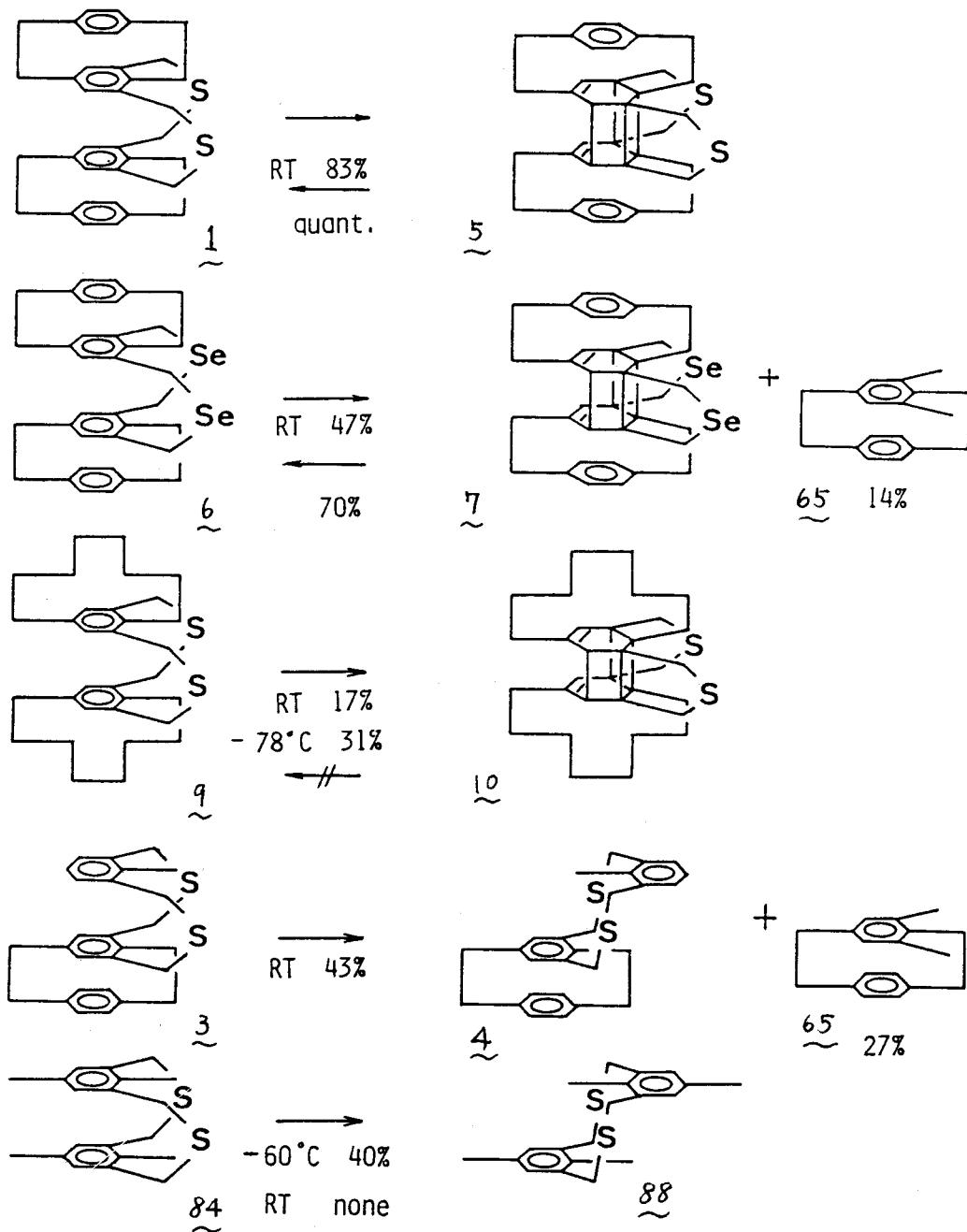


[2.2] ハラシクロファン部分構造を有する三層シクロファン 3 では違つて、室温条件下では対応するアンチ型異性体 88 は全く見出されなかつた。この 84 や 3 のジテアシクロファンは、環状付加反応よりも光に誘発される C-S 結合の開裂反応が優先して進行していることを示しているか、熱的にも光化学的にも非常に安定なアンチ型異性体への反転・再結合過程がこの開裂とスムーズに推進しているかと思われる。

3) ベンゼン環の光二量化に関する構造上の要因

三型四層ジテア [3.3]メタシクロファン 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する、幾つかの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と提供してくれるよう思われる。図 15 12. 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られてゐる。一見して、シン型ジヘテロシクロファン 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、また、メタシク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より 84 (については熱力学的に) 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。光二量化するものの中でも (1, 6, 9)、その收率の点と比較すると 1 > 6 > 9 の順に低下(?)する。特に 9 については温度依存性が観察されたことから [2.2] ハラシクロファン部分構造、乃至シクロファン骨格と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たしていることがうかがえることは

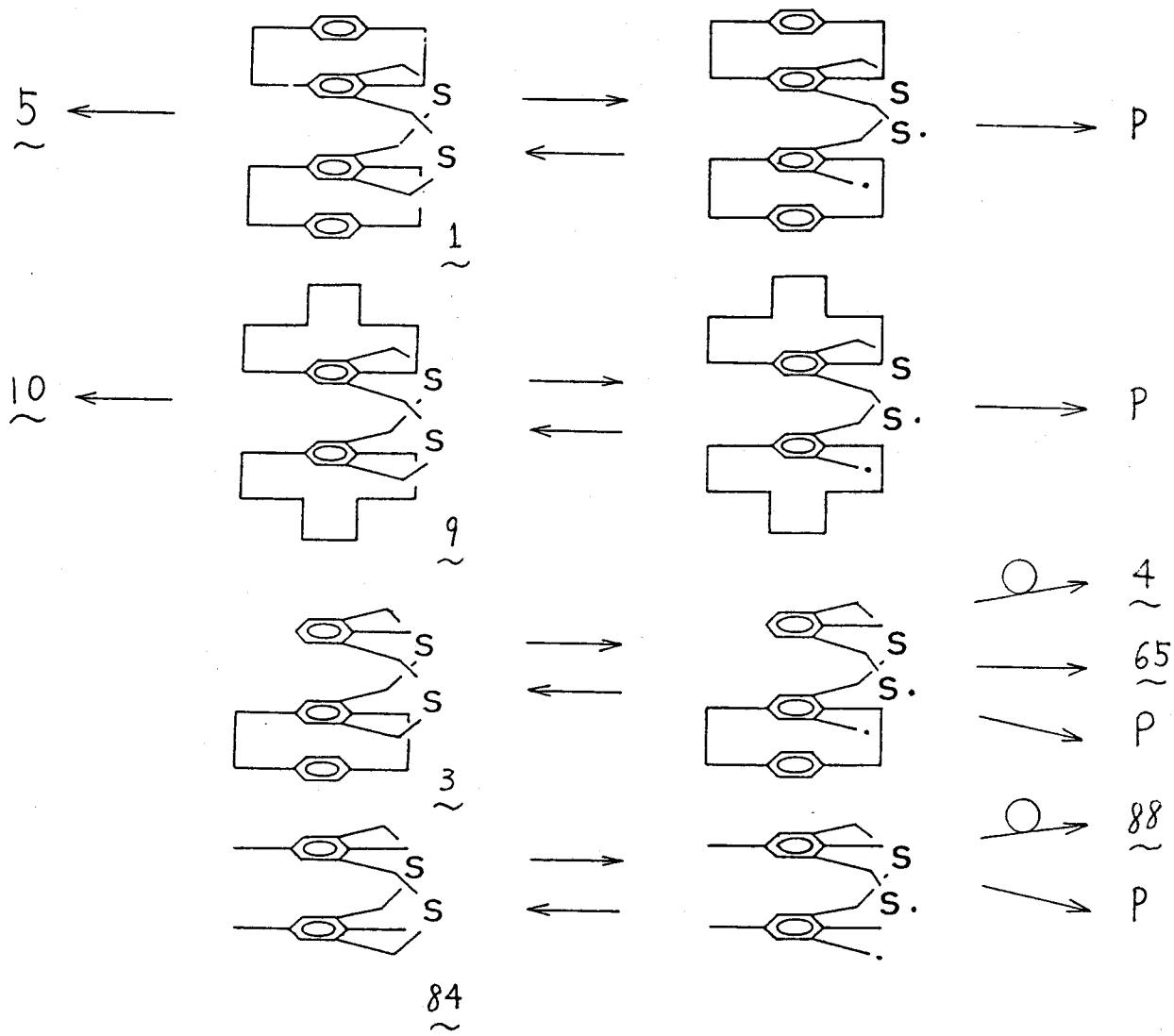
PHOTOISOMERIZATION OF DIHETERO [3.3] METACYCLOPHANES



既述した。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て後に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は大きく至んでベンゼン環同士の対面に存在していることの重要性がここに結論される。これら三者に 4 で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ンチ型異性体への反転が不可能であり、これが 4 の後も開裂しても再結合により元のシ型シクロファンへ戻ってしまう。この間に、唯一の分子内歪みの解消過程にて環状付加異性化過程、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 結合開裂はすべての一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よ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。これは複環相互作用の一つへの積層共鳴効果である。ジセレナ体 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 結合エネルギーを直接反映した結果であり、3 と同じくジメチル [2.2] ハラシクロファン 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。シクロファン骨格の立体的かさ高さのために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方もある 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

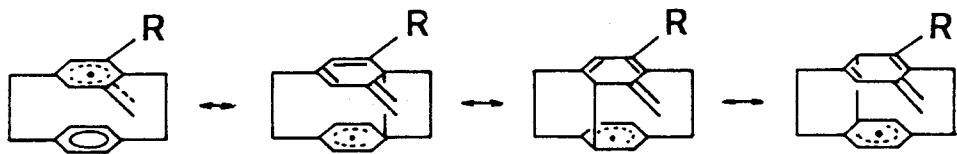
図 16



P ; Polymerization

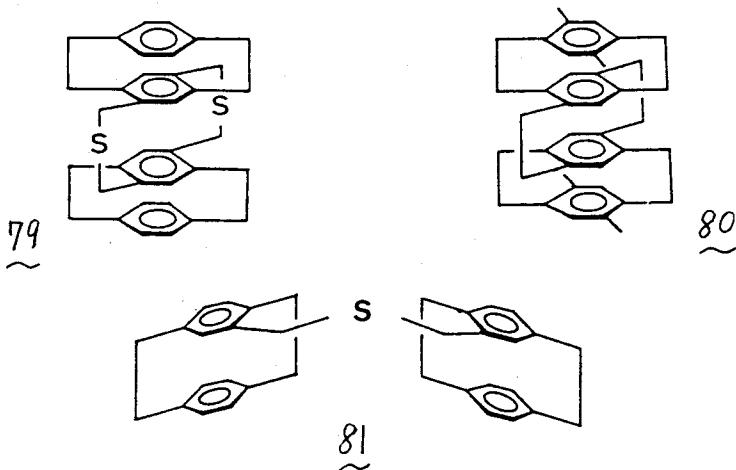
17に示す如き積層効果の関子が全く無い 9 や 84においては、対応するジメチル体は生成物中に見出さず、生成した一次ラジカル種は再結合乃至直ちに水素引抜きやポリマー化反応などへの経路を辿って失活するのである。

図 17



以上の結果より、1 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歪み解消にあることが明らかとなった。しかしながら、すべてのベンゼン環がハラ位で架橋された四層ジチアシクロラン異性体 79 や面間距離等より近接させた四層シクロファン、また、分子内に 2 個の [2.2] ハラシクロファン成分を有し完全な自由度を持たせた 81 など、いかんに赴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²⁵⁾。このことから、内側ベンゼン環がハラおよびメタ位で架橋されたジチアシクロファン 1, 6, 9 のように、大きくボート型に歪んだベンゼン環同士がその反応点と適切なアシテルワース圏内に有り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に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することができる。また、熱反応による他の異性化反応については 5 や 7 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ふことがわかる。特に、四層ジチアシクロファン 1 は上記二者の要請を最適に備えしており、ベンゼン環の光二量化の安定なフト

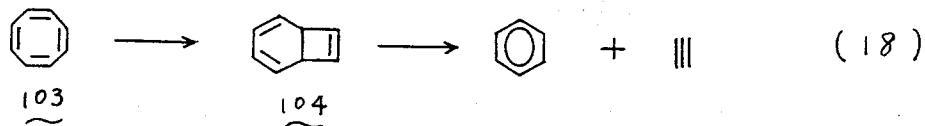
クロスム系として初めて見出された例であることが再度強調される。



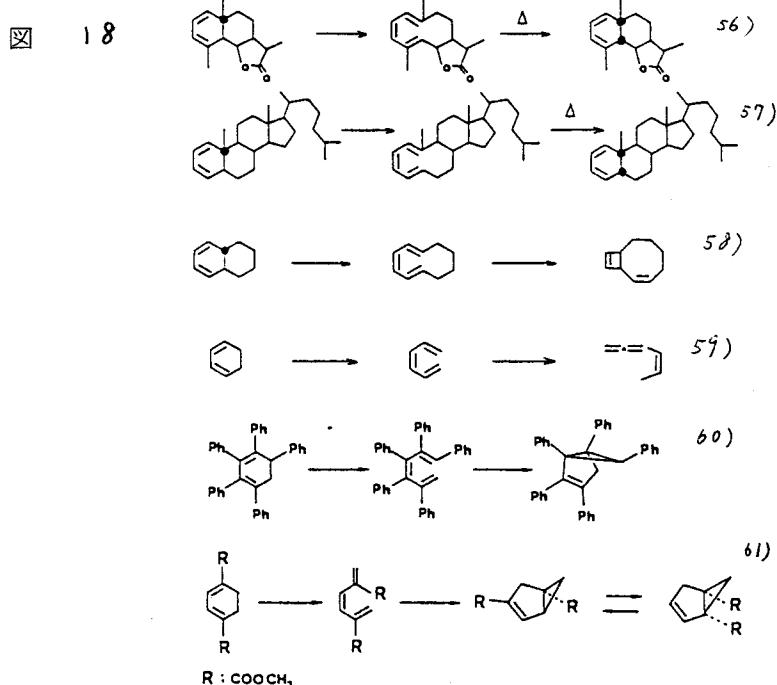
[4] 光異性体の反応性に関する

序) 光や熱、 γ 線、誘発等分子内の歪みと解消が並んで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。これもなおさす、元電子系に大きな歪みが強制され、また、適切な反応点間距離および相対配置によって元電子系が固定される、一方にシクロファン構造の特性を顕著に反映した物理化学的現象といえるであろう。

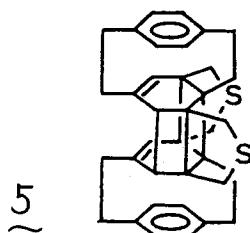
さて、このように異性化が光環状付加反応生成物は、一層の歪み解消や着色などの駆動力により光や熱、 γ 線、誘発され更に異性化する場合が古くから数々報告されている。[3] 節、序論でも紹介したようなトリ- t -Buベンゼン¹⁰¹のデュワーベニヤンへの異性化、その後に続く安定なプリズマンへの異性化⁴⁹はその代表的な例証である。また、異性化ではないが、シクロオクタテトラエン¹⁰³の原子価異性生成物¹⁰⁴が光化学的にベンゼンおよびアセチレンへ不均化する例は古くから多くの学問研究の対象となってきた⁵⁵。



光反応分子内逆 Diels - Alder 反応、後々、興味ある原子価異性体へ再編成させる手段は単に学問的興味 \sim と \sim ある。特に、Corey ら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入れ組立てていう手法を確立した点で極めて注目されるであろう。これらにも \sim この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。

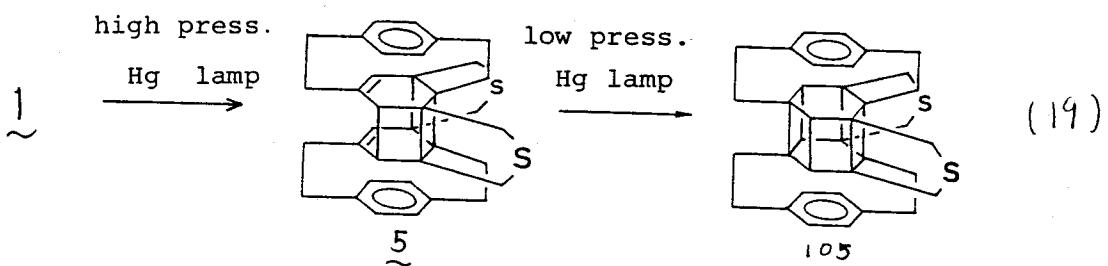


本章で見出された光高至る異性体 5 の反応性についても更に明らかにする目的で二つの反応例を取上げて検討した。

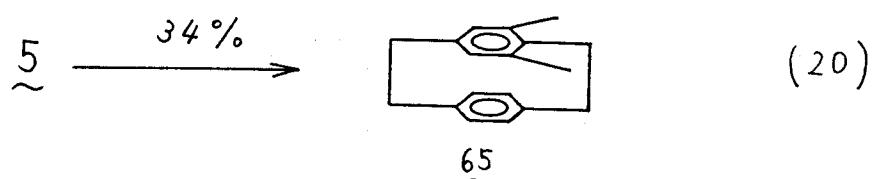


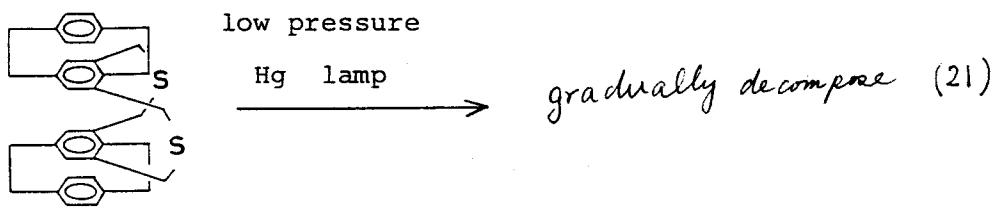
1) ヘキサフロリスマン 105 への異性化の試み

高圧水銀灯照射条件下 ($> 300\text{nm}$) で得られる高歪み異性体 5 は孤立二重結合を有しており、この間で環状付加反応を起こすことでヘキサフロリスマン骨格の形成が期待される。そこで、反応条件にて更に高エネルギーの低圧水銀灯 (254nm) 照射を併用して行った。



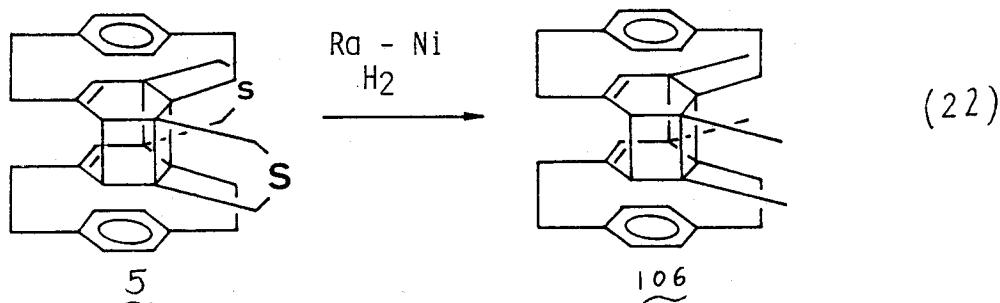
しかししながら、式 (20) に示すように構造確認可能な生成物としてジメチル [2.2] バラシフロファン 65、分解生成物と思われる不溶性物質しか見出されず、目的のヘキサフロリスマン 105 は得られなかった。高エネルギー条件下において C-S 結合の開裂が、環状付加反応に優先して一層加速されたものと想われる。このジメチル体 65 は光照射下、5 から直接脱硫化が起り、続く開裂反応によって生じるものか、或は、5 が一旦 1 へ異性化した後で脱硫化反応を起こして生成物が二種類である。これを調べるために、三型四層ジテアシフロファン 1 を低圧水銀灯照射したが、徐々に分解反応が進行するのでジメチル体 65 の生成は皆無である。現在ところ、光異性体 5 からの直接開裂反応による生成と考えているが、その詳細な機構については不明である。



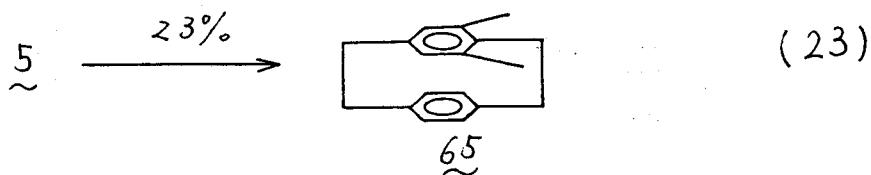


2) 光異性体 5 からの脱硫反応の試み

種々のイオウ化合物をラネーニッケル存在下に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⁶²⁾有機化学全般に渡り重要な合成手段となつて來る。高歪み異性体 5 に含まれる 2 個のイオウ原子を除去し、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。

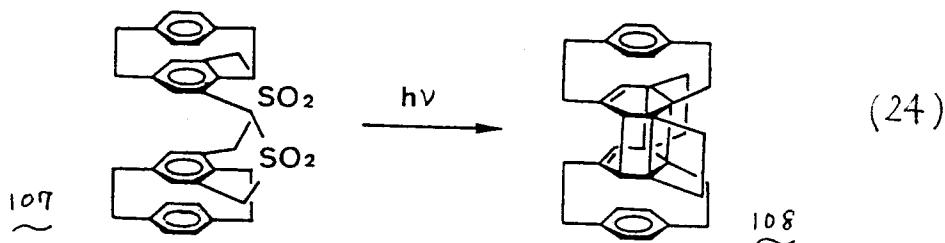


しかしながら、式(23)に示すように、室温での加水素分解反応においても約20%でジメチル[2.2]ハラシクロファン 65 が得らるだけで他のタール状の分解物と思われる生成物である。高歪み光異性体 5 の高压水銀灯照射条件、即ち熱的条件下における高い安定性とは対照的で、炭素-イオウ結合が直接作用するような反応条件下においては、シクロファン環が 3 個連なる高歪み構造を安定に維持し得ないことがわかる。換言すれば、イオウ原子を含む五員環部はこうして高歪み構造を堅固に固定するのに重要な“ため金”的役割を果たしていると表現することができるであろう。

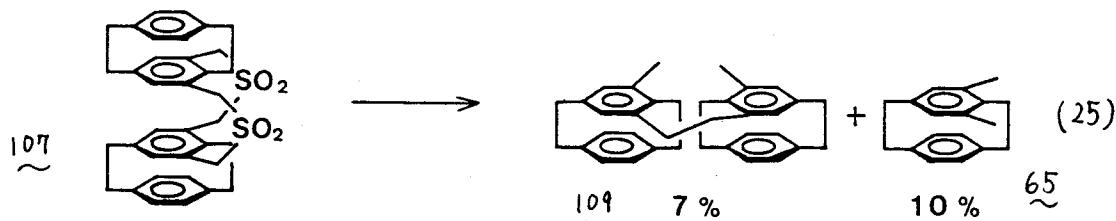


3) シニ型四層シクロファン-ジスルホン 107 の光脱スルホン-異性化反応の試み

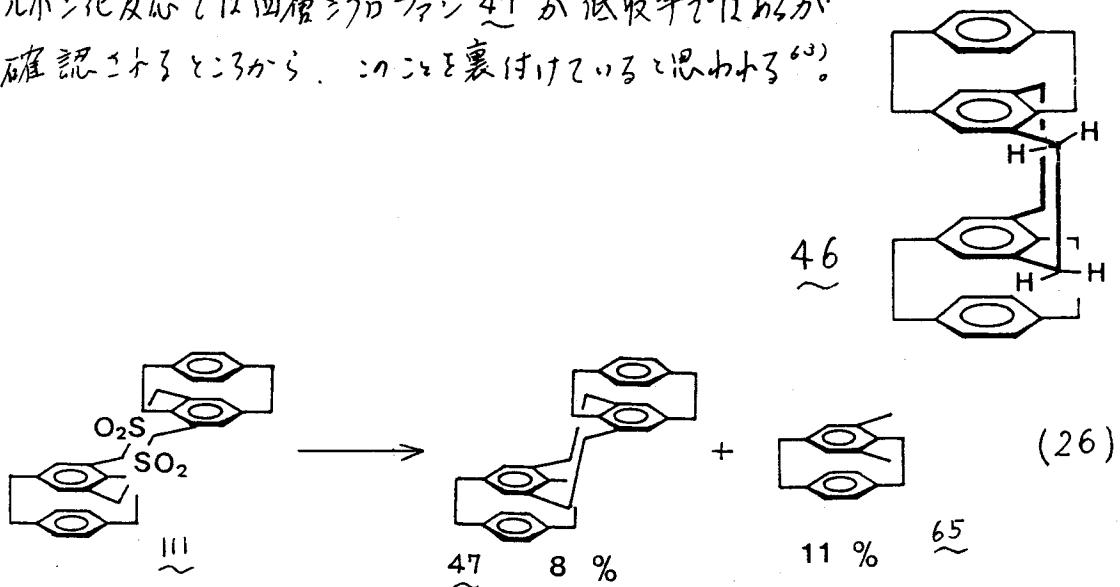
光脱スルホン化反応は、適切な溶媒や増感剤をうまく選択するこころ、どの有用性を發揮する炭素-炭素結合形成法である³⁴⁾。著者は、シニ型四層シクロファン-ジスルホン体 107 を脱スルホンと同時に光異性化反応を起させ、一挙に5個のシクロブタン環を含むも持つ高重合度化水素 108 を得ることを期待して本反応条件を採用した。



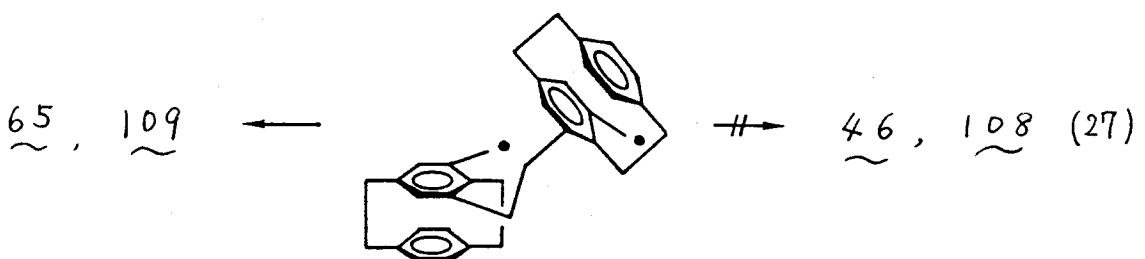
スルホン体 107 はシナジシクロファンに 1.25 当量の過酸化水素あるいはメタカル過安息香酸と作用させ高收率で調製した。このものと N₂ガスを吹込みながら、ベニセンにケン濃させ、低圧水銀灯を照射して得たのが式(25)の結果である。生成物は反応混合物とシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製を行ない、片手だけ炭素-炭素架橋の生成物 109 が得られたが、目的の脱スルホン-高重合度化合物 108 を見出しきれどもなかった。また、109 の生成から本反応は段階的に進行していることが示唆されるが、シニ型四層シクロファン⁴⁶ も全く得られず、これはメタシクロファン部分構造においてエタノラジカル鎖が重合解消に不利なコンホーメーションを強いるか、すなわち、エタ



17π型が固定されるニ、チ。元電子反撲が原因で生成が極めて不利になつているのであろうと考えられる。式(26)に示すように、アンチ型異性体^{III}の光脱スルホン化反応で12回層シクロブタン⁴⁷が低収率で12%か確認されるところから、このことを裏付けて思われる⁶³⁾。



期待された高歪み炭化水素¹⁰⁸は全く見出されなかつた。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「元電子系成分同士が適切なアンデルワールス圏内に存在する」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いる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個のシクロブタン環による分子内歪みの増加により安定性が低下するの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って行なった。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)

特に選択的な限り、重溶媒に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}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

L C - 08 (日本分析工業)

HLC - 827 (東洋ソーラー)

• 2,6-ジシア)-p-キシレン 56

2,6-ジフロム-p-キシレン 55³⁶⁾ (10.8g, 40mM), シアン化第1銅 (18g, 200mM) およびN-メチル-2-ヒドロリトン (50ml) を混合 (7, 16時間攪拌還流する。終了後、反応混合物を 15% アニニア水 (300ml) 中に注ぎ込み、4時間放置する。口別にて得られる固体と乾燥後、ソックスレー抽出器を用いてクロロホルムあるいは塩化メチレンで抽出する。溶媒留去にて得られる褐色固体をシリカゲル (ワーゲル 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%)。無色アリスム晶 (ベンゼン)。mp. 174 - 175.5°C。¹H-NMR δ = 2.20 (3H, s, CH₃) 2.70 (3H, s, CH₃) 7.42 (2H, s, ArH); MS, %e, 156 (M⁺); IR, 2170 cm⁻¹ (CN); Found, C. 76.87: H. 4.86: N. 17.72%. Calcd for C₁₀H₈N₂; C. 76.92: H. 5.13: N. 17.95%.

• 2,6-ビス(エトキシカルボニル)-ヤ-キシレン 57

2,6-ジシア)-p-キシレン 56 (5g, 32mM) を水酸化カリウム (11g, 196mM) を含む水-Xテルセロソルブ (50-2 ml) 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。生じた白色固体を口別し、十分に水洗 (7 真空下乾燥する (6.2g, 定量的))。このカルボニ酸を濃硫酸 (1ml) を含むエタール (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。ベンゼンを加えて稀釈して水洗を行ない、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13.0g (純粋なジエカルボニル) 57 を 7.2g (90%) 得る。淡黄色板状晶 (ヘキサン); mp. 38 - 39°C; ¹H-NMR δ = 1.38 (6H, t, J = 8Hz, CH₃) 3.30 (3H, s, CH₃) 3.58 (3H, s, CH₃) 4.35 (4H, s, J = 8Hz, CH₂) 7.43 (2H, s, ArH); MS, %e, 250 (M⁺); IR, 1722 cm⁻¹ (CO); Found, C. 67.32: H. 7.44%. Calcd for C₁₄H₁₈O₄; C. 67.20: H. 7.20%.

• 2,6-ビス(エキシカルボニル)-1,4-ビス(ブロモメチル)ベンゼン 58

2,6-ビス(エキシカルボニル)- α -キシレン 57 (4.6g, 18mM), NBS (6.6g, 38mM), 触媒量のBPOを四塩化炭素 (50ml) に混和し、タングステンランプ照射下、2時間搅拌する(光照射と反応熱で十分に還流する)。生成したイミドをローリー、ローリー濃縮 (少量のエタノールを加え冷蔵庫に保存する)。無色板状晶を迅速にローリー。3.3g (44%) のブロム体 58 を得る。mp. 67-68°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 1.50 (6H, t, J = 8Hz, CH₃) 4.48 (4H, s, J = 8Hz, CH₂) 4.53 (2H, s, CH₂) 5.40 (2H, s, CH₂) 7.49 (2H, s, ArH); MS, %e, 408, 410, 412 (M⁺); Found, C. 41.36: H. 4.04; Br. 39.78% Calcd for C₁₄H₁₆O₄Br₂; C. 41.18: H. 3.92: Br. 39.22%

• 5,9-ビス(エキシカルボニル)-2,11-ジチア[3.3]ハラシフロファン 60

ビスブロム体 58 (4.1g, 10mM) とビスオール体 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) を含むエタノール (1.5l) 中に N₂ガス零固気下、約1日を要して搅拌還流させながら滴下する²⁶⁾。溶媒留去にて得られた残渣をシリカゲル (ワコーゲル C-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う (ベンゼン:ジクロロメタン = 4:1)。1.7g (41%) のジチアシクロファン 60 を得る。無色板状晶 (ヘキサン-ベンゼン)。mp. 119-120°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 1.47 (6H, t, J = 7Hz, CH₃) 3.78 (4H, s, SCH₂) 4.44 (4H, s, J = 7Hz, CH₂) 4.55 (4H, s, SCH₂) 6.93 (4H, A₂B₂m, ArH) 7.47 (2H, s, ArH); MS, %e, 416 (M⁺); Found, C. 63.51: H. 5.84: S. 15.44% Calcd for C₂₂H₂₄O₄S₂; C. 63.44: H. 5.81: S. 15.40%

• 4,8-ビス(エキシカルボニル)[2.2]ハラシフロファン 61

ジチアシクロファン 60 (500mg, 1.2mM) とベンゼン (100ml) 及び重リン酸トリエチル (50ml) の混合溶液を、N₂ガスを吹込みながら高圧水銀灯で8時間内部照射する²⁶⁾。溶媒留去後、残渣をシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムで洗浄する。ヘキサン:ベンゼン (1:1) にて展開して [2.2] ハラシフロファン 61 を 185mg (43%) を得る。無色フリスズム晶 (ヘンタン); mp. 56.5-57°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 1.37 (6H, t, J = 7Hz, CH₃) 3.03 (4H, bs, CH₂) 3.20 (2H, m,

CH_2) 3.82 (2H, m , CH_2) 4.35 (4H, g , $J = 7\text{Hz}$, CH_2) 6.54 (4H, $A_{2}B_{2}m$, ArH) 7.14 (2H, s , ArH); MS, %e, 352 (M^{+}); Found, C. 75.04 : H. 6.96% Calcd for $C_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$; C. 75.00 : H. 6.84%

• 4,8-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]ハラシフロファン 62

ジエステル 61 (806 mg, 2.3 mM) を乾燥 THF (20 ml) に溶かし、冰冷下で L-AH (175 mg, 4.7 mM) を徐々に加える。混合後、約1時間、ゆっくり還流する程度で加温する。少量の酢酸エチル、次いで酒石酸ナトリウムカリウム飽和水溶液を加えて過剰の L-AH 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 と 555 mg (90%) 得る。無色鱗片状晶(酢酸エチル)。mp. 189-190°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 3.03$ (4H, s , CH_2) 3.11-3.15 (4H, m , CH_2) 4.56 (4H, ABg , OCH_2) 6.45 (2H, s , ArH) 6.52 (4H, $A_{2}B_{2}m$, ArH); MS, %e, 268 (M^{+}); IR, 3300 cm^{-1} (OH); Found, C. 80.87 : H. 7.75% : Calcd for $C_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$; C. 80.60 : H. 7.46%

• 4,8-ビス(ジブロムエチル)[2.2]ハラシフロファン 50

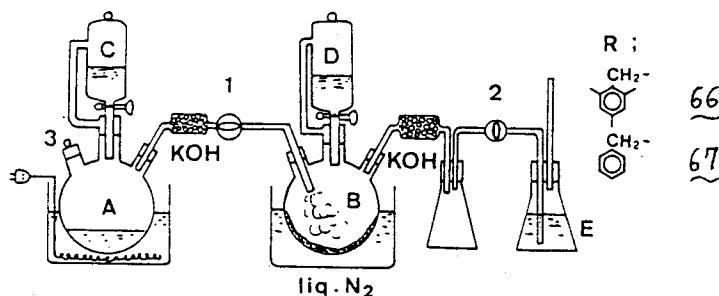
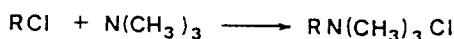
1) ディアルコール体 62 (555 mg, 2.1 mM) を乾燥ベンゼン (30 ml) に溶かし、冰冷下で三臭化リン (1 ml, 大過剰) と攪拌しながら加える。混合後、ゆっくり還流する程度で加温して3時間保つ。水洗後、有機層と無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去してほぼ純粋なジブロム体 50 と 730 mg (91%) 得る。

2) ディメチル[2.2]ハラキシレン 65 (470 mg, 2 mM), NBS (790 mg, 4.5 mM), 触媒量の BPO を四塩化炭素 (20 ml) に混和し、タンクステンランプ照射下、1時間攪拌する。処理は 58 の精製法にて行なう。512 mg (65%). 無色フリスーム(四塩化炭素); mp. 129-130°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 3.30$ (4H, s , CH_2) 3.20 (4H, bs , CH_2) 4.33 (4H, ABg , $J = 11\text{Hz}$, BrCH₂) 6.40 (2H, s , ArH) 6.50 (4H, $A_{2}B_{2}m$, ArH); MS, %e, 392, 394, 396 (M^{+}); Found, C. 55.12 : H. 4.59 : Br. 40.95% Calcd for $C_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2$; C. 54.95 : H. 4.60 : Br. 40.55%.

• 4,8-ジメチル[2.2]ハドラシクロファン 65

トリメチルアミン (NMe_3) の精製 : Org. Synth., vol 1. p528

原理的には文献に従つて発生させると、次のクロル体との反応を経て行なうが、装置上の改良を行なつた。コック①、②と全開にして、④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 (2.3倍濃度) を室温で滴下する。反応は激しい。末端の稀硫酸溶液内に、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、発生したトリメチルアミンと稀硫酸が逆流しないようにバランスは液体窒素浴の冷却能で簡単に調節されるべきである。また、十分に洗浄できていれば、コック②を開いても、内圧が必要以上で上昇することはない。この点では、玉栓③のスペリによくあくことは重要な点でもある。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 (20°C付近) し、この時も、コック②は閉じても絶対危険はない。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。冷却後、フラスコBに予め調製した各クロル体のベンゼン溶液^{39) 40)}をゆっくりと滴下し、固化しているトリメチルアミンを圍むる。加えたベンゼン溶液も同様に全体は完全に固化して状態となる。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、ゆっくりと反応させるため、液体窒素浴の代わりに-20°C付近に調節したための氷塩浴を替えておこなう。徐々に昇温するにつれて反応は穏やかにしかし、スムーズに進行していく。一夜ではほぼ定量的なアンモニウム塩が得られる。攪拌も不要であり、アンモニウム塩調製簡便法といえる。



A : $\text{N}(\text{CH}_3)_3$
塩酸塩

C : NaOH aq.

5当量

D : RCl in
 C_6H_6

E : 希硫酸

以上より得たトリメチルアミニウム塩 66 (100g, 0.44M) やび 67 (440g, 2.2M) の混合水溶液とオニ交換樹脂 (Amdrolite IRA-400, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}$, $\phi 10 \times 40\text{cm}$) にカル型から水酸基型へ変換し、アルカリ部分の留出液を捕集する。两者混合水酸基型 63, 64 水溶液と約 0.8L の減圧下で濃縮 (7E) ティアン (2g) を含む混合キシレン (2.5L) 中で 140°C 下共沸脱水せながら約20時間で滴下した。滴下終了後、更に10時間搅拌を続ける。不溶性ポリマーを除き ([2.2] PCP を含む)、溶液を留去して得られる残渣をカラム (ワーゲル C-100) に通し、ヘンゼ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 ワーゲル C-200) に通す。ヘキサン:ヘンゼン (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 の精製は可能である。しかし、吸着 (22)、熱的分解のロス等を考慮して、以後液体クロマトグラフ (東洋ソーラー液体クロマトグラフ HLC-827型) を用いて分離精製を行なう。RT; $42.0 - 44.5\text{ min}$ の留出液から、ほぼ純粋なジメチル [2.2] ハラシクロファン 65 が 3.2 g (3.1%) 得る。無色針状晶 (ヘキサン-ヘンゼン); mp. $126 - 127^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 2.07$ ($6\text{H}, \text{S}, \text{CH}_3$) 2.94 ($4\text{H}, \text{AB}_{dd}, \text{CH}_2$) 3.01 ($4\text{H}, \text{S}, \text{CH}_2$) 6.07 ($2\text{H}, \text{S}, \text{ArH}$) 6.43 , 6.78 ($4\text{H}, \text{A}_2\text{B}_{2m}, \text{ArH}$); MS, %e, 236 (M^+); Found, C. 91.47 : H. 8.52%; Calcd for $C_{18}\text{H}_{20}$; C. 91.53 : H. 8.47%.

• 4. δ -ビス(メルカドトメチル) [2.2] ハラシクロファン 51

ビスアロム体 50 (130 mg , 0.33 mM) やび α -オクタ素 (66 mg , 0.07 mM) を 70°C に 20 mL の水と混和し、3時間搅拌還流する。溶媒を留去して得られるオクタノン塩を水洗後、 N_2 ガス雰囲気下、水酸化カリウム (56 mg , 1.0 mM) 水溶液 (30 mL) を加えて2時間還流する。冷却後、稀硫酸 (5 mL) pH 3 にし、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、溶媒を留去して得た純粋なジオール体 51 が得られる。シリカゲル (ワーゲル C-200) カラムにかけヘンゼンで展開して 71 mg (72%) が得る。無色板状晶 (ヘンゼン); mp. $98 - 98.5^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.52$ ($2\text{H}, \text{t}, J = 7.5\text{ Hz}$, SH) 2.96 ($4\text{H}, \text{S}, \text{CH}_2$) 3.05 ($4\text{H}, \text{S}, \text{CH}_2$) 3.52 ($4\text{H}, \text{AB}_{dd}, J = 7.5\text{ Hz}, 13\text{ Hz}$, SCH_2) 6.20 ($2\text{H}, \text{S}, \text{ArH}$) 6.40 ($4\text{H}, \text{dS}, \text{ArH}$); MS, %e, 300 (M^+); Found, C. 72.08 : H. 6.83 : S. 21.22%; Calcd for $C_{18}\text{H}_{20}\text{S}_2$; C. 72.00 : H. 6.67 : S. 21.33%.

・ 四層ジチアシクロファン シン型 1 およびアンチ型 2

ジチア [3.3] ハーラシクロファン 60 の合成と同様の方法にて、ビスブロム体 50 (203 mg, 0.52 mM) およびビスチオール体 51 (140 mg, 0.47 mM) のカッパー(II)反応により行なった。粗生成物 1 および 2 の分離粗製は、シリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムクロマトグラフィーにより行なった。ヘキサン-ベンゼン (1:1) で展開して第1留出物にてアンチ型シクロファン 2 は 55 mg (23%) 得た。黒色柱状品 (ヘンゼン-クロロホルム)。mp > 300°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.15 - 2.50 (8H, AB_m, CH₂) 2.92 (8H, S, CH₂) 3.20 (8H, S, SCH₂) 6.10 (4H, S, ArH) 6.35 (8H, A₂B₂m, ArH); MS, %, 532 (M⁺); Found, C. 81.10 : H. 6.88 : S. 12.01% Calcd for C₃₆H₃₆S₂; C. 81.15 : H. 6.81 : S. 12.04%

続く展開留出物にて、シン型シクロファン 1 は 80 mg (33%) 得た。黒色柱状品 (ヘンゼン)。mp. > 300°C (dec.); $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.45 - 3.30 (16H, m, CH₂) 3.55 (8H, AB₂, J = 16 Hz, SCH₂) 5.67 (4H, S, ArH) 6.30 (8H, A₂B₂m, ArH); MS, %, 532 (M⁺); Found; C. 81.09 : H. 6.72 : S. 11.98% Calcd for C₃₆H₃₆S₂; C. 81.15 : H. 6.81 : S. 12.04%

・ 三層ジチアシクロファン シン型 3 およびアンチ型 4

ジチア [3.3] ハーラシクロファン 60 の合成と同様の方法にて、ビスブロム体 50 (394 mg, 1.0 mM) および 2,6-ビス(メルカバトメチル)トルエン 52⁴¹ (202 mg, 1.1 mM) のカッパー(II)反応⁴¹により行なった。3 と 4 の粗生成物はシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにてヘキサン-ベンゼン 混合溶媒 (2:1) にて分離精製した。第1留出物にて、アンチ型異性体 4 は 91 mg (38%) 得た。黒色板状品 (ヘキサン-ベンゼン)。mp. 234.5 - 235.5°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 1.16 (3H, S, CH₃) 2.40 - 2.65 (4H, A₂B₂m, CH₂) 2.91 (4H, S, CH₂) 3.39 (4H, S, SCH₂) 3.59 (4H, bS, SCH₂) 6.24 (2H, S, ArH) 6.37 (4H, A₂B₂m, ArH) 7.16 (3H, m, ArH); MS, %, 416 (M⁺); Found, C. 77.98 : H. 6.82 : S. 15.37% Calcd for C₂₇H₂₈S₂; C. 77.83 : H. 6.77 : S. 15.40%

第2留出物にてシン型異性体 3 は 23 mg (9.5%) 得た。黒色針状晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 217 - 218.5°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.27 (3H, S, CH₃)

2.71 (6H, m, CH₂) 3.43 (2H, m, CH₂) 3.75 (8H, AB₂, ArH) 6.48 (3H, s, ArH); MS, %e, 416 (M⁺); Found, C. 77.62 : H. 6.58 : S. 15.44% Calcd for C₂₇H₂₈S₂; C. 77.83 : H. 6.77 : S. 15.40%

・ シ型四層シテアシクロファン 1 の光反応による高至会異性体 5 の合成

シテアシクロファン 1 (38mg) をベンゼン (30ml) 中溶かし、N₂ガスを吹込みながら、高压水銀灯照射を行なう。照射40分後、無色微結晶が析出し始め、反応は約8時間で終了する。難溶性化合物 5 を回収して 31.5mg (83%)を得。クロロホルムから再結晶して無色微結晶を得られる。dec. > 300°C.

¹H-NMR δ = 1.48 - 2.28 (8H, m, CH₂) 2.08 (2H, s, アリル位メチルH) 2.39 - 2.78 (4H, AB_m, CH₂) 2.67, 3.13 (4H, AB_m, SCH₂) 2.69, 3.18 (4H, AB_m, SCH₂) 4.53 (2H, s, オレフスルH) 6.79, 6.85, 6.67, 6.93 (8H, ABCD_m, ArH) 二重照射法により δ 2.08 ppm のメチルプロトンと δ 4.53 ppm のオレフスルプロトン間に遠隔カーパーリングが観測される; ¹³C-NMR δ = 22.51, 30.16, 32.75, 34.99, 44.58, 44.69 (2級SP³) 48.73 (3級SP³) 46.00, 51.12 (4級SP³) 128.31, 129.33, 130.64, 130.89, 135.22 (3級SP²) 132.79, 136.20, 140.00 (4級SP²); MS, %e, 532 (M⁺); Found, C. 81.23 : H. 6.92 : S. 12.13% Calcd for C₃₆H₃₆S₂; C. 81.15 : H. 6.81 : S. 12.04%.

・ 高至会化合物 5 のシテアシクロファン 1への熱異性化反応

THF溶液反応: 5 (3.7mg) を THF-d₈ (0.7ml) 中脱気封管にて熱異化のサンプルとする。時々弱いオレフスルHのメチルプロトン δ 4.53 ppm が検出される。注目して ¹H-NMR追跡する。昇温により、本シグナルの消失と共に、四層シクロファン 1 に帰属され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) をガラス盤プレート上に置き、200°C で 4 時間加温した。この時の ¹H-NMR 測定結果から、シチアシクロファン 1 (57%)、高歪み化合物 5 (30%) および分解物と思われる物質、混合物であることがわかった。

・ シニ型三層シチアシクロファン 3 の光反応によるアンチ型 4への異性化

シニ型シチアシクロファン 3 (20mg) をベンゼン (20ml) に溶かし、N₂ガスを吹込みながら高压水銀灯により 6 時間照射を行なう。溶媒留去して得られる残渣と、薄層クロマトグラフィー操作により分離精製 (ヘキサン:ベンゼン = 3:1) する。第 1 分離帶から、4,8-ジメチル [2.2] ハラシクロファン 65 を 4.4mg (27%)、第 2 分離帶から、アンチ型シチアシクロファン 4 を 8.6mg (43%) 得。 (1) がとも標品とスペクトル、物理 (の照合など) から構造を確認した。

・ 四層シチアシクロファン 79 および四層シクロファン 80, 81 の光反応

各シチアシクロファン 20mg をメタノール 20ml、ベンゼンに溶かし、N₂ガスを吹込みながら、高压水銀灯により室温で 6 時間照射を行なった。 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、原料以外の单分子様のスポットは見出されない (展開液としてベンゼンを使用)。溶媒留去して、薄層クロマトグラフィー操作によって分離精製を行ない、79 から原料 (73%) × 樹脂状のもの、80 から原料 (87%) × 分解物、および、81 から原料 (62%) × 分解物状のものを得た。樹脂状のものは、(1) がとも ¹H-NMR スペクトル、明瞭なシグナルを与えること条件によりポリマー化せず、もとの判断した。

・ 4,8-ビス (シアナートセレ) メチル) [2.2] ハラシクロファン 82

カリウムセレシアナート (865mg, 97% 活性, 6mM) をケン濃させたエタノール:ベンゼン (10ml - 50ml) の混合物中にアルゴンガスを吹込みながら、ビスブロム体 50 (1g, 2.5mM) のベンゼン溶液 (20ml) を 80°C で攪拌下に滴下する。終了後、TLC 追跡により、反応完結と期して約 1 日攪拌した。不溶物を口別し、溶媒留去して得られた淡黄色固体とアルゴン飽和ベンゼンに溶かして再び不溶物*を口別する。口液を約 20ml

v. 濃縮後、ヘキサンを少しつつ加えて行くと白色固体が析出する。ヘキサンで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 v. 用いた (680 mg, 60%)。

* 無機塩および精製操作時に熱分解により生じた赤色セレン化合物の混合物と思われる。

R_f 0.32 (ヘキサン:ペニセン = 1:1); $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.02 (4H, *b*, *s*, CH_2) 3.18 (4H, *b*, CH_2) 4.06, 4.27 (4H, A_2B_2 , SeCH_2) 6.32 (2H, *b*, *s*, ArH) 6.41, 6.48 (4H, A_2B_2 , ArH); MS, %, 444 (M^+) based on ^{80}Se .

• 四層ジセレノシクロファン シニ型 6 およびアンチ型 83

大過剰の水素化ホウ素ナトリウム (300 mg, 8 mM) をケン濃きセレンエターレ: THF^{*} (500 ml, 1:19) 混合溶媒系 v. Arガスを吹込みながら、ビスブロム体 50 (660 mg, 1.7 mM) およびビスセレンシアナート体 82 (680 mg, 1.5 mM) のエターレ: THF^{*} (50 ml, 1:1) 溶液と 40°C, 10時間以上エンド搅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 v. 濃縮後、水からビス塩化メテレンを加える。有機層を水洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒除去に得られた淡黄色固体とペニセンで 130°C で煮沸溶解性のアンチ型異性体 83 のみがほぼ純粋に分離される (278 mg)。ローリング (ワコーゲル C-200) カラムクロマトにかけ、ヘキサン:ペニセン (2:1) で展開し、第1留出分にてアンチ型 83 が 58 mg (計 336 mg, 36%)、第2留出分にてシニ型異性体 6 が 252 mg (27%) 得られた。* 参照 P. 180

6; 無色微結晶 (ヘキサン-ペニセン); dec. > 194°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.56 - 3.18 (16H, *m*, CH_2) 3.42, 3.92 (8H, A_2B_2 , SeCH_2) 5.78 (4H, *s*, ArH) 6.24 - 6.47 (8H, A_2B_2 , ArH); MS, %, 628 (M^+); Found, C. 68.89 : H. 5.58%. Calcd for $C_{36}\text{H}_{36}\text{Se}_2$; C. 69.01 : H. 5.75%

83; 無色針状晶 (ペニセン-塩化メテレン); dec. > 235°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.08 - 2.82 (8H, *m*, CH_2) 2.90 (8H, *b*, CH_2) 3.36 (8H, *s*, SeCH_2) 6.15 (4H, *s*, ArH) 6.29, 6.46 (8H, A_2B_2 , ArH); MS, %, 628 (M^+); Found, C. 68.82 : H. 5.64%. Calcd for $C_{36}\text{H}_{36}\text{Se}_2$; C. 69.01 : H. 5.75%

・シン型四層ジセレナシクロファン 6 の光異性化反応による高歪み化合物 7 の合成

ジセレナシクロファン 6 (10mg) をベンゼン (30ml) に溶かし、N₂ガスを吹込みながら、高圧水銀灯照射を行なう。ジチア体 1 の場合と同様、照射20分程度で微結晶の析出があり、TLCによる追跡結果から反応は11時間でほぼ完全である。難溶性化合物 7 を回収し、8.5mg (47%) と得。回収はシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにて、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] ハニカムシクロファン 6 が得られる。

7 ; 黒色微結晶 (ベンゼン-塩化メチレン) ; dec. > 182°C; ¹H-NMR δ = 1.46 - 2.31 (8H, m, CH₂) 2.01 (2H, s, アリル位メチレン) 2.37 - 3.01 (4H, ABm, CH₂) 2.71, 3.14 (4H, ABm, SeCH₂) 2.68, 3.20 (4H, ABm, SeCH₂) 4.61 (2H, s, オレフィン H) 6.81, 6.87, 6.65, 6.93 (8H, ABCDm, ArH); MS, %e, 628 (M⁺); Found, C. 68.96 : H. 5.66% Calcd for C₃₆H₃₆Se₂; C. 69.01 : H. 5.75%.

・高歪み化合物 7 のジセレナシクロファン 6 への熱異性化反応

対応するジチア体 5 の反応条件と同様、7 (2.6mg) をTHF-d₈ (0.7ml) に脱気封管にて、¹H-NMR追跡を行なう。徐々に分解反応と併行することが観察されるが、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レナシクロファン 6 に帰属されるシグナルが置換される。これは一次の反応速度で解析され、60°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、異性化收率は約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(エトキシカルボニル)-p-キシレン 57 (4.6g, 18.4mmol) 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。ゆっくりと還流程度にて加温し、約1時間攪拌する。少量の酢酸エチル、次いで、酒石酸カリウム・ナトリウム飽和水溶液を加え以後、エーテル洗浄を行い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のジアルコール体 85を得るが、ベンゼンから再結晶して黒色アズム晶を 2.4g (87%) 得る。*mp.* 113.5 - 114.5°C; ¹H-NMR δ = 1.56 (2H, *bs*, OH) 2.31, 2.33

(6H, S, CH₃) 4.69 (4H, *bs*, CH₂) 7.14 (2H, S, ArH); MS, *m/e*, 166 (M⁺); Found, C. 72.09; H. 8.21% Calcd for C₁₀H₁₄O₂; C. 72.39; H. 8.43%

• 2,6-ビス(ブロモメチル)-*p*-キシレン 86

ジブロム体 50 の合成法に準じて行なった。ジアルコール体 85 (2g, 12mM) を過剰の三臭化リニウムブロム化した。通常の処理でほぼ純粋なブロム体 86 を得た。ヘキサン-ベンゼンからの再結晶精製により無色針状晶を 3.2g (90%) 得た。mp. 107.5 - 109.5°C; ¹H-NMR δ = 2.28, 2.38 (6H, S, CH₃) 4.48 (4H, S, CH₂) 7.09 (2H, S, ArH); MS, *m/e*, 290, 292, 294 (M⁺); Found, C. 40.97; H. 3.96; Br. 54.51% Calcd for C₁₀H₁₂Br₂; C. 41.09; H. 4.11; Br. 54.79%.

• 2,6-ビス(カルカボンメチル)-*p*-キシレン 87

ジオール 51 の合成法に準じて行なった。ジブロム体 86 (1.5g, 5mM) とチオ尿素 (1g, 13mM) をカリ得るナトリウム塩のアルカリ加水分解によりジオール化した。粗生成物をシリカゲル (フコーゲル (-200) カラム) で洗浄し、ヘキサン: ベンゼン (1:1) で展開して無色油 0.7g (70%) を得た。¹H-NMR δ = 1.64 (2H, *t*, J = 7.1Hz, SH) 2.25, 2.33 (6H, S, CH₃) 2.68 (4H, *d*, J = 7.1Hz, CH₂) 6.94 (2H, S, ArH); MS, *m/e*, 198 (M⁺); Found, C. 61.27; H. 7.15; S. 32.71% Calcd for C₁₀H₁₄S₂; C. 61.63; H. 7.07; S. 32.32%.

• 6,6',9,9'-テトラメチルジシア [3.3]メタシクロファン シン型 84 およびアンチ型 88

ジシア [3.3]メタシクロファン 60 の合成法に同様にて、ビスブロム体 86 (970mg, 3.3mM) およびビスチオール体 87 (653mg, 3.3mM) のカラム (200) 反応により行なった。常法処理により得たシン型 84 とアンチ型 88 の混合物をヘキサン: ベンゼン (1:1) で洗浄し、難溶性のアンチ型異性体 88 を分離し、その回収をシリカゲル (フコーゲル (-200) カラム) で洗浄し、ヘキサン (1:2) で分離精製した。84: 無色アーリスム晶 (ヘキサン); 65mg (6%); mp. 213 - 218°C; ¹H-NMR δ = 2.14, 2.47 (12H, S, CH₃) 3.77, 3.19 (8H, AB₂, CH₂) 6.49 (4H, S, ArH); MS, *m/e*, 328 (M⁺); 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7"ズム晶(ベンゼン); 676mg (62%); mp. 251.0-252.5°C; 1H -NMR δ = 1.28 (6H, s, CH_3) 2.29 (6H, s, CH_3) 3.64 (8H, b, CH_2) 7.07 (4H, s, ArH); MS, %e, 328 (M^+); 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-ジブロム-1,4-ビス(ブロモメチル)ベンゼン 89

2,6-ジブロム-p-キニレン 55 (10g, 38mM), NBS (14.7g, 83.6mM), 角虫媒量の過酸化ベニゾイル(BPO)と四塩化炭素(300ml)に混和し、2-フステンランプ照射下約6時間攪拌還流する。終了後、不溶性ミドを除き、溶媒留去にて得られる赤褐色オイル(催液性)を短かいシリカゲル(ワコーゲルC-200)カラムを通し、ヘキサン:ベンゼン(1:1)で展開して脱色する。淡黄色固体との混合溶媒で(1:1)で洗浄をくり返し、4.3g (32%) の白色固体を得る。残りのロジンとシリカゲル(ワコーゲル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(ベンゼン); mp. 142-143°C; 1H -NMR δ = 4.34 (2H, s, CH_2) 4.79 (2H, s, CH_2) 7.57 (2H, s, ArH); MS, %e, 426 (M^+); 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 δ = 4.75 (2H, s, CH_2) 6.37 (1H, s, CH) 7.82 (2H, s, ArH); MS, %e, 506 (M^+)

• 12,16-ジブロム-2,9-ジチア[10]ハラシクロファン 90

ジチア[3.3]ハラシクロファン 60 の合成法と同様にして、ビスブロム体 89 (4.3g, 10mM) および 1,6-ヘキサメチレンジオール (1.5g, 10mM) のカップリング反応にはり行なった。常法処理により得られる粗生成物とシリカゲル(ワコーゲルC-200)カラムにて、かけヘキサン:ベンゼン(2:1)で分離精製し、得られる白色固体をベンゼン-ヘキサンから再結晶にて無色針状晶と 2.3g (56%) 得る。mp. 105.5-107°C 1H -NMR δ = 0.78-1.21, 1.32-1.82, 2.17-2.64 (12H, m, CH_2) 3.63, 4.16 (4H, s, CH_2) 7.53 (2H, s, ArH); MS, %e, 408, 410, 412 (M^+); 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-ジチア [10] ハラシフロファン 91

2, 6-ジシア) - p-キシレン 56 の合成法と同様 V. 17. ビスフロム体 90 (2g, 4.9 mM) をシアニ化第1銅 ($CuCN$, 1.32g, 14.7 mM) に付しシアニ化 V. 常法処理により得られる淡黄色粗生成物をベンゼンと展開 滤液を 17' カケル (ワコ-ゲル (-200)) で過 1. ヘキサン-ヘンゼンから再結晶して 0.98g (67%) の無色アーフズム晶を得る。 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, %, 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] ハラシフロファン 92

ジシア) 体 91 (2g, 6.6 mM) を酢酸 (30 ml) に溶かし、30% 過酸化水素水 (4 ml, 35.2 mM) を加えてゆくと、遅流する程度で加温して約4時間保つ。冷去後、析出する白色固体を分離、水洗をくり返して真空乾燥する (2.4g, 定量的)。得られたビスマルホン体を約 250 mg づつ V. 分析熱分解反応⁵¹⁾ を行なう。0.07 mmHg - 630°C 条件下で処理 1. 得られた粗生成物を 17' カケル (ワコ-ゲル (-200)) カラム V. カケル。ヘキサンで展開分離して 680 mg (43%) の 92 を得た。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, %, 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-ジアミ)メチル [8] ハラシフロファン 93

ジシア) 体 92 (150 mg, 0.63 mM) とテネニッケル (W-2, 約 200 mg) を Et_2O -トルエン (10 ml) に付し、室温で 2 時間反応させ、水酸化ナトリウム (80 mg, 2 mM) を加え水抽出ホウ素ナトリウム (60 mg, 1.58 mM) の水溶液 (0.5 ml) を 20 分以上反応

12 約50°Cで攪拌下に滴下する⁵²⁾。反応の間に、激烈な発生が観察される。滴下12約30分後、不溶物をロ別し、溶媒留去して12.14(%)純粋ジアミン体93と淡黄色オイルを得る。矢張りシリカゲル(ワコーゲルC-200)カラムレーカリベニセにて展開して無色オイル150mg(定量的)を得る。このものは蒸留精製すれば次回反応に用いられる。

¹H-NMR δ = 0.03 - 0.44 (4H, m, CH₂) 0.65 - 0.97 (4H, m, CH₂) 1.04 - 1.62 (8H, m, CH₂, NH₂) 2.62 (2H, t, J = 6.1Hz, CH₂) 2.87 (2H, t, J = 6.4Hz, CH₂) 3.81, 4.10 (4H, AB₃, NCH₂) 7.05 (2H, s, ArH); MS, %, 246(M⁺)

• 10, 14-ビス(ヒドロキシメチル)[8]ハラシフロファン 94

ジアミン体93(150mg, 0.61mM)と冰酢酸-水(10ml-3ml)混合溶媒に溶解し、氷冷下に必要量の水と溶かした亜硝酸ナトリウム(126mg, 1.83mM)溶液を滴下する⁵³⁾。激烈なN₂ガスの発生が止んで後、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。溶媒留去して得たアルコール、エステルの混合物淡黄色半固体とエターネル-水(5-5ml)混合溶媒に溶解し、水酸化ナトリウム(2g)を加えて5時間攪拌還流する。碎氷を加え、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。溶媒留去して得た純粋なジアルコール体を得る。ヘキサン-ベンゼンから再結晶して無色フラストラム晶を130mg(85%)得る。mp. 152-153.5°C; ¹H-NMR δ = 0.03 - 0.42 (4H, m, CH₂) 0.68 - 0.94 (4H, m, CH₂) 1.27 - 1.56 (4H, m, CH₂) 1.67 (2H, bs, OH) 2.65 (2H, t, J = 6.4Hz, CH₂) 2.90 (2H, t, J = 6.4Hz, CH₂) 4.66, 4.94 (4H, AB₃, OCH₂) 7.17 (2H, s, ArH); MS, %, 248(M⁺)

• 10, 14-ビス(ブロモメチル)[8]ハラシフロファン 95

ビスマルコール94(130mg, 0.52mM)とベンゼン(20ml)にケン濃1.三溴化リニ(0.5ml, 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、冷後ベンゼン-水を加え振とうる。有機層と無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去して淡黄色固体が得られる。無色板状晶(ヘキサン)で176mg(90%)の95

を得る。mp. 90-91°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 0.03 - 0.46$ ($4\text{H}, m, \text{CH}_2$) $0.72 - 1.03$ ($4\text{H}, m, \text{CH}_2$) $1.26 - 1.68$ ($4\text{H}, m, \text{CH}_2$) 2.61 ($2\text{H}, t, J = 6.1\text{Hz}, \text{CH}_2$) 2.98 ($2\text{H}, t, J = 6.3\text{Hz}, \text{CH}_2$) 7.17 ($2\text{H}, s, \text{ArH}$); MS, %/e, 372, 374, 376 (M^+);

• 10, 14-ビス(メルカブトメチル)[8]ハラシクロファン 96

ビスブロム体 95 (176mg, 0.47 mM) とチオ尿素 (107mg, 1.41 mM) をエターネル (30ml) 中混じて攪拌還流下に3時間保つ。溶媒留去して得られる白色固体と水酸化ナトリウム (1g, 過剰) と水素化ホウ素ナトリウム* (200mg, 過剰) の水溶液を加え、 N_2 ガス雰囲気で8時間攪拌還流する。碎氷中に注ぎ出し、希塩酸でPH3±1ベンゼンで抽出する。溶媒留去して得られ、純精製ビスチオール 96 と110mg (83%)。無色オイルとして得る。

* 水素化ホウ素を加えないアルカリ加水分解での收率は約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。

$^1\text{H-NMR}$ $\delta = 0.01 - 0.39$ ($4\text{H}, m, \text{CH}_2$) $0.72 - 0.93$ ($4\text{H}, m, \text{CH}_2$) $1.26 - 1.59$ ($4\text{H}, m, \text{CH}_2$) 1.73 ($2\text{H}, t, J = 7.1\text{Hz}, \text{SH}$) 2.59 ($4\text{H}, t, J = 6.1\text{Hz}, \text{CH}_2$) 2.92 ($4\text{H}, t, J = 6.6\text{Hz}, \text{CH}_2$) $3.73, 3.96$ ($4\text{H}, ABg, 8\text{CH}_2$) 7.05 ($2\text{H}, s, \text{ArH}$); MS, %/e, 280 (M^+);

• [8]ハラシクロファンジテア[3.3]メタシクロファンシン型 9 およびアンチ型 97

ビスブロム体 95 (334mg, 0.89 mM) およびビスチオール体 96 (250mg, 0.89 mM) のベンゼン (30ml) 溶液と、水酸化カリウム (200mg, 3.6 mM) および水素化ホウ素ナトリウム (200mg, 過剰) を含むエターネル (200ml) 中 N_2 ガス雰囲気下還流させながら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 (ワコーゲル (-200) カラム) とヘキサン-ペニゼン (3:1) で展開してシン型異性体 9 と88mg (38%) およびアンチ型異性体 97 と106mg (46%) 得る。

9; 無色針状晶(ヘキサン-ペニゼン); mp. 236-241°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 0.00 - 0.18$ ($8\text{H}, m, \text{CH}_2$) $0.51 - 0.88$ ($8\text{H}, m, \text{CH}_2$) $1.08 - 1.32$ ($8\text{H}, m, \text{CH}_2$) 2.36 ($4\text{H}, t, J = 6.1\text{Hz}, \text{CH}_2$) 3.00 ($4\text{H}, t, J = 6.3\text{Hz}, \text{CH}_2$) $3.72, 4.11$

(8H, AB₂, SCH₂) 6.60 (4H, S, ArH); MS, %, 492(M⁺); Found, C. 77.80%; H. 9.14 : S. 12.95%. Calcd for C₃₂H₄₄S₂; C. 78.05 : H. 8.94 : S. 13.01%.

97; 無色アーリスム晶(ヘンゼン); mp. 285.0 - 287.5°C; ¹H-NMR δ = 0.03 - 0.21 (8H, m, CH₂) 0.42 - 0.92 (8H, m, CH₂) 0.95 - 1.48 (8H, m, CH₂) 2.14 (4H, t, J = 5.8 Hz, CH₂) 2.58 (4H, t, J = 6.1 Hz, CH₂) 3.68, 3.73 (8H, AB₂, SCH₂) 7.00 (4H, S, ArH); MS, %, 492(M⁺); Found, C. 77.57 : H. 9.00%. Calcd for C₃₂H₄₄S₂; C. 78.05 : H. 8.94%.

- ・ シニ型 [8] パラシクロフアジチア[3.3]メタシクロファン 9 の光異性化反応による高歪み化合物の合成

ジチアシクロファン 9 (3mg) を THF-d₈ (0.5ml) v. 溶かし、脱気封管1. 高压水銀灯照射を行なう。約14時間で原料は完全に消失する。溶媒留去にて得られる半固体とヨウ素発色剤を TLC 上生成物の確認を行なう (R_f 0.36 ヘキサン : ベンゼン (2:1))。薄層クロログラフ一分離を行なう。ヘキサン : ベンゼン (2:1) で展開し、第二分離带を抽出し、溶媒留去にて白色固体 10 を得る。31% (-78°C での反応*) 17% (RT での反応) の收率は ¹H-NMRスペクトル積分値より計算して得られる結果である。dec. < 130°C. ¹H-NMR δ = 0.83 - 1.22 (8H, m, CH₂) 1.26 - 1.83 (24H, m, CH₂) 2.68 (2H, S, CH) 2.68 - 3.01 (1H, m, SCH₂) 5.28 (2H, S, オレフィン H); FD-MS. Found, M⁺ 492.29538 Calcd for C₃₂H₄₄S₂; M⁺ 492.28822

この反応とベンゼン溶液中で行なった際の結果。原料 9 は徐々に消費されるが、原子価異性体 10 のシグナルは全く観察されず、明日また ¹H-NMRスペクトルは得られなかつ。

* この反応装置は 第2章実験部 p. 118 に示すものを用いて行なう。

- ・ 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-d₈ (0.5ml) に溶かし、脱気封管12

¹H-NMR 追跡による熱反応の観測を行なった。60°C付近から 10 の特徴的なオレフィンプロトンに帰属される δ 5.28 ppm の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。(かしながら、対応する原子価異性体 9 は全く再生しない)。全体として明瞭なシグナルを示す。脂肪族領域のシグナルが強度増大する点などから、何らかの分解反応が優先していると判断した。

・ シ型 テトラメチルジチア [3.3]メタシクロファン 84 の光反応

ジチアシクロファン 84 (20mg; ベンゼン (25ml) に溶かし、N₂ガスを吹込みながら高压水銀灯照射下、7時間保たれ。溶媒留去して得られた淡黄色オイルとシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにかけ、ヘキサン:ベンゼン (3:1) で展開してアンチ型異性体 88 (δ mg, 40%; -60°C での反応*: 0mg, 0%; RTでの反応) を得、標品の各種スペクトル、物理等の照合によりその構造を確認した。

* この反応装置は 第2章実験部 P. 118 に示すものと用いて行なった。

・ ジ [2.2] ハテナシクロファンメチルスルフィド 81

4-ブロモメチル [2.2]ハテナシクロファン 110 (1.5g, 5mM) のベンゼン (20ml) 溶液と、ナトリウムスルフィド・9水和物 (720mg, 3mM) を含むエタノール (50ml) 中 N₂ガス雰囲気下 2時間保たれ、搅拌還流させて滴下する。更に2時間反応させた後、水・塩化メチレンと加え振とうる。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。溶媒留去して得られた淡黄色半固体とシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにかけ、ヘキサン:ベンゼン (1:1) で展開して白色固体 280mg (24%) を得る。

¹H-NMR δ = 2.46 - 3.73 (16H, m, CH₂) 3.97 (4H, bS, SCH₂) 6.27 - 6.51, 6.78 - 6.92 (14H, m, ArH); MS, %e, 474 (M⁺); Found C. 85.91; H. 7.11; S. 6.67% Calcd for C₃₄H₃₄S; C. 86.08; H. 7.17; S. 6.75%

・ 光異性体 5 のヘキサフルオロマン 105への異性化の式

光異性体 5 (4.8 mg , 0.009 mM) を THF (5 ml) に溶かし、 N_2 ガスを吹込みながら、
低圧水銀灯照射下、3時間保たる。溶媒留去して得られる淡黄色半固体状オイル
と薄層クロマトグラフー（ヘキサン：ベンゼン = 2:1）分離精製を行なう。第1分
離帯から、4, β -ジメチル [2.2] ハラシフロファン 65 (1.43 mg , 34%) と白色固体
として得る。更に、ベンゼン：塩化メチレン (1:1) 展開溶媒を用いて展開し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析から分解物と解釈される難溶性固体を得るが目的の
ヘキサフタジスマン 105 は全く見出しができなかった。この実験は、脱気封管
法、 $^1\text{H-NMR}$ チューブ（コルツ管）^{*} 中での光反応を -78°C でも行なひが、上記結果
と同様、105 は全く確認されなかつた。
*) 参照 第2章 p. 118

・ シン型四層ジテア [3.3] × タシフロファン 1 の低压水銀灯を用いた光反応

ジテアメタジフロファン 1 (5 mg , 0.009 mM) をベニゼン- d_6 (0.6 ml) に溶かし、 N_2 ガス
雰囲気下、 -80°C で 1 時間 低圧水銀灯照射を行なう。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル追跡
の結果、徐々に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, β -ジメチル [2.2] ハラシフロファン 65 の
生成も確認されなかつた。

・ 高歪み異性体 5 の脱硫化反応の試み

光異性体 5 (5 mg , 0.01 mM) と ラネニッケル (W-2, 約 100 mg , 大過剰) を
エタール (10 ml) に混和し、室温で H_2 ガス雰囲気下 16 時間 握拌する。不
溶物をロ別し、溶媒留去して得られる褐色オイルをシリカゲル 薄層クロマト
グラフーによる分離精製を行なう（ヘキサン：ベンゼン = 2:1）。4, β -ジメチ
ル [2.2] ハラシフロファン 65 (1.02 mg , 23%) および悪臭のタル分が微
量得られる。目的の脱硫生成物 106 は全く確認できなかつた。

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

シン型四層ジフロファン 1 (10 mg , 0.019 mM) と 塩化メチレン (10 ml) に溶かし、
メタクロロ過安息香酸 (20 mg , 0.1 mM) を加えて 室温で 12 時間 握拌する。

得られた白色固体をロ別し、十分に塩化メチレンで洗浄をくり返した後、真空乾燥する(11mg、定量的)。ジスルホン体 107 をベンゼン(30ml)にケンシ置きせず、N₂ガスを吹込みながら、17時間低圧水銀灯を照射した。溶媒留去して得られたオイルをシリカゲル(ワコーゲル(-200)カラムクロマトグラフ一分離精製を行ひ)。第1留出液からジメチル[2.2]ハラニフロファン 5 (2.9mg, 34%)、第2留出液から[2.2]ハラニフロファン二量体 109 (1.55mg, 18%)が得られた。目的の脱スルホン高重合光異性体 108 は全く確認されなかつた。

109; 黒色微結晶(ヘキサン); dec. > 120°C; ¹H-NMR δ = 1.97 (6H, s, CH₃) 2.61 (4H, s, CH₂) 2.16 - 2.98 (16H, m, CH₂) 6.27 (4H, bs, ArH) 6.38 6.47 (8H, A₂B₂m, ArH); MS, %e, 470 (M⁺): Found, C. 91.59%; H. 7.92% Calcd for C₃₆H₃₈; C. 91.91; H. 8.09%

・ アンチ型四層シクロファン・ジスルホン 111 の光脱スルホン化反応による 47 の合成

アンチ型四層シクロファン 2 (10mg, 0.019mM)を塩化メチレン(20ml)に溶かし、メタクロロ過安息香酸(20mg, 0.1mM)を加えて15時間室温で攪拌した。得られた白色固体をロ別し、十分に塩化メチレンで洗浄をくり返し、後、真空乾燥する(10mg, 91%)。このジスルホン体 111 をベンゼン(30ml)にケンシ置きせず、N₂ガスを吹込みながら15時間低圧水銀灯を照射した。本反応を3回行ひ。溶媒留去して得られたオイルを薄層クロマトグラフ一分離精製した。ヘキサン:ベンゼン(3:1)で展開して第1分離帯からアンチ型四層シクロファン 47 (1.9mg, 8%)、第2分離帯からジメチルハラニフロファン 65 (2.6mg, 11%)を得た。

47; 黒色柱状晶(ヘキサン); dec. > 200°C; ¹H-NMR δ = 0.54 - 0.77 (4H, m, CH₂) 1.67 - 1.90 (4H, m, CH₂) 2.66 (8H, bs, CH₂) 3.03 (8H, bs, CH₂) 6.18 (4H, s, ArH) 6.43, 6.76 (8H, A₂B₂m, ArH); MS, %e, 468 (M⁺); Found, C. 92.06 : H. 7.74% Calcd for C₃₆H₃₆ 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.Elektro-chem., 59, 977(1955); R.Ide, Y.Sakata, S.Misumi, T.Okada, and N.Mataga, J.Chem.Soc.Chem.Commun., 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.Commun., 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. Collmam, 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. Kutal, 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)

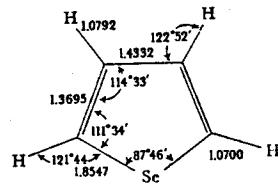
- 19) N.E.Blank and M.W.Haenel, Chem.Ber., 114, 1531(1981)
- 20) T.Inoue, T.Kaneda, and S.Misumi, Tetrahedron Lett., 2969(1974); T.Hayashi, N.Mataga, T.Inoue, T.Kaneda, M.Irie, and S.Misumi, J.Am.Chem.Soc., 99, 523 (1977)
- 21) T.Shinmyozu, T.Inazu, and T.Yoshino, Chem.Lett., 541(1979)
- 22) N.C.Yang 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.Trudale, 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. Hohner, 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. Luhowy 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. Wilen, 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) 桶口ら、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.

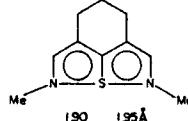
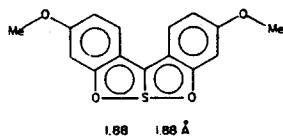
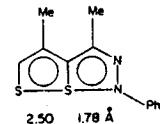
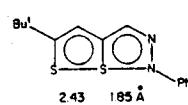
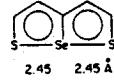
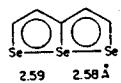
- 47) H.Stolte,Ber.,19,1577(1886);S.Morimoto,J.Chem.Soc.Jpn.,75,557(1954);
Chem.Ber.,51,11234c(1957)
- 48) See the Table I in the third chapter.

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

BOND	Selenophene ¹³	BOND LENGTH (Å)	Furan ²⁵
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'	110°41'
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)

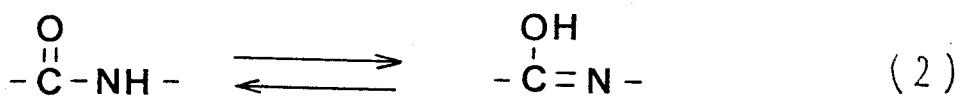
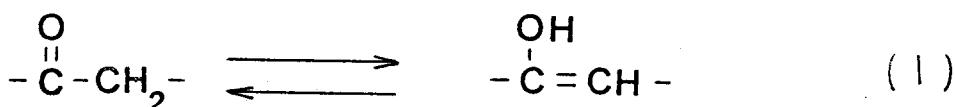
- 49) E.E.van Tamelen and S.P.Pappas,J.Am.Chem.Soc.,84,3789(1962);E.E.van Tamelen,Angew.Chem.,77,759(1965);T.R.Evans,R.W.Wake, and M.M.Sifain,Tetrahedron Lett.,701(1973);G.N.Taylor,Z.Phys.Chem.Neue Folge,101,237(1976)
- 50) S.L.Kammula,L.D.Iroff,M.Jones,Jr.,J.W.van Straten,W.H.de Wolf, and F.Bickelhaupt,J.Am.Chem.Soc.,99,5815(1977);W.H.de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

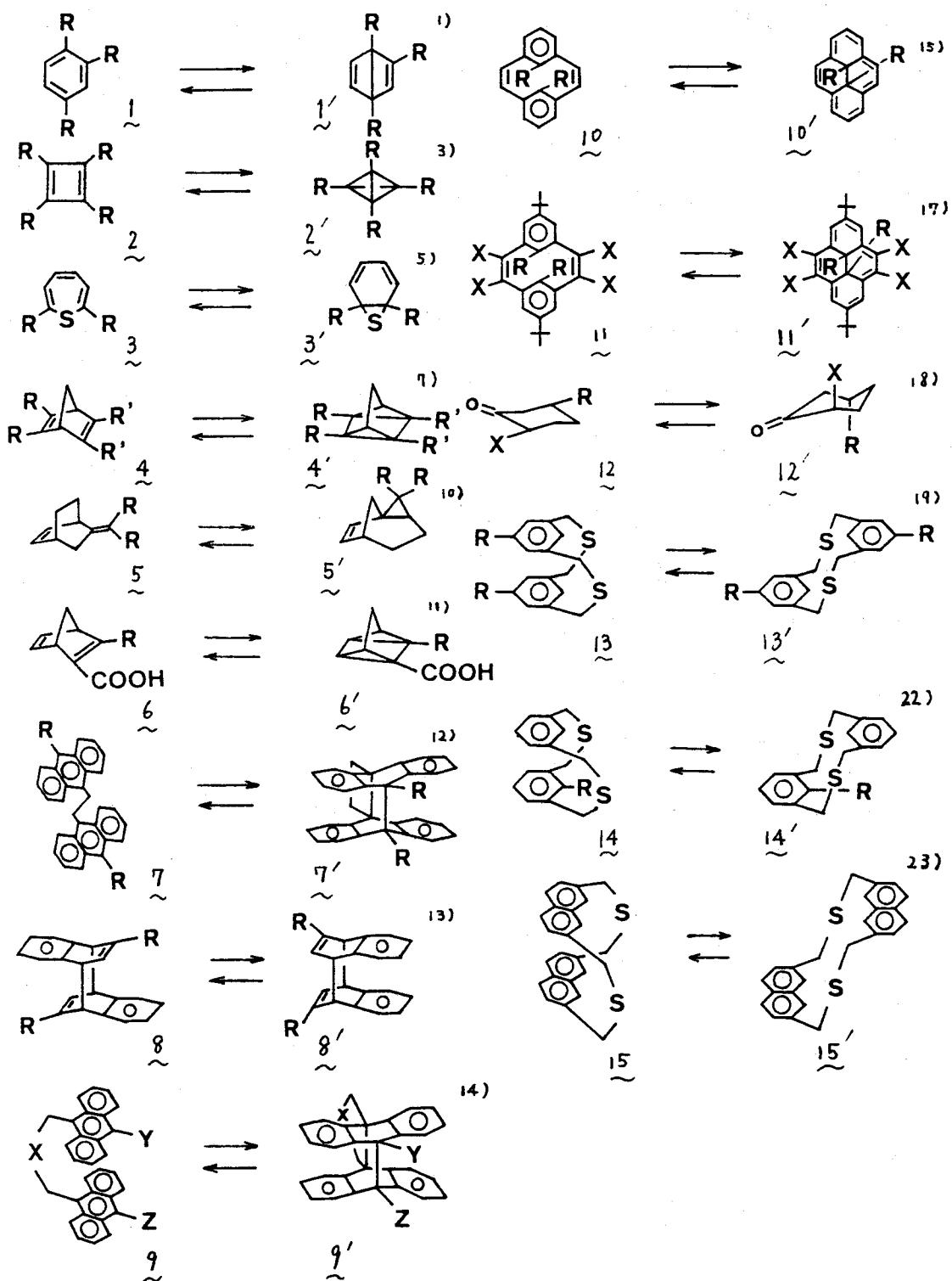
第 2 章

構造異性に及ぼす積層効果

序) ある可逆反応において PH, 溫度, 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、古く F¹様の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-イミン平衡等といった互変異性に関する上記効果の及ぼす研究
報告は新しくて紹介する必要もないであろう。このうえ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、分子内に含むる内の効果影響
に関する研究も精力的に行なわれている。



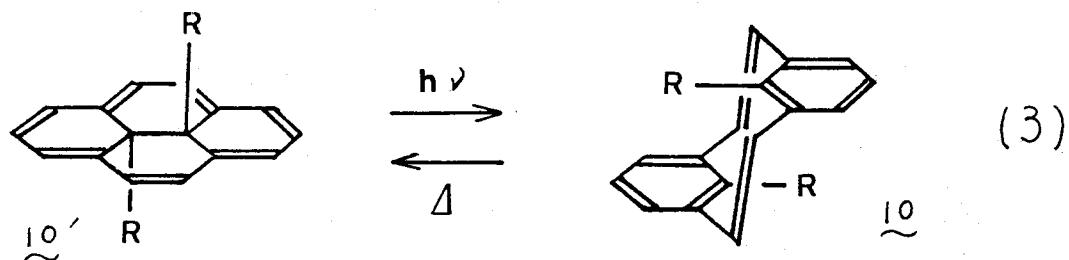
特に構造有機化学の分野では、置換基の種類（いづれも観点は元 F¹）、置換位置のもたらす効果など、反応速度に関する研究・分子の熱安定性に関する研究分
野で幅広く應用され、また、そのかぎりの成果を利用して困難であるとされてい
た対応する異性体の単離さえ可能となつた例が近年多く報告されて来て
いる。図 1 は、(1) 骨格構造の変換を大きく示す構造転換系の代表
的な例の一部をまとめたものである。中でも、立体障害の大きなアルキル基による置
換されたベンゼン 1 やシクロブタジエン 2 およびチエビン 3 は興味
深い。この立体反撲解消が駆動力となる。1 は定量的に異性化してデューフ-
ベンゼン 1' を与える¹⁾。この反撲は室温で元に戻る異性化を妨げる
要因となるのであり、1' は蒸留立可能な安定な化合物である。又、テトラヘ



ドラン^{2'}については、構造有機化学者としてスーパーフラン²ともい²⁾、長年の合成を見ながら夢の化合物の一つである³⁾。シクロブタジエン²の原子価異性体であるが、その光異性化条件下では軌道対称性の点から禁制なため容易にアセチレンへ開裂する⁴ことが直接の理由である。合成の成功ある前での計算では、歪みエネルギーは 129~137 kcal/mol あることから算定されており上記光条件下において生ずるビラジカル種形成を防ぐことが^{2'}を合成する唯一の本口であることが古くから指摘されていた⁵⁾。この背景の下で、 α -Bu 基の導入がなしで直接テトラヘドラン骨格合成の成功例には印象に深い。この例は、130°C で対応するシクロブタジエンを与えて、再び光異性化してテトラヘドラン^{2'}へ至ることが確かめられており、多くの関連研究がなされて來ている⁶⁾。これと同じ考え方・手法の下で、テトラ- α -Bu-チエビン³が合成・単離されたことは記憶に新しいであろう⁷⁾。チエビン³については、R=H の時には直ちに異性化してチアルカラジエン^{3'}を生ずる、その後に脱硫と同時に分解経路を辿るという不安定な性質とは極めて対照的である。 α -Bu 基の熱力学的な安定化に寄与する効果を見事に反映した合成例であるが、これによりチエビン骨格の X 線結晶解析初め、興味ある報告が数多くなされている⁸⁾。ノルボルナジエン (NBD) ⁴ のクアドリシフレン (QC) ^{4'}への異性化反応⁹⁾は、その関連化合物 5-7 なども、量子収量ならびに歪みエネルギーとの蓄積量の大ささが注目され、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¹⁰⁾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よっても光異性化効率を高めている状態であるのが¹¹⁾、最近、分子内電荷移動型吸收帯を利用した新たな種の置換基の導入によってその打開策が功を奏すよう¹²⁾。また、水系での異性化条件の確立者見点から実用開発面を意識した報告も少くなされている¹³⁾。

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たり。種々の構造異性化系について置換基の変換に関する多くの検討が加えられており⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。

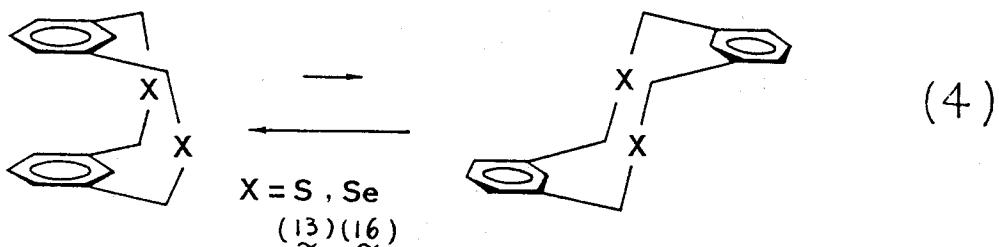
メタシクロファン-ジエン I° およびシヒドロビレン I° ' はユニークな原子価異性を示す異性体の関係にある⁽¹⁵⁾。シヒドロビレン I° ' は、低分子量炭化水素としては珍しいエマルトグリーンの結晶であり、1963年、Bockelheide (著者)初めて合成された安定な化合物である。このものは、R が水素の場合には容易に空気酸化を受けて不可逆にビレンを与えるのみに対し、R がメチルやエチル基の場合には可視光を吸収して対応する [2.2] メタシクロファン-ジエン体 I° を与える。この I° は熱的に不安定で単離が難しく、暗所・室温で直ちに再び14電子系シヒドロビレン型平面分子 I° ' へ戻るという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きた⁽¹⁶⁾。発色団の大きな構造変化と



これ、それに伴なう大きな環電流差異を顕著に反映して、特に置換基Rに与える影響については構造有機化学者にとってスペクトル的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て多くの関連報告がなされている⁽¹⁷⁾。

ジシア [3.3] メタシクロファン I° やシクロヘキサン I° は置換基の反転あるいは環反転と併せて生ずる配位異性に関する例である。特に、1968年、日本とドイツで独立して合成されたことで知られるジシア [3.3] メタシクロファン

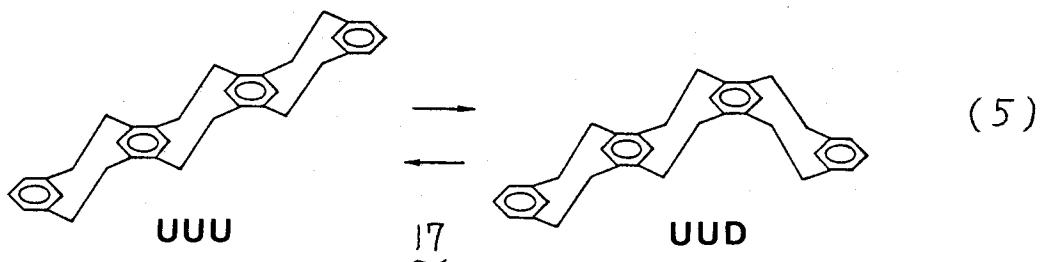
13 ($R=H$) は、当初、溶液中 シ型とアンチ型の平衡混合物と考えられ、かくしてガシン型で存在している結論²⁰⁾。しかしながら、X線結晶解析やその後詳細なスペクトル研究結果²⁰⁾から、固液両状態においてもヘン型で存在していることが見出された。一方、イオウの代わりにセレン原子に置換したジセレナ[3.3]メタシクロファン¹⁶は、ジクロロメタン：クロロホルム(3:1)溶液中、シ型およ



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²¹⁾。この两者における差は、イオウ原子に較べて若干大きめ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、ヘニゼニ環へ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。この点についても、他にも種々の置換基及び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たヘン型が、供与基が導入されたアンチ型が優先するという傾向が見出されている²²⁾。

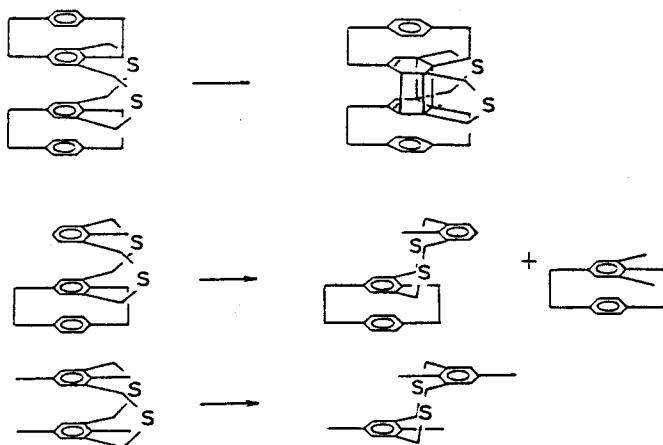
図中の他にも様々な構造異性化系が既に数多く知られていますが、置換基の導入や対応するヘロ原子への変換による効果といった観点に集約されておりに気付く。著者は、この内的要素にて新しく[2.2]パラシクロファン構造を組込むことによる効果、すなわち、従来にならぬ新しい架橋様式か様々な構造異性化系に及ぼす影響という点に興味を持ち、また、そのことによる新しい物理的性の観察を期待して本研究に着手した。既に、三角形より、多段階メタシクロファン類の熱異性化変換系についての系統的な研究がなされているが²⁴⁾、本架橋様式から成了る複雑効果による構造異性化系への影響と言つて、研究は過去になく、興味ある知見

が得られるものと思われる。大電子系成分が部分的にしか重なっていないメタ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、(ほぼ完全重なる)型の近傍位置様式で架橋していることによる複環相互作用が構造異性化率への影響を及ぼすことは興味あるところである。この点からすれば、第1



章で論ずる多層ジテアシクロファンの光異性化反応は、反応性および反応生成物の安定性に及ぼす本積層効果の代表的な最初の例でもながめたこができる。本

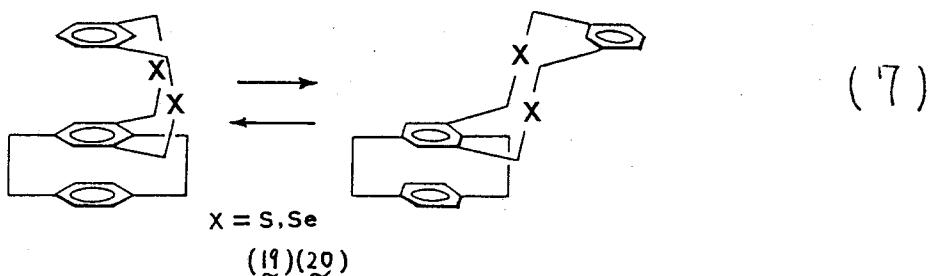
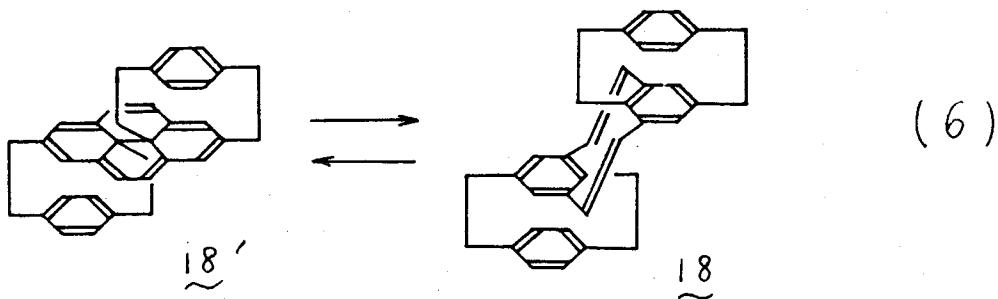
図 2



章12. 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)を示すようく、異性化により大きく変化した環電流に対する上下端ベンゼン環がどの様な挙動を示すか。次に、異性化過程および各異性体の安定性に及ぼす積層効果

など、構造・物性の両面で興味ある積層ジヒドロビレン系についての検討が一つである。

また、ベンゼン環の反転に伴うジヘテロ[3.3]メタシクロファンのシン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扱った。

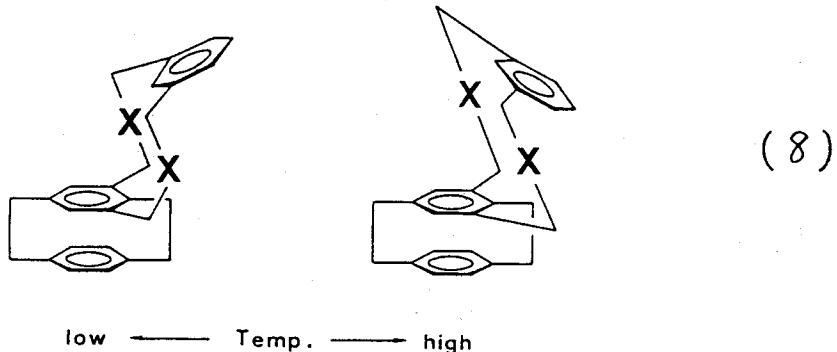


その結果、

(i) 原子価異性体である四層シクロファン-ジエン体 $\underline{18}$ の合成に成功した。対応するジヒドロビレン体 $\underline{18}'$ への異性化反応は光および熱によるいずれの条件下にてても徐々に分解反応を起こすのみで $\underline{18}'$ の確認混じて至らなかった。しかしながら、15, 16-ジヒドロビレン $\underline{10}'$ の熱的安定性の高さとは対照的に、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ものに逆転するという興味深い結果が判明した。²⁵⁾

(ii) 内側ベンゼン環をハラおよびメタ位で架橋した新しい型の各種積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの合成を行ない、¹H-NMRスペクトルによる配座解析を行なった。母体ジヘテロ[3.3]メタシクロファンでは、チア素・セレナ系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に対照的に、積層型はその両者(または)においても配座平衡には存在

せす。熱的対称性が全く逆転してアンチ型のみの配位で存在する二重結合²⁶⁾。また、温度可変測定により、メタ位等価ベンゼン環は低温ではアンチ型配位を保つが、反対面位ベンゼン環へ突込むように、高温では離するかく、その熱運動の重心を変化させることが見出された。(式(8))。



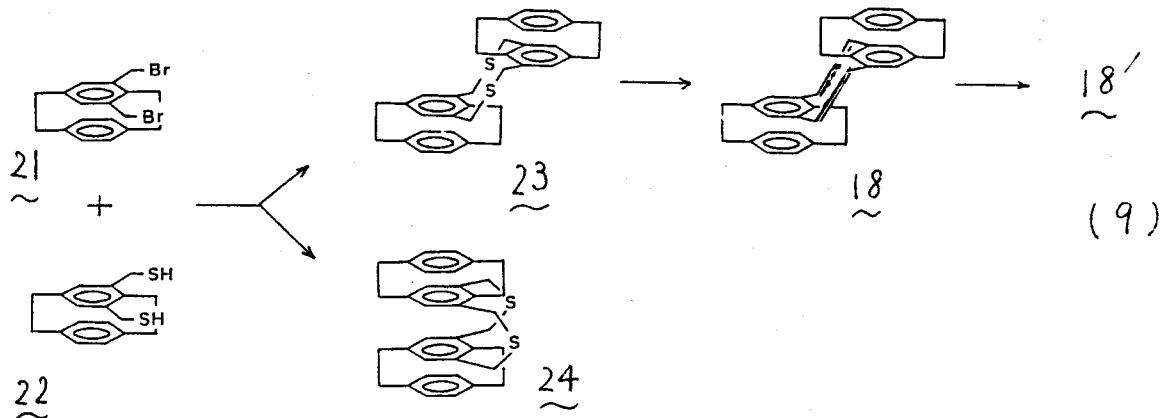
以上、上記二者の構造異性化系について積層効果に関する述べる。

[1] 積層メタシクロファン - ジヒドロビレン系に関する

1) 合成に関する

積層ジヒドロビレン^{18'}の合成に関するには、Boekelheide の方法¹⁵⁾にて四層シクロファン - 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))。すなわち、第1章で論じたニ型四層ジテアシクロファン²⁴の合成³⁶⁾、時^{18'/18}比^{1:1}で得られるアンチ型異性体²³が上記ジエニ体^{18'}の出発物質である。すなわち、高度稀釈条件下、ビスブロミド²¹とニケモのから導かれ、対応するビスチオール²²とのカツフリシ²⁷⁾反応により、統計的分配を受けて混合物として得る。アンチ型異性体²³がヘキサンやヘンゼンに對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ー操作併用によって分離精製を

行ない、両者ともに安定な無色結晶として単離した。図3-12. 両者の¹H-NMRスペクトラルである。アンチ型 23において、内側のベンゼン環プロトンはシニ型のそれよりも約

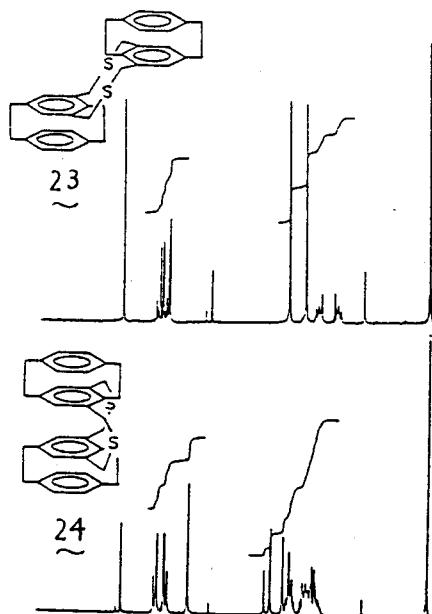


0.5 ppm 低磁場シフトと 6.10 ppm

に現われ、[2.2]パラジフロファン部分構造が階段状になって対面するベンゼン環からの磁気異常性の影響とかなり免れてこれを強く支持している。また、8-ベンジル架橋メチレンプロトンは鋭い単一線として 52.30 ppm で現われてジテア

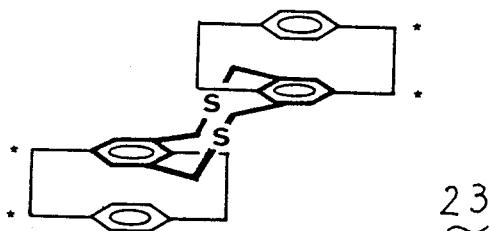
[3.3]系との特性が顕著に保持されており、この部分での速いツイスト運動が起こっていることを示している。したがって、内側のベンゼン環がパラ位とベタ位で架橋された新しい架橋様式の反映であり、積層部分骨格が堅固に固定されていることが発見する性質の一つであろう。二十九アンチ

図 3

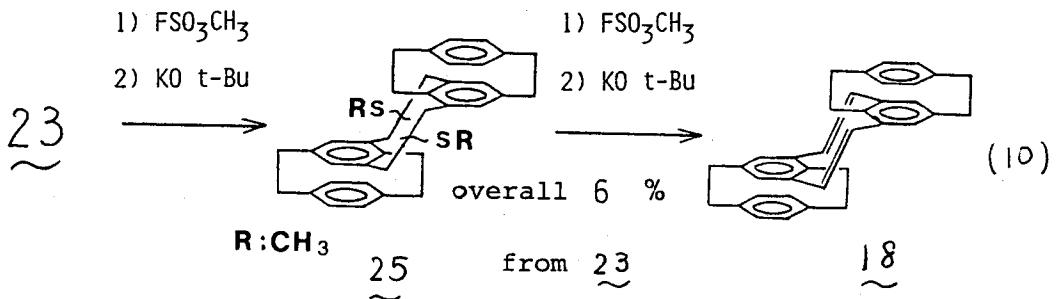


型とシン型はその堅固な分子構造のため、熱運動による相互の変換・異性化はできない。シン型の S-ベンジルメチレンプロトンの AB ハーフ-シグナル現象に比較する大変興味深いと同時に両者間の識別シグナルがわかる。更に、アヘン型 23において δ 2.92 ppm に τ 1.1 附近单一線が見出される。図 4 中、*印の架橋メチレンプロトンが帰属され、 A_2B_2 多重線として現れるシン型のみには対照的である。これは、シン型において四個のベンゼン環が重なり型を強制する内側メチレン鎖間の立体圧縮に起因していると考えられ、この効果の無いアヘン型 23については、どの原子からどの非等価なベンゼン環に影響は、これらメチレン部 (*FP) にはほとんど反映しないことがわかる。

図 4

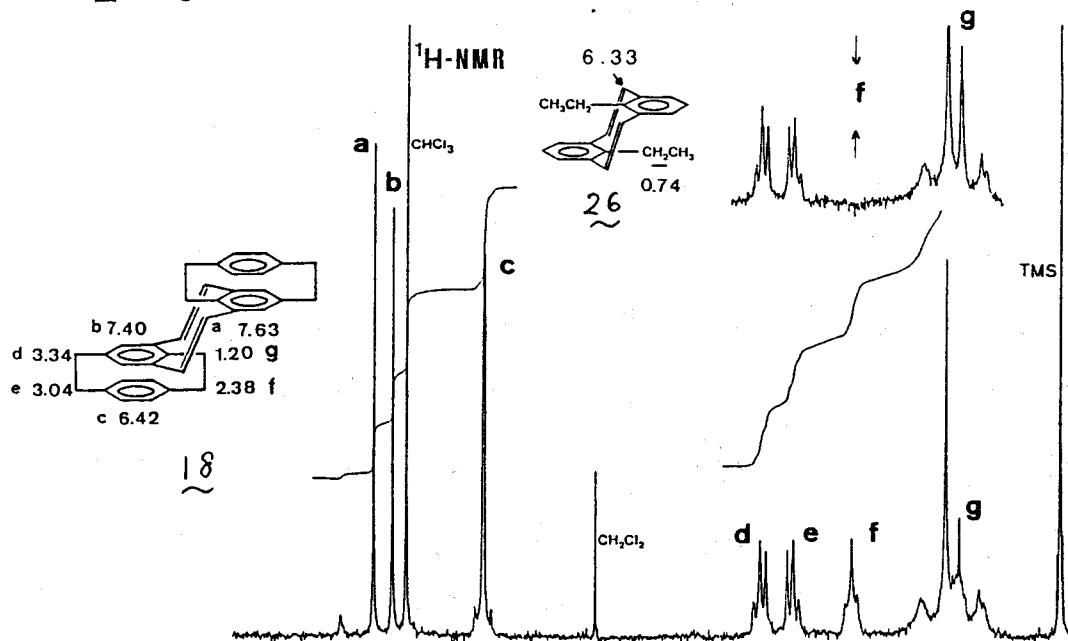


四層ジロファン-ジエニ体 18 を与る前駆体は上記のようにして分離精製したアヘン型 23 の方である。このものに対する Borch 試薬 ($(CH_3O)_2CHBF_4$) やマジックメチル (FSO_3CH_3) で S-メチル化してスルホニウム塩とし、次いで強塩基処理 (Stevens 条件²⁷⁾) を施して転位生成混合物 25 とな後、混合物のまま再び S-メチル化し、強塩基で Hofmann 脱離を行なって、18 のジエニ体へ導いた。ジエニ体 23 から約 6% の收率である。分離精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによつて行ない、白色結晶として得た。尚、この過程で S-メチル化試薬として Borch 試薬を用ひた場合よりも、次の転位反応処理によつて結果はマジックメチルを用ひた方が收率的に高かつた。また、

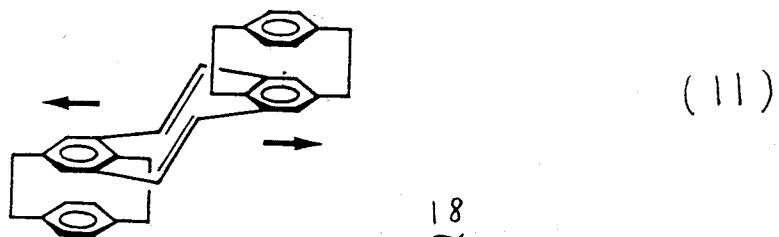


シニ型 24 につけてジエン体へ導く処理を行なひが、第二段目 S-メチル化の際マジックメチルの塩化メチレン溶液を加えると同時に反応液は黒く濁り、次段階で通常の塩基処理をしても樹脂化してしまうが得られなかつた。図 5 は得られた 18 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。各シグナルの帰属は、図中に示しておいてあるが、Bockelheide 型メタシクロラントジエン体 26²⁰⁾ のメチレンプロトン δ 0.74 ppm を基準にすれば、約 0.5 ppm 低磁場シフトで H_g プロトン δ 1.20 ppm が現われている。これに隣接するメチレンプロトン H_f が δ 2.38 ppm で見出さ

図 5



れる。各々 [2.2] パラシクロファン成分が一層近接し、しかも、二重結合が導入された位置で外側の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 の場合に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、オレフインプロトン 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、パラシクロファン構造の導入により 26 とはかなり異なった立体配座をとっているものと推定される。現在のことら、各プロトンの化学シフトなど分子模型による考察により、各々 [2.2] パラシクロファン成分同士がより遠くからよう矢印の方向へスライドする配座になっているものと解釈している。そ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撲が考えられるが、明確な原因については尚検討しなくてはならない。



Boekelheide 型シクロファン-ジエン体 10 が生成と同時に室温で容易に複環化¹⁷、14 元電子系ジヒドロビニリ型 18' へ異性化する²⁷⁾のは对照的に、上記のように得られた四層シク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、 $\alpha\text{-Bu}$ 基などの置換基導入による熱的安定化と同様^{13, 15)}、積層化による極めて興味深い性質の発現の一例であるであろう。

2) 積層ジヒドロビレン型 $\underline{18}'$ への異性化反応について

得られた四層シクロファン-ジエニ体 $\underline{18}$ において架橋内部メチレン H_g に由来する $\delta 1.20$ ppm のシグナルは複環異性化 (π 電子系ジヒドロビレン体 $\underline{18}'$ となる)、かた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 Boekelheide や大坪らによるコロネン合成²⁹⁾の研究に準じて、第一K. ニジエニ体 $\underline{18}$ を光で複環させて積層ジヒドロビレン $\underline{18}'$ に導くべ種々の条件を適用した。反応はすべて脱気した THF- d_8 溶液封管中で行ない、 1H -NMR スペクトル追跡した。表 1 はその結果をまとめたものである。

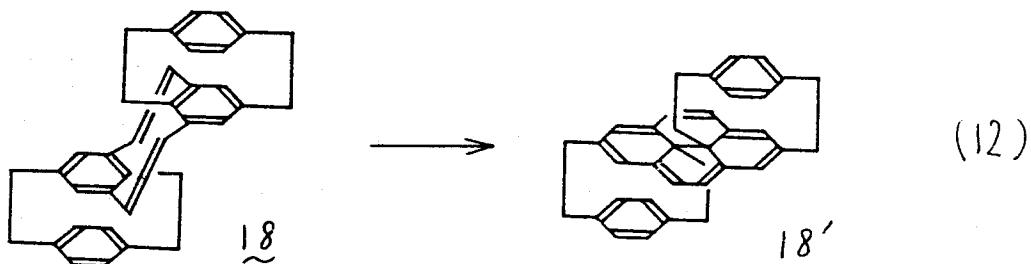


表 1

IRRADIATION OF $\underline{18}$ IN DEGASSÉD THF- d_8 WITH

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

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

at room temp., 18h

GRADUALLY DECOMPOSE

高压および低压 13W 水銀灯の照射によると -80°C から -30°C の範囲で (1) ニジエニ体 $\underline{18}$ は全く変化しないが、低压水銀灯には長時間照射すると徐々に分解反応が起り始めた。一方、Boekelheide 型 ニジエニ体 $\underline{10}$ は見ら

れるようだ。暗所・室温～40°Cにおける熱的複環反応条件も適用した。(が、図6に示したように、明らかに分解反応だけと起るのみで複環反応生成物と思われるシグナルは見出しえなかつた。

この結果については現在次のようだ。

考へている。すなはち、18において炭素Aと炭素Bで複環して結合形成がなさるが、

[2.2] パラシクロファン骨格を形成する
セニ環が大きくボート型に折曲っているこ
とから推察して、反応点が離れて過ぎて
おり、また、[2.2] パラシクロファンとい
う高度に歪みのかかれたユニットを成分

とするため、分子全体が僅かな変形で非常に難しい状態に在り、熱的では光化学的に不安定な状況に置かれていて分解反応が先行して解釈される(図7)。

図 6 THERMAL REACTION OF 18
IN THF-d₈ AT 40°C (30min.)

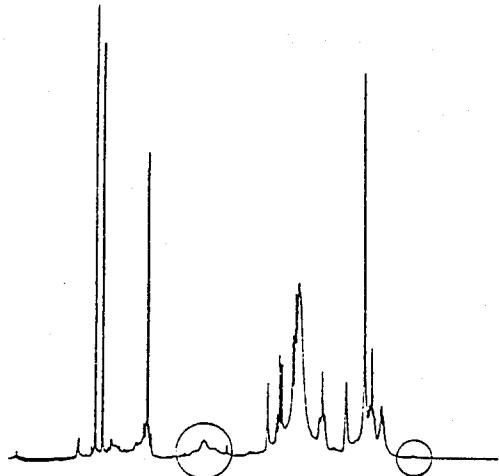


図 7

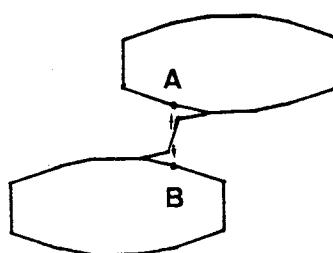
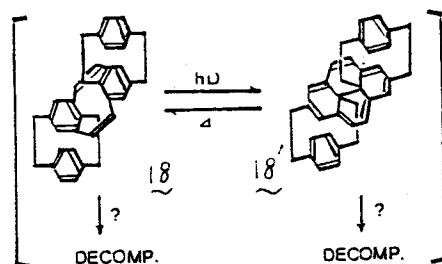
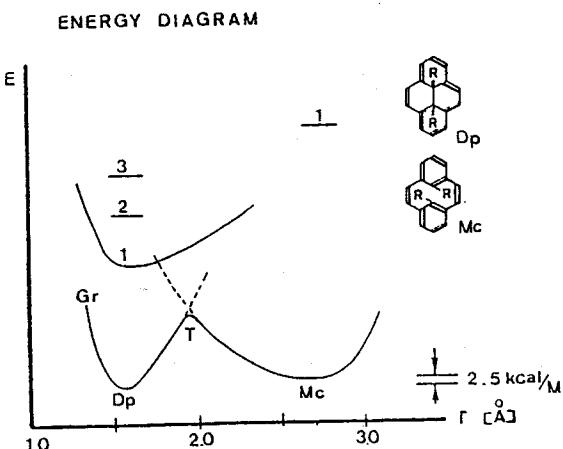


図 8 は、母体 1 と各異性体に関するエネルギー図である³⁰⁾。縦軸はエネルギー準位、横軸は反応点間炭素 A, B の距離を示す。すなわち、ジヒドロビレン体 Dp は可視光の吸収により励起一重項状態となり、若干熱エネルギーを得て、対応するメチロファン-ジエン体 Mc へ異性化し、これが再び室温で十分に越えること 2.5 kcal/M 程度の遷移状態を経由して熱的過程で元のジヒドロビレン体 Dp へ戻るという形で解釈される。

図 8

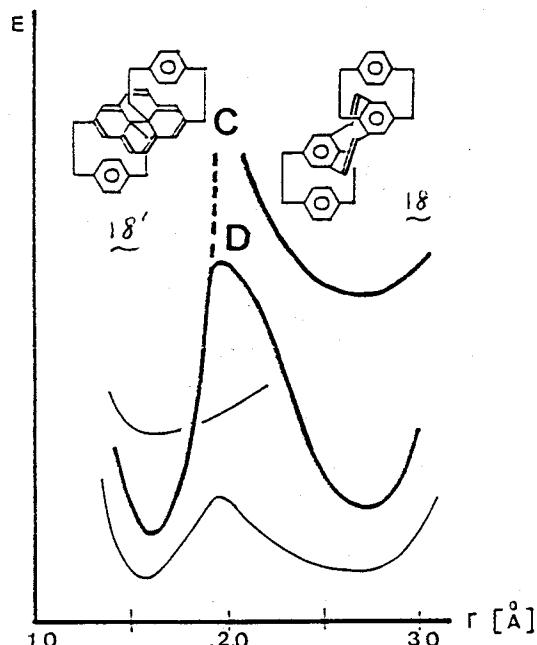


一方、本研究により合成されたジエン体 18 に関するところでは、既述のように、高度に歪みのがかった〔2.2〕パラジロファン構造が導入されたことにより、内部の原子価状態においても母体の対応する各々の較へて若干高いエネルギー状態になつてゐることか推測される。そこで、合わせて描いたエネルギー曲線から明かがられ、注目した炭素-炭素 AB 間の距離が僅かでも変化することでこのエネルギー状態は大きく変わること、深の谷を持つエネルギー曲線になつてゐることか予想される。光反応では、破線の交点 C まで、熱反応では山 D 点を越えるだけのエネルギーと外部から与えてやればよい誤ではないか。適用する条件ではこの活性化工エネルギーの小さな分解過程が先行して行われると解釈している。

逐次かく異性化しておどり、この単離精巣が因襲して母体ジエニ体の上に位置し、
積層化以上に構造異性化系を示す。この遷移状態のエネルギー状態が高めの
結果、ジエニ体は安定の単離確認されたものとなる。

四 9

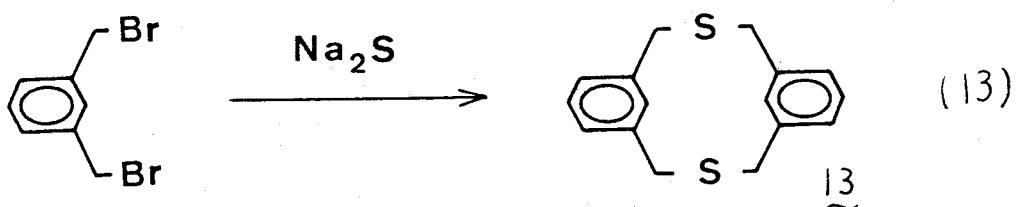
ENERGY DIAGRAM



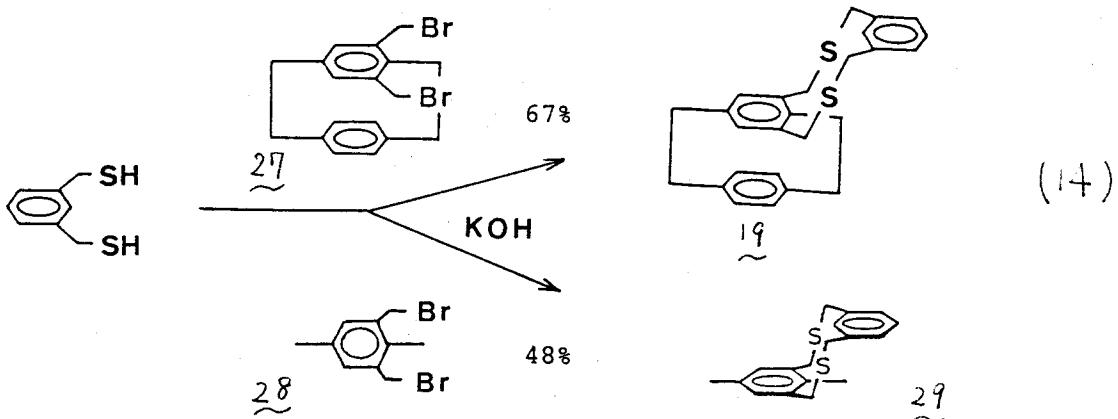
[2] 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロラム \wedge シ型およびアンチ型配座相互関係に関する

1) 積層ジヘテロ[3.3]×タミクロファンの合成に関する

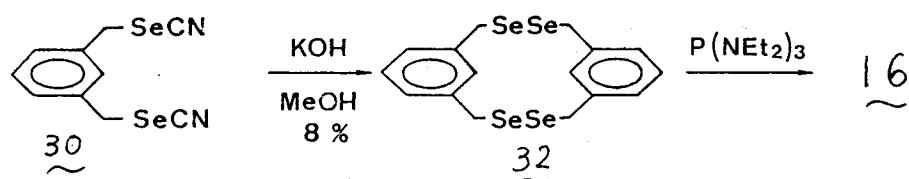
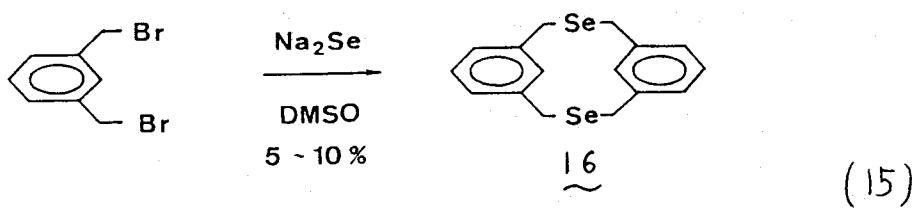
2, 11-ジチア[3.3]メタシクロファン 13 は、畠ら^{19)a}およびVögtle^{19)b}は、時と同じくして合成されたが、いずれも、高度稀釈条件下、1,3-ビスプロモメチルベンゼンとナトリウムスルフィドにより自己カップリングさせることで得られた。その



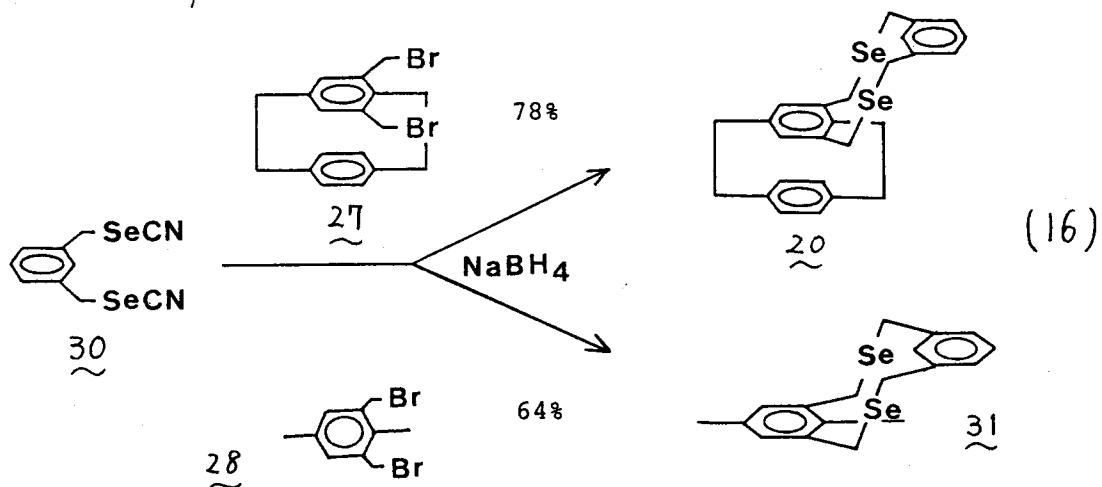
後、この方法に準じて環状スルフドの応用合成が數多く報告されてゐるが³¹⁾、本法によるとその合成收率は統一して低い。しかし、本研究目的に必要な非対称な成分子から成る三クロファン合成には適用できないという欠点を持つてゐる。うな観点から、我々はから知らぬる二種の代わるカップリング法にて、ビスブロム体と対応するビスオール体と塩基性存在下に反応させる方法³²⁾(=式)。ジセレナ[3.3]メチクロファン¹⁹と比較化合物²⁹の合成を行つた。



式、ジセレナ[3.3]メチクロファン¹⁶は、式(15)に示す方法にて Mitchell により初めて合成された。一方は、ジチア[3.3]メチクロファン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イトにより自己カップリングさせる方法³¹⁾である。他方は、このブロム体から容易に調製できるセレノニアナート体³³⁾をアルカリ条件下、中間に生成するセレノレートアニオンが空気酸化を受け易いことを利用して、一旦テトラセレナ体³²へ導き、このものから2原子の脱セレンを行なう方法³⁴⁾である。しかしながら、第3章で詳論するように、この两者のいずれの方法による合成も收率が低く、不活性ポリマーからの分離精製も決して容易ではない。しかし、式(13)と同様、対称な成分子から成る三ク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、オールレートに対するセレノレート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



計を行なった結果、ビスブロム体と対応するビスセレンシアナート体と還元的条件下でカッブリソフセレンという方法を採用して高収率でジセレナシクロファン類を合成でき成功した³⁵⁾。本法により、式(16)に示すように、積層ジセレン[3.3]メタジクロファン²⁰およびその比較化合物³¹を合成したが、この方法非対称成分同士から成るジセレンシクロファン類の合成も可能になった。積層ジシア体¹⁹およびジセレン体²⁰、两者いずれの合成においてもビスブロム体²⁷および²⁸がカッブリソフ反応の重要な片手であるが、これらは第1章で論じる三ニ型四層ジヘテロシク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ているので本章では省略する³⁶⁾。



2) 積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの配座に関する

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したプロトンとて H_i が存在するが、²¹⁾ 汎型あるいはアンチ型の配座を優先するから、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 が劇的に大きなシフト変動を示すことで有力な情報と提供される、五くエリのシグナルに注目して、その挙動観察は配座解析の際の常法手段となってきた。^{20)~22)} 本節で合成した積層ジヘテロシクロファン類 19, 20 についても H_i プロトンに注目して観察を行ない、その化学シフト δH_i 値を母体 13, 16 の値と合わせて表2に示した。また、図10にこれらの¹H-NMRスペクトルを掲げた。

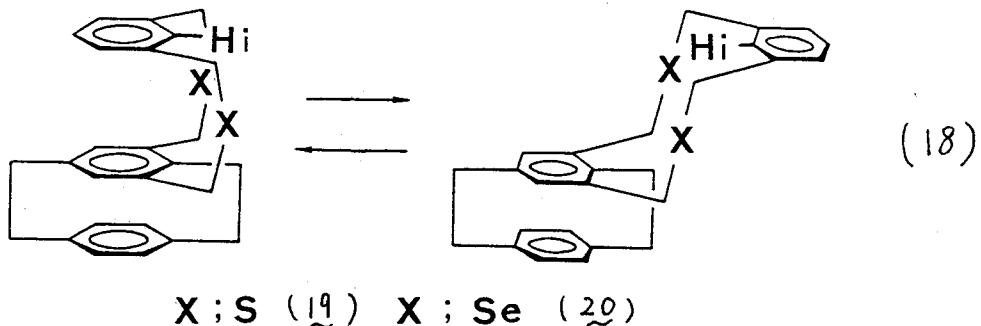
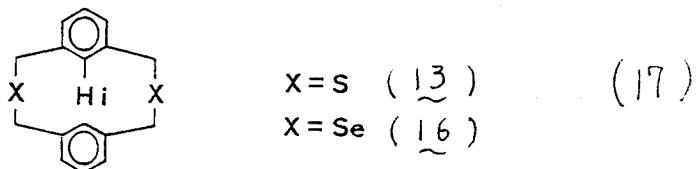
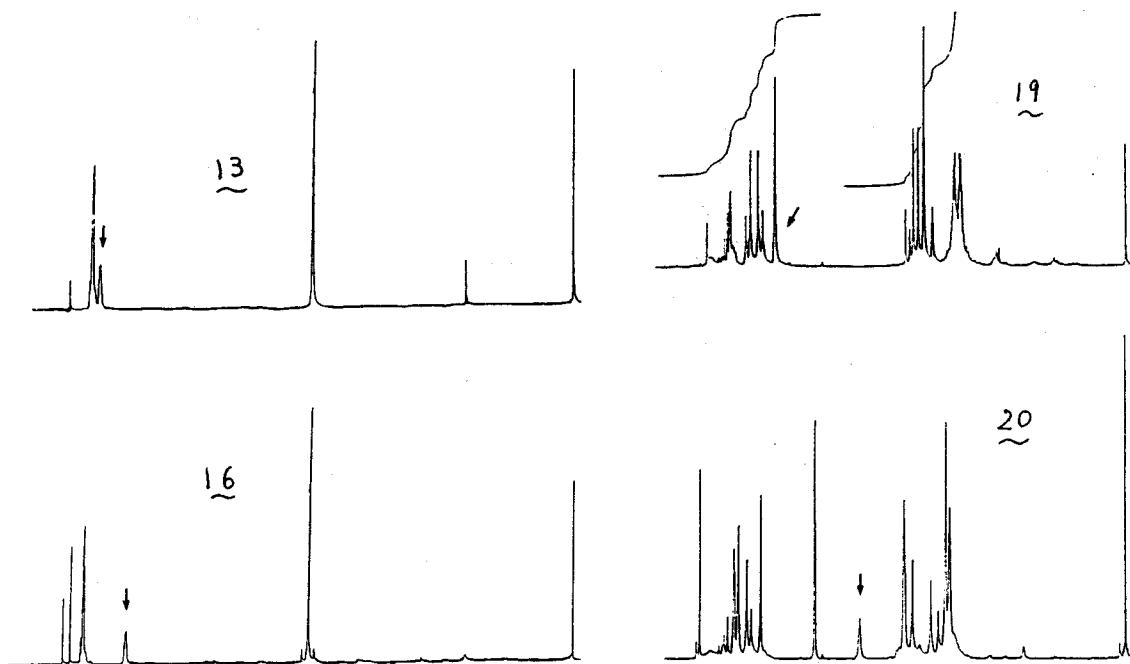


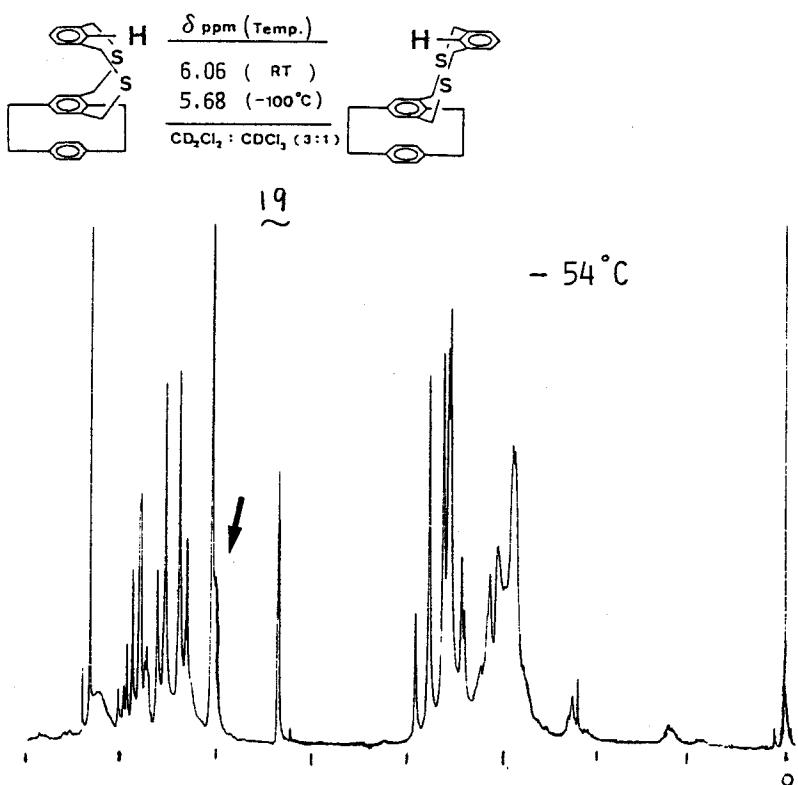
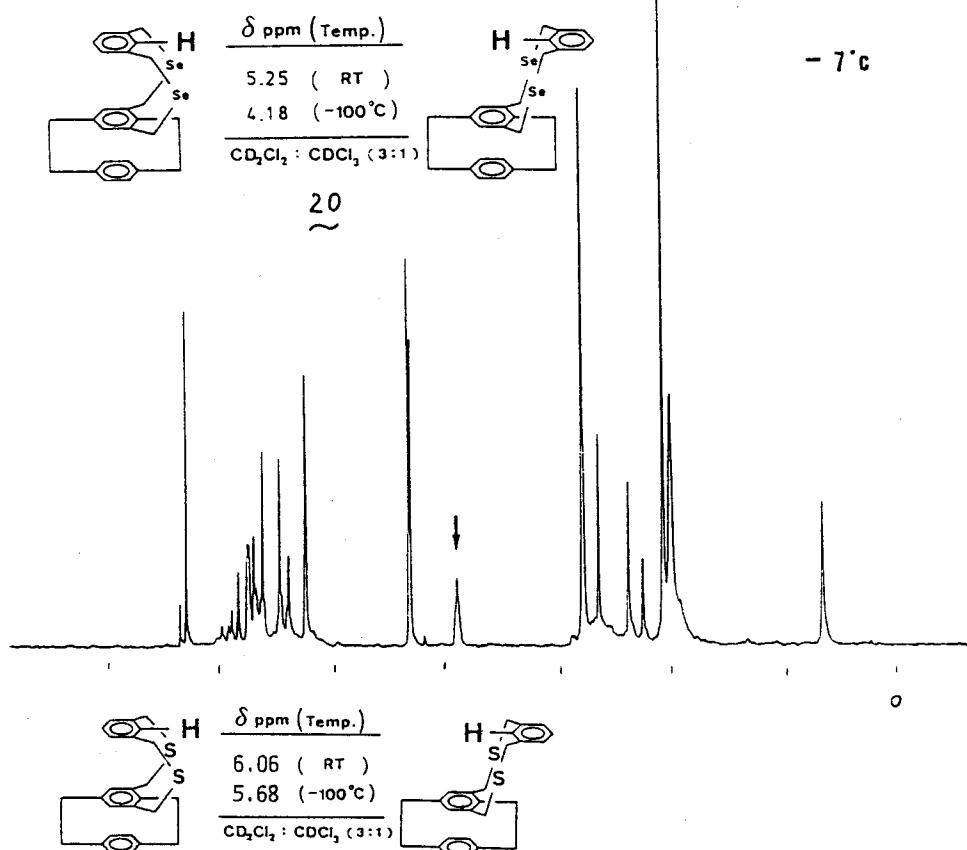
表2 δH_i ppm - $CDCl_3$

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

図 10



既述したとく、母体三ヘテロシクロフラン-7-オキドでは、テア体 13 では固液両状態¹⁹⁾中においてもオヘテニ型配座で存在しており²⁰⁾、一方セレナ体 16 では室温では 4:1 の比率で²¹⁾ベンゼン環同士がより重なり合ったシン型配座を優先して平衡混合物として存在していることが報告されている²¹⁾。 δ H_i の温度可変 $^1\text{H-NMR}$ 測定による解析から、ベンゼン環の反転エネルギー ΔG^\ddagger は 8.0 kcal/mol を見積りており、 $T_{\text{coalescence}} = 95^\circ\text{C}$ が観測されている。積層化によりテア体では 0.72 ppm、セレナ体では 1.21 ppm 高磁場シフトしていることがわかる。特に、セレナ体では第三の積層部ベンゼン環に対する磁気異方性効果の增加分³⁷⁾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たから、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。このことを確認するため、図中央印を付した H_i プロトンに

¹H-NMR

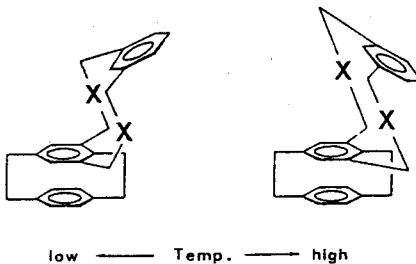
注目して低温での $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行なった。積層シロファンにおける[3.3]メタシロファン骨格のジオメトリーが反転遷移状態では母体の13, 16の中とほとんど変わらないとすれば、ベニセン環の反転エネルギーも母体の場合とあまり大きく異ならないであろう。尤も著者は、その場合には分子量の増加とともに大きくなると考えている。この後述の下測定を行なったが、セレナ体16の -95°C という温度に対して、三層ジセレナ体20は -100°C においてもコアレス現象は観察されず、 $\delta 4.18\text{ ppm}$ (= 英鳴) に高磁場シフトするのみであった。他方ジナルについても、温度低下とともに徐々にブロード化シグナルへと変化していく方面、その化学シフトについては全体としてほとんど変動は見受けられないことがわかる。また、三層ジチア体19でも H_CH_2 の $\tau = -103^\circ\text{C}$ で $\delta 5.64\text{ ppm}$ へ高磁場シフトするのみであった。

以上、結果は、三層ジヘテロシロファン19, 20はいづれもアニチ型のみの配座で存在する二つの可能性を強く支持するかと解釈できる。もし、シン型およびアニチ型配座の平衡混合物であれば、セレナ体においては -95°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。また、低温でだれにしても特に δ -ベンジルメチレンの吸収シグ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 δ -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方の配座が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。ところど、アニチ型からシン型への環反転が観測されたであろうことを期待して、昇温実験を行なった。しかし、 140°C においても架橋メチレン部だけではなく H_CH_2 の吸収パターンに顕著な変化は見られず、 H_CH_2 は逆に低磁場シフトする傾向を示す。その反転活性エネルギーはかなり高くたっていることが予測される。

（スペクトル挙動の観察から、図12に示すように積層ジヘテロ[3.3]メタシ

ロフランはひずみアント型の配座を保ちながら、低温ではHiプロトンが対面するベニゼン環に突込むように、高温ではより遠くからようやく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よるジヘテロ[3.3]メタシクロファン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²⁶⁾。

図 12



アント型配座のうえ、熱安定化の原因については次の二者が考えられる。

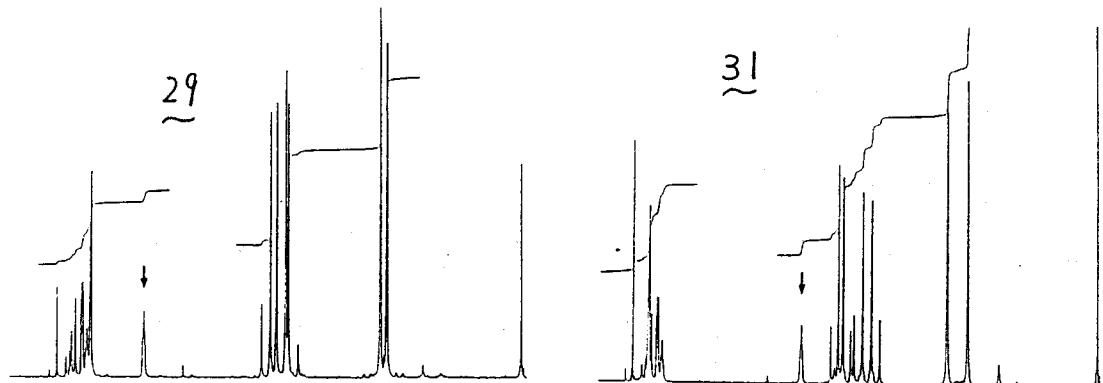
- (i) ニニ型配座からのによるベニゼン環同士の電子反発が大きい
- (ii) 積層アント型配座においては、対称成分子であるメタシクロファン^{13), 16)}の配座には異なって多少傾いた格好になつており、18個原子上の孤立電子対とS-ベニジル位メチレンプロトンとの重なり合いによる立体反発が部分的に既に解けていると考えられる。すなわち、反発解消のためにニニ型配座への反転をあえて必要とする駆動力が存在しているのである。

母体メタシクロファンでは(i)および(ii)の相殺合の僅かがエネルギー獲得によりニニ型配座が優先している訳であるが^{20), 33)}、積層化効果によりエネルギー均合が完全に崩れてアント型配座のみの存在を有利にしているのである。

さて、積層ジヘテロ[3.3]メタシクロファン¹⁹⁾および²⁰⁾が非常に安定なアント型配座と共に存在していることは、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ゝら積層メタシクロファン類の最も基本的な比較化合物^{29), 31)}についての^{1H-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とセレナ体31⁴²、積層系の場合の δ_{Hi} 0.8 ppm よりも更に広がって $\delta_{\text{Hi}} < 1.27$ ppm の異常な差が見受けられるが、メタシクロファン12員環五環状構造に組込まれた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んの少しでも拘らず、原子半径が大きくなるため、セレナ体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を余儀なくされていると思われる。

図 13



シラチトランペル体における δ_{Hi} は母体メタシクロファン13, 16(2元式)、三層メタシクロファン19, 20の場合に較べ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、セレナ体31について、 δ_{Hi} は母体の純粹なアンチ型セレナ体における-102

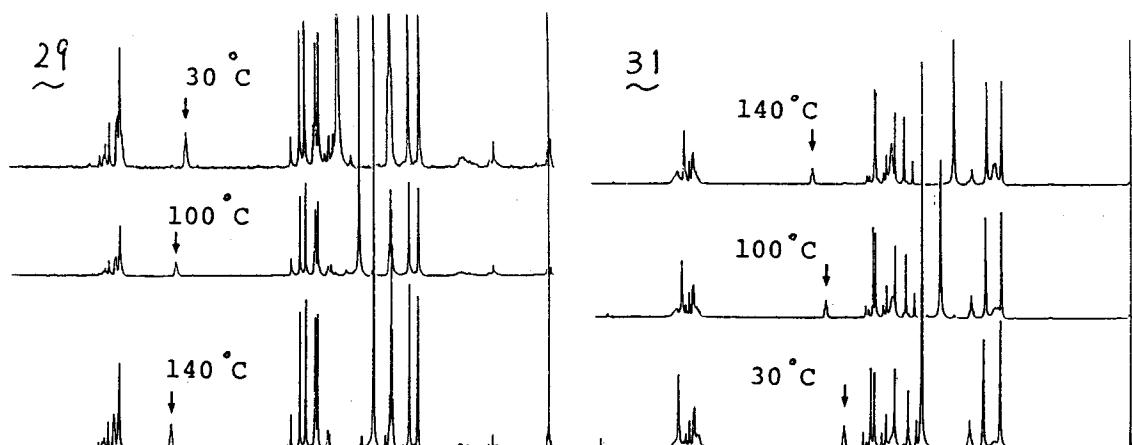
表3 δ_{Hi} ppm - CDCl_3

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

$^{\circ}\text{C}$ の値 $\delta 4.5 \text{ ppm}^{21)}$ と匹敵する値である。 -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 に見られるように三層メタシクロファン系も同様にテトラメチルメタシクロファン系もアンチ型のみの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、三層ジヘテロ [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、ジヘテロ [3.3]メタシクロファン部分構造が更にハラ架橋された構造、すなわち、相手成分で 1, 2, 3, 5 位置換様式を持つベニセ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²²⁾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) の効果に大きく寄与するものであり、外側ベニセン環に適度のジオメトリー変化をもつてヘテロ原子上の孤立電子対とメチレンプロトンとの重なり合いを解消せらるが役目を果たしていると見なすことができる。また、アンチ型配座における温度依存性については、外側ベニセン環および架橋メチレン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、純本質的な相関については不明である。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] 実験部

融点は未補正である。各スペクトル測定は次の機器によつて行なつた。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)

特に断わらなければ限り、重溶媒に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}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

L C - 08 (日本分析工業)

HLC-827 (東洋ソーラー)

・ 四層シクロファン-ジエン 18

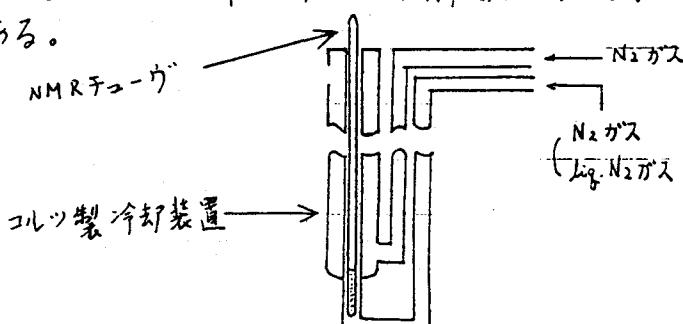
アンチ型四層シチアシクロファン 23 (500mg, 1.17mM) を乾燥塩化メチレン (20ml) に溶かし、氷冷・N₂ガス雰囲気下で“フロスルホン酸メチル (Magic Methyl; FSO₃Me, 1ml) を 15 分以上要して滴下した。混合後、ゆっくりと還流する程度に加温し 12 時間保つ。減圧下に溶媒留去して得られる白色固体をアセトン洗浄し、真空乾燥了 (定量的)。これをテトラヒドロフラン (150ml) に溶かし、カリウム-カーボトキシド (1g, 9mM) のオーフタール (20ml) 溶液と -10 °C で搅拌下に加えた。室温で一夜搅拌を続けた後、稀塩酸で酸性溶液とベニセ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かいシリカゲル (ワーゲル C-200) カラムにかけベニセンで展開して 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-カーボトキシド (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 (ワーゲル C-200) カラムにかけヘキサン:ベニセン (5:3) により展開してシクロファン-ジエン体 18 (4 mg, 6%) を得た。

無色アリスム晶 (ヘキサン-ベニセン) ; dec. > 128°C ; ¹H-NMR δ = 1.20 (4H, t, J = 3Hz, CH₂) 2.38 (4H, t, J = 3Hz, CH₂) 3.04 (4H, t, J = 7.6Hz, CH₂) 3.34 (4H, t, J = 7.6Hz, CH₂) 6.42 (8H, A₂B₂m, ArH) 7.40 (4H, S, ArH) 7.63 (4H, S, olefinic H) ; MS, %e, 464 (M⁺) ; Found, C. 93.12 : H. 7.14% Calcd for C₃₆H₃₂; C. 93.10 : H. 6.89%

・ シクロファン-ジエン 18 の(ジヒドロビオレ)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-d₈, 0.4ml) に溶かし、コルツ製 NMR チューブに脱氣封管した。-80°C で高压水銀灯 (400W) あるいは低压水銀灯 (30W) を照射し、その経時変化を NMR 追跡した。(しかし、長時間照射によって 18 は殆んど変化せず)、室温での照射で徐々に分解反応と推測される変化が観察されるのみである。

図 15



• 三層ジチア[3.3]メタシクロファン 19

ビスブロム体 27 (第1章における 50, 394mg, 1mM) と 1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン (170mg, 1mM) のベンゼン溶液 (100ml) を、水酸化カリウム (200mg, 3.6mM) を含むエタール (1l) 中に N_2 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。溶媒留去にて得られる残渣をシリカゲル (ワコーゲル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:ジクロロブタン = 5:1), 269mg (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にて無色プリズム晶にて得られる。mp.

; 1H -NMR δ = 2.76 - 3.09 (8H, m, CH_2) 3.43, 3.61 (4H, AB_2 , SCH_2) 3.43, 3.70 (4H, AB_2 , SCH_2) 6.06 (1H, bs, ArH) 6.06 (2H, bs, ArH) 6.31, 6.50 (4H, A_2B_2 m, ArH) 6.78 - 6.97 (3H, m, ArH); MS, %e, 402 (M^+); Found, C. 77.54; H. 6.54% Calcd for $C_{26}H_{26}S_2$; C. 77.61; H. 6.47%

• 6,9-ジメチル2,11-ジチア[3.3]メタシクロファン 29

ビスブロム体 28 (第1章における 86, 292mg, 1mM) と 1,3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン (170mg, 1mM) のベンゼン溶液 (100ml) 混合物を、水酸化カリウム (200mg, 3.6mM) を含むエタール (1l) 中に N_2 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。溶媒留去にて得られる残渣をシリカゲル (ワコーゲル (-200) カラムクロマトグラフィー操作) にて分離精製を行ない (ヘキサン:ベンゼン = 1:1), 144mg (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にて無色柱状晶にて得る。mp. 103 - 106 °C; 1H -NMR δ = 2.10 (3H, s, CH_3) 2.20 (3H, s, CH_3) 3.58, 3.68 (4H, AB_2 , SCH_2) 3.75, 3.93 (4H, AB_2 , SCH_2) 5.86 (1H, bs, ArH) 6.71 (2H, bs, ArH) 6.70 - 7.08 (3H, m, ArH); MS, %e, 300 (M^+); Found, C. 75.09; H. 6.48; S. 21.22% Calcd for $C_{18}H_{20}S_2$; C. 75.33; H. 6.67; S. 21.33%

• 三層ジセレナ[3.3]メタシクロファン 20

ビスブロム体 27 (394mg, 1mM) と 1,3-ビス(シアナートセリメチル)ベンゼン 30 (第3章における 65, 314mg, 1mM) のエタール: THF* (50ml, 1:1) 混合溶液を、水素化ホウ素ナトリウム (500mg, 13mM) をケン濃させたエタール: THF* (1l, 1:19) 混合溶液中、Arガスを吹込みながら 約50°C K-加温下で 18時間と要して滴下した。少量の碎氷を加え、約50ml K-濃縮後、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。溶媒留去にて得られる淡黄色固体をベンゼンで再結晶にて無色プリズム晶と 388mg (78%) 得る。mp.

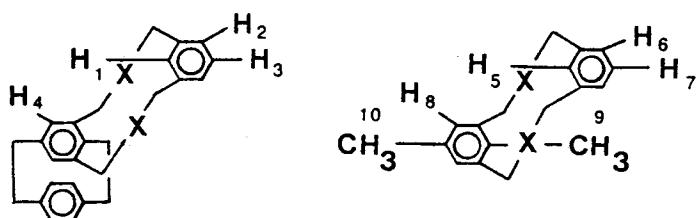
183 - 189°C (dec.) ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.98 (8H, s, CH_2) 3.36, 3.67 (4H, AB_2 , SCH_2) 3.71 (4H, $b\text{s}$, SCH_2) 5.25 (1H, $b\text{s}$, ArH) 6.23 (2H, $b\text{s}$, ArH) 6.41, 6.62 (4H, A_2B_{2m} , ArH) 6.65 - 6.95 (3H, m, ArH) ; MS, %e, 498 (M^+) ; Found, C. 63.08 : H. 5.11% Calcd for $C_{26}\text{H}_{26}\text{Se}_2$; 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-ジセレナ [3.3]メタシクロファン 31

ビスブロム体 28 (292 mg, 1 mM) と 1,3-ビス(シアナートセレ)メチル)ベンゼン 30 (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) をケン濃させたエタノール : THF* (1 l, 1:19) 混合溶液中、 Ar ガスを吹込みながら約45°Cに加温して約16時間煮し滴下した。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無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去にて得られる淡黄色固体とヘキサン-ベンゼンで再結晶して淡黄色微結晶を 25 mg (64%) 得る。dec. > 95°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.02 (3H, s, CH_3) 2.34 (3H, s, CH_3) 3.48, 3.68 (4H, AB_2 , SCH_2) 3.93, 4.04 (4H, AB_2 , SCH_2) 4.62 (1H, $b\text{s}$, ArH) 6.75 - 7.09 (3H, m, ArH) 6.99 (2H, $b\text{s}$, ArH) ; MS, %e, 396 ; Found, C. 54.93 : H. 4.93% Calcd for $C_{18}\text{H}_{20}\text{Se}_2$; C. 54.82 : H. 5.07% * 第3章実験の部 P. 180 参照

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

各ジヘテロシクロファン (2~3 mg) を低温測定用のために、 $\text{CDCl}_3 : \text{CD}_2\text{Cl}_2$ (0.6 ml, 1:3) 混合溶媒に溶かし脱気封管した。高温測定のために、 DMSO-d_6 (0.6 ml) に溶かし脱気封管した。特徴的なプロトンの δ 値変化を次の表にまとめた。ベンゼン環の反転運動。あるいはチク、シン型、アニチ型の配座平衡に在れば、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つた。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“スラッシュ”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ング



レットとなることが期待されるであろう。しかし、本論文中でも述べたように、 AB_3 ・ n -ブターンは終始変化しない。更に高温での測定($>140^{\circ}\text{C}$)を行なうことによってベンゼン環の環反転は期待されるであろう。以上のことから、これらすべてのジヘテロ[3.3]メタシクロファン類は、 H_1 あるいは H_5 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、アンチ型配座を保つて熱運動の重い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 ^1H -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CDCl}_3 = 3:1$)

$\text{H} \backslash \text{X}$	(19) S		(20) Se	
	-100°C	RT	-100°C	RT
H_1	5.64	6.06	4.18	5.25
H_2	6.82	6.90	6.7-	6.86
H_3	6.95	6.82	6.9-	6.92
H_4	6.13	6.06	6.35	6.23

表 5 ^1H -NMR (DMSO-d_6)

$\text{H} \backslash \text{X}$	(29) S			(31) Se	
	-100°C	RT	140°C	RT	140°C
H_5	4.98 *	5.70	5.91	4.45	4.96
H_6	6.85 *	6.78	6.78	6.76	6.78
H_7	7.05 *	7.00	6.86	6.87	6.88
H_8	6.93 *	6.71	6.72	7.04	6.93
H_9	2.22 *	2.11	2.05	2.02	2.05
H_{10}	2.23 *	2.22	2.18	2.28	2.24

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

[4]
REFERENCES and NOTES

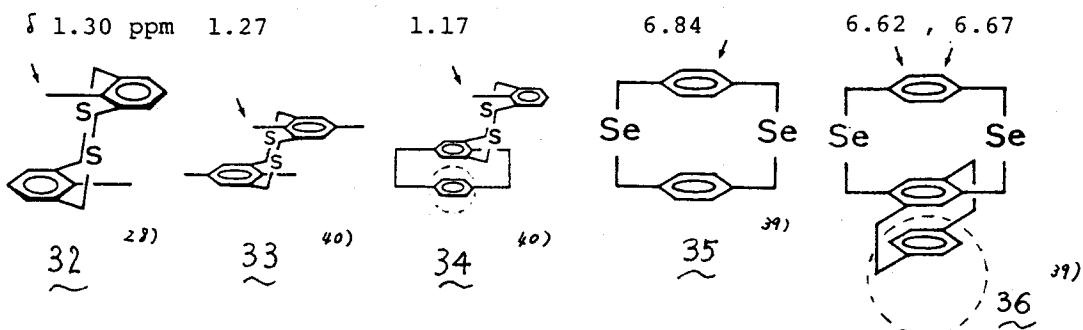
- 1) E.E.van Tamelen and S.P.Pappas, J.Am.Chem.Soc., 84, 3789(1962); E.E.van Tamelen, Angew.Chem., 77, 759(1965); T.R.Evans, R.W.Wale, and M.M.Sifain, Tetrahedron Lett., 701(1973)
- 2) Y.Sekine, M.Brown, and V.Boekelheide, J.Am.Chem.Soc., 101, 3125(1979); V. Boekelheide, Acc.Chem.Res., 13, 65(1980); 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.Oth, 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.Medor, 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.Oth, 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.Kainosh, 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.Kainosh,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) 横口ら、第47春季年会（大阪）予稿集p. 705 (1980)
- 26) 横口ら、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.Blaettmann 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.



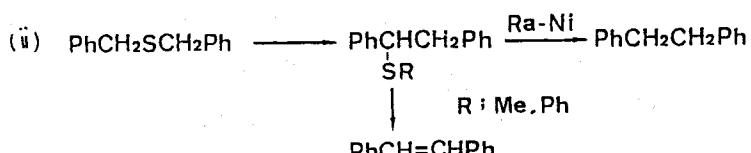
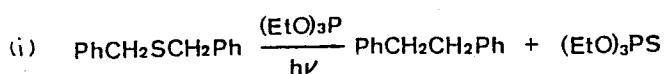
- 38) S.Ito, Pure Appl.Chem., 54, 957(1982) and references cited therein.
- 39) These are the compounds 70 and 73 in the third chapter. Preparation and physical properties of them will be described there.
- 40) These are the compounds 88 and 4 in the first chapter. Preparation and physical properties 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シ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ります炭素-炭素結合と形成する反応において
何の化合物はその化学的性質(?)非常に広範な用途を開拓して来た”。
何原子を引抜くことにより炭素-炭素骨格と構築する代表例を図1に示す。

1



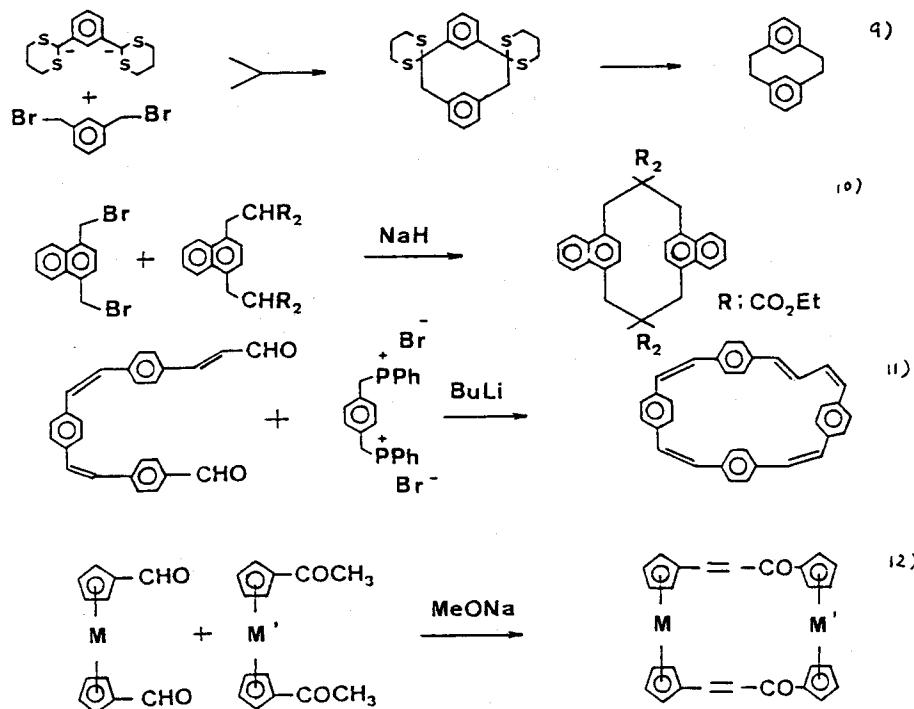
(iv) etc.

(iv) etc.
(i) は、光照射下、リンへの強い親和性を利用して脱硫反応である²⁾。(ii) は Stevens あるいは Wittig 重合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³⁾、(iii) は、ラネ-ニッケルにより還元的に切断して单結合⁴⁾へと導く反応である。(iv) は、光照射条件⁵⁾、(v) は、気相における熱分解条件⁶⁾を利用したものであり、(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) で用いるスルフィドが一般に非常に安定ため、通常炭素-ペタノン結合を活性化させたためスルホンの形態へ変換して通用する点が特徴である。

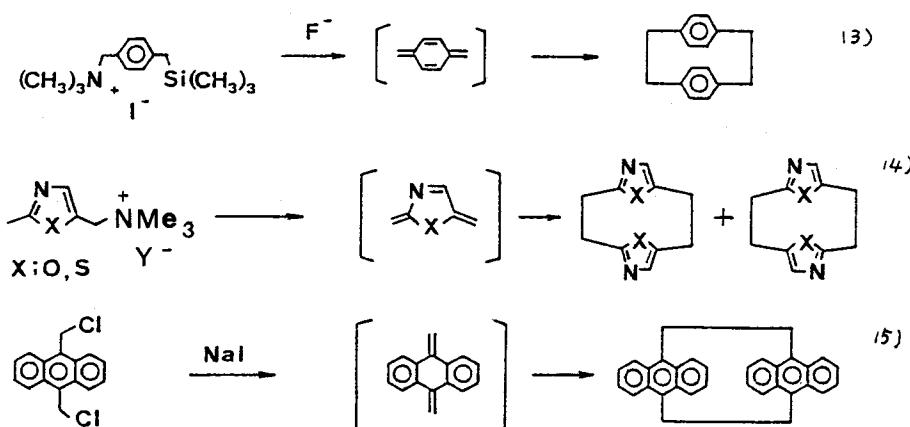
これらリガントの反応も、有機合成手段という大きな観点からたがめて非常に重要な反応であることはもちろんであるが、とりわけ環状ジチア体、すなわち、ジチアシクロファンの光脱硫反応、及び、セビススルホン体の熱分解反応などがシクロファン化学の発展に多大の貢献をして来た。

は総論でも紹介した^{2)~6)}。第1章で論じる三型四層ジヘテロ[3.3]メタシクロファンの光原子価異性化反応や第2章で論じる種々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オ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・展開されて来たシクロファン化学、それがこれまで常にイオ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、シクロファン化学が集大成されるに至る今日、それでもなお、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クロファン類が存在し、また、していることは否定しません、しかし問題に挑戦・克服するため、世界の各國で新しい合成手段の開発に精力が注がれて来たのも、シク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事ができる。その一例として、構造有機化学者にて長年夢のシクロファン視されて来た[2₆] (1, 2, 3, 4, 5, 6) シクロファン “スーパー-ファン”⁷⁾ が Boekelheide の巧みな手法により見事に合成されたこと(註意: 新しい)これにより、物性・反応性の研究が数多く報告されてゐるが^{7, 8)}、熱分解反応によるシクロブテンの二量化が随所に駆使され、今まで通常法とさせられており、他の化合物を経由するシクロファン合成法、概念とも打破する画期的かつ応用性の高い⁸⁾ 合成手段といえるであろう。他にも、近年数多くシクロファン合成法の報告がなされてゐるが、以下に著者の考え方、従つて反応の性質を基準に177例別に分類してみる。

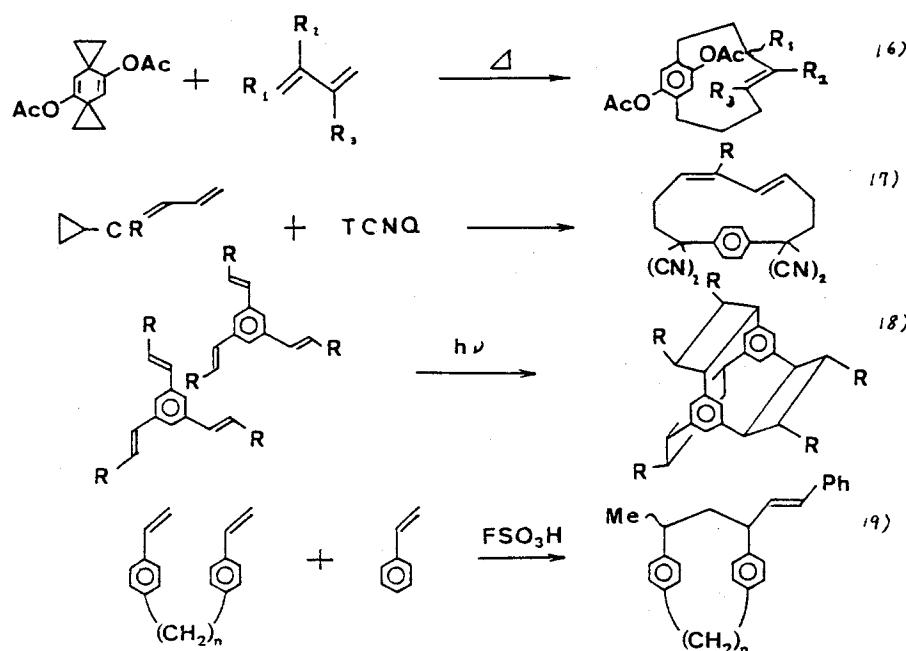
[A] 求核種炭素アニオン（カルバニオン）を利用するシクロファン骨格構築



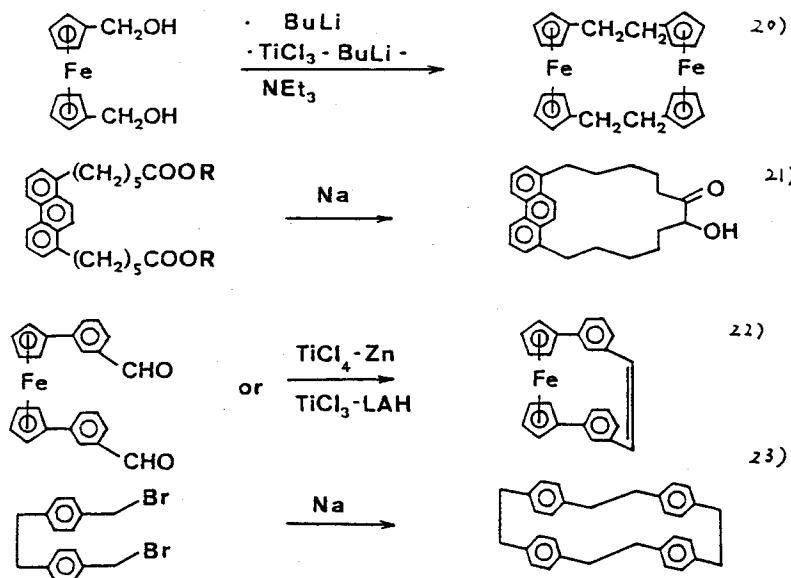
[B] キノジメタンの新しい発生源の開発によるシクロファン合成への応用



[C] 環状付加反応を利用するシクロファン骨格合成

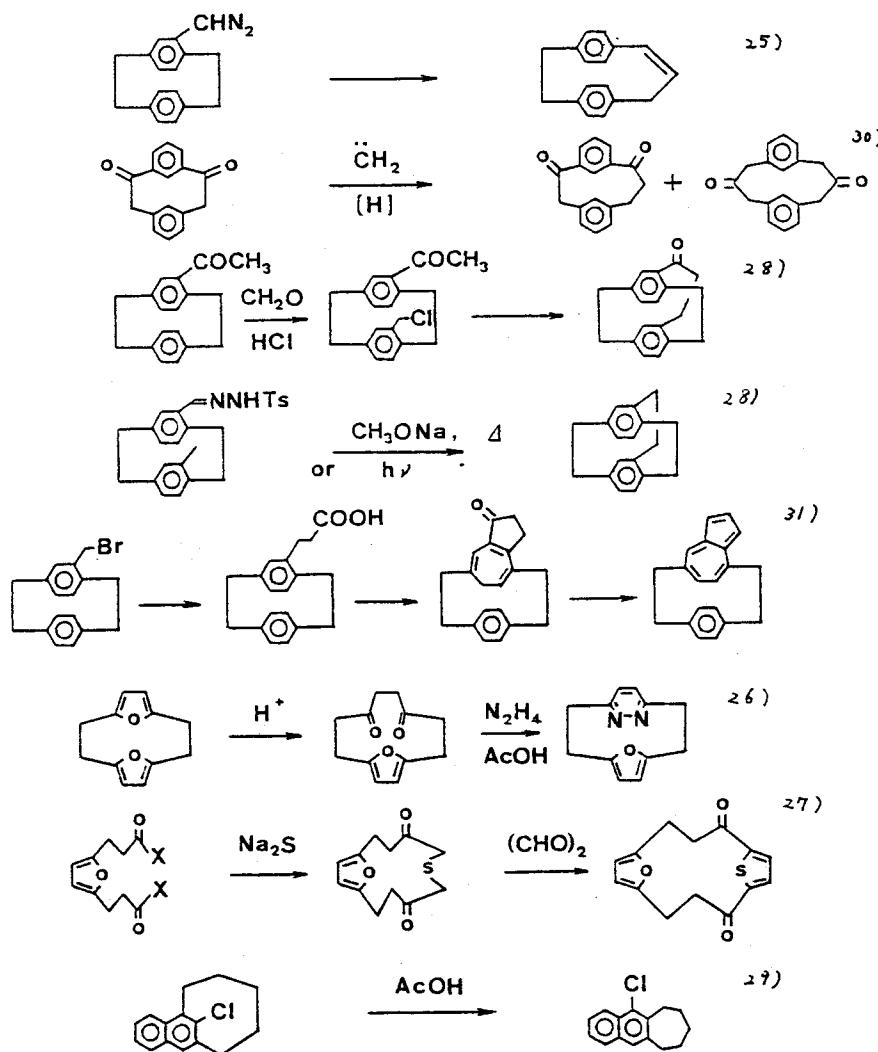


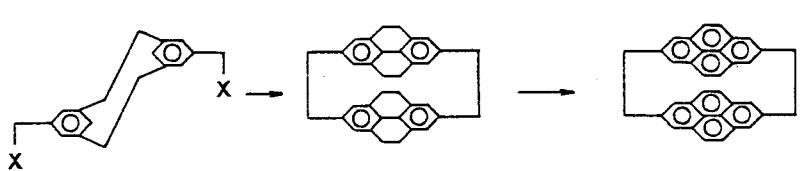
[D] 還元的二量化によるシクロファン骨格合成



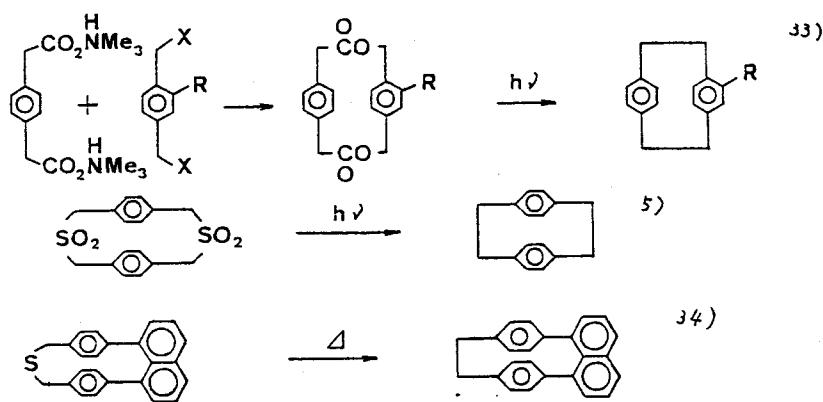


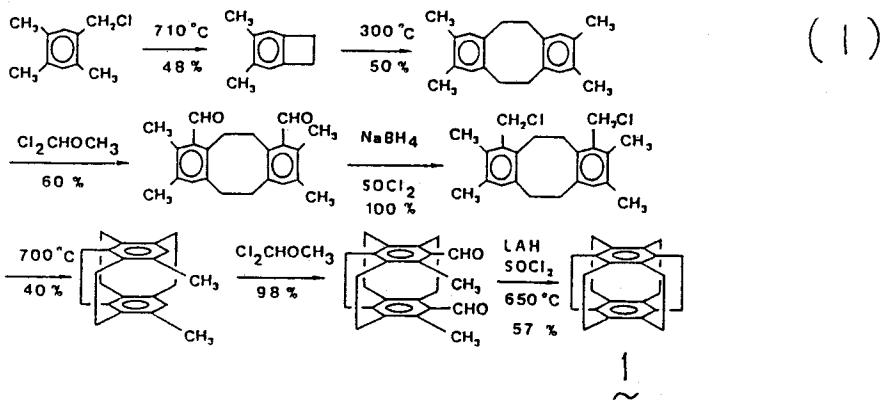
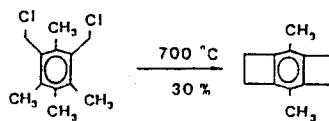
[E] シクロファンを合成中間体として変換反応を利用する新しいシクロファン合成





[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]型によるシクロフラン骨格合成法は、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て種々のアルキル化法の応用であるが、有機合成手段の開発に際し、指向性という点において極めて今日的な観点に立った注目される手法といえる。中でも、吉野らによるマロ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り扱い易さの点からも特徴的である。[3.3]系シクロフランを始め多種のシクロフラン合成に成功をおさめている。ただし、シクロフラ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は、これに必要な高度稀釈条件の適用のため、しかし反応性の高いカルバニオンの性質上、高い收率の確保は望めなかつたり、強塩基採用のために副反応の追跡、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除去する必要性のためシクロフラン骨格構築後も尚化学的反応条件下で置かねばならぬなど、シクロフランを構成する不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 脱離反応に更に改良が加えられた。トリメチルシリルアミニ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重化による [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、より温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よって脱離誘発させる手法を開発した。アセトニトリル沸点付近での遂行を可能し、[A]型と同じく有機合成手法の今日的要請に因む向けていることが窺われる。Keck らもまた、ヘテラゾールのメ-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す各種 [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、カツフリニグ收率は比較的高く、置換基を持た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。

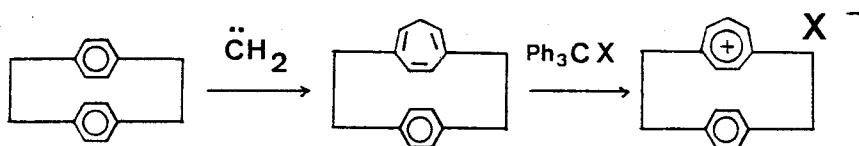
[C]は、熱や光、折、反応開始剤としてのルイス酸などを利用して環状付加反応を応用したものである。有機合成手段としては、前駆体の調製が決して容易でないのが難点で、特定のシクロファン骨格構築以外への有用性は少ないようである。しかし、この内、西田らによるとシクロブタニ環の潜在的な反応性の高さをうまく利用した手法となる [n] ハラシクロファン類の合成は收率も高く、注目され、今後の応用性の展開が期待されるであろう。

[D]は、第三試薬として種々の還元剤を利用する分子内両末端官能基をカツフリニ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、溶媒の精製と初回にてかなりの労力を強要され、有機合成手段の指向性といつては點から一般的の応用性には問題があろう。また、全般的に收率も満足のいくものではなく、多くの場合種々の比率でのカツフリニグ

混合物となるべく、目的生成物の分離・精製にも問題を抱えている。この内、シクロフラン骨格の構築と同時に最終段階で対応する元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が巧みに応用が。テトラチアフルバーレニ(UFF)を構成成分とするシクロフラン合成のシリーズについて Staab らにより報告されだが、興味深い。

[E]型は、比較的入手容易なシクロフラン自身を合成中間体として、元電子系成分へ変換・多架橋シクロフランへの変換・転位反応を利用して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クトンへの変換と馬区使て、收率は低いながらも合成し難くかった多くのヘテロフランの合成に成功をおさめている。また、三角らは、[2.2]メタシクロフランを出発原料として [2.2]ピレフランの合成を初め、[2.2]ハラミクロフランを原料としてアズレンフランやトコビリオフラン³⁵⁾などが非ベンゼン系シクロフランの合成など、シクロフランに特有の物理化学的性質を有機合成手段に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を利用して合成法であるが、一般的にその反応条件下でそれ以前駆体そのもの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、应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、汎用性へテロ原子を架橋部に含む安定なシクロフラン骨格構築後の環縮小反応を利用した手法は従来のシクロフラン合成法の主流となって来

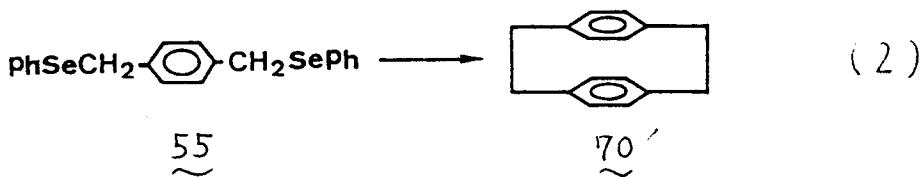
長点は留意せねばならない。今後将来においても新手法開発の際、前駆体が容易に高収率で供給できること、更に適切な条件の採用により容易に母体シクロファンへ環縮小変換可能なことの二点の確立において、この型の合成手法はその利用価値を決して失はないと考える。

以上、この型のシクロファン合成法も、それら中の前駆体の化学的性質と基本として目的とする特定のシクロファンの合成に個々適切に見出されて來ており、との一つの合成法もあらゆるシクロファンの合成に万能であることはない。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り、低収率ではあるが溫和な条件での合成が可能であったりと少しあり一長一短の特性を備えているわけだ。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。いわゆる有機合成手段という観点に立つ限り、より溫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、また、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、イオウ化合物を用いた合成化学の発展が今日の壮大なシクロファン化学の大成に大きく寄与して、これは既述したが、近年、このイオウと同じカルコゲン原子の一員であるセレン (^{75}Se) を用いて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て来た³⁶⁾。い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はこれまであまり注意が払われて来なかつた。合成手段への応用性は其特點によってくるものか、本論文中で述べるようにセレン化合物群の持つ物理化学的特性、特に、統じて高い反応性の起因にイオウの化学に連んでいく

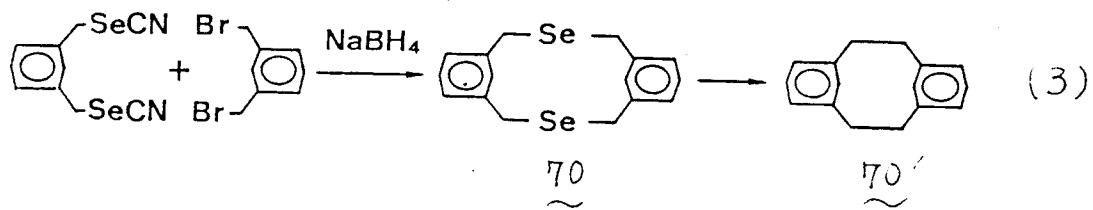
以上である。著者は、その物理的性質とともに化学的性質を考察・検討することによって、有機セレン化合物と合成中間体との炭素-炭素結合の新しい形成反応条件を見出し、シクロファン合成への応用を目的として本研究に着手した。その結果、

(i) 非環状有機セレン化合物について熱分解反応条件に対する性質を調べ、特にベンジル位メテレンのような活性メテレンにセレン原子が直結したセレニド類はその炭素-セレン結合間に容易に開裂することを見出した。これをを利用して、有用なオレフィン類合成への応用を初めてして、ベンジルフェニルセレニドやジベンジルセレニドの気相熱分解による新しい炭素-炭素形成反応を見出し、ビベニジル類や興味ある化合物を高収率で合成するこ³⁷⁾とに成功した。
そして、前者の型の応用、すなわち、分子内両末端にフェニルセレニド基を有する非環状ビスセレニドの熱分解により[2.2]ハ"ラシクロファンの合成にも成功した。すなわち、有機セレン化合物を用いてキノジメタンの新しい発生源の開発という観点で特徴づけられる。



(ii) 環状有機セレン化合物、すなわち、ジセレナシクロファン骨格構築の後に種々の脱セレン化条件を適用して母体シクロファンへ導くことを検討した。チオールに対するセレノールが塩基性下(セレノレートアニオン)に極めて酸化され易いため、一般的にセレナシクロファンの合成は非常に困難であったが³⁸⁾。還元的高度稀釀条件下、反応系中でこの短寿命のアニオンを逐次発生させることを見出し、ジセレナシクロファン・高収率合成法が確立された³⁹⁾。この方法の適用により、生化学的な見地から大きな興味

がもじゆるクラウニ・エーテル環に高収率で初めてセレン原子が導入された。従来の方法では得られない興味ある環状セレン化合物、高収率合成が可能となり。また、得られたジセレナシクロファンに熱分解条件や転位反応・加水分解条件、また、リニ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、ジセレナシクロファンを合成中間体とするシクロファンの新しく一般合成法の確立に至った。ジセレナシクロファンを得るカップリング段階での収率が高るので、ジアシクロファンと経由するシクロファン合成法に優る例も多く見出され、広い応用適性が期待されるシク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-およびジセレニド類の熱分解反応

一般に、有機セレン化合物は対応するオウ化合物に較べて不安定なものが多く、たとえばスルホンに対するセレノンなどは取扱いが困難で不安定、単離確認がこれまでされてきた場合も数多く知られている⁴¹⁾。また、チオールに対するセレノールは塩基性下において直ちに酸化されてジセレニドを形成してしまうが、特にタブロセレノールであると分子間でのカップリング反応が起こり、不溶性のポリマーを生ずる結果となってしまう^{36), 42)}。合成

手段に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、これで物理化学的特性の一因となるにあつた。こうして実情の中、Chu や Lewicki ちは、ビス(ジフェニルメチル)ジセレンド⁴³⁾が、熱くよりセレン金属を遊離して、1,1,2,2-テトラフェニルエタンを生ずることを報告している⁴³⁾。また、Couture ちは、ビス(アントリルメチル)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⁴⁴⁾。いずれも合成手段としての観点に立ちたるものではないが、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、その結合エネルギーから推測するより、セレン原子の関連する結合が、統じて熱的に活性であるという特性か、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。

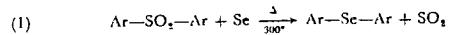
表 1
Strength of chemical bonds

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)

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した以外、まだ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⁴⁵⁾やセレンシアナート体⁴⁶⁾ (= 選元剤 (ナトリウム金属、水素化ホウ素ナトリウム他) と作用させて調製するセレートアニオンと対応するハライドとのカップリング反応⁴⁷⁾によりモ) 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) セ

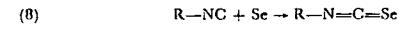
Aromatic monoselenides are formed by heating symmetrical diaryl sulfones with elemental selenium⁴⁻⁷ to temperatures in the 200-300° range. This procedure (equation 1), while it represents the initial discovery of the



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).⁸ The latter split:



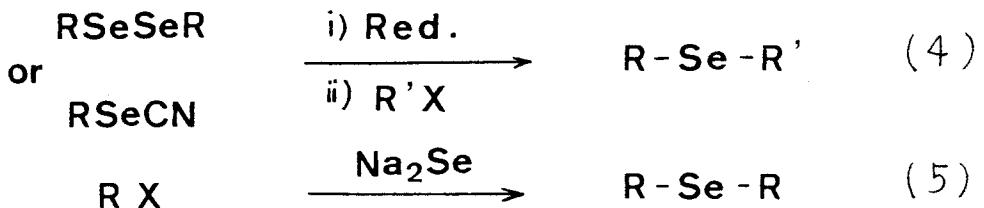
Solutions of isonitriles in solvents boiling generally below 100° (petroleum ether, ether, benzene, chloroform, etc.) react readily with powdered elemental selenium to give the corresponding isoselenocyanates (equation 8)



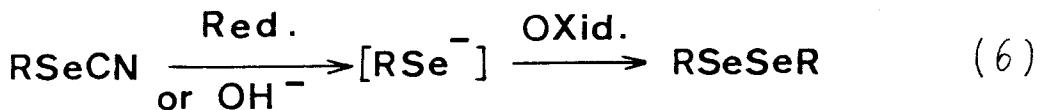
in good to excellent yield.⁹

(ref. 36) **

レニド類合成法⁴⁸⁾も知らかっているが、本法はそのカップリング收率が低く対称セレンイト類合成にしか適用できないこと、しかも、ナトリウムセレンイトが高価である点など、セレンイト合成法としては特殊な場合に限らず合成手段として価値は低い。



次に、ジセレンイト類について⁴⁵⁾、上法により調製したセレノ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、セレノ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、モ)セレンイト合成の際にもその副生成物として生成するほどで、このため、ジセレンイト合成は(ほぼ定量的に進行する例)が多くなる。



以上がV.R.にて合成(及各種モ)-、ジセレンイト類V.について、熱的活性化着目してセレンの酸化状態を高めることなく、セレンイトのみで気相における熱分解を行なわせめた。表2はその結果である。セレンイト^{2, 5, 8, 10}を除く他のセレンイト類¹²、20mmHg の減圧下、400°C付近でも反応するが条件検討の結果、全体にて最高收率で進行するのは約600°Cであることを見出した。比較のためオベテ 20mmHg - 600°Cでの反応結果である。^{2 - 9}のセレンイト類は、ベンゼン環+セレン原子との間のメチレン数が

増加する順に配列である。概観ると、メレン炭素が存在しないジエニルセレニド²の場合は、この条件では原料セレニドが殆ど回収されるが、この間にメレンが1個存在するベンジルエニルセレニド³は高収率でビベンジル¹²およびジエニルセレニド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、左ネチルセレニド⁵は²と同じ全く反応せず、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ビベンジルを与えることがわかる。⁶は⁴と全く同じ成分から成るジセレニドであるが、やはり⁴と同じ金属セレンを遊離して反応はほぼ定量的に進行する。以上のように、反応が進行するためには第一段目にて炭素-セレン結合間での開裂が起こるニカ必従であるが、この時点では²から⁶までの一連の反応に共通して、ベンジルセレニド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

		RECOVERY
1 PhSeSePh	<u>2</u>	
2 PhCH ₂ SePh	<u>3</u>	PhCH ₂ CH ₂ Ph + PhSeSePh 92% <u>12</u> 98% <u>2</u>
3 PhCH ₂ SeCH ₂ Ph	<u>4</u>	PhCH ₂ CH ₂ Ph + Se 80 <u>12</u>
4 PhCH ₂ CH ₂ SePh	<u>5</u>	RECOVERY
5 PhCH ₂ SeSeCH ₂ Ph	<u>6</u>	PhCH ₂ CH ₂ Ph + Se 98 <u>12</u>
6 PhCH ₂ SeCH ₂ CH ₂ Ph	<u>7</u>	PhCH=CH ₂ + PhCH ₃ 96 <u>13</u> 48 <u>14</u> PhCH ₂ CH ₂ Ph + Se 37 <u>12</u>
7 PhCH ₂ CH ₂ SeCH ₂ CH ₂ Ph	<u>8</u>	RECOVERY
8 PhCH ₂ CH ₂ SeSeCH ₂ CH ₂ Ph	<u>9</u>	PhCH=CH ₂ + Se 95 <u>13</u>
9 n-C ₆ H ₁₃ Se n-C ₆ H ₁₃		RECOVERY
10 n-C ₆ H ₁₃ SeSe n-C ₆ H ₁₃	<u>11</u>	n-C ₆ H ₅ CH=CH ₂ + Se 90 <u>15</u> n-C ₁₂ H ₂₆ 7 <u>16</u>

$\underline{8}$ に適用したところ、やはり、ベンジルセレノ成分を持つない $\underline{8}$ は全く反応することなく回収されたが、ベンジルフェネチルセレニド $\underline{7}$ は、この推論を反映して、容易にセレン金属を遊離しビベンジル以外に種々の開裂過程を経て、ステレン $\underline{13}$ やびトルエン $\underline{14}$ を与えた。ジフェネチルジセレニド $\underline{9}$ は、ジフェニルジセレニド $\underline{2}$ やびジベンジルジセレニド $\underline{6}$ に形式上対応するが、上のようにベンジルセレノ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テレンとはほぼ定量的に与えた。これは構造的な要因にてセレノ-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。それ裏付けて、 $\underline{10}$ やび $\underline{11}$ のセレニドは、 $\underline{8}$ やび $\underline{9}$ のセレニドに対する反応性で一般的のアルキル基と適用したものである。反応性はやはり対応してジセレニド $\underline{11}$ の場合が容易にセレン金属を遊離して、オレフィンを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ネチルラジカルの反応性に関する示唆的な結果である。以上のもとより、ジセレニド類の熱分解結果から、

(A) ベンジル位活性メレンに直結したセレニド構造を有すること

(B) ジセレニ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。

生成物にて、ビベンジル、オレフィンのいずれかを与えるかという観点に立てば、これらセレニド類は大きく次の4つタイプに分類することができる。

(i) (a) 対称にベンジル成分を有するセレニド類 ($\underline{4}$, $\underline{6}$)

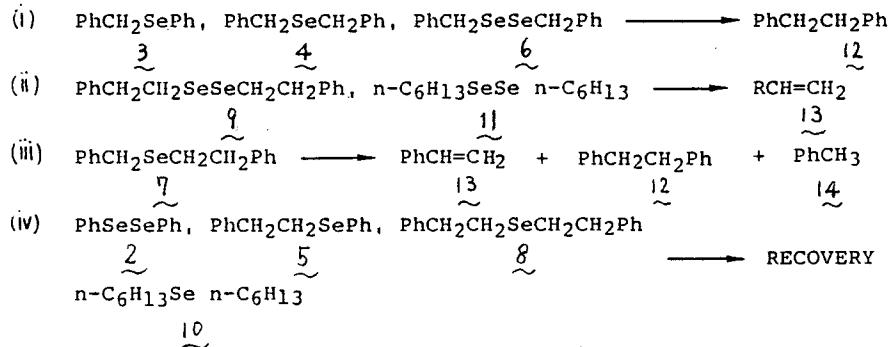
(b) ベンジルフェニルセレニド ($\underline{3}$)

(ii) ジフェネチルジセレニド類 ($\underline{9}$, $\underline{11}$)

(iii) ベンジルフェネチルセレンイト (7)

(iv) ジフェニルジセレンイト および アルキルセレンイト (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生ずる(a)、あるいは、ジフェニルジセレンイト 2 もしくはベンジルを生成する(b)。炭素セレン結合開裂により生ずる二元セレンラジカル(b)と同様、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³⁷⁾。

表 4

PYROLYSIS OF ArCH_2SePh TO $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$
AT 600 °C - 20 mmHg

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

Ar	YIELD (%) OF $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$
C ₆ H ₅	4
p-CH ₃ C ₆ H ₄	17
m-CH ₃ C ₆ H ₄	18
o-CH ₃ C ₆ H ₄	19
p-ClC ₆ H ₄	20
m-ClC ₆ H ₄	21
o-ClC ₆ H ₄	22
p-BrC ₆ H ₄	23
p-MeOC ₆ H ₄	24

Ar	YIELD (%) OF $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$
C ₆ H ₅	3 92
p-CH ₃ C ₆ H ₅	25 87
p-ClC ₆ H ₄	26 73
o-ClC ₆ H ₄	27 72
p-BrC ₆ H ₄	28 83
p-NO ₂ C ₆ H ₄	29 73
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	30 66
p-CH ₃ O ₂ CC ₆ H ₄	31 90
p-CNC ₆ H ₄	32 73
1-Naphthyl	33 76
4-CH ₃ -1-Naphthyl	34 90
2-Thienyl	35 92
2-Pyridyl	36 68

ハロゲン、メトキシ基やニトロ基にも適用され、比較的良好い收率でビーベンジル類の合成が可能であることがわかる。更に、縮合芳香環、複素環にも適用し得る点は一つの特長である。タイプ(ii)における⁹は、金属セレンを遊離して定量的にスチレンを与えるが、生成が予想される1,4-ジフェニルブタニは見出されない。恐らく、生じたフェネチルセレノラジカルが自己脱HSe・過程を優先して起こすことを示している(図2)。同じタイプ(iii)である¹¹については若干のドテカンも得られることから、これは、脱離反応とより有利に位活性水素を有しているためヘキシルラジカル形成過程の競争が示唆され、⁹の場合の機構考案を一層裏付ける結果といえる。タイプ(iii)は、容易に金属セレンを遊離してスチレンおよびビーベンジルを与える。また、かなりのトルエンを形成するか、や否や、タイプ(ii)におけるフェネチルセレノラジカルからの自己脱HSe・過程も平行して進行していることがわかる(図3)。

図 2

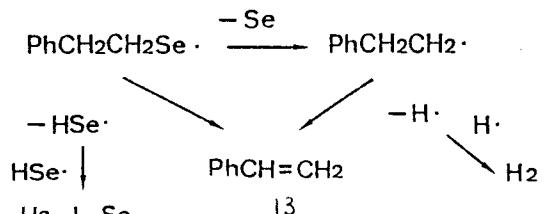


図3

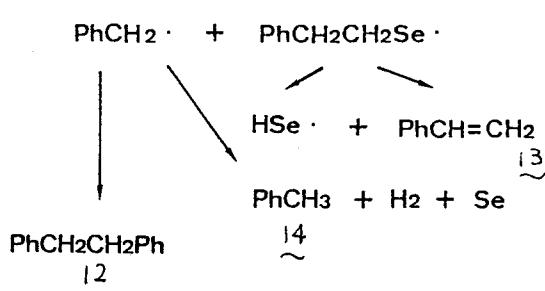


表 5 から、この種の熱分解においてはベニシルラジカルの反応性・安定性に及ぼす置換基の影響は見受けられないことがわかる。表 6 は、このタイプ (iii) の合成応用例である。特に、ビニルベンゼン系は、溶液反応で合成される際⁴⁹⁾、一般に共存する微量の酸などによって重合し易い性質を考慮すれば、気相反応によるこの方法はポリオレフィン類の新しい合成手段として注目できる。タイプ (iv) は、容易に開裂するジセレン二ドやヘニシルセレン二ドなどとは異なって全くの原料回収である。しかし、この内ジフェニルジセレン二ド⁵⁰⁾は例外で、恐らくラジカル的開裂してビニルセレンラジカルを形成するか、次の過程で再結合が起こり、結果的に出発物質ともならざと思われる。この熱安定性により、(ii) はまだ、タイプ (i) (b) の熱分解によってもほぼ定量的に生成する点、留意すべきである。

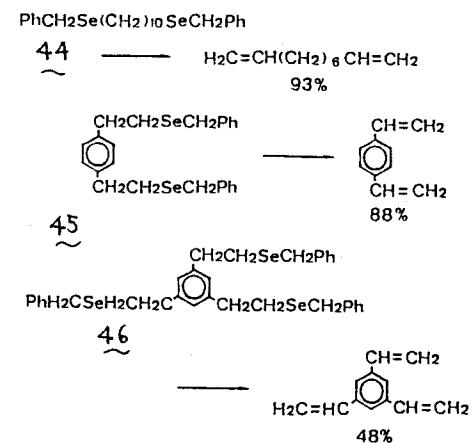
表 6

TABLE 5

PYROLYSIS OF ArCH₂SeCH₂CH₂Ph
AT 20 mmHg · 600 °C

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

APPLICATION TO USEFUL OLEFIN SYNTHESIS
BY PhCH₂SeCH₂CH₂Ph TYPE PYROLYSIS
AT 20 mmHg · 600 °C



さて、数多く知られているビベンシル類の合成法の中で最も簡便で基本的なものはベンシルハライド類を基質とした Grignard 反応 × Wurtz 反応などである。しかし、両者共に分子内に含まれる置換基の影響によって、その

応用の範囲が極めて限定されている。その点、ジベンジルスルホン類⁶⁾、ジベンジルオキサレート類⁵⁰⁾、引抜き反応によるビベンジル類の合成法はそれを補なう方法といえる。それでも尚、オヘテ⁶¹⁾置換基の類似に適用可能というわけではなく、たとえば、後者の方法ではニトロ基やメトキシ基を有したオキサレート、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され、分解反応が昇華に先行するためである。タイプ(i) (a) のジベンジルセレンイト類、また、同じく(b) のベンジルフェニルセレンイト類の熱分解反応も新たに確立されたビベンジル合成法である³⁷⁾。この前駆体セレンイトは收率良く、容易に調製可能であり、特に、タイプ(i) (b) 法では両分解生成物の一方であるジフェニルジセレン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)。私、これ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できなかつて置換ビ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

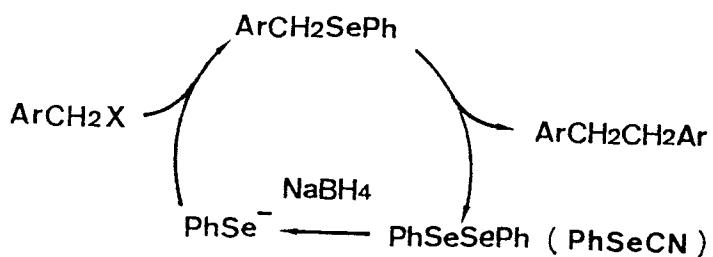


表7は、ベンジル位が活性メチレンであることに着目し、タイプ(i) (b)を応用した例である。こうした応用性は、これらセレンイトにおける熱的に炭素-セレン結合が活性化されて開裂し易くなつており、更に、生成物の一元であるジ

$\text{PhSeCH}_2\text{SePh}$ 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

ようだ操作・装置によって行なわれる。試料

を詰め、アクリル管の中央部を予備加熱

($600^\circ\text{C} - 90\text{ sec.}$) において、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で混入する心配は殆んど無い。ショット部

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ーある

いは液体クロマトグラフーにより分離精製するものである。熱分解炉

TABLE 7

ANALOGOUS REACTIONS TO PhCH_2SePh TYPE

AT $20\text{ mmHg} - 600^\circ\text{C}$

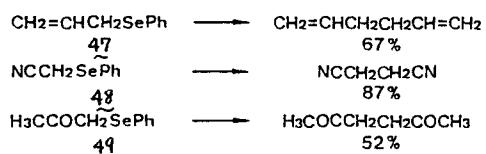
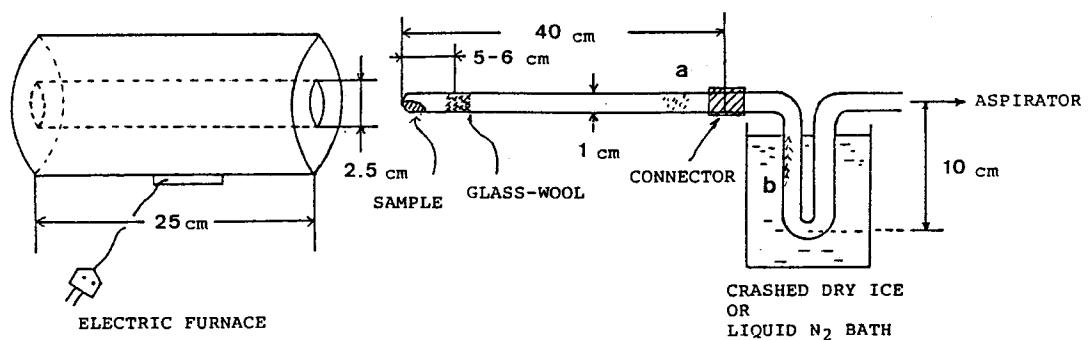


図 5 気相熱分解装置



は、收率向上のためにはできるだけ長い方が良いことわかる)。25cm³の tube 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($0.1 \sim 0.01 \text{ mmHg}$)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 $1\text{ mmHg} \sim 3 \text{ mmHg}$ 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、セレニド類以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)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く炭素-炭素結合形成反応の根柢を見てみたいが、特に置換ベンジルフェニルセレニドの熱分解法はサイフル図 4 からもわかるように、クリーンで簡便なビ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された⁵¹。すなわち、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フテレン 52 が主生成物にて、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 が单一生成物となる。また、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

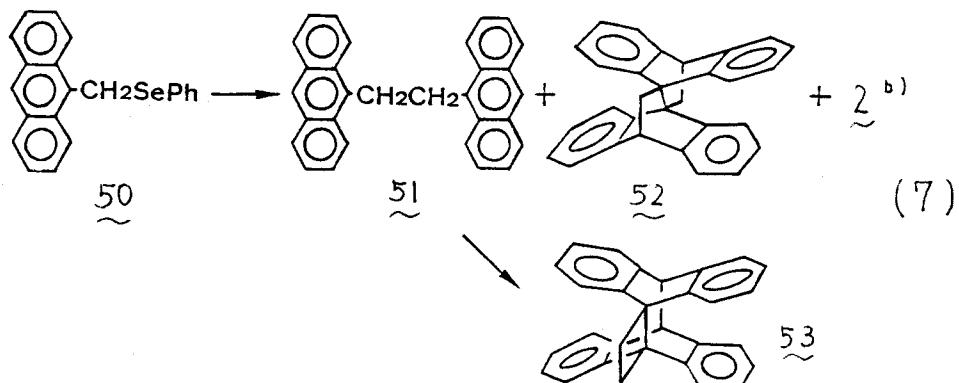


表 8 50 の分解反応

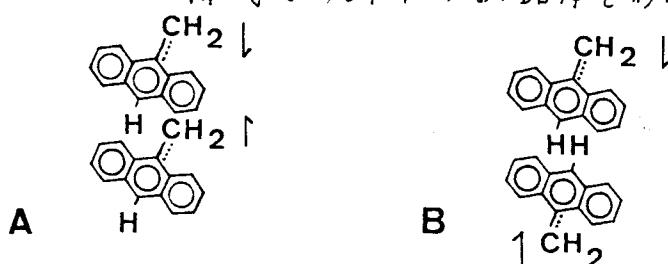
	51	52	53	2 b)
flash vacuum pyrolysis (600°C - 20 mmHg)	91 %	0 %	0 %	94 %
pyrolysis in a sealed tube (150°C - 5 min.)	14	82	0	95
pyrolysis in toluene (170°C - 735 min.) a)	24	68	0	95
photolysis in benzene (r.t. - 4 hr.)	0	66	25	95

a); second order reaction($t_{1/2}$: ca. 8 min.), b); PhSeSePh

$a_0: 9 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

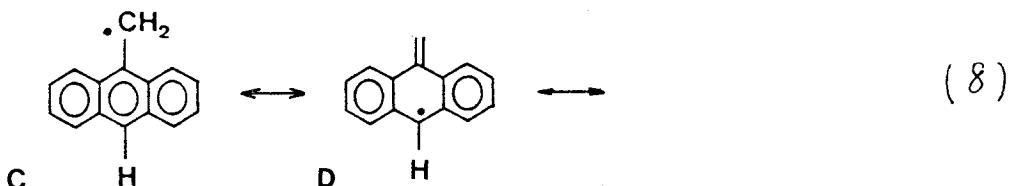
17. セレノリビドロテレン 52 が主生成物として得られる。この場合ジアントリルエタンが分子内 Diels - Alder 反応を起した光原子価異性体、ビフラン 53 が副生成物として得られて来る。反応はどの条件下でも完全に進行し、一方の生成物であるジフェニルジセレンド 2 もほぼ定量的に得られる。リビドロテレン 52 は、既に G. Felix らによりアントリルメチルクロリドのメチルマグネシウムヨードによるカップリング反応⁵²⁾を初め、同じく A. Couture らによりビスマントリルメチルスルフルブド⁵³⁾によるセレンドの熱、および光分解⁴⁴⁾によて得られたことが報告されている。この種の反応における 52 セジアントリルエタン 51 の生成機構は、中間に経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解釈

図 6

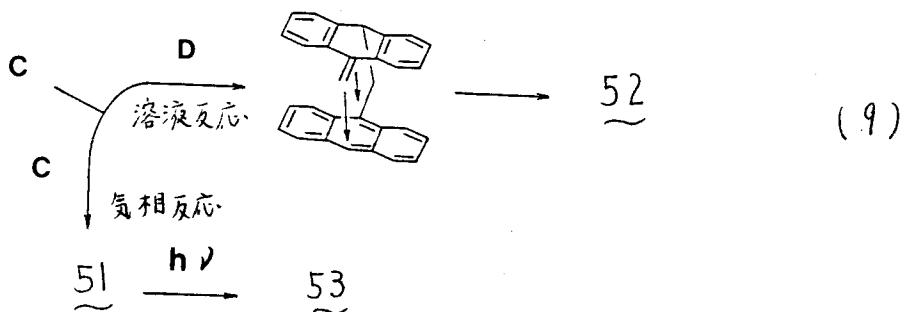


されている。A のように head-to-head でカップリングする 51、E ジン構造の 51 を与える。このものは光化学的 (= (4+4)) の環状付加反応を行ない 53 へと異性化するが、これは熱的には非常に安定なアントリルメチル二量体である。一方、B のように head-to-tail でカップリングすると一段階あるいは二段階を経て 52 を与えるというものである。この反応は形式的には三本のヘ結合を形成する ($5\pi_s + 5\pi_s$) 型の環状付加反応の新例として注目され、多くの研究がなされて来ている⁵³⁾。

本節で見出された、アントリルメチルアントラセン⁵⁰の分解反応は、反応過程の状態によくそれがどの生成物の生成比が大きく変動するのであるか、レピドフロテニ⁵²の生成には環内 10 位で反応するラジカル種を必ず経由していくことはどういふから、これはラジカル濃度が高くなるほど（溶液反応）、ラジカルメチレン部が溶媒和されており、その結果でラジカル D の反応性と重要性が相対的に高まると考えられる。最右限

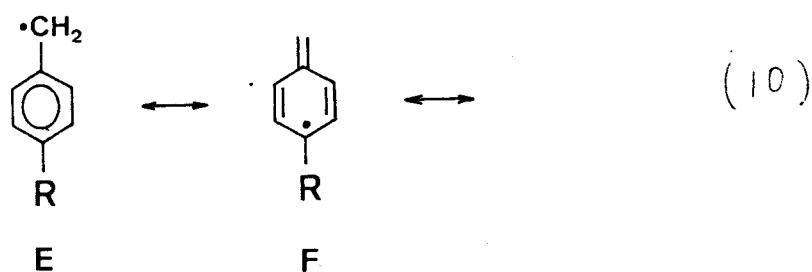


に稀釈された状態、すなわち、気相反応では脱溶媒和エネルギーを全く必要ないのでラジカル消費過程にて最も反応性の高いメチレン部でのカップリング生成物が单一生成物となると解釈できる。



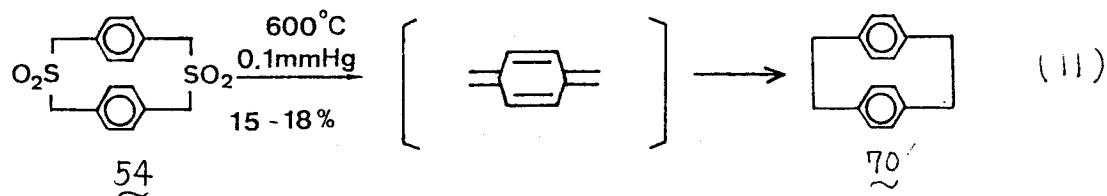
尚、この型の分解反応で芳香環成分がアントリル基では異なる、通常の置換ペゼン環の場合、気相における条件を除いて、溶渡状態での熱分解条件下では 200°C まで全く反応せずアントリル基に特有の性質である。これは形成されるラジカルの安定性、すなわち、F のうえに大きな共鳴エネルギーの損失を除

儀なくさる限界構造式しか存在しないため、気相における熱分解条件で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 様の二量化が即座に進行する、うなごとを如実に示している。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は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こうという点で留意される。以上、こうして、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には勿論興味深いことではあるが、レピドフテレン 52 メシアントリルエタン 51 を含む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。

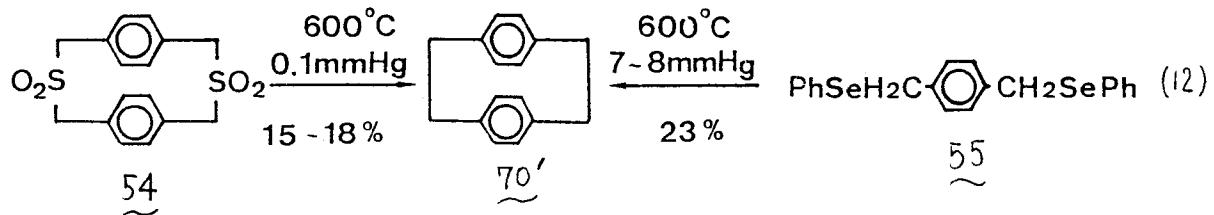


3) [2.2]パラシラフラン合成への応用および種々の興味ある熱分解反応

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クロオラン化学において極めて重要な合成手段となつて来て、これは既述した。⁶⁾ [2.2]パラシラフラン 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キシメタンの二量化によって生成すると言わゆっている⁵⁸⁾。序で説いて、シクロオラン合成法分類 [B] のタイプの基本である。

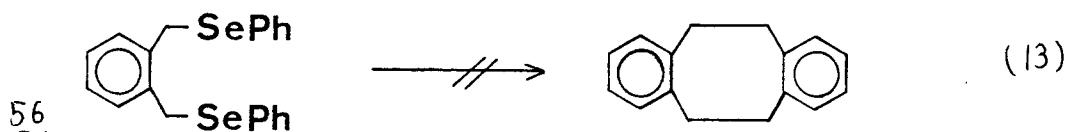


著者は、本熱分解反応、タイプ(i)および(iii)の熱分解で共通に形成される安定なベンジルラジカルの二量化によりビベンジルを与えるという尋ねの考察から、タイプ(i)(b)を利用して両末端(フェニルセレノ基)を有するビスセレンード⁵⁵と熱分解反応により、バラキジメタン形成の可能性を期待している。

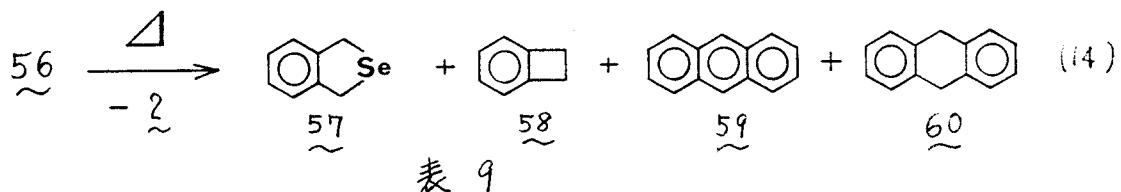


実際に、7~8 mmHg~600°Cという熱分解条件で、従来のスルホニ法と同じ程度の收率ではあるが⁵⁵⁾、[2.2] ハラニクロファン $\sim 70'$ を得ることに成功した。これは非環状セレニドから一段階でハラニクロファンが得られた最初の例であるが、スルホンに較べてセレニドがかなり高い蒸気圧を有しているので、特に、減圧度および熱分解温度をよく制御することにより收率の向上は可能であると思われる。

同様に、オルトセレニウム⁵⁶に適用したところ、生成が予想される[2.2]オルトリカーファン⁵⁶は全く得られなかつた。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みならず、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、減圧度が高すぎると（3mmHg）、原料セレン⁵⁶が殆んど回収されず、低下すればつれて8mmHgでは原料も回収されず、オルトリカーファンが分子内で環化したベンゾシクロフタレン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つてアントラ



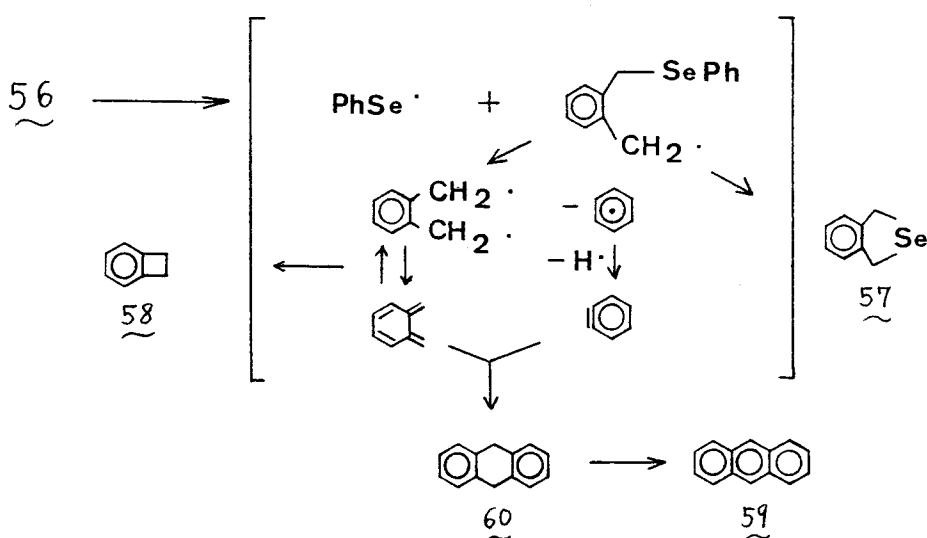
セン 59 も低収率ながら生成することがわかる。



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

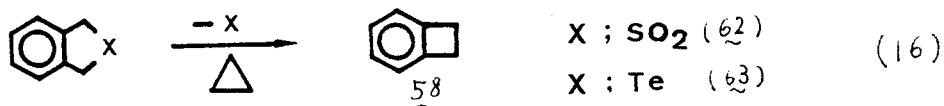
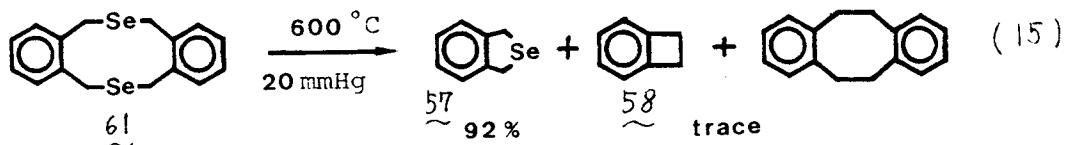
の生成機構は、ジヒドロアントラセン 60 も確認されるから、このものを中間体とする次のような経路を推察している。

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つたが、これはビスセレンの熱分解反応が単純にはスルホンのそれと全く同じ機構で進行するのではないことを唆している。熱分解生成物の内、ジヒドロベンジルセレナゾール 57 の熱的安定性の

高さは大変興味ある結果である。このものは、ジセレナ[3.3]オルシクロファン⁶¹の熱分解によてもほぼ定量的な收率で得られることがわかるが⁵¹、対応するスルホニ体⁶²⁵⁷とテルル体⁶³⁵⁸が熱的条件下で容易に脱Xして、有用なベンゾシクロファ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。



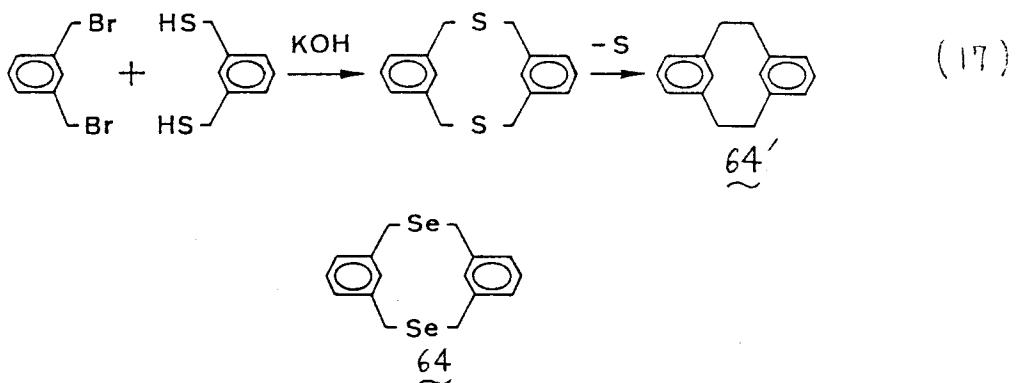
セレナゾール⁵⁷そのものと同じ熱分解条件に供しても⁵⁸は皆無で殆んど原状回収であることから、このベンゾヘテラゾールではセレナ体⁵⁷において極端に高い蒸気圧分子となり、また、その熱安定性がかなり向上している二つの二点が結論できるが、その原因については現在ところ不明である。これは、⁶¹と同様、同じベンジル位メチレンに直結している炭素-セレン結合であるといえ、分子全体では極端に安定化に寄与する例として初めて見出されたが、有機セレン化合物と有機合成手段に用いるべく開発する際の示唆的な熱分解結果である。

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うため合成手段として利用する際には、その熱分解温度、また、出发セレン化合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点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

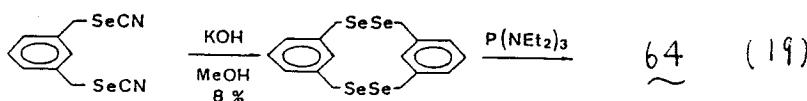
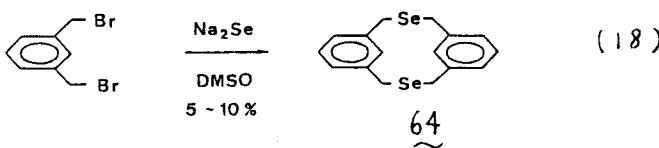
1) ジセレナシクロファンの高収率合成法の確立

一般に、ジチアシクロファンは水酸化カリウム存在下、高真空条件を適用してジオールに対応するジフロミドとのカッパリニグ反応により容易に合成される²⁸⁾。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つて來た(式 17)。一方、ジセレナシクロファン 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、その合成を行う点になるとジチオールと対応するジセレノールが塩基性下(ジセレノレートアニオン)に非常に不安定で、[1]節でも論じたように速やかに空気酸化を受け分子間カッパリニグ反応によりジセレンンドのポリマーを形成し易い。

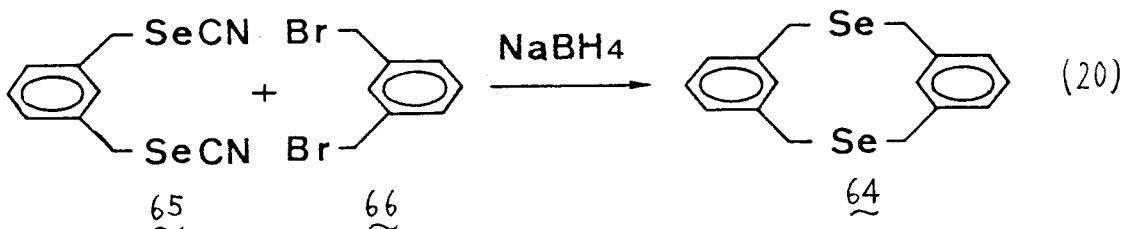


そのため、従来より知られるジセレナシクロファン合成法を採用する限り収率は極めて低く、シクロファン合成手段として有機セレン化合物を利用するためにはまだ二段階での条件検討・開発が必要な課題である。R. H. Mitchell はビスブロモメチルベニゼン 66 をナトリウムセレンノドレート自己カッパリニグさせ、ジセレナ [3.3]メタシクロファン 64 を 5~10% 得たことを報告している⁵⁹⁾(式 18)。また、同じく、ビスセレノシアナートメチルベニゼン 65 をアルカリ存在下二量化させてテトラセレナシクロファンを一旦経て後、 $P(NMe_2)_3$ を用いて 64 へ導いている³⁰⁾(式 19)。これら唯一の報告による方法は必ずしも

低收率で、不溶性オリマーから目的物 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イト、 Na_2Se 、が入手容易でないなど、シクロファン新合成法の開発に際しては、セレノレートアニオン、著しく酸化しやすい性質、起因して、これら諸問題の解決をねらっていた。



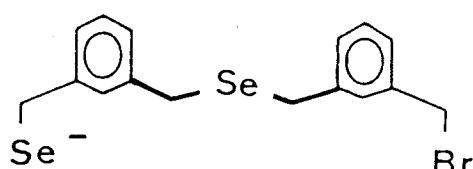
このような情況の下、[1]節で論じた各種セレンイト合成法中、特に容易に得られる安定なセレノシアナート誘導体⁴⁶⁾ (=水素化ホウ素ナトリウムのうる還元剤と作用させて) 調製するセレノレートアニオンに各種ハライドと反応させて高収率で得られるセレンイト、すなわち、炭素-セレン結合形成を行なわしめるという簡易かつ温和な還元的反応条件⁴⁷⁾は第一回試行されるべきであろう。すなわち式(17)に対する、式(20)に示すような経路を計画設定して、その反応条件の検討を種々行なった。表12、その結果まとめられてある。条件1では、ビスセレノシアナート体 65 (=水素化ホウ素ナトリウムと作用させて得られるビスセレノレートアニオンのエタノール溶液) およびビスブロム体 66 のエタノール溶液を小分けの滴下ロートにて調製し、窒素下で高度稀釀条件を適用して



反応させたのであるが、得られることはほとんどホリマーで、約 60% の 66 を回収したに過ぎず、目的物 64 は皆無であった。反応中にも、空素下で行なっているにもかかわらず、セレロレートアニオンは滴下ロート内に次第に不溶物が析出しあつての状態であった。最初から、極めて不安定なセレロレートアニオンと形成させ、しかも、長時間を要して滴下するという点に原因があると考え、セレロレートアニオンは反応系中で逐次発生させること、次の方法を採用することとした。すなわち、65 および 66 の両者と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ロシアナート体がプロト体に較べて圧倒的に高い、という知見に基づく。実際、ニカラップリコ

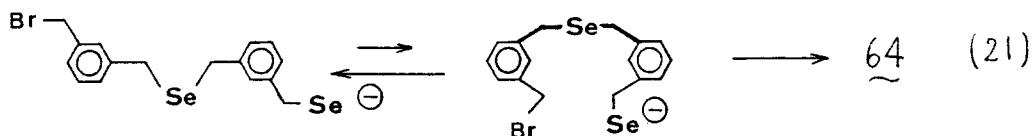
表 10

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



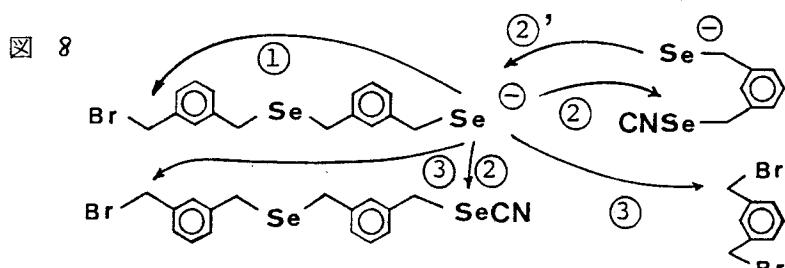
反応操作が混合滴下法で可能ならば、合成手段の指向性・観点から一層の改良・簡略化となるであろう。条件2はその結果である。条件1の場合と同様、殆んど“か”ポリマーの目的の64は皆無であった。しかし、ビスブロム体66は約40%しか回収されがながら反応している次第であるか。得られたポリマーの構成成分には部分的にブロミド66に由来する成分が組込まれていることが示唆された。このことから、次の大きなステップへの足掛かりとなった。すなわち、ジセレンシクロファン64の生成が必須な第一段目の炭素-セレン結合は明らかに形成されていることが理解される。反応条件1, 2からの結果を考慮して分子内閉環反応が効率良く進行しない理由の可能性として、

(i) エントロピーの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、分子間直線状ポリマー化反応と優先して起こる



(ii) 形成されたセレノレートアニオンがエタノールから脱溶媒化しにくく、分子間衝突によるポリマー化反応の重要性が相対的に高まる

(iii) エタノール中の水素化ホウ素ナトリウムが高度稀釀条件下、効果活性量を減少させてセレノ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ート体などの分子間反応を初めてて、様々な形態の直線状ポリマーを与える



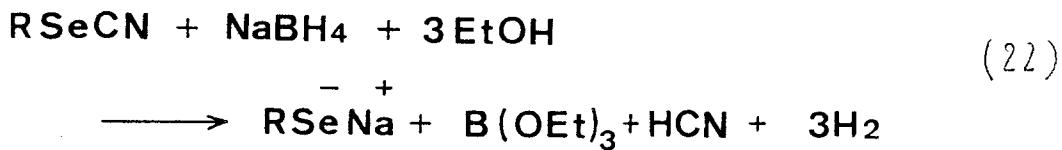
- ① intramolecular coupling
- ② diselenide coupling (containing oxidative path ②')
- ③ intermolecular coupling

(iv) 形成されたセレノレートアニオンが、微量ではあるが混在する酸素等によって直ちに酸化され直線状ジセレニドのポリマーと形成してしまう(②')。これは、高度稀釈条件下での反応であるため、一度敏感に影響を与えるであろう等を検討する必要がある結論(IV)。シチア[3.3]メタシクロファンのX線構造解析⁶⁰⁾および分子模型による考察から、シチア[3.3]系メタシクロファンにおいては歪みはほとんど無く、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。すなはち、「エタノールからセレノレートアニオンの脱溶媒化はどの効率良く行なう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のかという段になると遂に新たな問題への進展へつながる。それで大過剰量の試薬によって副反応の追跡を余儀なくされることも考慮しておか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斷に供給できるシステムはどうすれば達成できるか?」ということである。問題点(iv)については一例として内と不活性ガス体(N_2 , Ar)で飽和させるより工夫しないで済まざるであろう。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) セレノ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機能の低い溶媒
- (b) 水素化ホウ素ナトリウムに不活性である溶媒
- (c) 精製法の容易なもので、空気特性和過酸化物や酸素を何とか處理する方法で除き得る溶媒

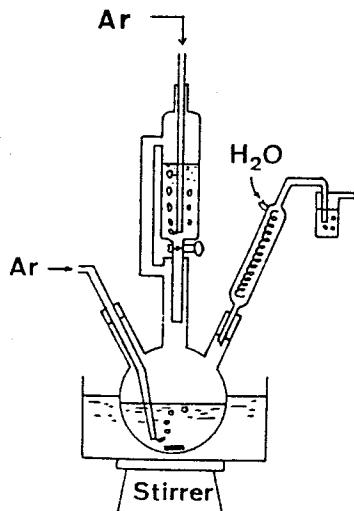
特に、(a)(b)の基準の重要性からトライヒドロファン(THF)を選んだ。エタノールはプロトン源として反応に関与するので全く用いがない訳には行かない。

い。そこで、反応条件 1, 2 を用ひて溶媒としてエタノールと THF と試行的く 1:1 で混合して反応させたのが条件 3 の結果である。予想は正に的中した。



前述、皆無であったジセレナ [3.3]メチラフラン 64 が 34% で得られ成功した。ホリマーの生成は極端に減少して、この分離精製也非常に容易になった。また、この混合比を 1:19, すなわち、THF 中にエタノールが僅かに溶けているという溶媒系を採用したのが“反応条件 4”である。反応温度も完全を期すために室温から 40~50°C に加温したが、このことは中間に形成されるセレノ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。そして、補助的ではあるが、セレノレートアニオン間の酸変化的カップリング反応 (②') を防ぐため、アルゴン雰囲気下で反応させた結果、ホリマーは殆んど見出されず 64 の収率は従来の方法による収率のわずか 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_4) は水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) とは違って THF には全く溶けないので殆んどケン温状態となっており、新鮮かつまだ常時活性な試薬の供給状態も維持されて言える。また、この量も 2 倍当量以上用ひてもかかわらず、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と常に還元的環境に保つて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て空気酸化によるジセレニトのホリマー形成経路 (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 にジセレナシクロフラン合成におけるカップリング装置の概略を示した。

図 9



以上、ジセレナシクロファンの新しい合成法は、ビスセレノシアナート体・ビスハロゲン体・水素化ホウ素ナトリウムの三者の共存反応によって達成された。^{39) 40)}

2) 種々の興味ある環状セレン化合物の合成と物性

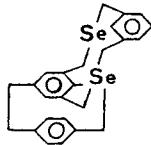
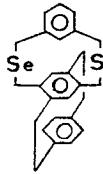
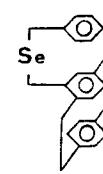
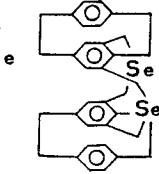
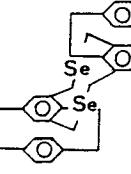
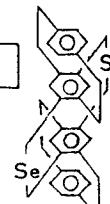
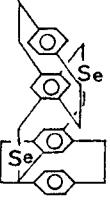
本節 1) では、ビスセレノシアナート体とビスハロゲン体との還元的カップリング反応によるジセレナシクロファンの一般合成法の確立について詳述した。この合成法によりセレン原子を含むシクロファンの高収率合成が可能となつた次第であるが、表 II は架橋位置の異なる二層ジセレナ[3.3]シクロファン異性体の合成応用例である。一見して、従来の合成法^{38) 59)}では得ることのできなかつたとのようだ非対称成分から成るジセレナシクロファンの合成も可能だことが知れる。

表 II Synthesis of diselena [3.3] cyclophanes

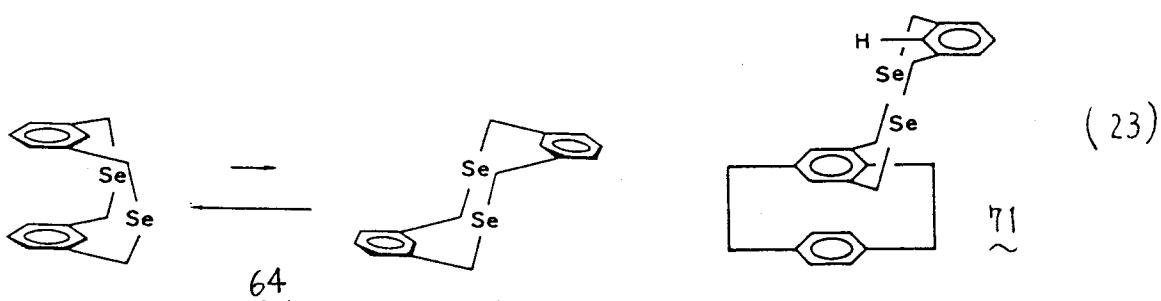
<u>Y (%)</u>	83	~67	78	~68	85	~64	81	~69	73	~70

しかも、この合成条件下では、ポリマーを殆んど形成しないので目的のシクロファンの分離精製が特別な支障を行ない得ることは大きな改良点である。表12は、多層系ジセレナ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テア[3.3]シクロファン系のカップリング収率よりも高く、シクロファン合成の新しい中間体としての有用性を十分に期待することができる。

表 12

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

この外、内側ベンゼン環をパラ-位およびメタの様式で架橋した三層ジセレナ[3.3]メタシクロファン 71 は、その分子内ヘキサシクロファンの部分構造を有しており、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。この詳細については、第2章で論じたが、母体のジテアおよびジセレナ[3.3]メタシクロファン 64^{59)~61)}とは逆に、この三層ジセレナ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⁷¹⁾。



式 $\text{74} / \text{75}$ および $\text{76} / \text{77}$ は各々カッコ内) 時 $\nu(\text{cm}^{-1})$ / の比率で
同時に得られる異性体同士であるが、この内、内側) ベンゼン環と 1,2,3,5-位で
架橋したシン型四層ジセレンアシクロラン 74 は、対応するジチアシクロラン 78 と同様、
興味深い原子価異性化反応を起こす例として特徴づけられる(式 24)。セレン
体 74 もフォトカラミズムを呈するか、光・熱両異性化過程においてジチア体
 78 がも高い反応性を示すことが見出された⁷²⁾。この詳説については第 1 章で言及す

る。

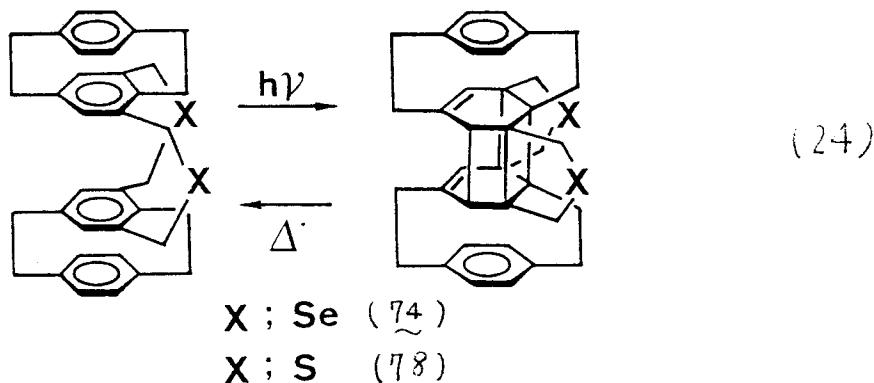
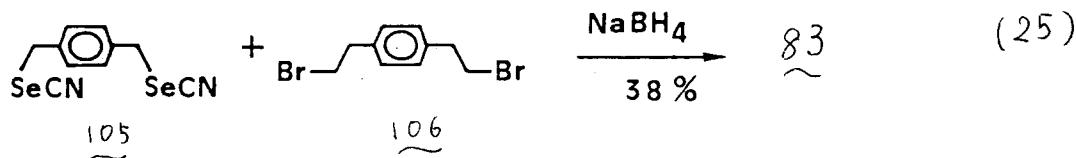


表 13 は、ベンゼン系は元より、複素環や一般的の脂肪族成分から成る環状セレン化合物の合成にも適用し得ることを示している。反応系内には塩基性条件下
(nHCOONa)、基質ハロゲン体において脱離反応の競争が予想されるが、式

表 13 Synthesis of alicyclic selena compounds

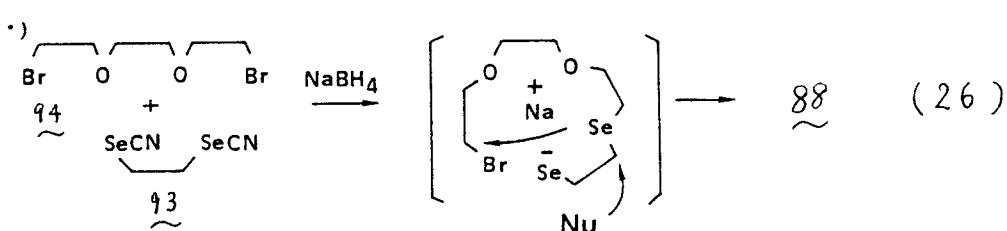
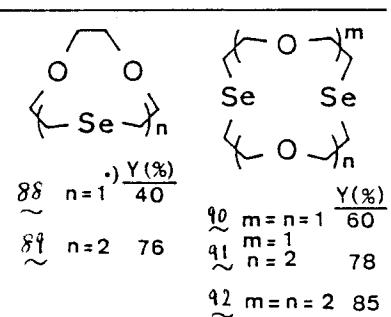
	$n = 5 - 10$			
<u>Y (%)</u>	53 ~ quant.	79	93	78
<u>Y (%)</u>	77	70	80	

(25) に示すように、ベンジル位メテレン、酸性度以下では主として競争的となりかかる。



まく、表14は、近年、特に生化学的見地から金属イオン選択性を取込みながら輸送能に関する興味集められたウンエーテル環⁶³⁾。その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似は、93～94も極めて安定な化合物であるが、この内、モ)セレナクラウンエーテル88はビスセレンアリート体93、対応するビスブロミド94とのカップリング反応により得られて異常反応生成物である。この時、目的のセレナクラウンエーテル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つてゐるものと考えられ

表 14
Synthesis of seleno crown ethers



一般のアルキルセレンニ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ます⁶⁴⁾。これらセナフランエーテル類も上記重金属類と強固な1:1錯体を形成することが見出された。しかし、その中の環員数に基づいて錯形成能の選択性は顯われなかった。一方、アルカリ金属やアルカリエ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力による錯化現象とみることができる。こうして、セナフラ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、これまで"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) ジクロファンの一般合成法の確立

ジセレナジクロファンの新しい合成法の応用により、二層・三層など多層系ジセレナジクロファン類初め、ビリシン環のようだ複素環成分を含むジクロファン類、一般的の脂肪族成分から成るジクロファン類、並びにセナフランエーテル類等の合成など、従来の合成法^{38) 59)}では得ることのできなかつて種々の成分から成るジセレナジクロファン類の合成が可能となつた。一方、オカツフリソフ"收率は多くの場合、対応するジチアジクロファン類の合成收率に優つており、並びにこれらジセレナジクロファン類の分離精製が極めて容易である点も含めて、ここにジセレナジクロファン類がジクロファンの重要な合成中間体となり得る価値を充分に高めているといえる。そこで、ジチアジクロファン類に対するもの同様^{2)~6)}、得たジセレナジク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 ^{4) 39)}

(B) Flash pyrolysis under reduced pressure ^{37), 39)}

(C) Photo-deselenation with hexamethyl phosphorous triamide ⁶⁵⁾

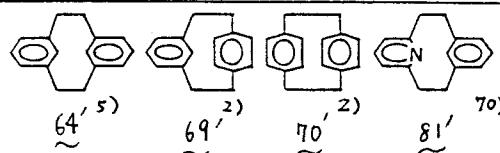
熱反応(A)(B)法の結果を表15に、光反応(C)法を表16にまとめた。

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)法に優っていることがわかる。(B)法はFlash pyrolysisでは、[1]節で論じたような装置・操作を採用して行なったが、全体的に非環状セレニドの場合³⁷⁾、異常に満足のできる收率は確保されない。これは、シクロファン構造と比べてその分子蒸気圧が低下し、オキカレート類などの気相熱分解反応と同様⁵⁰⁾、昇華とともに分解反応の進行を余儀なくされているといえる。(A)法では、得られる Stevens 重合粗生成物を W-2 处理(スラネーニッケル)に接触還元条件を適用した結果である。その際、

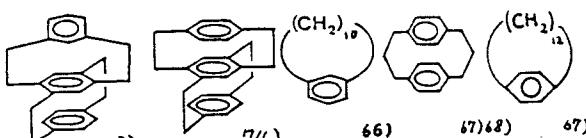
表 15

Yields of cyclophanes by

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



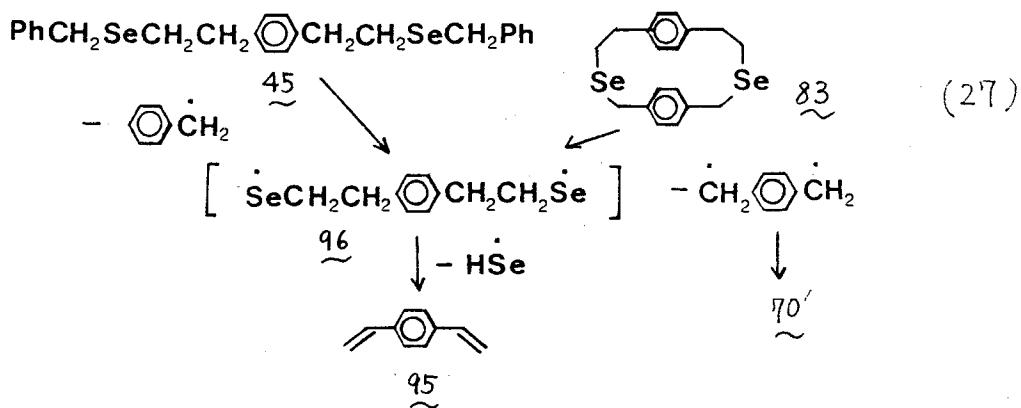
$\gamma(\%)$	(A)	49		28		37
	(B)	8		11		17



$\gamma(\%)$	(A)	18		22		12		13
	(B)	trace		trace		none *)		trace

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

ベンガラ発生源であるアントラニル酸と、原料完全消費を期すための基質のセレニドに対する
2当量用い、結果、表中のような收率にて何工合せることができた。79', 80'⁶⁾
[10], [12]⁶⁷⁾ シクロファンおよび[3.3]ハーランシクロファン 83'⁶⁷⁾⁶⁸⁾について(A)法
より合成している点ではジヘテロシクロファン系を通じて初めての通用成功例である。一方、
83 の熱分解(B)法では少量の[2.2]ハーランシクロファン 70' が副生成するものの脱セレニ化生成物 [3.3]ハーランシクロファン 83' は全く得られず、ジビニルベンゼン 95 が主生成物となつた(式27)。これは、非環状ビスセレニト 45 の熱分解結果と同様⁵⁾、脱HSe・過程が優先して進行するピラジカル 96 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、前二者による熱反応(A)(B)法に較べて一層高い收率が確保されていることがわかる。数多く知らわる試薬の中において、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薬である⁶⁹⁾。対応するジチアシクロファンのトリアルキルホスファイト、 $P(OR)_3$ 、による光脱硫反応²⁾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クロファン合成の改良法といえよう。この特長⁷⁰⁾、ヒツジフラン 81'⁷⁰⁾ は光脱カルコゲン反応では初めての適用

成功例である。対応するジチアシク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、本試料がセレン原子に対して特に強い親和性を有していることは興味深い。しかし一方、79, 80 や 83 のようなアルキル成分からなるジセレンアシク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ぬ。64 のようにジセレナ[3.3]シクロファンシステムが複数構造であることがわかる。さても特徴、本法は [2.2] ハラシクロファン 70' を初め、73', 76', 77' のような多層ハラ系シク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に含むシクロファン合成に応用したものである。タガ長時間照射を必要とするが、一方ハ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。また、種々の適用例について多くがジチアシクロファンの光脱硫反応²⁾ やビススルホンの熱⁶⁾および光⁵⁾ 分解法よりも高い収率であり、ジセレナシクロファンを得るカップリング二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、 NaBH_4 存在下、ビスハロゲン体とビスセレンニア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アシクロファンと新しい合成中間体としてシクロファンの一般合成法が確立された⁴⁰⁾。特徴、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々の脱カルボゲン反応によるシクロファン合成法の中において最も簡便かつ秀れた手法であり、幅広い応用が期待されるシクロファン合成手段である。

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

表 16

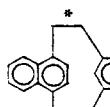
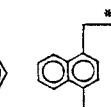
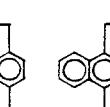
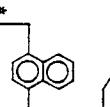
PHOTODESELENATION OF DISELENAZCLOPHANES
TO [2.2] CYCLOPHANES

	<u>64'</u>	<u>69'</u>	<u>70'</u>	<u>72'</u>	<u>73'</u>	<u>81'</u>	<u>76'</u> ⁷⁴⁾	<u>77'</u> 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

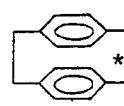
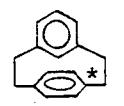
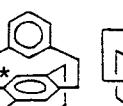
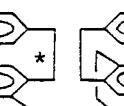
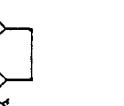
				
YIELD(%)	47'	98' ⁷⁵⁾	99' ⁷⁶⁾	100' ^{a)} , 5)

a) Product Syn : Anti = 1:9

* New C-C Bonds By Photodeselenation

表 18

PHOTODECHALCOGENATION (- S or Se)

				
	70'	69'	72'	73'

a) 68% 43% 38% 59% 31%

b) 51% 20% 15% 27% 8%

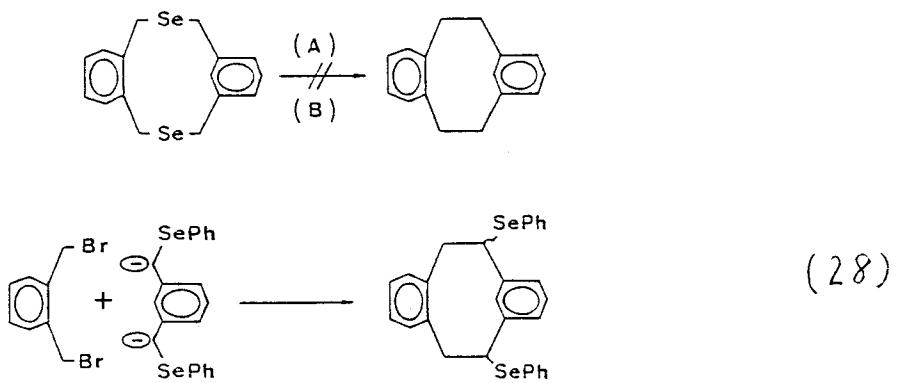
a) Overall yield of coupling - deselenation

b) Overall yield of coupling - desulfurization

*) New C-C bond by dechalcogenation

反応を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クロファン合成には有効であろうとは限らない点は付記しなくてはならない。本論文でも述べたが、アルキル成分から成る 79, 80 のようなジセレナシク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、ジセレナ[3.3]オルトメタシクロファン 68 については、Flash pyrolysis (B) 法では分解生成物のみを与え、Benzene Stevens 重合 / Hydrogenolysis (A) 法ではその一次転位生成物さえ確認できぬという結果であり、ジセレナシク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收效率が良い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と著しく歪みの増大を余儀なくされた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しうる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つてもよいであろう。もやがまく、温和な条件下での高活性種を利用した合成手法でわかつより有用性を増し、一般合成法にての価値を十分に高めるこゝにもなるであろう。著者は、こうして一連の分子内歪みの著しく高いシクロファン類の合成には、本法のような環縮小法は避けねばならぬ。むろん、一段階で直接その分子骨格を構築する方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い直接受炭素-炭素結合形成の温和な手法開発は、その反応性質上最も考慮されるべきで、たゞえば式(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、及び、メチニ水素の酸性度を高めるためシアノ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

格を持ちつつ未だその合成を見ない[2.2]オルトメタシクロファン $\underline{68}'$ の合成も決して夢でなくなりがちも知れやない。



[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つて行なつた。測定に必要な溶媒はすべて試葉純度を用いた。

- $^1\text{H-NMR}$ 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)

特に断らない限り、重溶媒に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}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

L C - 08 (日本分析工業)

HLC-827 (東洋ソーラー)

• ジエニルセレニド 2 (エニルセレノシアナート 2')

1lの三口フラスコにアニニ塩酸塩 (13g, 0.1M) を6N-塩酸 (50ml) に溶かし、氷冷下、亜硝酸ナトリウム (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) を少しつづか加えた後、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) を滴下して行く。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と、減圧下で精留すると淡橙色・悪臭オイル 2' が得られる。bp₁₅ 125°C. 11.5g (63%)⁴⁵⁾.

エ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とシリカゲル (ワーゲルC-200) にかけ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)⁴⁵⁾.

• 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⁴⁶⁾。ベンジルセレノシアナート合成を例にとって一様操作法を示し、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分離する。母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)^{*}. *) C. L. Jackson, Ann., 179, 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 12. 各種セ

レジシアート体あるいはジセレン化ホウ素ナトリウム処理により調製されるセレノレートアニオンとオスカルボン酸ハロゲン体とのカッパリシフ反応により合成した。以下に、ベンジルフェニルセレンド³の合成を例にとりわけて一般操作法を示し、対応するセレンド類の合成をこれにて準じて行なった。

• ベンジルフェニルセレンド⁵¹⁾ 3

フェニルセレノシアート^{2'} (1.5g, 8.2mM) あるいはジフェニルジセレンド² (1.26g, 4mM) をエタノール (50ml) に溶かし、これに N₂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分以上攪拌を続ける後、ベンジルブロミド (1.47g, 8.6mM) のベンゼンあるいはエタノール (20ml) 溶液と30分で滴下する。ゆっくりと還流する程度に加温攪拌後、水・ベンゼ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 (ワコーゲル -200) カラムV-かけ、ヘキサン-ベンゼン (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-ベンゼン)。mp. 33.5 - 34°C (34 - 35°C)^{*}.

^{*}) I. I. Lupkin et al., Zh. Obshch. Khim., 41, 2452 (1971)

• ジベンジルセレンド⁴

93% ; 無色針状晶 (エタノール) ; mp. 45 - 45.5 (45°C)⁷⁷⁾ ; ¹H-NMR δ = 3.65 (4H, s, CH₂) 7.13 (10H, s, ArH) ; MS, %e, 248 (M⁺)

• フェネチルフェニルセレンド⁵

95% ; 無色オイル ; ¹H-NMR δ = 3.02, 3.12 (4H, A₂B₂m, CH₂) 7.02 - 7.47 (10H, m, ArH) ; MS, %e, 262 (M⁺) ; Found, C. 64.23 : H. 5.47% Calcd for C₁₄H₁₄Se ; C. 64.36 : H. 5.36%

• ベンジルフェネチルセレンド⁷

95% ; 無色オイル ; ¹H-NMR δ = 2.70, 2.81 (4H, A₂B₂m, CH₂) 3.72 (2H, s, CH₂) 7.21 (10H, m, ArH) ; MS, %e, 276 (M⁺) ; Found, C. 65.21 : H. 5.89% Calcd for C₁₅H₁₆Se ; C. 65.46 : H. 5.82%

• ディフェネチルセレンド⁸

83% ; 淡黄色オイル ; ¹H-NMR δ = 2.81, 2.91 (8H, A₂B₂m, CH₂) 7.20 (10H,

m , ArH); MS, %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 (16H, m, CH_2) 2.55 (4H, t, $J = 7$ Hz, $SeCH_2$); MS, %e, 250 (M^+); Found, C. 57.68 : H. 10.64% Calcd for $C_{12}H_{26}Se$; C. 57.83 : H. 10.44%

ジセニド類 6, 9, 11 は、各種セレンシアート体のアルカリ加水分解後の酸化的カップリング反応により合成した。以下に、ジベンジルジセニド 6 の合成を例にとりあげて一般操作法を示す。対応するジセニド類の合成もこれに準じて行なった。

• ジベンジルジセニド 6

ベンジルセレンシアート 101 (3.88g, 19.8 mM) をメタノール (30ml) に溶かし、水酸化カリウム (1.3g, 23.2 mM) を含むメタノール (30ml) 中で室温で滴下する。3時間攪拌後、水 (100ml)-ベンゼン (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、溶媒を去して得られた残渣をシリカゲル (ワコーゲル C-200) カラムにかけヘキサンで展開して第一留出液にて淡黄色固体を得た。3.19g (95%)、淡黄色針状晶 (ヘキサン-ベンゼン)、mp. 91-92°C (92-93°C)^{*)}; 1H -NMR $\delta = 3.84$ (4H, s, CH_2) 7.25 (10H, bs, ArH); MS, %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)

• ジフェニルジセニド 9

98%; 黒色オイル; 1H -NMR $\delta = 3.03$, 3.11 (8H, A_2B_2m , CH_2) 7.22 (10H, m, ArH); MS, %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, %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. (%)
~	93	colorless needles	45-45.5 (45) ^a	3.65(s, CH_2), 7.13 (s, ArH)	C: 64.90	64.37
~	87	colorless plates	76-76.5	2.30(s, CH_3), 3.69 (s, CH_2), 7.12(s, ArH)	H: 5.57	5.40
~	79	colorless oil		2.32(s, CH_3), 3.68 (s, CH_2), 7.07(m, ArH)	C: 66.66	66.43
~	87	colorless plates	72-72.5	2.26(s, CH_3), 3.73 (s, CH_2), 7.12(s, ArH)	H: 6.33	6.27
~	86	colorless columns	48.5-49.5 (57.5) ^b	3.65(s, CH_2), 7.20 (s, ArH)	C: 66.44	66.43
~	88	colorless columns	39-39.5	3.66(s, CH_2), 7.18 (m, ArH)	H: 6.17	6.27
~	95	colorless plates	51.5-52 (54.5) ^c	3.91(s, CH_2), 7.21 (m, ArH)	C: 66.38	66.43
~	90	colorless columns	50-50.5 (54) ^b	3.62(s, CH_2), 7.07 & 7.37(A_2B_2m , ArH)	H: 6.27	6.20
~	88	colorless scales	53-54	3.68(s, CH_2), 3.78 (s, CH_3), 6.79 & 7.19 (A_2B_2m , ArH)	C: 50.72	50.94

a) Reference 77)

b) R. Poggi and G. Seroni, Gazz. chim. ital., 64, 497 (1934); Chem. Abstr., 29, 1060⁸ (1935).

c) G. Speroni and G. Manfellini, Gazz. chim. ital., 70, 472 (1940); Chem. Abstr., 35, 1037² (1941).

Elemental Anal.
Found (%)
Calcd. (%)
C: 64.90
H: 5.57
C: 66.66
H: 6.33
C: 66.44
H: 6.17
C: 66.38
H: 6.27
C: 50.72
H: 3.65
C: 21.32
C: 50.97
H: 3.53
C: 21.24
C: 50.78
H: 3.68
C: 21.20
C: 40.07
H: 2.83
Br: 37.87
C: 59.65
H: 5.61

表 20 Y(%) Mp.(°C) H-NMR (100MHz)
In $CDCl_3$ (δ ppm)

~	Y(%)	Mp.(°C)	H-NMR (100MHz) In $CDCl_3$ (δ 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	64.37
26	86	57.5-58.5	4.03(S, CH_2) 7.10, 7.17(A_2B_2m , ArH) 7.25-7.42(m, Ph)	282, 284	C: 55.16	55.41
27	91	oil	4.15(S, CH_2) 7.06-7.49(m, ArH, Ph)	282, 284	H: 3.84	3.91
					C: 12.12	12.61
28	87	61-62	4.01(S, CH_2) 7.04, 7.45(A_2B_2m , ArH) 7.25-7.42(m, Ph)	326, 328	C: 55.52	55.41
					H: 4.05	3.91
					C: 12.64	12.61
29	67	59.5-60	4.09(S, CH_2) 7.22, 8.05(A_2B_2m , ArH) 7.26-7.37(m, Ph)	293	C: 53.23	53.42
					H: 3.75	3.77
					N: 4.79	4.79
30	90	74-75 (75-76)	3.77(S, CH_3) 4.07(S, CH_2) 6.78, 7.11 (A_2B_2m , ArH) 7.24-7.41(m, Ph)	278	C: 60.47	60.65
31	77	62.5-63	4.05(S, CH_2) 7.21, 7.47(A_2B_2m , ArH) 7.24-7.41(m, Ph)	306	H: 5.26	5.05
32	76	72-72.5	3.87(S, CH_3) 4.09(S, CH_2) 7.21, 7.88 (A_2B_2m , ArH) 7.25-7.38(m, Ph)	273	C: 59.08	59.01
					H: 4.68	4.59
33	83	oil	4.54(S, CH_2) 7.21-8.08(m, ArH, Ph)	298	C: 61.48	61.76
					H: 4.14	4.04
					N: 5.13	5.15
34	93	66-68	2.63(S, CH_3) 4.52(S, CH_2) 7.24-8.08 (m, ArH, Ph)	312	C: 68.41	68.69
					H: 4.83	4.72
35	88	oil	4.29(S, CH_2) 6.79-7.51(m, ArH, Ph)	254	C: 69.45	69.45
					H: 5.23	5.44
36	78	oil	4.22(S, CH_2) 7.15-7.47(m, ArH, Ph)	249	C: 51.99	52.17
					H: 3.97	3.95
					C: 58.23	58.06
					H: 4.53	4.43
					N: 5.78	5.65

表 21

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

表 22

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

表 23

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

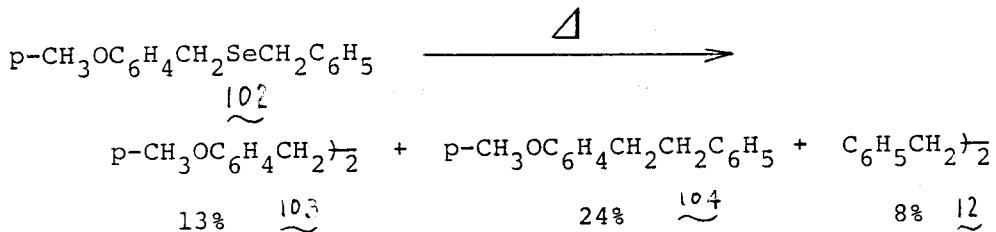
*) Zh. Obshch. Khim., 2, 2244 (1966)

102; 77% ; 黑色板状晶 (I₂)-IV ; mp. 46.5-47°C ; ¹H-NMR δ = 3.71
(4H, S, CH₂) 3.79 (3H, S, CH₃) 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 C₁₅H₁₆OSe ; 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。一方を開いた長さ 40 cm、径 1 cm のパイレックス製熱分解管にセレニド 50~300 mg を詰め、中央部にガラス纖維を置いたものを熱分解試料とする。開口端を真空系と連結し、途中熱分解生成物の凝結部とト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 分後にケンタル部をゆっくりと火炉の中へ送入して行く。熱分解は、昇華後直ちに起り^{*)}。反応混合物は冷却部に完全にトラップされる。連結部をはずし、有機物を塩酸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（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準物質と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。各收率は本論中、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 ¹⁰³ の熱分解反応生成物 ¹⁰³, ¹⁰⁴, ¹² の生成比が 13.1% 統計的に支配されて 1 : 2 : 1 ならることからも支持される。



・ アントリルフェニルセレニド ⁵⁰

94%；淡黄色ブリズム（ヘキサン-ベンゼン）；mp. 124.5~126.0 °C；¹H-NMR δ = 5.15 (2H, s, CH₂) 7.25, 7.46 (5H, m, ArH) 7.94, 8.22 (9H, m, ArH)；MS, %, 348 (M⁺)；Found, C. 72.75 : H. 4.58% Calcd for C₂₁H₁₆Se；C. 72.62 : H. 4.61%

・ アントリルフェニルセレニド ⁵⁰ の熱分解反応

固相反応；アントリルメチルフェニルセレニド ⁵⁰ (20 mg) を予め 150 °C で加温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（日本分析工業 LC-08）操作により分離精製して。

1,2-ジ(9-アントリル)エタン 51 (1.3mg , 14%), レビドフテレン 52 (7.8mg , 82%) およびジフェニルセレニド 2 (9.2mg , 96%) を得た。

51; 淡黄色板状晶 (トルエン); mp. $318.5 - 320.5^\circ\text{C}$ (320°C)⁵²⁾; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 4.07$ ($4\text{H}, s, \text{CH}_2$) $7.53, 8.03, 8.39$ ($18\text{H}, m, \text{ArH}$); MS, %e, 382 (M^+)

52; 無色柱状晶 (トルエン); mp. $298 - 299^\circ\text{C}$ (298°C)⁵²⁾; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 2.89$ ($4\text{H}, d, J = 3\text{Hz}, \text{CH}_2$) 4.63 ($2\text{H}, t, J = 3\text{Hz}, \text{CH}$) $6.76, 6.81, 6.98, 7.30$ ($16\text{H}, m, \text{ArH}$); MS, %e, 382 (M^+)

溶液反応; セレニド 50 (20mg) をトルエン d_8 に溶かし、NMR テューゲー中に脱気封管する。

これを 170°C に加温し、その経時変化を $^1\text{H-NMR}$ にて追跡する。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 (日本分析工業 LC-08) により分離して、51 (2.2mg , 24%) 52 (6.5mg , 68%) および 2 (9.1mg , 95%) を得る。

・アン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 (20mg) をベンゼン (20ml) に溶かし、 N_2 ガス雰囲気下 4 時間高压水銀灯照射を行なう。溶媒留去して、液体クロマトグラフ (日本分析工業 LC-08) により分離精製を行なう。52 (6.4mg , 66%), ビフラネン 53 (2.3mg , 25%), および 2 (9.1mg , 95%) を得た。

53; 無色柱状晶 (ベンゼン-トルエン); mp. 329°C (dec.) (320°C)⁵²⁾; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 3.01$ ($4\text{H}, s, \text{CH}_2$) 4.5 ($2\text{H}, s, \text{CH}$) $6.82 - 7.13$ ($16\text{H}, m, \text{ArH}$); MS, %e, 382 (M^+)

・1,4-ビス(フェニルセレノメチル)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う。

85%; 黒色板状晶 (ヘキサン-ベンゼン); mp. $137 - 138^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 4.06$ ($4\text{H}, s, \text{CH}_2$) 7.06 ($4\text{H}, s, \text{ArH}$) $7.25 - 7.42$ ($10\text{H}, m, \text{ArH}$); MS, %e, 418 (M^+); Found, C. 57.53; H. 4.34%. Calcd for $(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Se}_2$; C. 57.69; H. 4.33%.

• 1,2-ビス(フェニルセレニルメチル)ベンゼン 56

1,4-体と同様、ベンジルフェニルセレン二ド 3 の合成法と従つて行なつた。
 87% ; 無色板状晶(ヘキサン・ベンゼン); mp. 30.5 - 31.5°C; $^1\text{H-NMR}$ δ =
 $4.18(4\text{H}, s, \text{CH}_2)$ 7.05 (4H, s, ArH) 7.23 - 7.43 (10H, m, ArH); MS,
 $\%e$, 418 (M^+); Found, C. 57.96 : H. 4.44% Calcd for $C_{20}\text{H}_{18}\text{Se}_2$;
 C. 57.69 : H. 4.33%

• ピスセレン二ド 55, 56 の熱分解

気相熱分解法の一般操作と従つて行なつた。55 からは、7~8mmHg / 600°C の条件下の反応でジフェニルジセレン二ド 2 (69%) とともに [2.2]ハラシクロファン 70 (23%) を得た。中より高い減圧度であると原料セレン二ドの回収分がかなう増え、低い減圧度であると昇華前に分解反応が進行してポリマー状の生成物を生じて 70 の收率は激減する。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文中 57, 58, 59, 60 の生成物を得、表 9 のような結果となつた。

• 2,11-ジセナ[3.3]オルトシクロファン 61 および 1,3-ジヒドロ-2-ベンジルセレンベン 57

1,2-ビス(ブロモメチル)ベンゼン (2.3g, 8.0mM) のベンゼン (30ml) 溶液と、ナトリウムセレン二ド (1.12g, 8.9mM) の 60% イタール溶液とを N_2 ガス雰囲気下、室温でエタノール (150ml) 中と同時に滴下する。1時間半を要して滴下(以後更に2時間)攪拌を続け、次いでベンゼン (300ml) を加える。有機層と飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒留去にて得られる残渣をヘキサン:ベンゼン (1:1) で数回、不溶物と塩化メチレン-ベンゼンで再結晶にて無色針状晶 61 (25%) を得る。ヘキサン-ベンゼン溶液はシリカゲル (ワーゲル C-100) カラムクロマトグラフィー操作を行ない、ヘキサンで展開にて 57 を少量得た。

61; mp. 201 - 202°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.66 (8H, s, CH_2) 7.21, 7.29 (8H, A_2B_{2m} , ArH); MS, $\%e$, 368 (M^+); Found, C. 52.74 : H. 4.37% Calcd for $C_{16}\text{H}_{16}\text{Se}_2$; C. 52.46 : H. 4.37%

57; mp. 31-33°C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 4.30 (4H, s, CH_2) 7.14, 7.20 (4H, A_2B_2m , ArH); MS, %e, 184 (M^+); M. Wt., 191 (vapor pressure osmometry, CH_2Cl_2); Found C. 52.60 : H. 4.29%; Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Se}$; C. 52.46 : H. 4.37%

2, 11-ジセレナ[3.3]メタシクロファン 64 やび環状セレン化合物 67-77, 79-85, 88-92, 97-100 は、本研究で確立された合成法³⁹⁾によって合成した。以下に、2, 11-ジセレナ[3.3]メタシクロファン 64 の合成を例によりあけて一般操作法を示し、対応する環状セレン化合物の合成をこれに準じて行なった。

• 2, 11-ジセレナ[3.3]メタシクロファン 64

水素化ホウ素ナトリウム (1.5g, 更に過剰量加えてもこの系では反応結果を複雑化さない) をケン溜させたエターネル-THF* 混合溶液 (1l, 1:19) 中へ Arガスを吹込みながら、1, 3-ビス(セレニアトメチル)ベンゼン 65 (1.60g, 5.1 mM) と 1, 3-ビス(フロモメチル)ベンゼン 66 (1.32g, 5.0 mM) のエターネル-THF* 混合溶液 (100ml, 1:1) と約40°Cの下で約20時間を要して溜下した。終了後、更に10時間攪拌を続ける。碎氷と少量加え、減圧下に約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、溶媒留去して得られる淡黄色固体をヘキサンから再結晶して 1.55g (85%) の 64 を黒色 フリズム晶として得る。mp. 120-122°C (121-122°C)³⁸⁾

* 本実験で用いた THF は次の方法にて精錬したものと用いた。

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_2) 上で蒸留し、次いでベンソン・フェノン・ナトリウム金属から販売されるケトルラジカル共存下で再度蒸留する (N_2 ガス雰囲気下)。

$^1\text{H-NMR}$ δ = 3.78 (8H, s, CH_2) 6.46 (2H, s, ArH) 7.04 (6H, m, ArH); MS, %e, 368 (M^+); Found, C. 53.31 : H. 4.23%; Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Se}_2$; C. 52.46 : H. 4.37%

67 ; 83% ; 黒色針状晶(ベンゼン-塩化メチレン) ; mp. 201-202°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.66
(8H, s, CH_2) 7.25-7.50 (8H, m, ArH) ; MS, %e, 368 (M^+) ; Found, C. 52.74 :
H. 4.37% Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Se}_2$; C. 52.46 : H. 4.37%

68 ; 78% ; 黒色針状晶(ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 129-130°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.31
(4H, s, CH_2) 3.66 (4H, s, CH_2) 6.00 (1H, s, ArH) 7.14-7.82 (7H, m, ArH) ;
MS, %e, 368 (M^+) ; Found, C. 52.21 : H. 4.41% Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Se}_2$;
C. 52.46 : H. 4.37%

69 ; 81% ; 黒色針状晶(ベンゼン) ; mp. 168-170°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.57 (4H,
s, CH_2) 3.94 (4H, s, CH_2) 5.61 (1H, s, ArH) 6.98 (2H, s, ArH) 6.87-7.16
(5H, m, ArH) ; MS, %e, 368 (M^+) ; Found, C. 52.35 : H. 4.62% Calcd
for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Se}_2$; C. 52.46 : H. 4.37%

70 ; 73% ; 黒色アリズム晶(ベンゼン-塩化メチレン) ; mp. 214-215°C ; $^1\text{H-NMR}$
 δ = 3.89 (8H, s, CH_2) 6.84 (8H, s, ArH) ; MS, %e, 368 (M^+) ; Found,
C. 52.16 : H. 4.70% Calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Se}_2$; C. 52.46 : H. 4.37%

71 ; 78% ; 黒色アリズム晶(ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 183-189°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ =
2.98 (8H, bS, CH_2) 3.36, 3.67 (4H, AB₂, SeCH_2) 3.71 (4H, bS, SeCH_2)
5.25 (1H, bS, ArH) 6.23 (2H, s, ArH) 6.41, 6.62 (4H, A₂B₂m, ArH)
6.65-6.95 (3H, m, ArH) ; MS, %e, 498 (M^+) ; Found, C. 63.18 :
H. 5.18% Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Se}_2$; C. 62.90 : H. 5.24%

72 ; 68% ; 淡黄色アリズム晶(ベンゼン) ; mp. 182-184°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.34-
3.44 (8H, m, CH_2) 3.29 (4H, s, SeCH_2) 3.52, 3.83 (4H, AB₂, SeCH_2)
5.37 (1H, bS, ArH) 5.87 (2H, s, ArH) 6.32, 6.49 (4H, A₂B₂m,
ArH) 6.75-6.98 (3H, m, ArH) ; MS, %e, 498 (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%

73 ; 74% ; 黒色アリズム晶(ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 177-179°C ; $^1\text{H-NMR}$
 δ = 2.42-3.38 (8H, m, CH_2) 3.59, 3.82 (4H, AB₂, SeCH_2) 3.76 (4H, bS,
 SeCH_2) 5.75 (2H, s, ArH) 6.22, 6.44 (4H, A₂B₂m, ArH) 6.63, 6.67
(4H, A₂B₂m, ArH) ; MS, %e, 498 (M^+) ; Found, C. 63.23 : H. 5.31

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

74; 27% ; 黒色粉末(ヘキサン-ベンゼン) ; mp. 194 - 198°C (dec.) ; 1H -NMR δ = 2.56 - 3.18 (16H, m, CH_2) 3.42, 3.92 (8H, AB₂, $SeCH_2$) 5.78 (4H, s, ArH) 6.24, 6.47 (8H, A_2B_2m , ArH) ; MS, %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% ; 無色針状晶(ベンゼン-塩化メチレン) ; mp. 235 - 241°C (dec.) ; 1H -NMR δ = 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_2m , ArH) ; MS, %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% ; 無色針状晶(ベンゼン-塩化メチレン) ; mp. > 212°C (dec.) ; 1H -NMR δ = 2.24 - 3.26 (16H, m, CH_2) 3.47, 3.72 (8H, AB₂, $SeCH_2$) 5.53 (4H, s, ArH) 6.16, 6.37 (8H, A_2B_2m , ArH) ; MS, %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% *); 無色柱状晶(ベンゼン-塩化メチレン) ; mp. > 204°C (dec.) ; 1H -NMR δ (60 MHz) = 2.29 - 3.37 (16H, m, CH_2) 3.45, 3.82 (8H, AB₂, $SeCH_2$) 5.58 (4H, s, ArH) 6.18, 6.36 (8H, A_2B_2m , ArH) ; MS, %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% ; 黒色固体(ヘキサン) ; mp. > 135°C (軟化点. 觀察: +3) ; 1H -NMR δ = 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, %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(ベンゼン) ; mp. 80 - 83.7°C ; 1H -NMR δ = 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, %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; 黑色固体(ベンゼン) ; mp. 66.5 - 72.5°C ; 1H -NMR δ = 1.10 - 1.60 (10H, m, CH_2) 2.39 - 2.53 (4H, m, $SeCH_2$) 3.72 (4H, s, $SeCH_2$) 7.04 - 7.29 (4H, m, ArH) ; MS, %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_2) 2.37 - 2.52 (4H, m, SeCH_2) 3.69 (4H, s, SeCH_2) 7.16 (4H, bs, ArH); MS, %e, 376 (M^+); Found, C. 51.49 : H. 6.73% Calcd for $C_{16}\text{H}_{24}\text{Se}_2$; C. 51.34 : H. 6.48%
- $n=10$; 53%; 無色柱状; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.28 - 1.73$ (16H, m, CH_2) 2.43 - 2.58 (4H, m, SeCH_2) 3.73 (4H, s, SeCH_2) 7.14 - 7.25 (4H, m, ArH); MS, %e, 404 (M^+); Found, C. 53.79 : H. 6.91% Calcd for $C_{18}\text{H}_{28}\text{Se}_2$; 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_2) 2.16 - 2.50 (4H, m, SeCH_2) 3.89 (4H, s, SeCH_2) 7.05 (4H, s, ArH); MS, %e, 376 (M^+); Found, C. 51.02 : H. 6.58% (Calcd for $C_{16}\text{H}_{24}\text{Se}_2$; C. 51.34 : H. 6.48%)
- 81; 93%; 黒色柱状 (ヘキサン-ベンゼン); mp. 168 - 168.5°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 3.91$ (4H, s, CH_2) 3.99 (4H, s, CH_2) 6.89 - 6.97 (3H, m, ArH) 7.06 (1H, s, ArH) 7.15 - 7.35 (3H, m, PyH); MS, %e, 369 (M^+); Found, C. 48.88 : H. 4.07 : N. 3.88% Calcd for $C_{15}\text{H}_{15}\text{NSe}_2$; C. 49.05 : H. 4.09 : N. 3.81%
- 82; 78%; 黒色針状晶 (ヘキサン); mp. 101 - 102°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.27 - 1.75$ (12H, m, CH_2) 2.56 - 2.71 (4H, m, SeCH_2) 3.81 (4H, s, SeCH_2) 7.15 - 7.64 (3H, m, PyH); MS, %e, 377 (M^+); Found, C. 47.96 : H. 6.33 : N. 3.81% Calcd for $C_{15}\text{H}_{23}\text{NSe}_2$; C. 48.00 : H. 6.13 : N. 3.73%
- 83; 77% (38%; 105 & 106 1:53 カーリング收率); 黒色针状晶 (ベンゼン); mp. 152 - 155°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 2.63 - 3.01$ (8H, A_2B_2m , CH_2) 3.46 (4H, s, SeCH_2) 6.78 (4H, s, ArH) 6.83 (4H, s, ArH); MS, %e, 396 (M^+); Found, C. 55.06 : H. 5.22% Calcd for $C_{18}\text{H}_{20}\text{Se}_2$; C. 54.82 : H. 5.08%
- 84; 70%; 黒色粉末 (ヘキサン); mp. 47 - 48°C; $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.40 - 1.87$ (16H, m, CH_2) 2.54 - 2.68 (8H, m, SeCH_2); MS, %e, 328 (M^+); Found, C. 43.92 : H. 7.18% Calcd for $C_{12}\text{H}_{24}\text{Se}_2$; C. 44.17 : H.

7.33%

85; 80% ; 黒色固体 (λ_{max} 270 nm); $^1\text{H-NMR}$ δ = 1.24 - 1.68 (12H, m, CH_2) 2.49 - 2.64 (4H, m, SeCH_2) 3.13 - 3.19 (4H, m, アリル位 CH_2) 5.52 - 5.64 (2H, m, オレフィン H); MS, %e, 326 (M^+); Found, C. 44.22 : H. 6.61%. Calcd for $C_{12}\text{H}_{22}\text{Se}_2$; C. 44.44 : H. 6.78%.

88; 40% ; 黒色オイル; $^1\text{H-NMR}$ δ = 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, %e, 196 (M^+); Found, C. 37.36 : H. 6.46%. Calcd for $C_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$; C. 36.93 : H. 6.15%.

89; 76% ; 黒色オイル; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.76 (4H, t, J = 5.9 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 = 5.9 Hz, $\text{SeCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); MS, %e, 304 (M^+); Found, C. 31.77 : H. 5.57%. Calcd for $C_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}_2$; C. 31.78 : H. 5.30%.

90; 60% ; 黒色オイル; $^1\text{H-NMR}$ δ = 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, %e, 304 (M^+); Found, C. 31.80 : H. 5.50%. Calcd for $C_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}_2$; C. 31.78 : H. 5.30%.

91; 78% ; 黒色オイル; $^1\text{H-NMR}$ δ = 2.74 - 2.93 (8H, m, SeCH_2) 3.64 (4H, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.72 - 3.90 (8H, m, OCH_2); MS, %e, 348 (M^+); Found, C. 34.61 : H. 5.85%. Calcd for $C_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Se}_2$; C. 34.68 : H. 5.78%.

92; 85% ; 黒色 70-90°C 晶 (ヘキサン-ヘンゼン); mp. 98 - 99.5 °C; $^1\text{H-NMR}$ δ = 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, %e, 392 (M^+); Found, C. 37.10 : H. 6.19%. Calcd for $C_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Se}_2$; C. 36.93 : H. 6.15%.

97; 98% ; 無色アーリスム晶(ベンゼン) ; mp. 209 - 214°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.45 - 3.71 (4H, AB₂, CH₂) 4.37 (4H, s, CH₂) 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, %e, 418(M⁺) Found; C. 57.66 : H. 4.37% Calcd for C₂₀H₁₈Se₂ ; C. 57.69 : H. 4.36%.

98; 77% ; 無色アーリスム晶(ベンゼン) ; mp. 139 - 144°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 3.83, 4.01 (4H, AB₂, CH₂) 4.21, 4.36 (4H, AB₂, CH₂) 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, %e, 418(M⁺) ; Found, C. 57.61 : H. 4.29% Calcd for C₂₀H₁₈Se₂ ; C. 57.69 : H. 4.36%.

99; 80% ; 無色微針状晶(THF) ; mp. 204 - 208°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 4.06 - 4.74 (8H, AB₂, CH₂) 6.30 (4H, s, NpH) 7.58 - 7.63 (4H, m, NpH) 8.08 - 8.14 (4H, m, NpH) ; MS, %e, 468(M⁺)

100; 41% ; 無色アーリスム晶(ベンゼン) ; mp 225 - 229°C ; $^1\text{H-NMR}$ δ = 4.01 (8H, s, CH₂) 7.01 (4H, bs, NpH) 7.09 (8H, m, NpH) ; MS, %e, 468(M⁺)

セレナフランエーテル 92 と 塩化第二水銀の錯形成

92 (10mg) を X₂-ル (20ml) 溶液に HgCl₂ (50mg, 大過剰) を X₂-ル (25ml) 溶液と加え、直ちに白色固体が析出する。回収後、X₂-ルで洗浄し、真空乾燥して 17.2mg の固体を得る。重量法で 53% 計算され、この錯体は 92 と水銀塩との 1:1 の錯化であると推定される。

無色微針状晶(メタ)-ル) ; mp 187 - 190°C ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆) δ = 3.12 (8H, t, SeCH₂CH₂O) 3.58 (8H, s, OCH₂CH₂O) 3.74 (8H, t, SeCH₂CH₂O)
詳細な構造については X線結晶解析による検討が必要である。

・ ジセレナシクロファンの脱セレン化反応によるシクロファン合成

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

(A) Benzyne - Stevens rearrangement / Hydrogenolysis³⁹⁾

ジセレナ [3.3]メタシクロファン 64' (0.37 g, 1 mM) と亜硝酸イソアミル (2 g, 2.3 ml) 及び 1,2-ジクロエタン (20 ml) を溶かす。これに、アントラニル酸 (0.55 g, 4 mM) の 1,2-ジクロエタン (20 ml) 溶液をゆっくりと還流する程度の加温下、N₂気流中で搅拌滴下する (4時間)。溶媒留去して得られた褐色半固体状オイルとシリカゲル (ワコ-ゲル C-200) にかけベンゼンで展開し、淡黄色固体と 326 mg (64%) 得る。この転位生成物と W-2 处理して活性化させたラネニッケレ (ca. 1 g) と混合してエチナール (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 時間搅拌した。不溶物をロ別し溶媒留去して得られる残渣とシリカゲル (ワコ-ゲル C-200) カラムクロマトグラフ-操作により生成物の分離精製を行なう。103 mg (77%, 全收率 49%) の [2.2]メタシクロファン 64' と得た。

以下、同様の方法(F)他のセレナシク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^{37) 39)}

一般操作法は、P. 189 に示す気相熱分解法の一般操作に準じて行なう。50~300 mg のセレナシクロファンと 1 回の熱分解反応を以て、シリカゲルあるいは液体カラムクロマトグラフ (LC-08) V. S. 分離精製して表 15 の結果を得る。

(C) Photodeselenation with hexamethyl phosphorous triamide^{*5)}

ジセレナ [3.3]メタシクロファン 64' (0.37 g, 1 mM) と P(NMe₂)₃ (1 ml) と THF (25 ml) を混合して、N₂ガスを吹込みながら室温で高压水銀灯を 16 時間照射した。溶媒留去して得られた残渣とシリカゲル (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 [2.2]メタシクロファン 64' と 100 mg (48%) と得た。

以下、同様の方法(F)他のセレナシクロファンについても行ない表 16

17の結果を得た。

*) PR_3 ; $R = OMe, OEt, OBu, Bu, Ph$ 等のリン試薬は本光脱セレン化反応に全く不活性である。 すな. $P(NMe_2)_3$ はアルキルセレンアシ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 W1VOBN
- 2) J.Bruhin, W.Kneubühler, and W.Jenny, *Chimia*, 27, 277(1973); V.Boekelheide, I.D.Reingold, and M.Tuttle, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 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, A.Kasahara, 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 refer-
ences 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.Skorochodowa,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'Coror 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 Mehtoden der Organischen Chemie ", vol IX, E.Muller, Ed., Georg Thimie 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. Styrmann, 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.Kusefoglu, 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) 横口ら、第47春季年会（京都）予稿集p. 1006 (1983)
- 72) 横口ら、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 di-thiacyclophane
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 di-heterocyclophanes

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ましたのも、研究生としてお世話になって以来6年余りの長きに渡り、終始変わぬ三角莊一教授の暖かい御指導の賜物と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・御配慮下さいました三角莊一教授に心より御礼申し上げます。研究結果に対して、常に有益な了議論・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つて、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礎・歴史と教育にて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。共同研究者にて常に活発な議論をおこし惜しまぬ協力を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)、釣宮正夫学士・谷敬太学士(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ならびに金承建博士に心より御礼申し上げます。また、研究室の皆様に心から御礼申し上げます。

元素分析にて戴いた福田様、岡本様に御礼申し上げます。 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの測定をして下さった高井様、Massスペクトルの測定をして下さった山田様、種々の低温下での反応と追跡測定をして戴いた分子科学研究所の菅原正助手、また、工作面の困窮度にも拘らず常に快く引受け下さったガラス工作室、皆様に心より御礼申し上げます。

日常生活において、常に清涼なる時間を共に持ち、語り合って下さった守衛室の伊藤様、森浦様、森口様に心より御礼申し上げます。また、心惜しき有形、無形の御暖助を賜かりまして不遜ロー好・入江夫妻、高木茂和・寿美子夫妻に厚く御礼申し上げます。

事務的な仕事の一切と、満々なく常に快く引受け協力して下さった山本様、

美馬様、畔田様、野村様に深く感謝致ります。再度、多少拘泥が、私に間からうるあらゆる方々に深く感謝しますとともに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い。父、謙一、母、好子に心より感謝致ります。

昭和 58年 11月 15日

木曾 口 弘 行