

Title	ビシクロ[4.2.2]デカン骨格をもつ高ひずみ化合物の研究
Author(s)	戸田, 三津夫
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1821">https://hdl.handle.net/11094/1821</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

本論文中に以下の誤りがあることがわかりましたのでお詫びして訂正いたします。

## 正誤表

訂正箇所	誤	正
p 21 Table 2-2.	0. 3 3	→ 2. 0
p 24 Fig 2-12.	(137. 6 ppmの吸収はメチン炭素)	に訂正
p 49 11 段目	(143. 902は4級×4 + >C= × 2)	に訂正
p 71 eq. 3-8	(1R, 5R) - (+) - 33	→ (1S, 5R) - (+) - 33
p 71 eq. 3-8	(1S, 6R) - 32	→ (1R, 6R) - 32
p 74 Fig. 3-11	(6R) - (3) (6S) - (3)	→ (6S) - (3) (6R) - (3)
p 111 Table 4-4 entry 2	59 (90)	→ 59 (60)

ビシクロ[4.2.2] デカン骨格をもつ  
高ひずみ化合物の研究

1989 年

戸田 三津夫

# ビスクロ[4.2.2] デカン骨格をもつ 高ひずみ化合物の研究

戸田 三津夫

## 目次

### 第一章 序論

1-1 研究の発端	1
1-2 ひずみを持つ橋頭位オレフィン	2
1-3 研究の目的、概要	4
references	

### 第二章 3,4;7,8;9,10- トリベンゾ-

#### ビスクロ[4.2.2] デカ-1,3,7,9-テトラエンの合成と性質

2-1 序	8
2-2 3,4;7,8;9,10- トリベンゾ- ビスクロ[4.2.2] デカ-1,3,7,9- テトラエンの合成と性質	11
2-2-1)前駆体の合成	
2-2-2)Greeneらの方法によるオレフィン(3)の合成	
2-2-3)直接脱離によるオレフィン(3)の合成	
2-3 モノオレフィン(3)の物理的性質	22
2-4 モノオレフィン(3)の化学的性質	28
2-4-1)酸素との反応	
2-4-2)酸との反応	
2-4-3)エポキシ化反応	
2-4-4)臭素との反応	
2-4-5)ジアゾメタンとの反応	
2-4-6)ジエン類との反応の試み	
2-2-7)硫黄との反応	
2-5 まとめ	36
references	
2-6 実験の部	39

### 第三章 3,4;7,8;9,10- トリベンゾビスクロ[4.2.2] デカ-1,3,7,9- テトラエンの 不斉合成、絶対配置の決定および熱や光による異性化反応

3-1 序	57
3-2 3,4;7,8;9,10- トリベンゾビスクロ- [4.2.2] デカ-1,3,7,9- テトラエンの不斉合成	58
i) [18]-クラウン-6 エーテルの効果	
ii) ハロゲンの効果	
iii) 温度効果	

3-3	モノオレフィン(3)の絶対配置の決定	67
3-4	不斉脱離反応の機構の考察	72
	i)(1R)-エンド-2-フェニル-1,7,7-トリメチル-	
	ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-エキソ-2-オール	
	ii)(1R)-(-)-イソボルネオール	
	iii)(1R)-エキソ-2-フェニル-1,3,3-トリメチル-	
	ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-エンド-2-オール	
	iv)(1R)-(+)-sec-フェネチルアルコール	
	v)(1R)-(-)-メントール	
	vi)遷移状態の考察のまとめ	
3-5	熱や光による反転	78
	i)熱による異性化の試み	
	ii)光による反転	
	iii)光異性化反応を用いた不斉誘導の試み	
3-6	まとめ	83
	references	
3-7	実験の部	85
第四章	3,4;7,8;9,10-トリベンゾビスクロ-	
	[4.2.2]デカ-1,3,5,7,9-ペンタエンの合成の検討	
4-1	序	100
4-2	1,6-ジハロ-3,4;7,8;9,10-トリベンゾ-	
	ビスクロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエンの合成	101
4-2-1)	1,6-ジハロ-3,4;7,8;9,10-トリベンゾ-	
	ビスクロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエンの合成	
4-2-2)	3,4;7,8;9,10-トリベンゾ-	
	トリシクロ[4.2.2.0 <sup>1,6</sup> ]デカ-3,7,9-トリエンの合成	
4-3	3,4;7,8;9,10-トリベンゾ-	
	ビスクロ[4.2.2]デカ-1,3,5,7,9-ペンタエンの合成の検討	104
4-3-1)	直接脱離による合成の試み	
	i)t-BuOK/[18]-crown-6/ベンゼン系での脱離反応	
	ii)t-BuOK/THF系での脱離反応	
	①(58) ②(59) ③(61) ④(62) ⑤アントラキノ	
4-3-2)	Greeneらの方法による合成の試み	
4-4	まとめ	116
	references	
4-5	実験の部	118

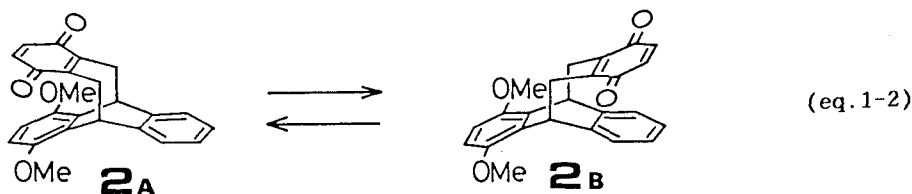
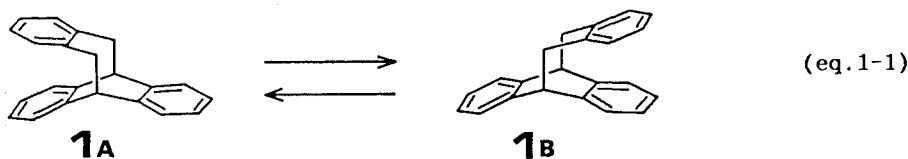
APPENDIX (測定機器リスト、化合物構造一覧表、化合物 Index)

謝辞

# 1章 序論

## 1-1 研究の発端

3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ [4.2.2.]デカ-3,7,9-トリエン(1)は常温で2つの立体配座異性体(1A, 1B)間の速い平衡にあり,<sup>1</sup> その活性化自由エネルギーは  $\Delta G^\ddagger < 8 \text{ kcal/mol}$  と見積もられた。<sup>2</sup> 私の所属する研究室では先に(1)の系に電子受容体としてp-ベンジキン、電子供与体としてp-ジメトキシベンゼンなどを組み込んだ誘導体(たとえば(2))が合成され(2A)において分子内電荷移動相互作用が観測されている。<sup>3</sup>



このような2つの異性体間の速い平衡と両異性体における分子内相互作用の相違を適当に組み合わせると、機能の観点から優れた性質を持つ新規な分子を開発できると期待される。以上の観点から私は(1)の選択的官能化と、優れた機能をもつ(1)の誘導体の合成を当初の目的として研究を始めたが、合成研究の途上、(1)の橋頭位にハロゲンをもつ誘導体が容易に得られるようになった。これらのハロゲン体は(1)の橋頭位に二重結合を導入した高ひずみオレフィン、すなわち3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ [4.2.2.]デカ-1,3,7,9-テトラエン(3)と

- 1,3,5,7,9-ペンタエン(4)の有望な前駆体と考えられた。(3)と(4)は高度に不飽和な未知の橋頭位オレフィンであり、後述するような観点から以後これらの合成、構造および性質について研究を開始した。本論文では主に(3)と(4)の合成と性質について論ずる。

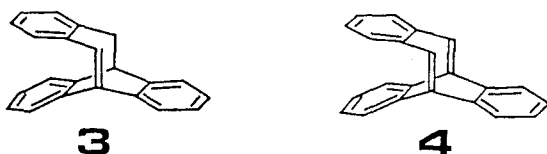


Fig. 1-1

## 1-2 ひずみを持つ橋頭位オレフィン

有機化合物の骨格を形成する結合の結合角×結合距離の値が通常  
の値から変化するとその分子にひずみが生じ、その結果分子は  
ひずみの程度に応じて不安定になる。このようなひずみを持つ  
化合物 (Strained molecules) の極限ならびにひずみに付随  
する構造と物性の関係を明らかにすることは理論および  
基礎有機化学の発展の観点から非常に重要であり今までに  
数多くの研究がなされている。<sup>4</sup> ひずみを持つ有機化合物の  
タイプはいろいろあるが興味ある一群は(炭素-炭素)二重結合  
のねじれ (twisting), 曲がり (bending) あるいは引き延ばし  
(elongation) などにかかわるものである。多くの場合これらの  
要因が複合してひずみが発生するが、ねじれが関与する例が  
最も多い。典型的な例は二環性化合物、ビシクロ[x.y.z]  
アルカンの橋頭位に二重結合を導入する場合でそのひずみの程度  
は構成環の大きさに依存し、モノオレフィンでは  $x+y+z \leq 9$   
( $z \geq 1$ ) のときひずみが生じることが明らかにされている。<sup>5c</sup>  
この橋頭位オレフィンのひずみによる不安定化は J. Bredt に  
より初めて指摘されたことから Bredt 則<sup>5</sup> と呼ばれ、  
(5)~(7)を始め種々の類縁化合物が合成され、理論的研究  
も行われている。<sup>6</sup>



Fig.1-2

しかしながら橋頭位に複数の二重結合を持つものも、橋頭位二重結合は単数ながら他の部分にも二重結合を持つなど不飽和度の高い橋頭位オレフィン(8)~(12)などの限られた数しか知られていない。<sup>7~11</sup> (8)と(9)はそれぞれ不安定な化合物と報告されているが、9, 9', 10, 10'-テトラデヒドロジアントラセン(12)は予想外に安定でX線結晶構造解析によると橋頭位二重結合炭素は $sp^2$ 混成からやや $sp^3$ 混成に変化し曲がりのひずみを有している。<sup>11</sup> また(11)は(10)と(12)より反応性が高く不安定でシロプロパン環によるトランスアンニュラー効果が指摘されている。<sup>10</sup>

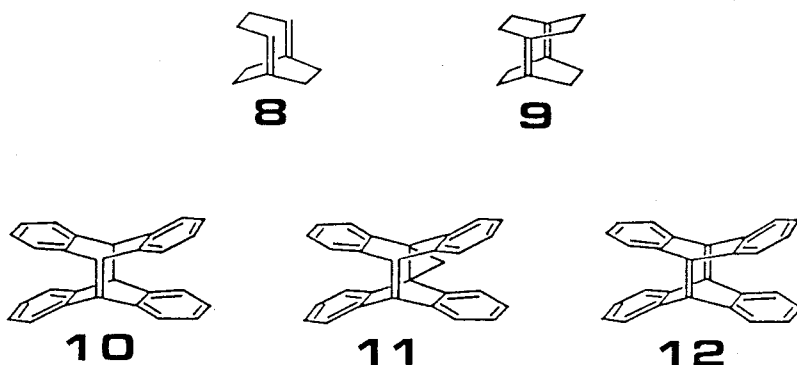


Fig.1-3

高度に不飽和な橋頭位オレフィンでその性質に興味のある化合物としてビシロ[4.2.2]デカペンタエン(13)とトリシロ[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]デカテトラエン(14)がある。これらはともに $C_{10}H_8$ の分子式(不飽和度7)を持ち、ナフタレンやアズレンの未知の構造異性体でもある。テトラエン(14)の中央の二重結合は平面構造をとり得ず大きなひずみエネルギーが推定されるが<sup>6</sup>、最近当小田研究室の岡田、河合はそのトリベンゾ誘導体の高反応性中間体としての生成に成功している。<sup>12</sup> 一方、ペンタエン(13)には



(13a)と(13b)の二種の二重結合位置異性体が可能で両者の熱力学的関係やシクロファンとしての性質などに興味を持たれるが、いずれの構造にしても高いひずみエネルギーのためかなり不安定な分子と推定される。最近、西田、辻らは(13)の原子価異性体である Dewar ベンゼン誘導体(15)を合成し、<sup>13</sup>(15)の光反応により(13b)の生成を示唆する結果を得たと報告している。<sup>14</sup>

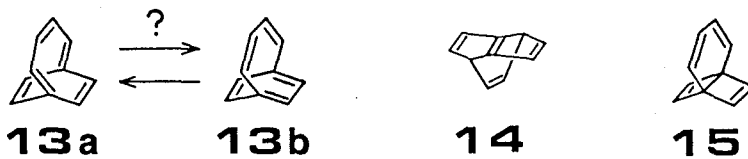


Fig. 1-4

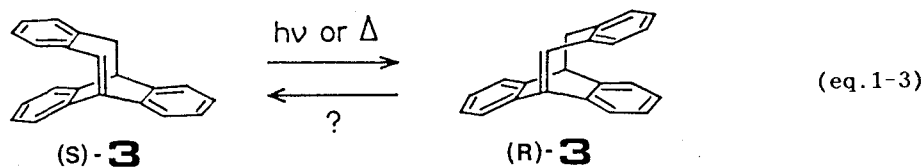
### 1-3 研究の目的, 概要

橋頭位ビスオレフィン(4)はペンタエン(13)のトリベンゾ誘導体であるとともに、構造上テトラデヒドロジアントラセン(12)とも密接に関連するが以下の点に興味を持たれる。

- (1) (4)におけるトリベンゾ縮環は(13)の二重結合を(13a)に固定する役割を果たすと同時に立体効果や電子効果により分子の安定化に寄与し、単離を可能にすると期待される。
- (2) (4)は(12)にくらべベンゼン架橋が1つ減少しているがこれにより分子の対称性が低下するとともに炭素骨格の柔軟性が増大し、分子模型から橋頭位二重結合には曲がりだけでなくねじれの要因も加わると推定される。実際の分子構造はどうであろうか。
- (3) また、立体障害の軽減から(4)の化学反応性は(12)にくらべて増大し、向い合った二重結合間のトランス-アニュラー相互作用やこれに基づく興味ある反応などが期待される。

一方、(4)のジヒドロ体であるモノオレフィン(3)は(4)よりもひずみが小さくより安定と予想されるが、やはりいくつかの点で興味深い。

- (1) (3)はヘンタエン(13)の橋頭位ジヒドロ体のトリベンゾ誘導体であり未知である(4)や、(10)、(11)との関連でもその構造、性質に興味を持たれる。
- (2) (3)にはひずんだ「シス」および「トランス」スタルベン構造が存在する。これは(4)についても同様であるが、橋頭位二重結合のひずみはこれら部分構造の熱や光によるシス-トランス異性化(環反転)にどのような影響を及ぼすか。この異性化反応は(3)の分子不斉を利用する、すなわち光学活性な(3)のラセミ化 (eq. 1-3) により観測できるだろう。このためには(3)の光学分割あるいは不斉合成が必要となる。



本研究は主に上の諸点を明らかにする目的で行った。第2章では、まず、合成がより容易と推定されるモノオレフィン(3)の合成を検討した結果 2通りの方法で合成に成功し、特にその一つは簡便かつ高収率で(3)を与え、(3)の物理的、化学的性質のかなり詳細な検討を可能にした。第3章では、脱離反応に不斉なアルコキッドを用いて(3)の不斉合成を詳細に検討し、最高70% e.e. の光学収率で光学活性な(3)を得ることに成功した。絶対配置についても(3)の立体選択的エポキシ化、酸転移と円二色性(CD)スペクトルを利用して推定した。さらに熱や光による異性化反応についても

知見を得た。第4章では(3)の合成を適用してビスオレフィン(4)の合成を詳細に検討し、その結果(4)を単離するには至らなかったが、中間体としての生成を示唆する結果を得て(4)の性質について考察した。

## References

- (1) K. Sisido, R. Noyori, and H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 3562, 84, (1962)
- (2) D. M. Wieland and C. G. McCarty, *J. Org. Chem.*, 4285, 37, (1972)
- (3) 渡部 崇氏 博士論文(1986, 大阪大学)
- (4) A. Greenberg, J. F. Liebman, "Strained Organic Molecules", *Organic Chemistry, A Series of Monographs* vol. 38, Academic Press, Inc. (1978)
- (5) a) J. Brecht, J. Hauben and P. Levy, *Chem. Ber.*, 1286, 35, (1902)  
b) J. Brecht, *Liebigs Ann. Chem.*, 437, 1, (1924)  
c) For a review, see: F. S. Fawcett, *Chem. Rev.*, 219, 47, (1950)  
    G. Kobrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 464, 12, (1974)  
    G. L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 3, (1974)
- (6) W. F. Maier and P. V. R. Shleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1891, 103, (1981)
- (7) J. R. Weisemann and J. J. Varderbilt, *J. Am. Chem. Soc.*, 7730, 100, (1978)
- (8) K. B. Wiberg, M. Maturro and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1600, 103, (1981)
- (9) N. M. Weinshenker and F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, 506, 90, (1968)
- (10) J. Z. Suits, D. E. Applequist and D. J. Swart, *J. Org. Chem.*, 5120, 48, (1983)
- (11) R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste and L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* 4342, 96, (1974)
- (12) 河合 英樹氏 修士論文(1987, 大阪大学)
- (13) T. Tsuji and S. Nishida, *Tetrahedron Lett.*, 3361, 24, (1983)
- (14) 辻孝、西田進也 第九回基礎有機化学連合討論会予稿集 0-7 (1988)

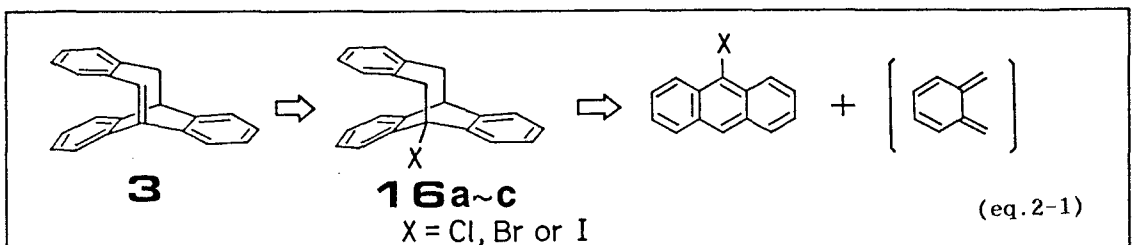
2章 3, 4; 7, 8; 9, 10-トリベンゾビシクロ [4.2.2] テー  
 1, 3, 7, 9-テトラエンの合成と性質<sup>1</sup>

2-1 序

前章でも述べたように章題化合物(3)は単に橋頭位ビス  
 オレフィン(4)のジヒドロ体であるというだけでなく、それ自体新しい橋頭  
 位(5)オレフィンとしてその物理的、化学的性質に興味を持たれる。

光学活性体が得られれば「ストランス異性の観測も可能であり、また(3)  
 の物性は(4)の合成、単離に際して大いに参考になるばかりでなく  
 (3)の合成法自体が(4)の合成に適用できることが期待さ  
 れる。そこでまず(3)の合成を検討した結果、好収率での合成  
 に成功した。さらに(3)の比較的高い光学収率での不斉合成も  
 達成できた。本章では(3)の合成と性質について述べ、  
 不斉合成とそれに関係する結果については次章で詳述する。

5)オレフィン(3)の合理的な前駆体は橋頭位ハロゲン体(16a-c)  
 である。(16a-c)から塩基による脱離反応で生成が期待され  
 る(3)が単離可能かどうかはその安定性に依存するが、(3)  
 は不飽和度が高いとはいえ構成環([x.y.z])が  $x+y+z=8$  と  
 比較的大きいので「ひずみが特に大きいとは考えられず」、反応条件  
 や取扱い条件を選べば「十分単離可能と考えられる。(3)の飽和体  
 (1)は野崎らによりアントラセンとベンゾシクロブテンの熱開環で系内で  
 発生させた $\alpha$ -キリレンの反応で合成されており<sup>2</sup>、この方法は $\alpha$ -置換アント  
 ラセンにも適用可能であろう。したがって(3)のレトロ合成は基本  
 的には(e.g. 2-1)のようになる。



橋頭位オレフィン(3)の実際の合成について触れる前に(3), (4)と関連性の高い化合物(10), (12), (11)について述べておく。

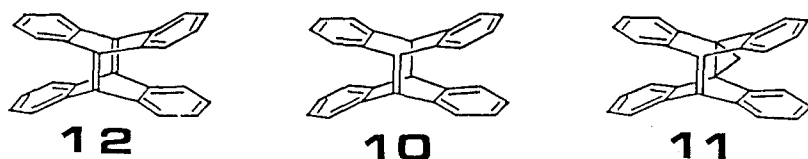
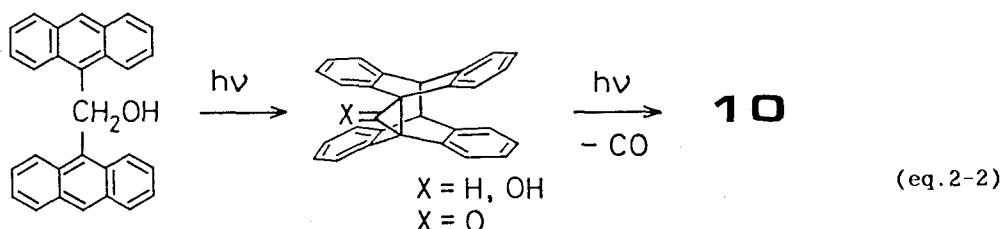
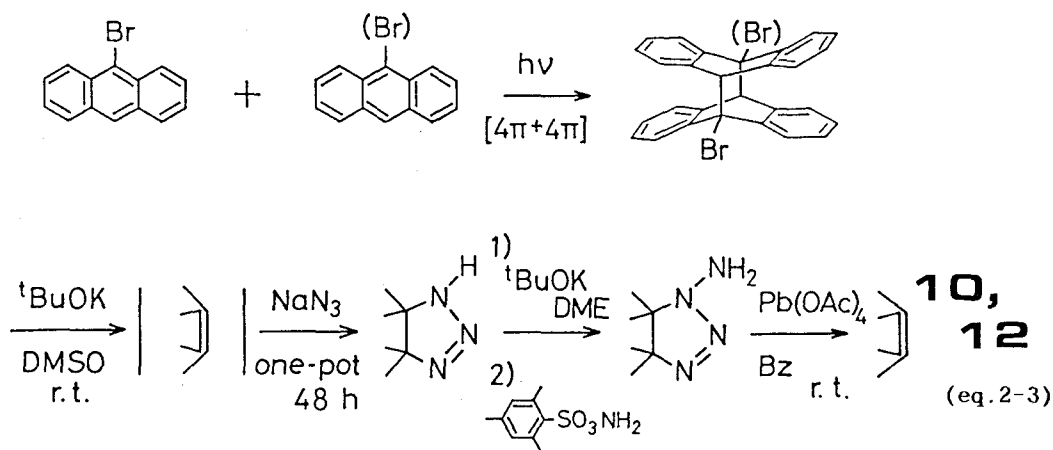


Fig.2-1

オレフィン(10)の合成はまず Applegquist らが 9-プロモジアントラセンと強塩基の反応での合成を検討したが, セブタリル付加体を得たことから中間体としての生成を示唆した<sup>3</sup>。Greene らは別の方法による合成を検討し, (eq. 2-2)の経路で合成を達成した<sup>4</sup>。



その後 Greene らは新たな合成経路 (eq. 2-3) が(10), (12)両方の合成に有効であることを見出した<sup>5</sup>。次いで Applegquist らも同様の方法で(11)を合成し, (11)は(10)より顕著に反応性が高いことを指摘している<sup>6</sup>。



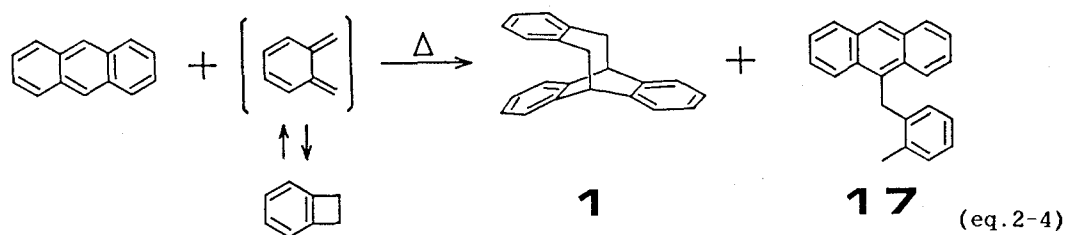
彼らは(12), (10)の前駆体として 9-ブロモアントラセンの光二量体および 9-ブロモアントラセンとアントラセンの交差光二量体を得、次いで DMSO 中 カリウムセブトキシドを作用させて脱臭化水素により発生させた オレフィン系内にあらかじめ存在させておいた ナトリウムアジドで 1,3-双極付加体として捕捉した。単離した付加体を N-アミノ化したのち ベンゼン中室温で四酢酸鉛で脱窒素させ オレフィンを再生, 単離に成功している。この方法は合成経路が長くなる反面, 最終段階が反応性の高いオレフィンを再生するのに適した, 温和で求核, 求電子試剤のほとんど存在しない条件下の反応であるという大きな利点がある。合成された(10), (13)はかなり大きなひずみを有しているにもかかわらず予想以上に安定と言える。この理由は明らかにされていないが, ひずんだ二重結合に対する4枚のベンゼン環による立体保護が重要な役割を担っていると考えられる。

ところで本研究の合成目標である(3), (4)はより小さい立体保護などの観点から(10), (13)よりも反応性が高いものと推定される。そこで, 反応性の高いオレフィンの単離にすぐれている Greene らの方法を用いて(3)の合成を検討することにした。この方法により(3)の合成, 単離は行うことができたが, その結果明らかとなった(3)の性質に基づき(16a-c)から一段階でしかもより高収率で(3)を得る方法の開発にも成功した。それらについて順を追って述べていく。

2-2 3,4; 7,8; 9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]デカ-1,3,7,9-テトラエン  
の合成

2-2-1) 前駆体の合成

o-キシリレンの発生活はいくつか知られているが<sup>7</sup>, その一つにベンゾシクロブテンの熱開環法がある。野崎らはアントラセンとベンゾシクロブテンの1:1混合物をフタル酸ジエチルを溶媒として封管中300℃で24時間加熱することにより[4π+4π]型付加体(1)を30%の収率で得ている<sup>2</sup> (eq. 2-4)



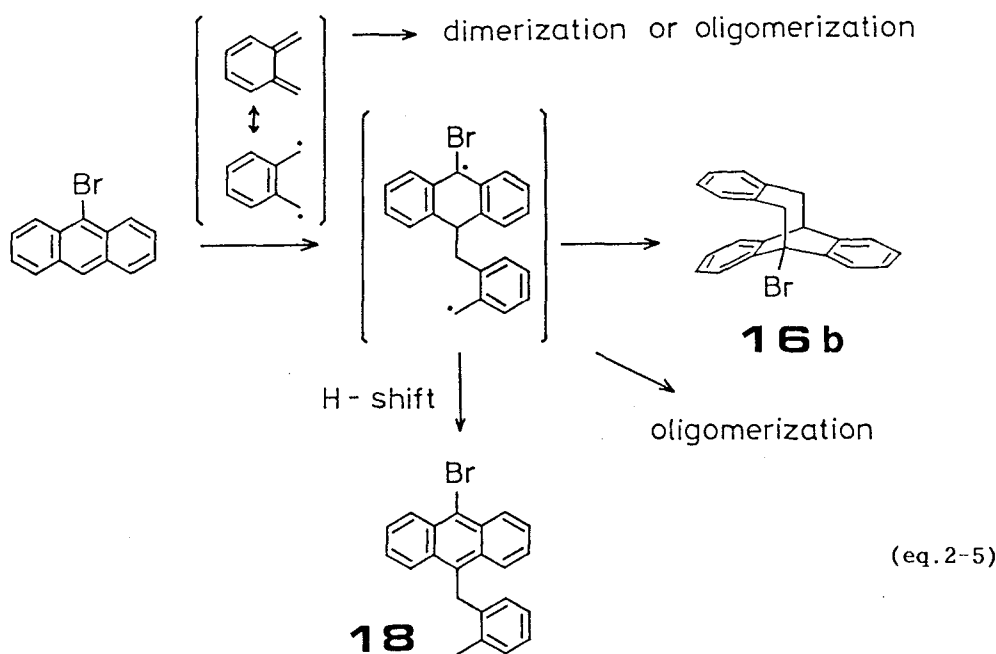
この場合、付加体(1)の収率が低い理由として、o-キシリレンの多量化反応が考えられる。しかし、たとえば二量化反応は二次反応であるのでo-キシリレンの濃度をアントラセンに対して低く保てば多量化反応の速度が相対的に小さくなり、結果として収率が向上すると期待される。反応温度を低く抑えてベンゾシクロブテンの熱開環速度を小さくし収率の向上を検討したところ、o-ジフロロベンゼン中、ベンゾシクロブテンに対して2.0当量のアントラセンを加え、封管中300℃で10時間反応させることにより(1)の収率は46%まで向上した。また、この際副生成物として(17)が生成することが認められた。

この収率の改善に基づき、9-プロモアントラセンに対し同様の条件でベンゾシクロブテンの熱反応を検討したところ、反応生成物はかなり複雑となった。得られた反応混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから約30~40%の目的化合物(16b)の生成が推定されたが混合物から(16b)を単離することは困難で、前駆体の有効な合成法としては適当でないことが判明した。



この付加反応は形式上  $[4\pi+4\pi]$  であり Woodward-Hoffmann 則<sup>8</sup> によれば協奏反応としては熱的に禁制である。

また、*o*-キシリレンや *p*-キシリレンは元の共鳴構造において芳香族安定化を受けたジラジカル構造の寄与が大きく、反応性が高いために環状二量化や多量化が容易に起こることが知られている。<sup>9</sup> したがってこの場合も反応機構はジラジカル中間体を經由する二段階反応であると思われる。(eq. 2-5)



ではなぜ生成物が複雑な混合物となったのだろうか。置換基の効果は明確ではないが、おそらく9-位に臭素が置換したことにより一段階目のラジカルカップリングが母体の場合に比べて不利となり、*o*-キシリレンの二量化や多量化反応が競争的に進行したものと考えられる。また単離に成功していないが反応混合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから(18)に由来すると思われる吸収 ( $\delta$  2.65 ppm (s, 3H), 4.84 ppm (d, 2H)) が観測され、二段階目のラジカルカップリングの進行も阻害されている可能性がある。

さて、アントラセンの段階から臭素を導入しておくのは得策でないことが判明したので次の条件を満たす置換基を探すことが必要となる。

- ① 付加体の収率が高い
- ② 付加体の単離が容易
- ③ 付加体の置換基をハロゲンに容易に変換しうる

①と③については以下の考察から電子供与性基のメキシ基が適当と期待した。

9-置換アントラセンと o-キシリレンビラジカルのカップリング反応を置換ベンゼンとベンジルラジカルのカップリング反応として理解することにする。

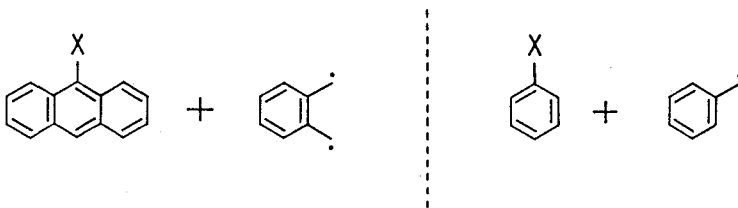
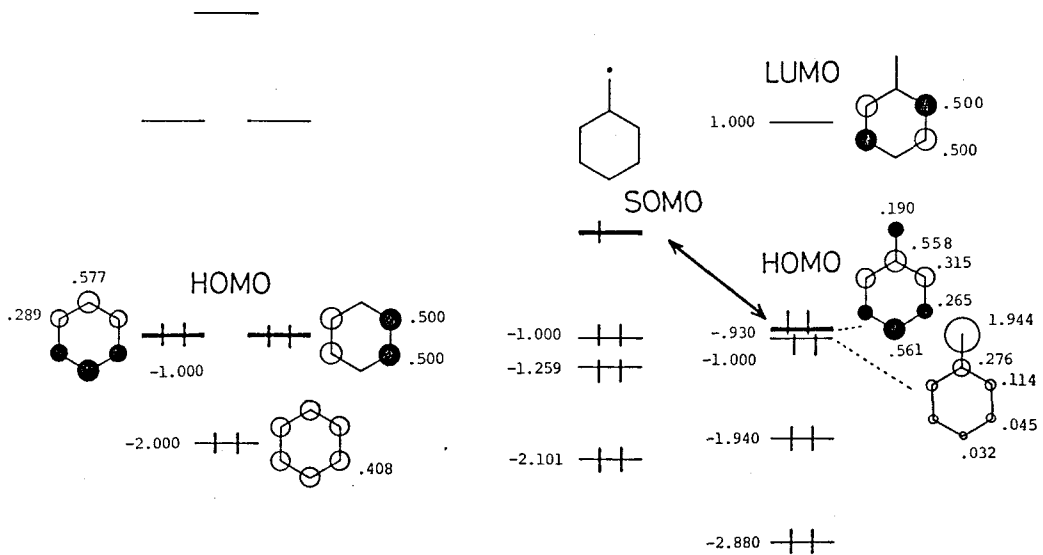


Fig.2-2

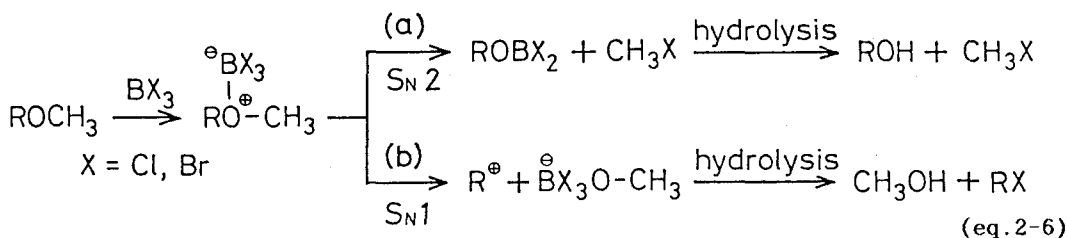
ところでアニソール、ベンゼン、ベンジルラジカルは (Fig.2-3) のようになる。<sup>10</sup>

Fig.2-3. MO of Benzene, Benzyl radical and Anisole

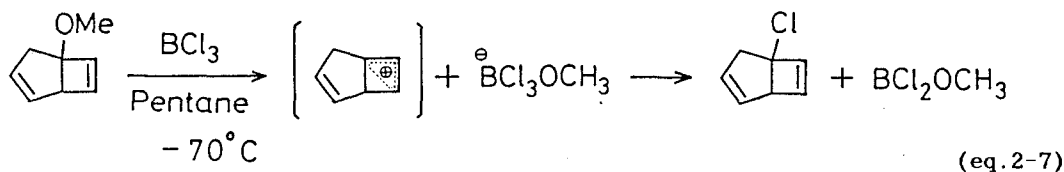


ラジカル反応の選択性は一般にラジカルの SOMO (Single Occupied MO) と相手化合物の LUMO あるいは HOMO の相互作用の大きさにより説明される。(Fig. 2-3) からベンジルラジカルの SOMO とベンゼンの HOMO および LUMO と、同じくアニソールの LUMO および HOMO をくらべると、エネルギー的にはアニソールの HOMO との相互作用が最も大きいことがわかる。またアニソールの HOMO の係数は p-位が最大である。したがって 9-メキシアントラセンと 10-キシリレンの付加反応はアントラセンとよりも容易に進行すると期待される。

次に、期待される付加体(19)のメキシ基をハロゲンに置換することは可能だろうか。その成否は付加体からメキシオンが脱離して生成する橋頭位カルボカチオンの安定性に依存すると考えられる。一般にメチルエーテルに三塩化ホウ素、三臭化ホウ素などを作用させると (eq. 2-6) の path (a) のように O-CH<sub>3</sub> 結合の切断 (S<sub>N</sub>2 機構) が起こり、メチルエーテルをアルコールへと変換する方法として利用されている。



ところがカルボカチオン R<sup>⊕</sup> が安定化を受ける場合には R-O 結合の切断 (S<sub>N</sub>1 機構) によりハロゲン化アルキル RX が生成する<sup>1)</sup> (path (b))。その一例を (eq. 2-7) に示した。



メキシ体(19)に三ハロゲン化ホウ素を作用させたときに生成が期待されるカルボカチオンはビシクロ[4.2.2]デカン骨格の橋頭位カチオンであり、そのひずみあまり大きくないと予想されるので(eg. 2-6)の path (b) のような置換反応が起こると思われる。以上の考察から 9-メトキシアントラセンの反応を検討した。

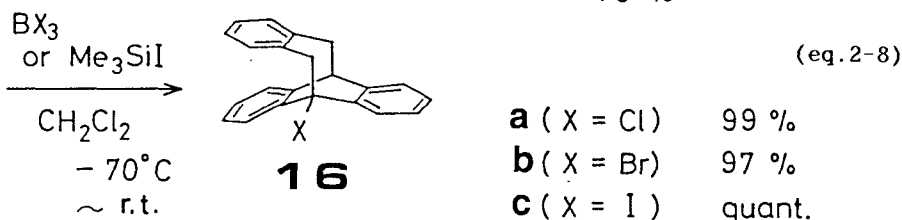
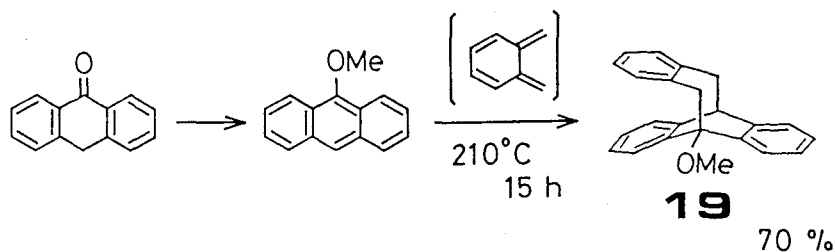
アントロンより導かれる 9-メトキシアントラセンと 0.5当量のベンジシクロブテンを 0-ジクロロベンゼン(もしくはフタル酸ジエチル)中 210℃で 15時間加熱したところ、約 70%の収率でメキシ体(19)が得られた。付加体はメキシ基の極性によりシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で Rf 値が小さくなり、単離も比較的容易であった。

得られたメキシ付加体(19)に塩化メチレン中 -70℃で 1.2当量の三臭化ホウ素を作用させ、徐々に室温まで昇温したところ、97%の収率でブロモ体(16b)が得られた。クロロ体(16a)も三塩化ホウ素を用いることにより同様に得られ(99%)、その単離もメキシ体(および若干の残留 9-メトキシアントラセン)にくらべて Rf 値が大きくなるために容易であった。

三塩化ホウ素、三臭化ホウ素によりそれぞれ相当するクロロ体(16a)、ブロモ体(16b)が良好に得られたが、このことからヨウ素体(16c)を得るには三ヨウ化ホウ素を用いればよいことになる。

しかし三塩化ホウ素、三臭化ホウ素と違い三ヨウ化ホウ素には市販品がなく、容易に用いることができない。そこでやはりエーテル結合の切断に用いられるヨードトリメチルシランによりヨウ素置換反応を試みたところ、反応は室温でゆっくり進行し、ヨウ素体(16c)が定量的に得られた。この反応もやはり三ハロゲン化ホウ素の場合と同様、カルボカチオンを經由して進行するものと思われる。

このようにして前駆体(16a,c)が好収率で得られた。(eg. 2-8)



この方法は先の 9-プロモアントラセンからの一段階合成にくらべると収率もよく、分離操作も簡単だが、それ以上に一つの共通の化合物(19)から三種のハロゲン体(16 a~c)が容易に得られるという大きな利点を有している。

付加体(19)のメトキシ基が三ハロゲン化ホウ素やヨードトリメチルシランによって容易にハロゲンへ変換されることは、9-メトキシトリプタセン(20)に対して同じ反応が適用できないことと対照的である。(20)に三ハロゲン化ホウ素を作用させると O-CH<sub>3</sub> 結合の切断が起こり、9-ヒドロキシトリプタセン(21)のみが生成した。(eq. 2-9)これは両者から生成するカルボカチオン(22), (23)の安定性の差により説明できる。

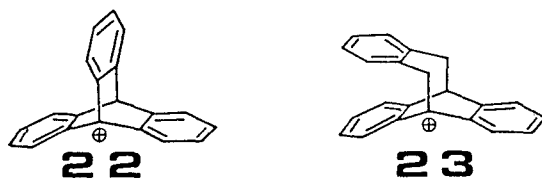
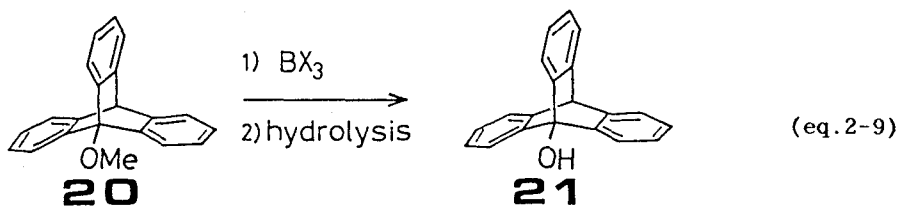


Fig. 2-4

9-トリプタシルカチオン(22)は不安定でその生成は困難であると報告されている。<sup>12</sup> 一般に二環性炭化水素の橋頭位カルボカチオンは環が小さくなるにつれて不安定になる。これはカチオン炭素が平面の $sp^2$ 混成軌道をとりにくくなることと、アルキル基の超共役によるカルボカチオンの安定化が弱くなることによる。

さらに(22)の3つのベンゼン環は橋頭位カチオンの $sp^2$ 軌道との共役が大きく阻害され、単なる電子吸引性基として働いていると考えられる。これに対して(23)では以上の不安定要因が少なくより安定となる。

合成された1-置換トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカトリエン類の常温での $^1H$ -NMRスペクトルはメチレンプロトンが対称性を示しており母体化合物(1)と同様速い環反転が起きていることを示している。また、メトキシ酸素、ハロゲンのアノトロピー効果により近傍に位置する二個のベンゼン環プロトンが低磁場(7.9~8.3 ppm)に観測され、その独特のスペクトルパターンからこれらの化合物の同定に利用できる。(Fig. 2-5)には例としてヨウ素体(16c)の $^1H$ -NMRスペクトルを示し、化学シフト値の一部を(Table 2-1)に示す。

Fig. 2-5.  $^1H$ -NMR Spectra of (16c)  
at 100MHz( $\delta/CDCl_3$ )

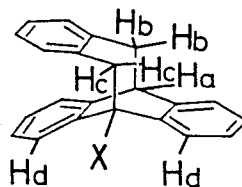
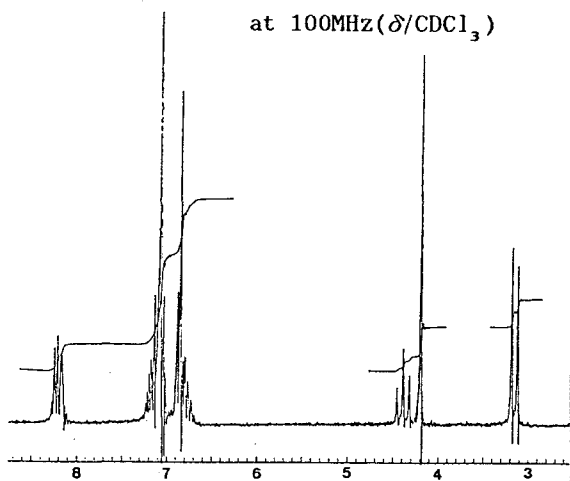
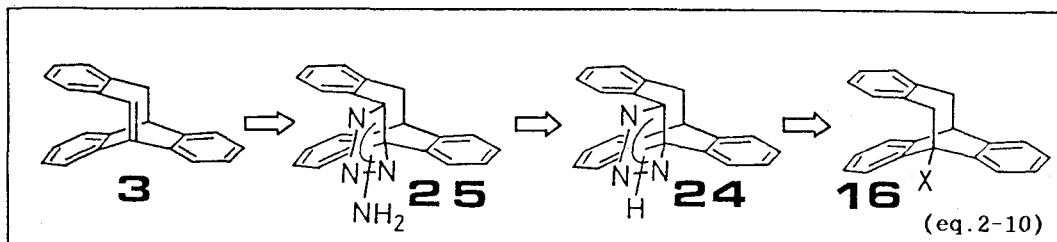


Table 2-1.  $^1H$ -NMR Spectral Data of  
1-Substituted (1) at 100MHz

Substituent	Chemical Shifts( $\delta$ /ppm)			
	Ha	Hb	Hc	Hd
H (1)*	4.28	( 3.23 )	7.10	
Cl (16a)	4.21	3.22	3.82	7.97
Br (16b)	4.38	3.18	4.00	8.09
I (16c)	4.38	3.14	4.17	8.18
OMe (19)	4.32	3.08	3.37	7.47

\*at 90MHz

2-2-2) Greene 5の方法によるオレフィン(3)の合成  
 オレフィン(3)のひずみによる不安定性を考慮し, まず前駆体(16b)  
 に対して Greene 5の方法<sup>5</sup>を適用してその合成を試みた。  
 すなわち(3)のレトロ合成は (eq. 2-10) のようになる。



前駆体(16b) に対し 4.3 当量の ナトリウムアジド存在下 DMSO 中室温  
 で 2.7 当量の カリウムセブトキッドを作用させると(3)のアジ化水素付  
 加体(24)が 77% の収率で得られた。(eq. 2-11)

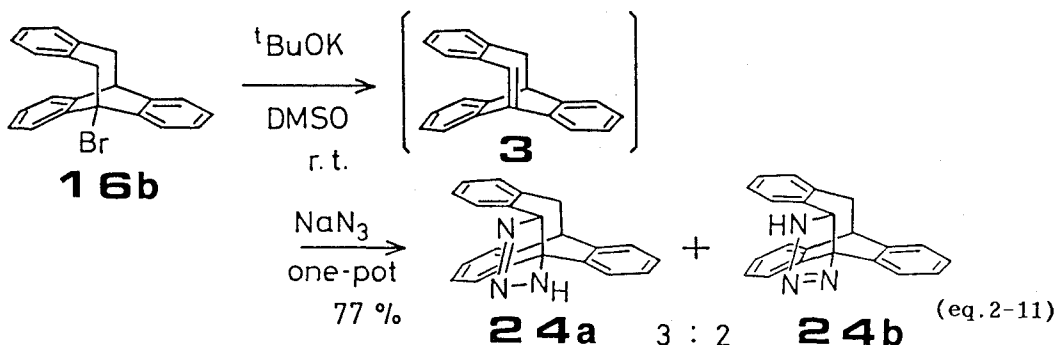
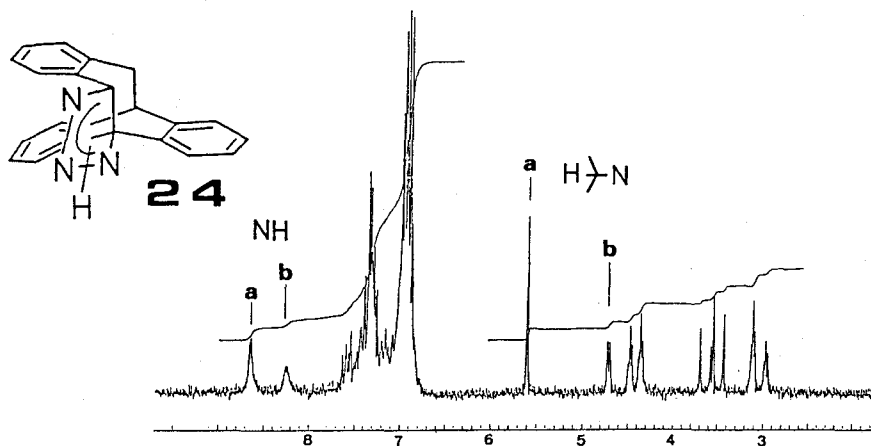
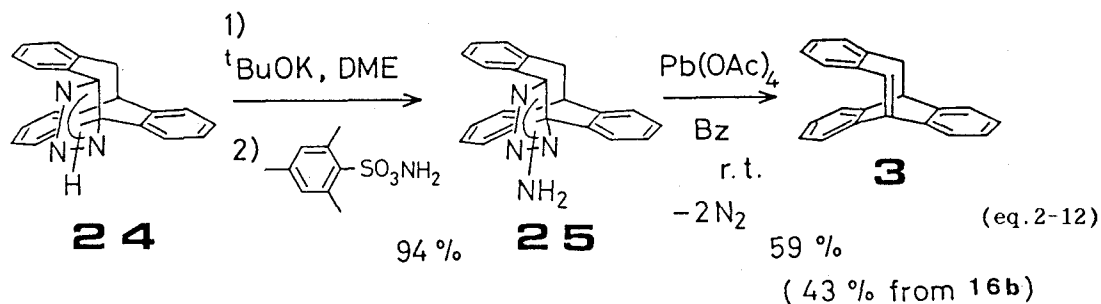


Fig.2-6. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of (24) at 100MHz( $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)



付加体(24)には(24a), (24b)の2つの可能な異性体があるが, 得られた(24)の重クロホルム中の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Fig. 2-6)より 図中に示したように(24a)と(24b)に帰属されるシグナルから両者の 3:2の混合物であることが推定される。両異性体の分離に ついては検討していないが, おそらく互変異性の平衡混合物であると 考えられる。

次いで(24)を異性体混合物のままジメトキシエタン中室温でカリウム セブチキドを作用させアニオンとしたのち *o*-メチレンスルホニルヒドロキシルアミン で *N*-アミノ化し, 粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製 後ただちにベンゼン中室温で1.2当量の四酢酸鉛を作用させた ところすみやかに気体(窒素)の発生がみられ, TLCにより炭化水素 と判断されるRf値の比較的大きい化合物の生成が認められた。 窒素の発生が終ってからすばやくシリカゲルカラムクロマトグラフィーで 炭化水素にあたる部分を分離し溶媒を留去すると目的のオレフィン(3) がほぼ純粋に59%の収率で得られた。(16b)が54%) (eq. 2-12)

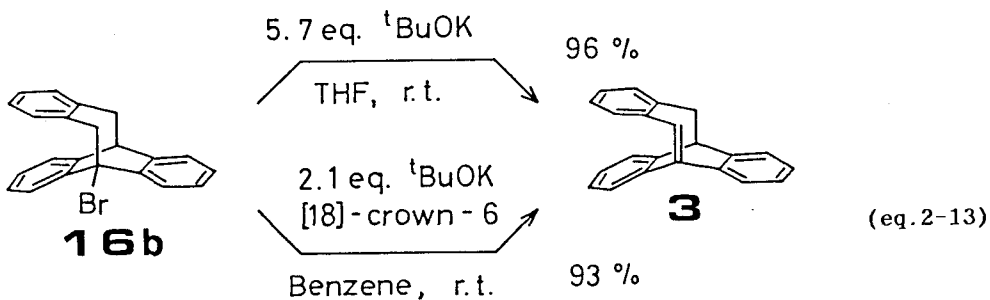


オレフィン(3)は融点約152℃の無色固体であるが特に溶液 状態で酸素に対して敏感なため再結晶による精製は困難であった。 固体状態でアルゴンあるいは窒素雰囲気下では表面が多少着色する ものの数日後でも<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいて顕著な変化は認め られなかった。



### 2-2-3) 直接脱離によるオレフィン(3)の合成

Greene らの方法を応用することにより前駆体(16a)から約43%の収率でオレフィン(3)を合成することができた。直接に脱離反応を行わずに付加体として捕捉後、最終段階で温和な条件下オレフィンを再生する方法をとったのは、当初(3)がGreeneらにより合成された(10),(12)にくらべて反応性に富み不安定であると推定したからであった。しかし実際に(3)を合成、単離してみると、酸素に対しては敏感で長期の保存には向かないものの熱学的にはそれほど不安定でないことが明らかになった。そこで反応条件を選ばば一般階の直接脱離反応により簡便に(3)が得られる可能性があると考え検討した。その結果、THF中カリウムセブトキッドあるいはベンゼン中、[18]-クラウン-6 エーテルの存在下カリウムセブトキッドを作用させることによりオレフィン(3)が容易にしかも高収率で得られることが明らかになった。前述したようにナトリウムアジドの存在下ではアジ化水素付加体を得られたことからDMSO中カリウムセブトキッドの作用でも(3)が生成しているのは明らかであるが、ナトリウムアジドが存在しない状態では(3)はほとんど得られなかった。この理由は明らかでないが一度生成した(3)が極性の高いDMSO中で二次的な反応を受けたためと推定される。具体的にはTHF中、プロモ体(16b)に対してアルゴン雰囲気下5.7当量のカリウムセブトキッドを加え室温で16時間反応させたところ96%の収率で(3)を得ることができた。また、ベンゼン溶媒の場合は0.5当量の[18]-クラウン-6 エーテルの存在下(16b)に対して2.0当量のカリウムセブトキッドを室温で20時間作用させることにより93%の収率で(3)が得られた。(eq. 2-13)



いずれの場合も生成する炭化水素は(3)のみであり、生成物の単離は容易で、反応後の溶液に容量で同量から二倍程度のヘキサンを加え、5~10cm程度の短いシリカゲルカラムクロマトグラフィーから10~20%のベンゼン-ヘキサン混合溶媒で溶出し溶媒を留去することによりほぼ純粋に(3)を単離することができた。しかし、反応完了前に処理すると前駆体(16b),あるいは反応温度を上げる(50~80℃)と還元生成物(2)との混合物となり(3)との分離が困難となる。本方法は先のGreeneらの方法にくらべて反応段階数, 収率, 操作の簡便なことなどの面で優れており、以後のオレフィン(3)の合成はこの直接脱離法によった。なお、本方法をモノオレフィン(10)の合成に応用したところ、ベンゼン中では(10)の生成は認められなかったがTHF中の反応では(10)が14%の収率で得られ、Greeneらの多段階法の適用は必ずしも必要でないと言えよう。

700体(16a)とヨード体(16c)についてもベンゼン中[18]-クラウン-6存在下カリウムセブトキッドを室温で作用させ、(3)を収率よく得ることができた。しかし、その反応完了までの時間はかなり異なり三つの前駆体の等モル混合物に2当量のカリウムセブトキッドを室温で2時間作用させたときの各前駆体の回収率は、(16a) 82.4%, (16b) 18.5%, (16c) 0%であった。(Table 2-2) したがってハロゲンによる脱離反応の容易さは I > Br > Cl で、これは通常のE2反応での順序と同じである。

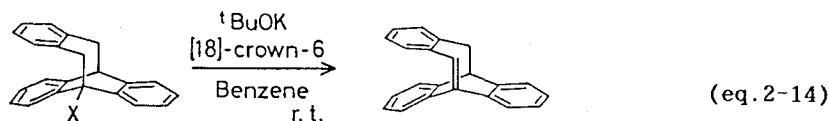


Table 2-2. Synthesis of Monoolefin (3) with tBuOK at r.t.

Substituent X	tBuOK (eq.)	18C6 (eq.)	solvent	time (h)	yield (%)	recovery (%)
Br (16b)	2.1	0.49	Bz	20	93	—
Br (16b)	5.7	—	THF	16	96	—
Cl (16a)*	2.0	—	THF	24	12.5	79
I (16c)*	2.0	—	Bz	24	98	—
Cl, Br, I	0.33	0.51	Bz	2	62	82.4, 18.5, 0

\*at 35°C

## 2-3 モ)オレフィン(3)の物理的性質

モ)オレフィン(3)は分子にかかるひずみという観点からその構造、特に二重結合周辺の分子構造に興味を持たれる。分子模型によれば(3)の橋頭位二重結合にはねじれ(twisting)のひずみが存在することがうかがえる。これについてはX線結晶構造解析が最良の手段であるが(3)の再結晶には困難があり、現在までのところ単結晶を得るには至っていない。そこで主に(3)のスペクトル的性質について述べる。

まずオレフィン(3)の90MHzにおける<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す。(Fig. 2-7)

Fig. 2-7. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of (3) at 90MHz( $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)

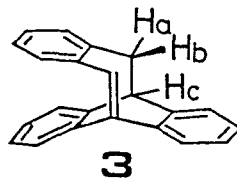
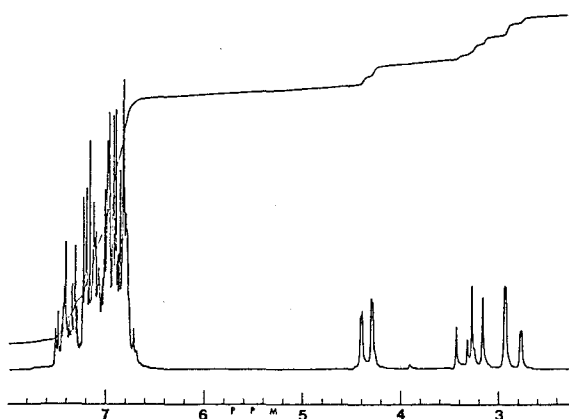
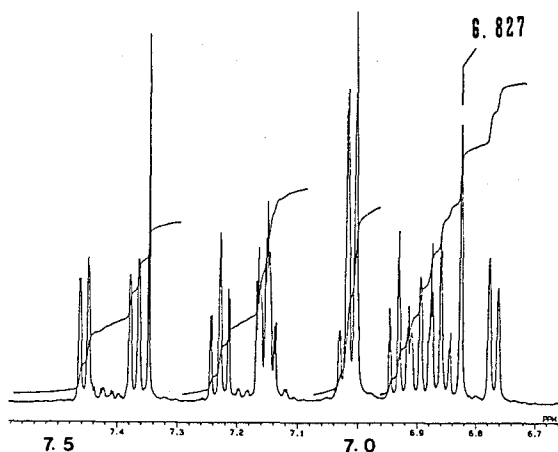


Table 2-3. Chemical Shifts of (1) and (3) at 90MHz in CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ /ppm)

	Hb	Ha	Hc
(1)	3.23		4.28
(3)	2.84	3.28	4.33

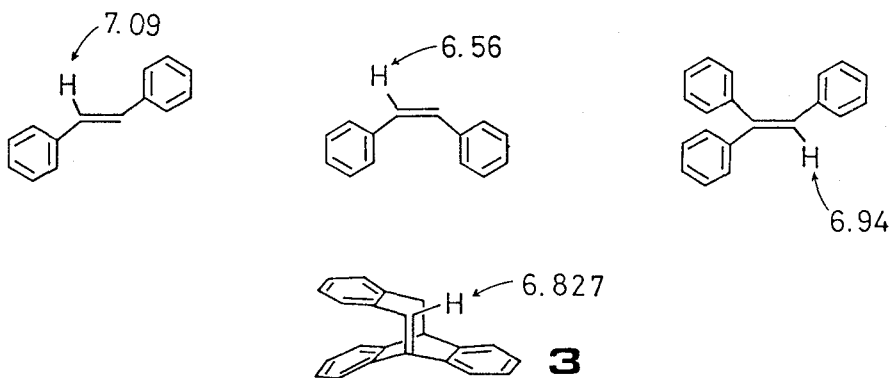
スペクトルから aliphatic プロトンは 3プロトン分で ABX パターンを示している。これは母体化合物(1)および同様に反転が自由なメキシ体(19)やハロゲン体(16 a-c)において、相当するプロトンが A<sub>2</sub>X パターンを示すのと対照的で、橋頭位に二重結合が導入されたことにより反転が停止したことを示している。また、オレフィンプロトンは類縁化合物のスペクトルデータから  $\delta$  6.0 ppm よりも低磁場にシングレットで観測されると予想されるが、このスペクトル(Fig. 2-7)では期待される吸収が独立では観測されず  $\delta$  6.67 ~ 7.49 の芳香族プロトンの吸収と重なっていると思われる。しかし、オレフィンプロトンのシグナルの帰属は 500 MHz - <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの観測により可能となった。(Fig. 2-8)

Fig. 2-8.  $^1\text{H-NMR}$  Spectra of (3) at 500MHz( $\delta/\text{CDCl}_3$ )



(Fig. 2-8) には  $\delta 6.7 \sim 7.5$  ppm の領域のスペクトルを示すが、全部で 13プロトン分のシグナルを示し、これらの分裂パターンの検討から  $\delta 6.827$  ppm のシグナルが オレフィンプロトンに 帰属された。トランス-スチルベン、シス-スチルベンのオレフィンプロトンの吸収が  $\delta 7.09$ ,  $6.56$  ppm にそれぞれ観測されること<sup>13</sup>, また トリフェニルエテンのオレフィンプロトンが  $\delta 6.94$  ppm に吸収を持つこととくらべて、(3) のオレフィンプロトンの化学シフトは特に異常な値ではない。

Fig. 2-9.  $^1\text{H-NMR}$  Chemical Shifts of Phenyl Substituted Ethenes ( $\delta$ )



芳香族プロトンの帰属について詳細な検討は行なっていないが暫定的なものとして一部を 図中 (Fig. 2-10) に示す。この判断の最大の理由は半数以上の芳香族プロトンが  $\delta 6.7 \sim 7.1$  ppm と通常の芳香族プロトンよりもやや高磁場に観測されることによる。

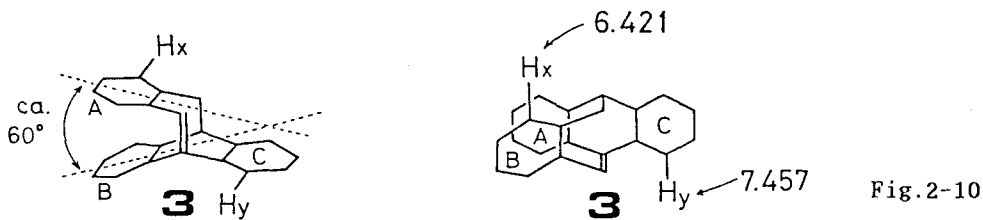
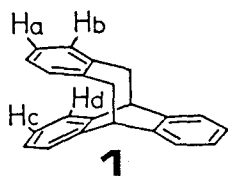


Fig. 2-10

分子模型によれば(3)のベンゼン環 A, Bは約60°の角をなして重なり、A, B環の芳香族プロトンは互いに相手のベンゼン環のアノトロピー効果により若干高磁場移動すると予想される。速い反転を行なっている飽和体(1)ではA環プロトンに相当する吸収がB, C環のそれより高磁場に観測されている。(Fig. 2-11)

Fig. 2-11



Ha, Hb 6.83 ppm(m, 4H)  
Hc, Hd 7.10 ppm(m, 8H) ( $\delta/\text{CDCl}_3$  at 90MHz)

これらのことからスペクトルの分裂パターンから最も高磁場のブロードなダブレットをHx, 最も低磁場の微細構造を持つダブレットをHyに帰属した。

橋頭位二重結合のひずみの影響が $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにどのように発現するかも興味あるところであるが、以下に(3)のスペクトルと、比較のために(1)のスペクトルをあわせて示した。(Fig. 2-12, 2-13)

Fig. 2-12.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of (3) at 22.5MHz( $\delta/\text{CDCl}_3$ )

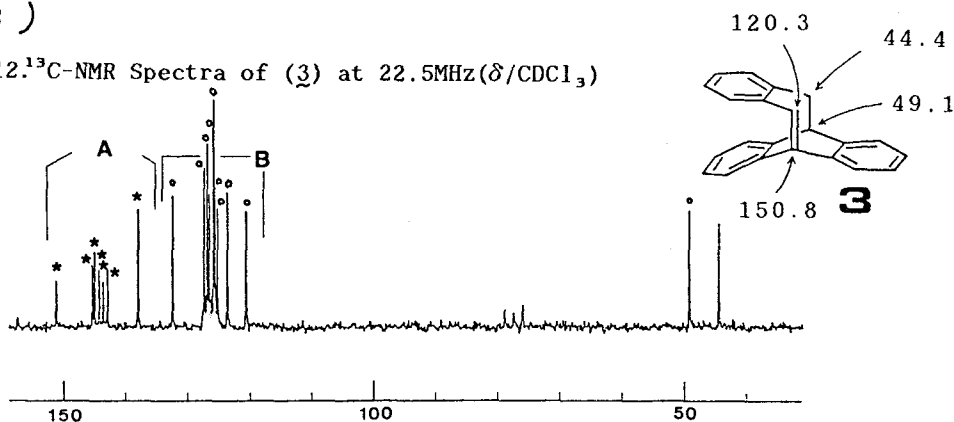
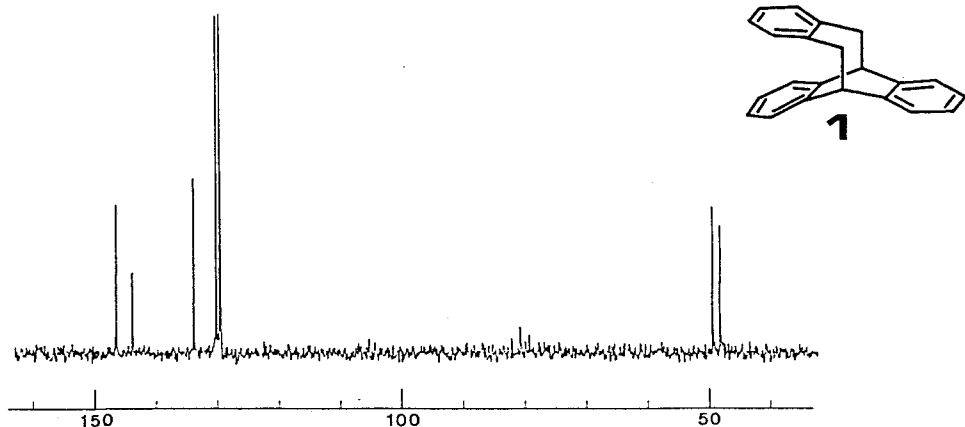


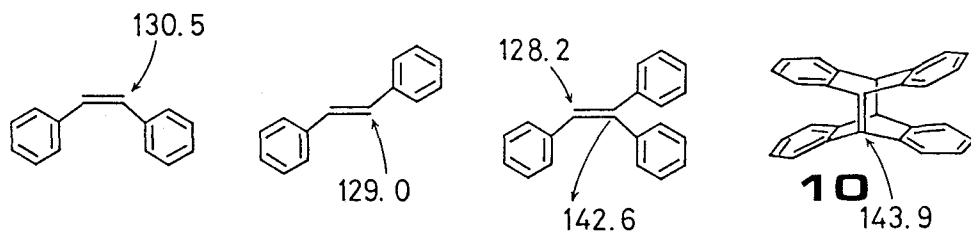
Fig. 2-13.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of (1) at 22.5MHz( $\delta/\text{CDCl}_3$ )



COM (Complete Decoupled) 測定, イソト測定 (4級, メチン, メチレン, メチル の 区別 を つ け る た め の 情 報 が 得 ら れ る ) の 結 果, \*印の吸収はすべて4級炭素に帰属され, O印の吸収はメチン炭素のものと判明した。

母体(1)のスペクトルとの比較から A群の6本の吸収はベンゼン環の4級炭素, B群の12本の吸収は同じくベンゼン環のメチン炭素(CH)の吸収に帰属して妥当である。これらの結果から橋頭位二重結合の両端の炭素の吸収は4級側が $\delta$ 150.8ppm, メチン側が120.3ppmに帰属される。シス-スタイルベン, トランス-スタイルベンのオレフィンメチン炭素の化学シフト値はそれぞれ $\delta$ 130.5, 129.0ppm<sup>14</sup>, またトリフェニルエテンのオレフィン4級, メチン炭素の化学シフト値はそれぞれ $\delta$ 142.6ppm, 128.2ppm, (10)のオレフィン炭素の化学シフト値は $\delta$ 143.9ppmである。

Fig. 2-14.  $^{13}\text{C}$ -NMR Chemical Shifts of Phenyl Substituted Ethenes ( $\delta$ )



それらと比較して(1)のメチン炭素の化学シフト値120.3ppmはかなり高磁場である。また, 4級炭素の150.8ppmという値もかなり低磁場である。一方, 典型的な橋頭位オレフィンであるビクロ[3.3.1]-1(2)-ノン(5)のオレフィン炭素の化学シフト値が $\delta$ 125.1(CH), 146.8ppm(4級)<sup>15</sup>と通常値に近いことも対照的である。

(3)のオレフィン炭素の化学シフトがこのような値となっている理由としては、先のメキシ体(19)が比較的容易に橋頭位カルボカチオン(23)を生成することと考えあわせて下に示したようにある程度分極していることが考えられる。

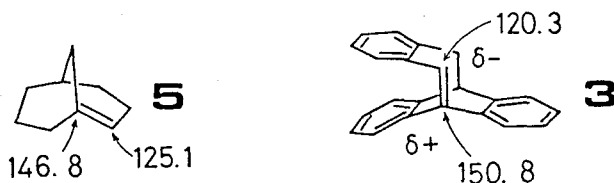
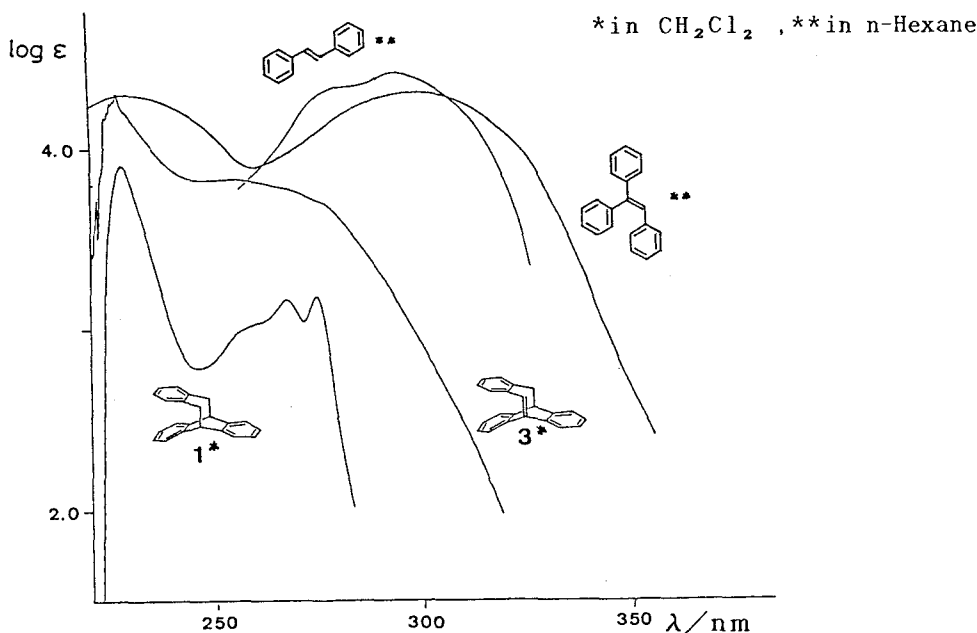


Fig. 2-15

次にオレフィン(3)のUVスペクトルを飽和体(5), トリフェニルエテンおよび(10)の吸収と比較して示す。(Fig. 2-16)

Fig. 2-16. UV Spectra of (3) and Some Reference Compounds

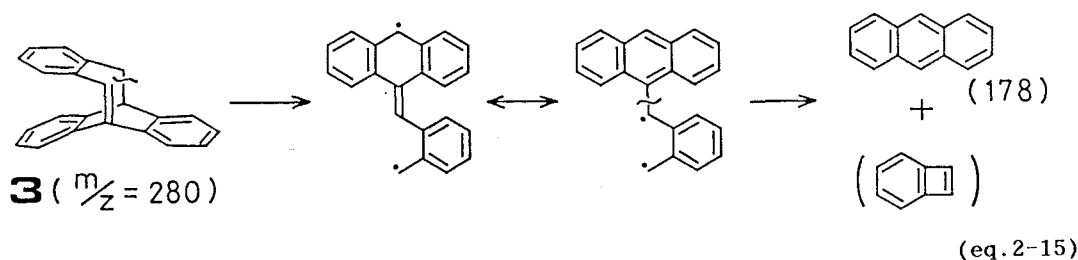


分子模型による考察からも(3)の橋頭位二重結合の属する平面と3個のベンゼン環の属する平面は大きな角度(少なくとも  $60^\circ$ )をなしており、二重結合を介してのベンゼン環同志の共役が大きく阻害されることが予想される。しかし(3)の二重結合は若干のねじれも受けていると推定され、このねじれにより

二重結合炭素の p-軌道 とベンゼン環の p-軌道との相互作用が少しいは可能になっていると考えられる。すなわち(3)のシスおよびトランス-スタルベン構造における共役は分子の立体構造により大きく阻害されているが、なおある程度の共役は可能であると思われる。実際、(3)の UVスペクトルは トランス-スタルベンやトリフェニルエテンより(1)に類似しているが長波長部の tailing が 300nm 以上に達することから若干の共役が存在することが裏づけられる。

(3)の IR スペクトルでは二重結合の伸縮振動の領域に 1608, 1600 および 1560  $cm^{-1}$  に弱い吸収が観測されるが、(1)と(2)の誘導体との比較から 1600 と 1560  $cm^{-1}$  の吸収又はベンゼン環に由来し、したがって 1608  $cm^{-1}$  が橋頭位二重結合に帰属される。後述するハロオレフィン (Zbanc) では 1600  $cm^{-1}$  付近に重なって観測されこれらの値は特に異常なものではない。

mass スペクトルでは  $m/z$  280 の分子イオンピーク以外に特徴的なものとして 178 にアントラセンに帰属されるピーク (相対強度 17%) があり、(eg. Z-15) に示したような開裂が起こりやすいことを示唆している。



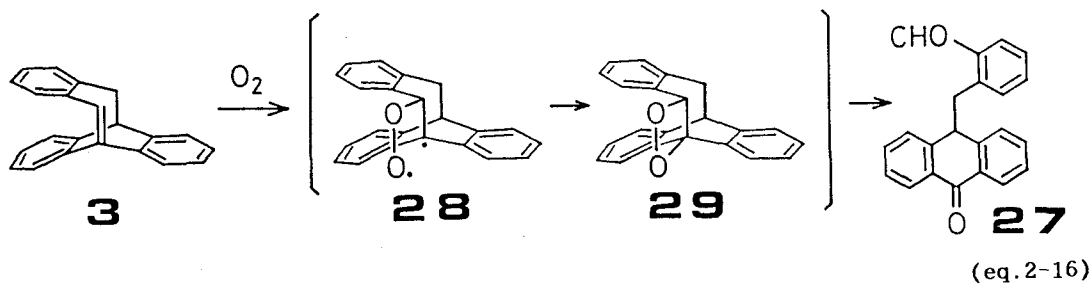


## 2-4 モノレフィン(3)の化学的性質

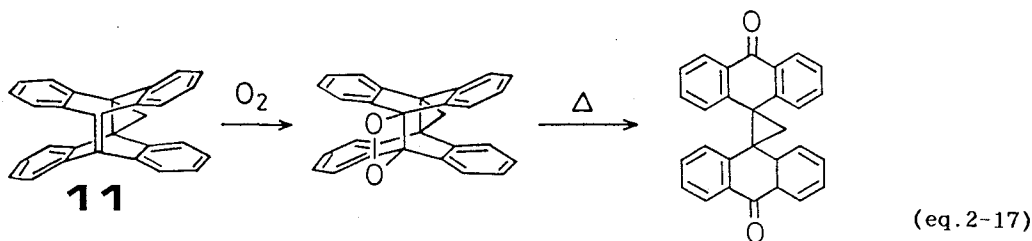
ここではモノレフィン(3)の性質を調べるために行なった種々の反応の結果から化学的性質について述べる。

### 2-4-1) 酸素との反応

合成の項でも述べたようにモノレフィン(3)は反応系から分離、精製ののち空気中の酸素と反応して徐々に分解していく。その速度は溶液状態ではかなり速く当初無色の溶液が数時間の後には黄褐色を帯びる。固体でも徐々に表面が黄褐色に着色する。(3)と酸素の反応は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定中にも観察された。重クロホルム中(3)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(500MHz)を測定すると、分離の直後においても(3)以外の吸収が見られ、特徴的なものとして低磁場δ 9.93 ppm にアルデヒドプロトンの吸収が現われてきた。また、空気中で分解した(3)からケトアルデヒドが単離され、先の(27)のスペクトルに一致した。さらにこのことを確かめるために(3)のベンゼン溶液を酸素雰囲気下室温で21時間かくはんしたところ38%の収率で(27)が得られた。

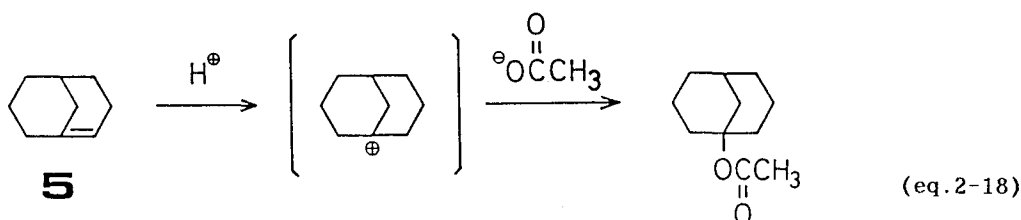


その生成機構については検討していないがおそらくジラジカル(28)、ジオキセタン(29)を経て生成したものであろう。同様の反応は(11)についてすでに知られており<sup>4</sup>、この場合はジオキセタン中間体も単離されている。

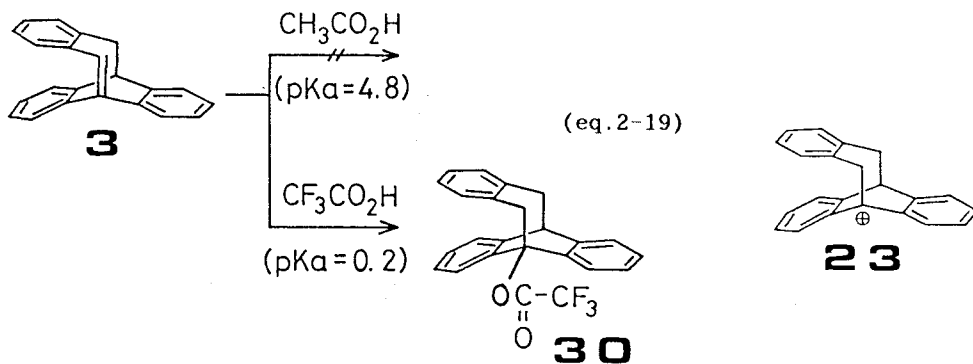


### 2-4-2) 酸との反応

オレフィン(3)の橋頭位二重結合はひずみのために通常の二重結合にくらべると酸やその他の求電子試剤に対してかなり反応性に富むことが期待される。そこでそのひずみの程度を推定する目的も含めて種々の反応を試みた。ひずみのかかった橋頭位オレフィンであるビシロ[3.3.1]-1(2)-ノン(5)は室温で酢酸を作用させるとほとんど瞬時的に反応し、付加体を与えると報告されている。<sup>16</sup>



(3)に重クロホルム中酢酸を加え室温で反応を試みたが<sup>1</sup>H-NMRスペクトルからは付加体の生成は認められなかった。しかし、酢酸(pKa 4.8)よりもさらに強酸であるトリフルロ酢酸(pKa 0.2)を用いた場合には室温で徐々に反応が進行し、付加体(30)が61%の収率で選択的に得られた。(eq. 2-19)

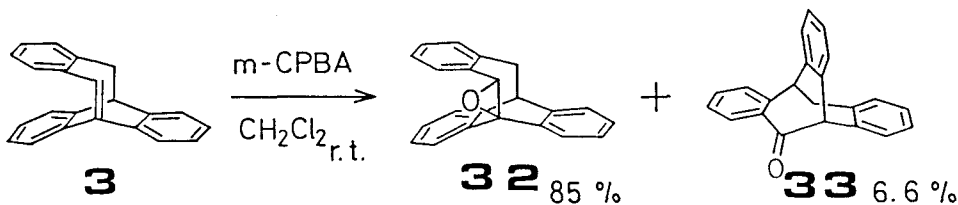


この付加はカルボカチオン(23)を中間体とするものである。  
トリフェニルエテンは同様の条件下では全く安定である。一般に  
通常のオレフィンへの酸の付加の速度は中間体カルボカチオンの  
安定性に大きく依存するが、オレフィンが何らかの理由で不安定  
化されていると付加体との自由エネルギー差が大きくなって  
やはり酸の付加が容易になる。先のビシクロ[3.3.1]-1(2)-  
ノネン(5)に酢酸が容易に付加反応を起こすのは主としてひずみ  
に由来する後者の理由による。(3)へのトリフルオロ酢酸の  
付加もひずみを反映しているがそのひずみは(5)より小さいこと  
になる。W.F. Maier と P. v. R. Schleyer による分子軌道計算  
(Allinger's MM2 program) によれば<sup>17</sup> ビシクロ[3.3.1]-1(2)-ノネン  
(5)のオレフィン部のひずみエネルギー(OS: Olefinic Strain)は15.2  
kcal/mol なのに対しビシクロ[4.2.2]-1(2)-テセン(31)のOSは8.2  
kcal/mol と約半分である。<sup>17</sup> (3)についての計算は行なっていな  
いが、(31)の2,7,9位への二重結合の導入は分子のフレキシビリティ  
を低下させ橋頭位二重結合のひずみを幾分増大させると考えられる  
ので(5),(31)の計算値を用いると(3)のOSは8.2 ≤ (3) ≤ 15.2  
kcal/mol と推定される。

#### 2-4-3) エポキシ化反応

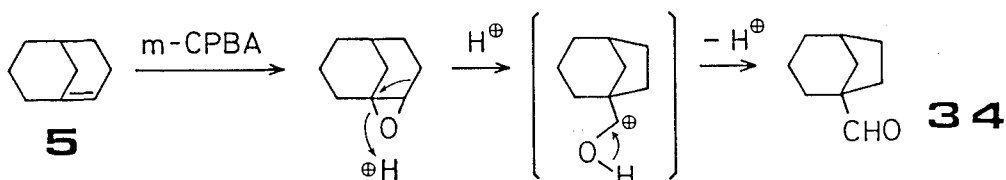
エポキシ化も3員環が生成するとはいえ、 $sp^2 \rightarrow sp^3$ と炭素の  
混成軌道が変化するのでひずみを有するオレフィンには容易に起こる  
と推定される。またエポキシ体が生成したとしてもまだかなりの  
ひずみを有し、反応性に富むことが期待され、その性質にも  
興味を持たれることから過酸によるエポキシ化反応を検討した。

オレフィン(3)に塩化メチレン中室温で1.5当量の *m*-クロ  
過安息香酸(*m*-CPBA)を作用させると主生成物として、期待される  
エポキシ体(32)が85%の収率で、また副生成物として骨格  
の転移した既知のケトン(33)<sup>18</sup>が6.6%の収率で得られた。  
(eg. 2-20)



(eq. 2-20)

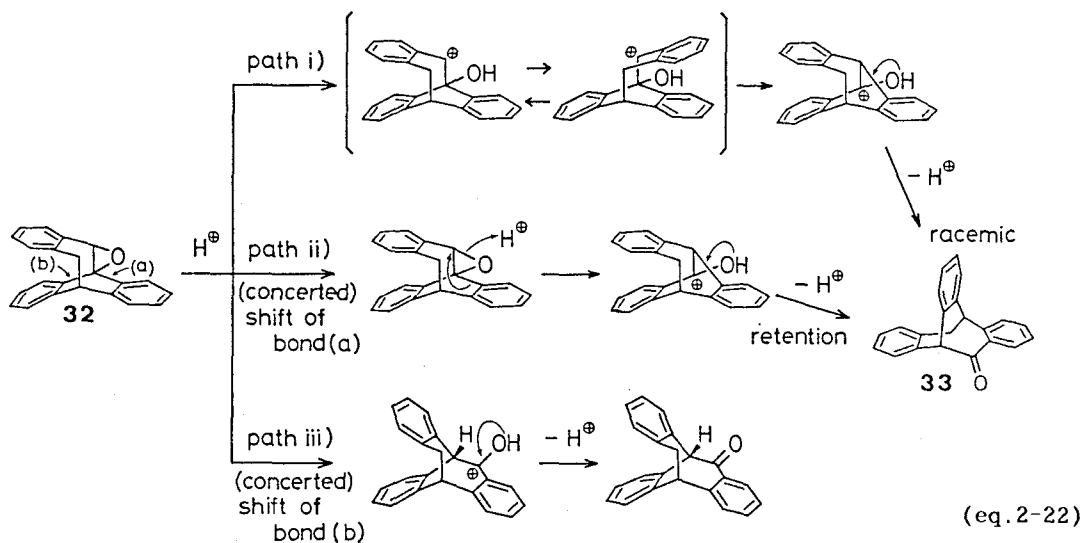
ビスクロ[3.3.1]-1(2)-ノン(5)をm-CPBAでエポキシ化した場合もエポキシ体を古いカラムを用いてガスクロマトグラフィーにより精製すると、カラム中に存在する微量の酸が作用して起こるとみられる骨格転移が進行しアルデヒド(34)が生成することが報告されている。<sup>17</sup> (eq. 2-21)



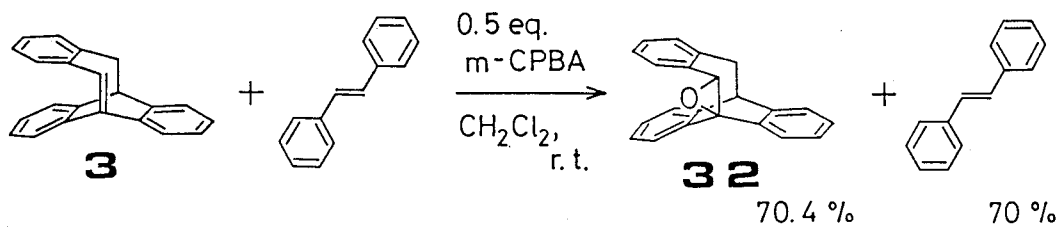
(eq. 2-21)

この反応はオレフィンに存在するひずみがある程度エポキシ体に受け継がれ、転移することによりそのひずみが解消することが理由となって進行すると説明されている<sup>17</sup>。そこで(33)の生成も系中に存在するm-クロロ安息香酸の酸触媒による可能性が高いと考え、エポキシ体(32)に対し塩化メチレン中室温でより強い酸であるトリフルオロ酢酸あるいは三フッ化ホウ素・I-テル錯体(BH<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>)を作用させたところ、いずれの場合にもほぼ定量的に転移生成物(33)が得られた。この場合もエポキシ体(32)が容易に転移するのはオレフィン(5)のひずみが部分的に(32)に受け継がれているからであろう。この転移反応は形式的にはカルボカチオン中間体を経由して進行しうるが(eq. 2-22, path i), 後述するように(3章 pp 60)光学活性なエポキシ体(32)を用いた結果から非常に立体選択的に起きているのでこの経路は合理的でない。すなわちカルボカチオン(35)が中間体であるとする(xylene架橋部が)直立して対称面を有するか、あるいは(35a) ⇌ (35b)の速い平衡が

可能なので (a), (b) いずれの結合も等しく転移でき、生成するケン(33) はラセミ体となるはずである。したがってこの立体選択的転移はエポキシ環の開環と結合移動が協奏的あるいはそれに近い機構で起きていることになる。この際、結合(a)が転移すると (eq. 2-22 path ii) ) スムーズにケン(33) が生成すると考えられるが結合(b)が転移すると (path iii) ) 橋頭位の水素がビシロ [3.3.2] チカン骨格の内側の空間に入り、大きな立体反発と骨格のひずみを生じてエネルギー的に大変不利である。したがって path ii) が機構として妥当であろう。



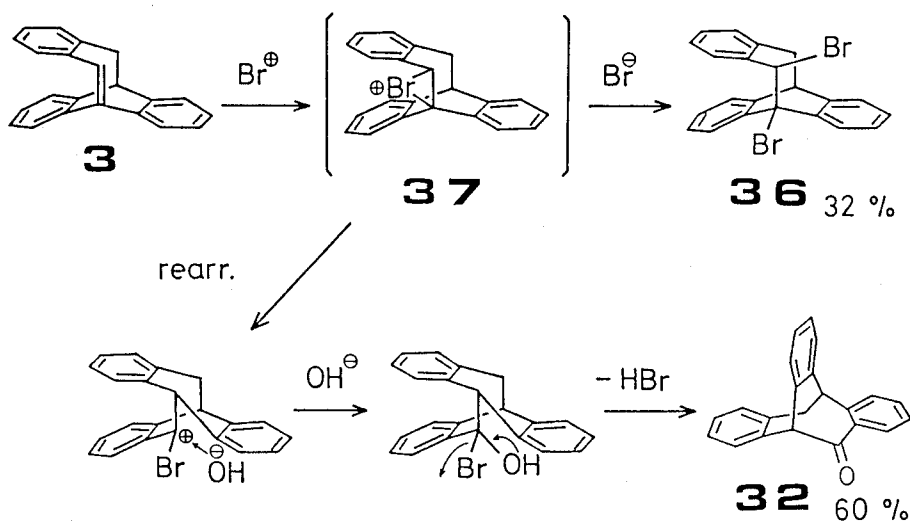
オレフィン(3)のひずみエネルギーを反映する(3)のエポキシ化反応の容易さを見積もるために、その反応速度をトランス-スチルベンのそれと比較する目的で(3)とトランス-スチルベンの等モル混合物に対してやはり等モルの(必要量の1/2)の m-CPBA を作用させた。得られたエポキシ体は(3)に由来する(32)のみでスチルベンオキシドの生成は認められなかった。この結果も(3)のひずみによる高い反応性を示している。  
(eq. 2-23)



(eq. 2-23)

#### 2-4-4) 臭素との反応

オレフィンに対して臭素を作用させると一般にはすみやかにアチ付加により臭素付加体を生成する。しかし(3)に対して四塩化炭素中臭素を作用させたところ 32%の収率で付加体が得られたものの、主生成物はケン(33)であった。(収率 60%) (eq. 2-24)

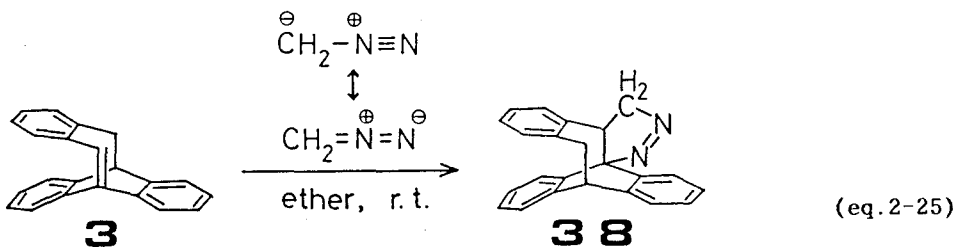


(eq. 2-24)

臭素付加体(36)が単離され、安定であることから、ケン(33)の生成は共通の中間体(37)から骨格転移が起こり系中の水分によりα-ハロヒドリンを生成し脱臭化水素を経て進行すると考えられる。すみやかに臭素付加体(36)が得られない理由としては中間体プロモニウムイオン(37)に対するプロモニオンの攻撃が立体的に困難なこと、またエポキシ体(32)が容易に酸により転移したように2位-炭素上に正の電荷が存在すると橋頭位の結合が1,2-シフトしやすいことなどが挙げられる。

2-4-5) ジアゾメタンとの反応

後述するジエンとオレフィン(3)の反応にくらべ、1,3-双極子との環状付加反応は立体反発の影響がかなり小さいと期待される。これは1,3-双極子が直線型か“く”の字型に折れ曲がった形をしていると考えられているからである。事実、Greeneらの方法で(3)を合成した際には系内で発生した(3)をアジドアニオンにより捕捉、付加体(24)を得ている。また、エーテル中ジアゾメタンを作用させるとすばやくに配向選択的に[2+3]型環状付加体(38)を56%の収率で与えた。(eq. 2-25)



ジアゾメタンの(3)に対する付加の配向は(38)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルに2組のABXパターンが認められることから決定された。そのうち1,3-双極性環状付加反応により新たに生成した5員環の3種のプロトンの吸収は次のとおりである。

3.51 (dd, J=6.0, 10.0Hz )  
 4.80 (dd, J=10.0, 19.2Hz)  
 5.43 (dd, J=6.0, 19.2Hz )  
 (δ/CDCl<sub>3</sub>) at 100MHz

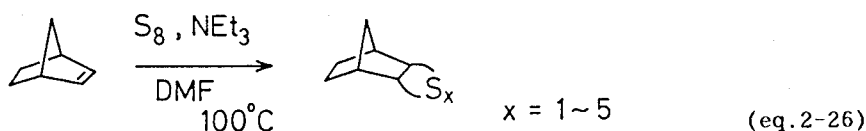
一般に1,3-双極性環状付加反応の配向は、1,3-双極子のLUMOあるいはHOMOの双極子構造とオレフィンのHOMOあるいはLUMOの分極構造や立体障害により支配され、電子論的にはどちらの配向も可能である。立体障害の観点からは付加体(38)ではかさ高さの小さい窒素端がより立体障害の大きい橋頭位に結合する配向がもう一つの異性体よりもエネルギー的に有利であると推定される。

### 2-4-6) ジエン類との反応の試み

一般に ひずみのかかった二重結合は ジェノフィルとしての反応性が增大することが知られている。これもやはり環状付加することにより二重結合が分子構造に及ぼしていたひずみが解消されることが大きく寄与している。そこで NMR 測定管中 重クロホルムを溶媒とし (3) に 5.6 当量の シクロペンタジエンを室温で作用させたが <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの観測では付加体の生成は認められなかった。さらに 溶媒沸点まで加熱したがやはり反応は起こらず (3) が回収された。ジエンとしての反応性のより高い 1,3-ジフェニルイソベンゾフランとも付加体の形成は認められなかった。(3) のジエン類との非反応性はひずみが小さいためということも考えられるが、立体障害も大きな役割を果たしていると考えられる。すなわち分子模型によれば (3) と シクロペンタジエンの Diels-Alder 付加の遷移状態はベンゼン環水素による大きな立体反発が予想される。

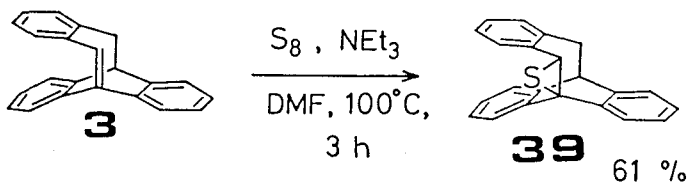
### 2-4-7) 硫黄との反応

ノルボルネンや ノルボルナジエンなどの反応性の高いオレフィンに対して ジメチルホルムアミド (DMF) などの極性溶媒中 トリエチルアミン存在下 単位硫黄 (S<sub>8</sub>) を 100℃ 程度の温で反応させると オレフィンに形式上 S<sub>x</sub> (x=1~5) が環状付加した化合物が得られることが知られている。<sup>19)</sup> (eg. 2-26)



オレフィン (3) に対して DMF 中 2.5 当量の トリエチルアミン存在下 3 当量の硫黄を加え 100℃ で 3 時間反応させたところ、エピスルフィド (39) のみが 61% の収率で得られた。(eg. 2-27)





(eq. 2-27)

ルポルネンやルポルナジエンでは  $\text{S}_3$  環状付加体が主として得られるのに対し、(3)ではエプスルフィドのみが生成した理由は明らかでないが立体的要因が重要と考えられる。すなわち、たとえば  $\text{S}_3$  環状付加体では近接のベンゼン環水素との立体反発が生じてくる。

## 2-5 まとめ

以上、本章では不飽和度の高い橋頭位オレフィン(3)をベンゾシクロブテンと 9-メトキシアントラセンから3段階で収率よく初めて合成した。(3)は酸素にやや敏感であるが、注意すれば常温で単離して取扱うことができる。(3)の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは橋頭位二重結合がある程度分極していることを示唆し、また UV スペクトルはシスおよびトランス-スチルベンの部分構造における大きな共役阻害を示している。化学反応性の検討の結果、(3)の橋頭位二重結合はそのむずみのため比較化合物(10)~(12)より高い反応性を有することが明らかになった。定量的むずみエネルギーは明らかでないが、(10)や(31)よりは大きく(5)より小さいと推定される。

## References

- (1) M. Toda, K. Okada and M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 2329, 29, (1988)
- (2) K. Sisido, R. Noyori, N. Kozaki and H. Nozaki, *Tetrahedron*, 1185, 19, (1963)
- (3) D. E. Applequist, R. L. Litle, C. E. Friedrich and R. E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, 452, 81, (1959)
- (4) N. M. Weishenker and F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, 506, 90, (1968)
- (5) R. L. Viavattene, F. D. Greene, R. Majeste and L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.*, 4342, 96, (1974)
- (6) J. Z. Suits, D. E. Applequist and D. J. Swart, *J. Org. Chem.*, 5120, 48, (1983)
- (7) For a review, see: W. Oppolzer, *Synthesis*, 793, (1978)
  - T. Tuschka, K. Naito and B. Richform, *J. Org. Chem.*, 70, 48, (1983)
  - J. M. Hornback and R. D. Barrows, *J. Org. Chem.*, 90, 48, (1983)
  - P. Schiess, S. Rutschmann and V. V. Toan, *Tetrahedron Lett.*, 3665, 23, (1982)
- (8) R. B. Woodward and R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press, (1970)
- (9) D. A. Ben-Efain and F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.*, 313, (1963)
- (10) I. フレミング著、福井謙一監修、竹内敬人、友田修司訳、" フロンティア軌道法入門"  
講談社(1978)
- (11) R. Breslow, W. Washform and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 196, 91, (1969)
  - R. Breslow, W. Washform, *J. Am. Chem. Soc.*, 427, 92, (1969)
- (12) C. W. Jefford, R. McCreadie, P. Muller and B. Siegfried, *J. Chem. Educ.*, 708, 48, (1971)
- (13) The Aldrich Library of NMR Spectra vol. 4, Aldrich Chem. Company, Inc. (1974)
- (14) 戸田芙三夫、大島時生、"<sup>13</sup>C-NMR データブック", 三共出版、(1979)
  - J. Magn. Reson.*, 477, 23, (1976)
- (15) K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta*, 81, 60, (1977)
- (16) J. A. Marshall and H. Faubl, *J. Am. Chem. Soc.*, 948, 92, (1970)
  - K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta*, 94, 60, (1977)
- (17) W. F. Maier and P. von R. Shleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1891, 103, (1981)
- (18) M. P. Cava, M. Krieger, R. Pohlke and D. Mangold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2615, 88, (1966)
- (19) P. D. Bartlett and T. Ghosh, *J. Org. Chem.*, 4937, 52, (1987)

## 2-6 実験の部

### 1. ベンゾシクロブテンの合成

#### 1) $\alpha$ -クロロ- $o$ -キシレン (ベンゾシクロブテンの前駆体)の合成

[lit: Beil. 5, 364 ; 渡部 崇氏 博士論文 (1986, 大阪大学)]

メカニカルスターラ, ジムロート冷却器をとりつけた 1l-30ml フラスコに 355 ml (3.0 mol) の  $o$ -キシレン, 82 ml (1.02 mol) の塩化スルフルル ( $SO_2Cl_2$ ), 730 mg (0.003 mol) の過酸化ベンジルおよび 300 ml の四塩化炭素を入れマントルヒーターにより還流状態まで加熱する。塩化水素ガスと二酸化チオウガスが発生してくるので ジムロート冷却器の上出口から開放T字管を通してアスピレータで弱めに吸引しながら2時間, おだやかに加熱還流を続ける。反応混合物から常圧で大部分の四塩化炭素を留去したあと減圧下, 未反応の  $o$ -キシレン 続いて  $\alpha$ -700- $o$ -キシレンを分留した。

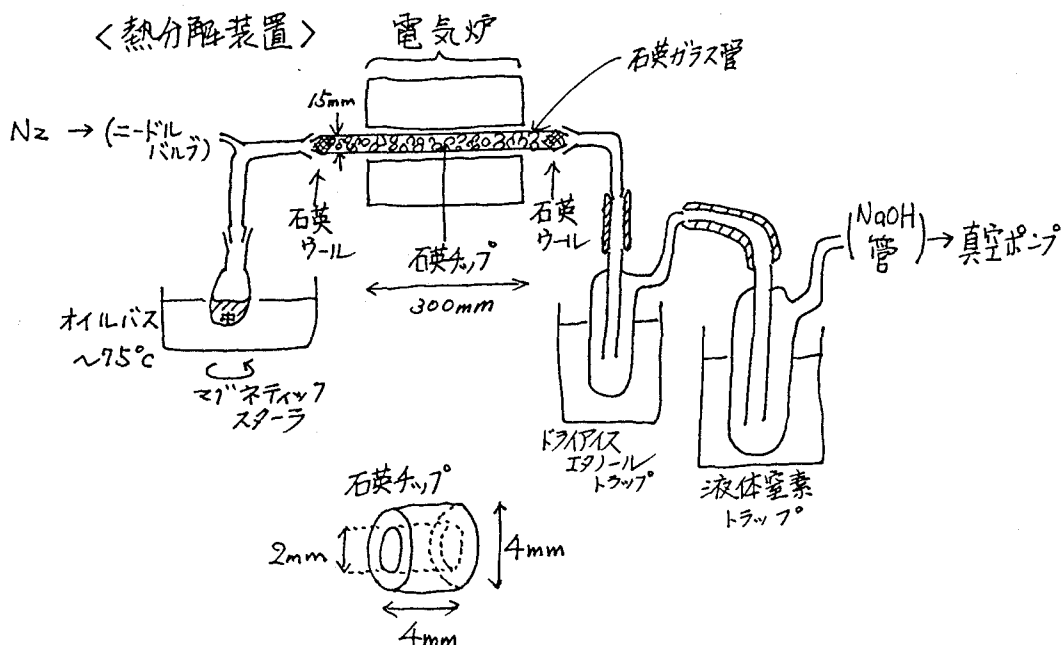
b.p. 91~94 °C / 24mmHg, 収量 120.22g (84%), 無色液体  
注) 生成物はベンジルハライト特有の刺激臭, 催涙性がある。

回収した  $o$ -キシレンは同じ反応にそのまま使用可能

$^1H$ -NMR ( $^d$ /CCl<sub>4</sub>) 2.4 (s, 3H), 4.5 (s, 2H), 7.1 (m, 4H)  
(60MHz)

#### 2) ベンゾシクロブテンの合成

[lit: Tetrahedron Lett., 4569, 46, (1978)]



上記の熱分解装置を用い、10.88g (77.4mmol) の  $\alpha$ -700-0-キリンを30ml フラスコ中、オイルバスで加熱し、反応系を10 $\sim$ 5mmHgに減圧することにより気化した $\alpha$ -700-0-キリンを窒素気流\*とともに電気炉で650 $^{\circ}$ に加熱した石英チップ入り石英ガラス管へ導く。熱分解により生じた生成物は石英ガラス管からエタノール・ドライアイストラップと液体窒素トラップで捕捉した。両トラップから $\alpha$ -700-0-キリンとベンゾシクロブテンの混合物を得、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの積分値より収率を計算した。ベンゾシクロブテン(49.6%)、 $\alpha$ -700-0-キリン(33.7%回収)混合物を減圧下、分留し、ほとんど純粋なベンゾシクロブテンを得た。

b.p. 78 $\sim$ 86 $^{\circ}\text{C}$  / 97mmHg  $^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\text{CDCl}_4$ ) 3.15 (s, 4H), 6.95 (m, 4H)  
無色液体 (スチレン様臭あり)

(注) ベンゾシクロブテンの収率、 $\alpha$ -700-0-キリンの回収率は装置および反応条件により大きく変わる。(窒素気流、石英チップ、石英ウールの量、反応管の径、熱分解経路の長さなどが大きく影響する。) \*窒素気流は不可欠ではない。

本装置での一回の処理量の目安は約10gで、その主たる原因は熱分解により生ずるアントラセンを含む固体が反応管の出口付近に析出することと、石英チップが黒く汚れてくるためであった。そのため一回の反応が終わる度に石英管、石英チップを空焼きしてやらなければならない。

## 2. 3,4;7,8;9,10-トリベンゾシクロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエン(1)の合成

[lit: Tetrahedron, 1185, 19, (1963)]

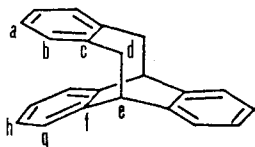
1.04g (9.99mmol) のベンゾシクロブテン、3.58g (20.1mmol) のアントラセンを3mlの0-シクロベンゼンを溶媒として、脱気、窒素置換後、封管とし、230 $^{\circ}\text{C}$ で10時間マグネティックスターで激しくかくはんしながら反応させた。反応混合物にベンゼンを加え、再結晶により過剰のアントラセンの大部分を除いた後、溶媒を留去した。得られた固体に2.2gの無水マレイン酸と30mlのベンゼンを加え3時間加熱還流しアントラセンをDiels-Alder付加体とし溶媒を留去した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより(1)を分離した。収量 1.28g (45.5%)

(1) colorless needles (from EtOH)

m.p. 180.6 $\sim$ .6 $^{\circ}\text{C}$  (lit. 179 $^{\circ}\text{C}$ )

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 3.23 (d, 4H, J=6.59Hz), 4.28 (t, 2H, J=6.59Hz)  
6.83 (m, 4H), 6.97 $\sim$ 7.22 (m, 8H)

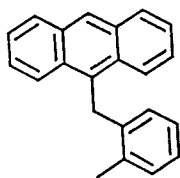
$^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 44.678 (Cd), 45.978 (Ce),  
125.938 (Ca), 126.019 (Cg or Ch), 126.642 (Cg or Ch),  
130.272 (Cb), 140.348 (Cc), 142.922 (Cf)



IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3120, 3030, 2920, 1495,  
1480, 1455, 770, 765, 745, 655, 590, 570  
UV ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (log  $\epsilon$ )) (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) \*Fig. 2-16 参照  
274 (3.17), 267 (3.15), 228 (3.88)

1.10g (10.55 mmol) のベンゾシロタン, 3.76g (21.1 mmol) のアントラセンを5 ml の *o*-ジクロロベンゼン中 200°C で 10 時間反応させ, 反応混合物にベンゼンを加え再結晶によりアントラセンの大部分を除いた後, 溶媒を留去, 再び四塩化炭素から再結晶することにより 220mg の (17) を無色針状晶として得た。(7.4%) 溶液に 425mg の無水マレイン酸を加え, 上記と同様に処理し, (18) を得た。1161mg (39%)

(17) colorless needles



m.p. 160°C (crystallized and melt at ~164°C again)

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 8.3 (s, 1H), 8.0 ~ 7.8 (m, 4H),  
7.4 ~ 7.2 (m, 4H), 7.15 ~ 6.5 (m, 3H), 6.2 (d, 1H),  
4.8 (s, 2H), 2.6 (s, 3H)

mass ( $m/z$ ) 282 ( $\text{M}^+$ )

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3025, 3000, 1490, 1485, 1460, 1450,  
885, 845, 745, 730

### 3. 1-ハロゲン化-3,4;7,8;9,10-トリベンゾシロ[4.2.2]テカ-3,7,9-トリエン(16anc)の合成

#### 1) 9-ブロモアントラセンの合成

[lit.: J. Liebigs Ann., 6, 556, (1944)]

9.3g (52 mmol) のアントラセンに対し 9.3g (1.0 当量, 52 mmol) の *N*-ブロモスクジニミド (NBS), および 50 cm<sup>3</sup> の四塩化炭素を加え, マグネチックステアでかくはんしながら 1.5 時間加熱還流したところ, 薄層シリカゲル 702 グラフイー (eluent, Hexane) 上でアントラセンより若干  $R_f$  値の高い黄色を帯びたスポットが 2 点現われた。(  $R_f$  約 0.6 の強いスポットが 9-ブロモアントラセン,  $R_f$  0.7 の弱いスポットは 9,10-ジブロモアントラセン) 反応混合物から遊離

したスフィンイミドを分別し、溶媒を留去したのちに アルミナ-シリカゲルの  
短か、カラムクロマトグラフィー (eluent, Benzene) で 精製し (溶媒留去後  
黄色針状晶として得た。 8.5g (64%) ベンゼン-ヘキサンより  
再結晶し、ほぼ純粋な 9-ブロモアントラセンを得た。 6.8g (51%)

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 8.5~8.0(m, 3H), 7.8~7.0(m, 6H)

2) 1-ブロモ-3,4,7,8; 9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエン (16b)  
の合成 (9-ブロモアントラセンとベンゾビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエン (16a) の熱付加による方法)

1.0g (3.9mmol) の 9-ブロモアントラセン, 0.40g (3.8mmol) のベンゾビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエン (16a) および 3ml の *o*-ジクロロベンゼンをマグネティックスターラで激しくかくはんし、封管中 200°C で 10 時間加熱後封管を開き薄層クロマトグラフィー (eluent, Hexane) で生成物を分析したところ少なくとも 4 種以上の生成物が認められた。反応混合物から *o*-ジクロロベンゼンを留去後シリカゲルカラムクロマトグラフィー (85g  $\text{SiO}_2$ ,  $n$ -Hexane) で生成物を分離し 1-ブロモ-3,4,7,8; 9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエン (16b) を主成分とする部分を得、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルよりその生成量を 480mg (約 33%) と算出した。さらにその部分を 500mg の無水マレイン酸と 8ml の四塩化炭素を加え加熱還流させアントラセン骨格を有する化合物の大部分を除いたのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで注意深く分離しエタノールから再結晶することによりほぼ純粋な (16b) を得た。193mg (14%) また無水マレイン酸で処理する前の反応混合物中には (18) とみられる ( $^1\text{H-NMR}$ ) 吸収が観測された。

(16b) colorless plates (from EtOH)

m.p. 153.6~9°C

\* Table Z-1 参照

$^1\text{H-NMR}$  (100MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )<sup>\*</sup> 3.18 (d, 2H,  $J=6.5\text{Hz}$ ),

4.00 (s, 2H), 4.38 (t, 1H,  $J=6.5\text{Hz}$ ),

6.83 (m, 4H), 7.09 (m, 6H), 8.09 (m, 2H)

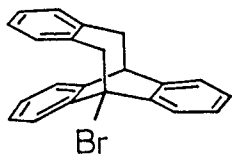
IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3110, 3030, 2800, 1495,

1475, 1460, 920, 815, 770, 660, 605

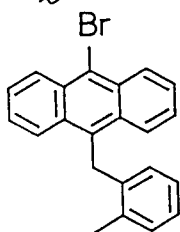
E.A. calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{Br}$

C (73.14), H (4.74), Br (22.12)

found. C (73.04), H (4.81), Br (22.17)



(18) <sup>1</sup>H-NMR (60MHz, δ/CDCl<sub>3</sub> mixture)  
2.65(s), 4.84(s)



### 3) 9-メトキシアントラセンの合成

[Lit. J. Org. Chem. 2572, 28, (1963)]

10g (51mmol) のアントロンと 4.6g (115mmol) の水酸化ナトリウムに 100ml のエタ-ルを加え 70℃まで加熱する。これに、かくはんしながら 8.7ml (52mmol) のジメチル硫酸を少しずつ滴下していくと反応は発熱しなから進行する。ゆるやかに還流が続く程度の速さで滴下してゆき、滴下終了後さらに2時間還流させる。反応混合物を室温まで冷却し、300mlの水を加えベンゼンで3回(100ml+50ml+50ml)抽出する。ベンゼン層を集め、少量の水で一回洗浄したのち無水硫酸ナトリウムで乾燥後ベンゼンを留去すると黄色がかった粗生成物が得られる。これをシリカゲルの短か、カラムフロストグラフィー (eluent, Benzene) により精製しほとんど純粋な 9-メトキシアントラセンを得た。9.78g (42mmol, 92%)

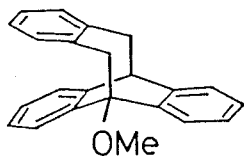
<sup>1</sup>H-NMR (60MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 8.15~7.5(m, 3H),  
7.3~7.0(m, 6H), 3.85(s, 3H)

### 4) 1-メキシ-3,4;7,8;9,10-トリベンジエノ[4.2.2]テカ-3,7,9-トリエン(19)の合成

4.0g (19.2mmol) の 9-メトキシアントラセン, 1.01g (9.70mmol) のベンジエノテン および 15ml の o-ジクロロベンゼンを封管中マグネティックスターで激しくかくはんしながら 210℃で 15時間反応させた。開封後、反応混合物をベンゼンに溶解させて取り出し溶媒を留去したのちシリカ(少量)とシリカゲル(80g)のカラムフロストグラフィー (eluent, 10% Bz-Hex) で過剰の 9-メトキシアントラセンと付加体(19)を分離した。

収量 2.110g (6.75mmol, 70%)

(19)



colorless needles (from EtOH)

m.p. 141.0 ~ 142.0

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 3.08(d, 2H, J=6.5Hz),  
3.28(s, 3H, OMe), 3.37(s, 2H),

4.32 (t, 1H, J=6.5Hz), 6.80 (m, 4H), 7.14 (m, 6H),  
7.47 (m, 2H) Table Z-1参照

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3130, 3040, 2900, 2800, 2650, 1495,  
1480, 1460, 1080, 770, 765

E.A. calc. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$

C (88.43), H (6.45)

found. C (88.22), H (6.50)

5) 1-プロモ-3,4;7,8;9,10-トリベンジビシロ[4.2.2]テカ-3,7,9-トリエン(16b)  
の合成 (1-メキシ体(19)のブrom化反応)

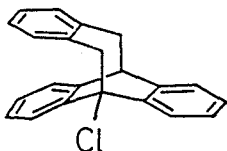
463mg (1.48mmol) の(19)を窒素雰囲気下 10mlの塩化メチレンに  
溶解し,  $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却する。0.165ml (1.2eq)の三臭化ホウ素を  
加え徐々に室温まで昇温する。反応混合物を氷水に注ぎ  
塩化メチレンで抽出後有機層を乾燥, 溶媒を留去し短かいシリ  
カゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 10~20% Bz-Hex) によりほとんど  
純粋な(16b)を得た。収量518mg (97%)

6) 1-クロロ-3,4;7,8;9,10-トリベンジビシロ[4.2.2]テカ-3,7,9-トリエン(16a)  
の合成 (1-メキシ体(19)のクロル化反応)

ブrom化反応に準じて, 535mg (1.71mmol) の(19)に 0.5ml  
の三塩化ホウ素ヘキサン溶液\* (3mmol/ml) を作用させ, 540mg  
(99%) の(16a)を得た。

\*) 三塩化ホウ素は低沸点 (b.p.  $12.5^{\circ}\text{C}$ ) ののであらかじめヘキサン溶液として  
冷蔵庫に保存しておくこと便利である。

(16a)



colorless plates (from EtOH)

m.p.  $143.5 \sim 143.3^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 3.22 (d, 2H, J=6.5Hz),

3.82 (s, 2H), 4.21 (t, 1H, J=6.5Hz),

6.84 (m, 4H), 7.14 (m, 6H),

7.97 (m, 2H)

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3050, 3010, 2900,

1495, 1475, 1460, 770, 750, 660



E.A. calc. for  $C_{22}H_{17}Cl$

C (83.40), H (5.41), Cl (11.19)

found. C (83.31), H (5.46), Cl (11.14)

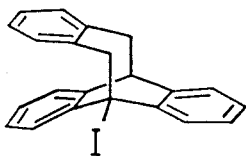
7) 1-ヨード-3,4,7,8,9,10-トリベンジビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエン (16c) の合成 (1-メキシ体 (19) のヨウ化反応)

105.7mg (0.338mmol) の (19) に窒素雰囲気下 塩化メチレンを溶媒とし室温で 0.150ml (1.02mmol) のヨードトリメチルシラン ( $Me_3SiI$ )\* を作用させ一晩かくはんした。その後 (16b) 合成の手順に準じ、138mg (0.338mmol) の (16c) を得た。

(16c) colorless prisms (from EtOH)

mp. 159.2 ~ .5 °C

$^1H$ -NMR (100MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>) 3.14 (d, 2H, J=6.5Hz),  
4.17 (s, 2H), 4.38 (t, 1H, J=6.5Hz),  
6.80 (m, 4H), 7.12 (m, 6H),  
8.18 (m, 2H) Table Z-1 参照



IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3020, 1495, 1475, 1460,  
920, 810, 770, 755, 660, 605

E.A. calc. for  $C_{22}H_{17}I$

C (64.72), H (4.20), I (31.08)

found. C (64.48), H (4.29), I (30.87)

\* ヨードトリメチルシラン: 市販品もあるが以下の文献に合成法がある。

lit. Tetrahedron Lett., 3657, 39, (1978) ←(より-般的)  
Synthesis 459 (1983)

#### 4. 9-メキシトリプチセンのハロゲン化反応の試み

1) 9-メキシトリプチセン (20) の合成

9-メキシトリプチセンは文献記載の方法により 9-メキシアントラセンと、アントラニル酸の反応(ベンザイン中間体を経る)により合成した。

(lit. Bull. Chem. Soc. Jpn., 596, 48, (1975))

(20) colorless prisms mp. 200.8 ~ 1.0°C,  $^1H$ -NMR (60MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>4</sub>)  
4.3 (s, 3H), 5.2 (s, 1H), 7.65 ~ 6.85 (m, 12H)

2) 9-メキシトリプチセンのブロム化の試み

75mg (0.264mmol) の 9-メキシトリプチセンの重クロホルム溶液 (0.5ml) に室温で過剰量の三臭化ホウ素を加え、NMR-測定管 (5mm径, パイプス) 中放置した。反応の進行状況を <sup>1</sup>H-NMR スペクトルで追跡したところ、こくゆ、くりと 9-メキシトリプチセンの減少が認められ 18日後には反応が完結した。反応混合物を塩化メチレンで抽出し、9-ヒドロキシトリプチセン (21) を得た。67mg (0.248mmol, 94%)  
<sup>1</sup>H-NMR (60MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 3.0 (s, 1H), 5.2 (s, 1H), 7.5~6.8 (m, 12H)  
 3.0ppm のシグレットは D<sub>2</sub>O 添加で消失

5. Greeneらの方法による 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]テカ-1,3,7,9-テトラエン(2)の合成<sup>5</sup>

1) 2,3,4-トリアザ-6,7,10,11;12,13-トリベンゾトリシロ[7.2.2.0<sup>5</sup>]トリテカ-3,6,10,12-テトラエン(24a)および2,3,4-トリアザ-6,7,10,11;12,13-トリベンゾトリシロ[7.2.2.0<sup>5</sup>]トリテカ-2,6,10,12-テトラエン(24b)の合成  
 382mg (5.88mmol) の乾燥アジ化ナトリウム (NaN<sub>3</sub>)\*, 410mg (3.66mmol) のカリウムセトキシド, 499mg (1.38mmol) のプロト体(16b)を 20ml-20 フラスコ中減圧乾燥 (室温, 2時間) し、窒素雰囲気とする。これに 10ml の乾燥 DMSO を加え室温で 22時間かくはんした。反応混合物を水に注ぎ酢酸エチルで抽出、有機層を集めて乾燥し、溶媒を留去したのちシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 10~15% AcOEt-Hex) により、シリカゲル薄層クロマトグラフィー上希硫酸噴霧後加熱して青色に発色する部分を分離した。収量 343mg (1.06mmol, 76.8%) で (24) が得られた。 (\*真空ポンプで数時間室温で乾燥)

colorless needles (from AcOEt-Hex) m.p. 170°C dec.

(24) <sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) …… 積分比より (24a): (24b) = 3:2  
 3.03 (dd, 1H + 1H', J = 15Hz, 3Hz)  
 3.56 (dd, 1H + 1H', J = 15Hz, 12Hz)  
 4.40 (dd, 1H + 1H', J = 12Hz, 3Hz)  
 4.70 (d, 1H, J = 3Hz, (24b))  
 5.58 (s, 1H', (24a)), 6.8 ~ 7.64 (m, 12H + 12H'),  
 8.24 (m, 1H, NH, (24b)), 8.63 (m, 1H', (24a))

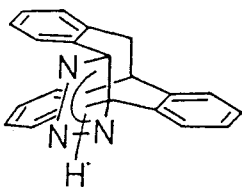


Fig. 2-6 参照

mass ( $m/z$ ) 323 ( $M^+$ ), 295 ( $M^+ - N_2$ )

IR ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr disc) 3500, 3350, 3120, 3050, 1470, 1455, 1400, 1080,  
1060, 1050, 1035, 770, 755, 675, 585

E. A. calc. for  $C_{22}H_{17}N_3$

C (81.71), H (5.30), N (12.99)

found. C (81.55), H (5.26), N (12.95)

2) 2-アミ)-2,3,4-トリアザ-6,7,10,11,12,13-トリベンゾトリシクロ [7.2.2.0<sup>4,5</sup>]  
トリテカ-3,6,10,12-テトラエン (25a) および 4-アミ)-2,3,4-トリアザ-  
6,7,10,11,12,13-トリベンゾトリシクロ [7.2.2.0<sup>4,5</sup>] トリテカ-2,6,10,12-  
テトラエン (25b) の合成 (アジ化水素付加体の N-アミ) 化反応)

631.4 mg (1.95 mmol) の (24a), (24b) の混合物を 30 ml-20 フラスコ  
中窒素雰囲気下 15 ml の乾燥 DME に溶解し, 416 mg (3.71 mmol;  
1.9 eq) のカリウムセボキシドを加え, 室温で 45 分間かくはんした。  
次いで 873 mg (4.06 mmol, 2.08 eq) のメチルニスルホニルアミド\* を  
加え室温で 25 分かくはんした。反応混合物は溶媒を留去した後,  
短かいシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより粗生成物 620.7 mg (1.83  
mmol, 94.1%) を得た。黄色油状物

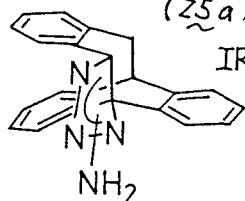
[\* lit. for a review, see: Synthesis 1, (1977)

preparation: J. Org. Chem., 1241, 38, (1973)

Ber., 3619, 46, (1913)

J. Am. Chem. Soc., 734, 48, (1926) ]

(25a), (25b) crude product



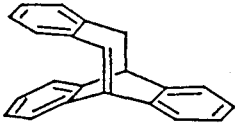
IR ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr disc) 3350, 3050, 3000, 2940, 2900, 2840,  
1500, 1490, 1480, 1465, 1070, 1035, 980, 900, 770, 765,  
760, 705, 670

3) (25) からの脱窒素によるモノオレフィン (3) の合成

N-アミトリアゾール\* (25) を 30 ml-20 フラスコ中 窒素雰囲気下で 25 ml の  
乾燥ベンゼンに溶解し, 室温で 986 mg (1.21 eq) の四酢酸鉛を作用さ  
せるところ, すみやかに気体の発生が見られた。5分後気体の発生が

おさまったのでかくはんを止め、短かいシリカゲルカラムフロッタグラーフ  
 (eluent, 10% Bz-Hex) により炭化水素部分を分離し、溶媒を留去  
 することにより無色固体として (3) を得た。収量 303mg (1.08  
 mmol; 59%) \* 前段階で得られた全量  
 収率は (16b) から 43% である。

(3)



colorless prisms

m.p. 151.1 ~ 6 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, <sup>5</sup>/CDCl<sub>3</sub>) Fig. 2-8 参照

2. 88519 (d, 1H, J=14.43Hz),

3. 31235 (dd, 1H, J=14.43, 10.31Hz),

4. 36683 (d, 1H, J=10.31Hz),

6.42067 (d, 1H, J=7.56Hz, H<sub>x</sub>),

6.82761 (s, 1H, olefin-H),

6.86106 (ddd, 1H, J=1.37, 7.56, 7.10Hz),

6.89541 (dd, 1H, J=1.37, 7.56),

6.93114 (ddd, 1H, J=1.37, 7.56, 7.33Hz),

7.00397 ~ 7.03146 (m, 3H),

7.13681 ~ 7.16934 (m, 2H), 7.22981 (ddd, 1H, J=1.15, 7.65,

7.33Hz), 7.37204 (dd, 1H, J=7.33, 0.68Hz), 7.45656 (ddd,

1H, J=0.69, 0.68, 7.33Hz, H<sub>y</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5MHz, <sup>5</sup>/CDCl<sub>3</sub>)\* 44.4 (CH<sub>2</sub>), 49.1 (CH), 120.3 (オレフィン

CH), 123.3 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH),\*\*

126.2 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 132.1 (CH),

137.6 (CH), 142.5 (4級), 143.2 (4級), 143.8 (4級), 143.9 (4級),

144.6 (4級), 145.0 (4級), 150.8 (オレフィン 4級) (\*\*2本分が重複)

\* Fig. 2-12 参照

mass (m/z) 280 (M<sup>+</sup>), 178 (アトラセン)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3025, 3000, 2930, 2880, 1608 (オレフィン C=C

st), 1600 (<sup>7c=L</sup>/<sub>C=C</sub>), 1560 (<sup>7c=L</sup>/<sub>C=C</sub>), 1470, 1460, 1450, 840, 765, 750, 595,

585

UV (λ<sub>max</sub>/nm (log ε)) 254.6 (3.82), 267 (3.75, sh), 276 (3.67, sh)

\* Fig. 2-16 参照, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

E.A. calc. for  $C_{22}H_{16}$   
C (94.25), H (5.75)

found. C (93.22), H (5.66)

$[\alpha]_D^{20} = -570^\circ$  (51% e.e. of (3)) of  $[\alpha]_D^{20} = -289^\circ$  ( $c=0.382$ , ベンゼン) より算出)

注) (3)はキラルであり光学活性分離カラムにより分離できる。(HPLC)

## 6. 直接脱離法によるモノオレフィン(3)の合成

### 1) $t\text{BuOK}/\text{THF}$ 系での合成

10ml-20フラスコに 53.4mg (0.148mmol) のプロモ体 (16b), および 94.5mg (0.84mmol, 5.7eq.) のカリウムセトキシドを入れ 2時間常温で減圧乾燥の後 アルゴン雰囲気とし, 2ml の THF を加え 室温で 16時間かくはんした。溶媒を留去した後反応混合物からシリカゲルカラムフロストグラフィーにより (eluent, 20% Bz-Hex) 40mg (0.143mmol; 96%) の (3) を得た。

注)  $t\text{BuOK}$  は 2~3 当量程度でもよい。

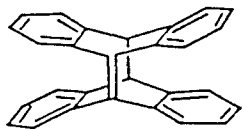
### 2) $t\text{BuOK}/[18]\text{-クラウン-6}$ / ベンゼン 系での合成

20ml-フラスコに 302.9mg (0.838mmol) の (16b), 108mg (0.41mmol, 0.49eq.) の [18]-クラウン-6 および 198mg (1.8mmol, 2.1eq.) のカリウムセトキシドを入れ, 2時間常温で減圧乾燥の後 アルゴン雰囲気とし 10ml のベンゼンを加え 室温で 20時間かくはんした。反応溶液に 10ml のヘキサンを加え シリカゲルカラムフロストグラフィーにより精製 (eluent, 20% Bz-Hex) し, 216mg (0.77mmol, 93%) の (3) を得た。注) 反応時間は 3~5 時間程度でもよい。

## 7. 3,4;7,8;9,10;11,12-テラベンジトリシクロ [4.2.2.2<sup>2,5</sup>] ドテカ-1,3,7,9,11-ペンタエン (10) の直接脱離法による合成

104.3mg (0.240mmol) の 9-プロモジアントラセン\* に 165.7mg (1.48mmol, 6.2eq.) のカリウムセトキシドを加え, 2時間室温で減圧乾燥したのちアルゴン雰囲気とし 10ml の THF を加え 室温で 18時間かくはんした。反応混合物は溶媒を留去したのちシリカゲルカラムフロストグラフィー (eluent, 25% Bz-Hex) で分離, 20mg (0.11mmol) のアントラセン, 46mg (44%) の 9-プロモジアントラセン, 12mg (14%) の (10) を得た。[\* lit. J. Am. Chem. Soc., 452, 81, (1959)]

(10)



colorless cryst

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

4.66077 (s, 2H), 6.84528 (ddd, 4H,  $J=7.13, 7.97, 1.83\text{ Hz}$ ), 6.86297 (ddd, 4H,  $J=7.97, 7.33, 1.54\text{ Hz}$ ), 6.95966 (dd, 4H,  $J=7.13, 1.83\text{ Hz}$ ), 7.09631 (dd, 4H,  $J=7.33, 1.54\text{ Hz}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) Fig. 2-14 参照

52.762 (CH x 2), 122.250 (CH x 4), 125.869 (CH x 4), 126.132 (CH x 4), 126.233 (CH x 4),

139.808 (4級 x 4), 143.902 (4級 x 2 +  $\text{C}=\text{C} \times 2$ )

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3050, 3025, 3000, 2920, 1675, 1605, 1470, 1454,

1132, 913, 788, 750, 690, 654, 600

UV ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  (log  $\epsilon$ )) 249.8 (3.51), 269.8 (3.16), 279.4 (2.98)

注) in n-Hexane

8. 1-ハロゲン体 (16a-c) の脱離反応速度の比較 (Table 2-2 参照)

1) ヨード体 (16c)

99.9 mg (0.245 mmol) の (16c) に対して THF 中 35°C で 57 mg (2 eq.) のカリウムテトラキッドを作用させ (24時間), 98% の収率でモノレフィン (3) を得た。(回収なし)

2) フロロ体 (16a)

100 mg (0.316 mmol) の (16a) に対して同様の条件で反応を行ない, モノレフィン (3) を 12.5%, 回収 (16a) を 79% の収率で得た。

3) (16a), (16b), (16c) の混合物

0.170 mmol の (16a), 0.172 mmol の (16b), 0.170 mmol の (16c) に対して 5 ml のベンゼン中 68.8 mg (0.26 mmol, 0.5 eq.) の [18]-クラウン-6, および 115.9 mg (1.035 mmol; 2.03 eq.) のカリウムテトラキッドを加え室温で 2 時間かくはんした。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 20% Et-Hex) により約 150 mg の炭化水素混合物を得た。次いで塩化メチレン中 過剰の m-CPBA を加え 48 時間後 シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより未反応のハロゲン体混合物 56 mg と エポキシ体 (32) 94 mg (0.317 mmol) を得た。ハロゲン体混合物の  $^1\text{H-NMR}$  スペ

フトルの積分値より (16a), (16b) がそれぞれ 82.4%, 18.5% の収率で回収されたことが判明した。(16c) の回収は認められなかった。注(32)のデータは後述する。

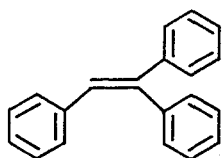
## 9. トリフェニルエテンのスペクトルデータ

トリフェニルエテン (Aldrich社から市販) を用いて以下のスペクトルデータを得た。

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6.953 (s, 1H, olefin-H),

7.063 (m, 4H), 7.280 (m, 8H) Fig. 2-9 参照

$^{13}\text{C-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Fig. 2-14 参照



126.717, 127.374, 127.461, 127.592,

127.928, 128.176 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ )\*, 128.600,

129.519, 130.380, 137.357 ( $\text{C}=\text{C}$ ),

140.363 ( $\text{C}=\text{CH}-$ ), 142.582 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ),

143.399 ( $\text{C}=\text{CH}-$ )

\*  $^1\text{H-NMR}$  で 6.953 ppm に観測される吸収に SELECT DECOUPLE 測定を行ない、このシグナルが伸長したことから決定した。

注) 先の他の帰属は INADEQUATE-2D 測定による。

UV ( $\lambda_{\text{max}}$  / nm (log E)) 229.0 (4.29), 298.1 (4.28)

注) in nHexane Fig. 2-16 参照

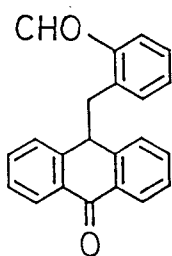
## 10. モノオレフィン(3)に対する種々の反応

### 1) 酸素との反応

10ml-20ml フラスコに 93mg (0.33mmol) の(3)を入れ減圧乾燥後、酸素雰囲気とした。3ml のベンゼンを加え 21時間かくはんした後 溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 20% ~ 100% Bz-Hex) により (3) を 27mg (29%), および酸素との反応生成物(27) を 28mg (38%) の収率で得た。

また、ケトン(33) が 4mg (4.1%) が得られた。注(33)のデータは後述する。

(27)



colorless prisms

m.p. 88.3 ~ 9.9°C

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 3.39 (d, 2H, J=6.8 Hz),  
 4.51 (t, 1H, J=6.8 Hz), 6.38 (dd, 1H, J=7.26, ? Hz),  
 7.13 ~ 7.53 (m, 8H), 7.79 (dd, 1H, J=7.47, 1.76 Hz),  
 8.15 ~ 8.26 (m, 2H), 9.93 (s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>)\* 44.83 (CH), 46.81 (CH<sub>2</sub>),  
 127.28 (CHx2), 127.39 (CHx2), 127.50 (CH),  
 128.72 (CHx2), 132.29 (CHx2 + 4級), 132.97  
 (CH), 133.19 (CH), 133.73 (CH), 134.43  
 (4級), 139.96 (4級), 144.10 (4級), 184.57  
 (C=O), 192.27 (CHO) \*イネクト測定で炭素種別

決定

mass (m/z) 313 (M<sup>+</sup>+1), 312 (M<sup>+</sup>), 193 (M<sup>+</sup>- ,  
 165 (M<sup>+</sup>- - C=O)

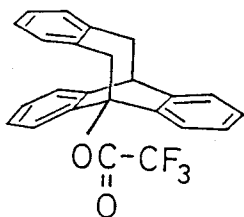
IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 1695 (CHO), 1670 (C=O), 1600, 1320

## 2) 酸との反応

i) (27) の重クロホルム溶液に過剰量の酢酸を加えたが、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルで観測する限り室温においても加熱条件下においても酢酸との反応生成物は検出されなかった。

ii) 599mg (2.14 mmol) の (27) を 10ml の塩化メチレンに溶解し、室温で 0.2ml (1.22 eq.) のトリフルオロ酢酸を加え 13 時間かくはんした。反応混合物から溶媒を留去したのちシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 25% Bz-Hex) により付加体 (30) を得た。収量 516mg (1.31 mmol, 61.2%)

(30)



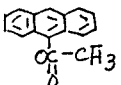
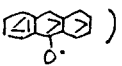
colorless prisms

m.p. 153.2 ~ .3°C (from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hex)

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 3.20 (d, 2H, J=6.8 Hz), 3.67 (s, 2H), 4.47 (t, 1H, J=6.8 Hz), 6.74 ~ 7.00 (m, 4H),



7.10 ~ 7.35 (m, 8H)

mass ( $m/z$ ) 395 ( $M^+ + 1$ ), 394 ( $M^+$ ), 290 ( $M^+ - 104$ ,  
 $M^+ -$ ) , 193 ( $M^+ - 201$ , )

IR ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr disc) 3050, 3010, 2900, 1785, 1365, 1215,  
1160, 1150, 760

E.A. calc. for  $C_{24}H_{17}O_2F_3$   
C (73.09), H (4.34), F (14.45)  
found. C (72.97), H (4.38)

TFA (トリフルoro酢酸)-d ( $CF_3COOD$ )を用いて同じ反応を行ない  
(30)-dを得た。その $^1H$ -NMRスペクトルでは $\delta$  3.67の吸収の  
強度が弱くなり、積分値も1H分であった。

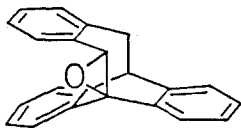
### 3) エポキシ化反応

30ml-フラスコに 466mg (1.66 mmol) のオレフィン (3) を入れ 10ml の  
塩化メチレンに溶解させ 430mg (2.5mmol, 1.5eq) の m-CPBA (m-  
クロ過安息香酸) を加え室温で一晩かくはんした。反応混合物  
は溶媒留去のちシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより (eluent,  
20%  $\rightarrow$  100% Bz-Hex) 418mg (85%) のエポキシ体 (32) と 39mg  
(6.6%) の既知のケトン (33) を得た。

(32) colorless prisms

m.p. 152.3 ~ 5.5  $^{\circ}C$  ( $> 140^{\circ}$  sublimed)

$^1H$ -NMR (100MHz,  $\delta/CDCl_3$ ) 3.11 (dd, 1H,  $J=2.0$ ,  
14.4 Hz), 3.48 (dd, 1H,  $J=14.4$ , 10.4 Hz),  
3.91 (s, 1H), 4.43 (dd, 1H,  $J=2.0$ , 10.4 Hz),  
6.71 ~ 7.51 (m, 12H)



mass ( $m/z$ ) 296 ( $M^+$ )

IR ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr disc) 3060, 3030, 2940, 2900, 1475, 1460, 1410,  
950, 935, 780, 765, 650, 605

UV ( $\lambda_{max}/nm$  (log  $\epsilon$ ), in  $^n$ Hexane) 252.9 (2.82), 259.2  
(2.93), 266.4 (3.04), 273.9 (3.03)

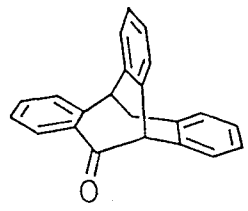
E.A. calc. for  $C_{22}H_{16}O$   
C (89.16), H (5.44)

found. C (89.06), H (5.50)

注) (33)はキラルな化合物で光学活性体分離カラムにより分離できる。(HPLC)

(33) colorless prisms

m.p. 194.1 ~ 3.3°C (dec.) lit (192.5 ~ 3.5°C)  
(J. Am. Chem. Soc. 3562, 84, (1962))



$^1H$ -NMR (100 MHz,  $F/CDCl_3$ )

3.40 (dd, 1H,  $J=4.6, 15.4$  Hz), 3.69 (dd, 1H,  $J=4.0, 15.4$  Hz), 4.47 (dd, 1H,  $J=4.0, 4.6$  Hz),  
5.18 (s, 1H), 6.93 ~ 6.59 (m, 11H),  
7.01 ~ 7.15 (dd like m, 1H)

max (m/z) 296 (M<sup>+</sup>)

IR ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr disc) 3040, 3000, 2900, 1680 (C=O), 1595, 1495,  
1445, 1285, 770, 725, 630

UV ( $\lambda_{max}/nm$  (log  $\epsilon$ ), in n-Hexane) 243.4 (3.97), 255 (sh, 3.90),  
273.3 (sh, 3.40), 286.9 (3.21), 297.3 (3.12), 330.7 (2.80),  
342.4 (2.89)

E.A. calc. for  $C_{22}H_{16}O$

C (89.16), H (5.44)

found. C (88.96), H (5.42)

$[\alpha]_D^{24} = +211^\circ$  (95% e.e. の  $[\alpha]_D^{24} = +200^\circ$  から算出)  
(c=0.33, ベンゼン)

キラルな化合物である (33)は光学活性体分離カラムにより分離される。(HPLC)

#### 4) モノオレフィン(32)とトランス-スチルベンのエポキシ化反応速度の比較

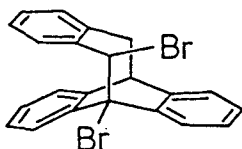
55.8mg (0.199mmol)のモノオレフィン(32), 36.2mg (0.20mmol)のトランス-スチルベンを3mlの塩化メチレンに溶解させ 0.20mmol (34.8mg)のm-CPBAを加え室温で4時間かくはんした。反応混合物から溶媒を留去したのちシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 20% Bz-Hex)により分離し, 23.3mg (70%)のスチルベン, 8.0mg (14.6%)の(32)および 41.4mg (70.4%)の(33)を得たが

スチルベンオキシドは認められなかった。

### 5) 臭素との反応

38mg (0.136mmol) のモロフィン(35)を10mlの四塩化炭素に溶解させ室温で色が残る程度過剰量の臭素(約0.015ml, 2.1eq)を加え室温で2時間かくはんした。反応混合物から溶媒を留去したのちシリカゲルカラムフロートグラフィーで分離し、19mg (32%)の臭素付加体(36)と24mg (60%)のケトン(37)を得た。

(36)



colorless needles

m.p. 145.3 ~ .8°C

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>)

3.18 (dd, 1H, J=2.3, 14.6Hz),

3.51 (dd, 1H, J=11.6, 14.6Hz),

4.40 (dd, 1H, J=2.3, 11.6Hz),

6.25 (s, 1H), 6.74 ~ 7.20 (m, 7H),

7.34 (m, 3H), 8.07 (m, 1H), 8.36 (m, 1H)

mass (m/z) 442 (M<sup>+</sup>), 440 (M<sup>+</sup>), 438 (M<sup>+</sup>), 361 (M<sup>+</sup>-Br),

359 (M<sup>+</sup>-Br), 280, 279

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3000, 1470, 1450, 1445, 820, 765,  
720

E.A.

calc. for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>

C (60.03), H (3.66), Br (36.31)

found. C (60.20), H (3.69)

### 6) ジアゾメタンとの反応

17.2mg (0.0613mmol) のモロフィン(35)を5mlの塩化メチレンに溶解させ、これに対して過剰量のジアゾメタンエーテル溶液\*を加え室温で一晩かくはんし、溶媒留去の後分取TLC(シリカゲル, eluent, Benzene)により11.1mg (0.0344mmol, 56%)の付加体(38)が得られた。

\* N-メチル-N-ニトロソウレアと 50% KOH aq. より 0°C で生成させた。

(38)

colorless prisms

m.p. 190.6 ~ 1.2°C (from Benzene)

(>170°C sublimed)

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>)

3.12 (dd, 1H, J=14.4, 1.9Hz), 3.51 (dd, 1H, J=6.0, 10.0Hz), 3.54 (dd, 1H, J=14.4, 11.2Hz), 4.45 (dd, 1H, J=11.2, 1.9Hz), 4.8 (dd, 1H, J=10.0, 19.2Hz), 5.43 (dd, 1H, J=6.0, 19.2Hz), 6.68 ~ 7.54 (m, 12H)

mass (<sup>m/z</sup>) 322 (M<sup>+</sup>), 294 (M<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3020, 2910, 1560, 1490, 1480, 1455, 1270, 1030, 775, 750, 680, 585, 565

UV (λ<sub>max</sub>/nm (log ε), in n-Hexane)

326.2 (1.13), 273.4 (2.91), 266 (3.01)

E.A.

calc. for C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>

C (85.68), H (5.63), N (8.69)

found. C (85.65), H (5.60), N (8.71)

## 7) シエン類との反応の試み

### i) シクロペンタジエンとの反応

5mm径のNMR測定管に 33.5mg (0.12mmol) のモレフィン(3), 約0.3mlの重クロホルムおよび 50μl (0.67mmol, 5.6eq.) のシクロペンタジエンを加えておいたのち室温で10分放置し、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定したが(3), シクロペンタジエン以外に吸収は観測されなかった。また3分間の加熱還流の後にも変化は見られなかった。

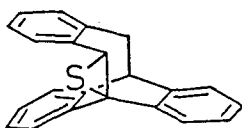
### ii) 1,3-ジフェニルイソベンゾフランとの反応

より反応性の高い1,3-ジフェニルイソベンゾフランで同様に試みたが付加体の生成は認められなかった。

8) 硫黄との反応 [procedure, lit. J. Org. Chem. 4937, 52, (1987)]

10ml-20ml フラスコに 161mg (0.575mmol) のモノオレフィン(32) と 446mg (1.74mmol, 3.03eq) の単体硫黄(S<sub>8</sub>) を入れ、室温で減圧乾燥したのち窒素雰囲気とし 5ml の dry-DMF と 0.2ml (1.43mmol, 2.5eq) のトリエチルアミンを加え 100°C で 1時間 かくはんした。溶媒を留去し、シリカゲルカラム70μm グラフィー (eluent, 0% ~ 100% Bz-Hex) で精製し、109mg (0.349mmol, 60.7%) の収率で エピスルフィド(39) を得た。

(39)



colorless prisms

m.p. 177~179°C (>160°C sublimed)

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.24 (dd, 1H, J=2.0, 14.4Hz), 3.59 (dd, 1H, J=14.4, 13.4Hz), 3.80 (s, 1H), 4.52 (dd, 1H, J=2.0, 13.4Hz), 6.79~7.54 (m, 12H)

mass (m/z) 312 (M<sup>+</sup>), 279 (M<sup>+</sup>-33)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 1470, 1455, 1285, 770, 760, 590

E.A. calc. for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>S

C (84.58), H (5.16), S (10.26)

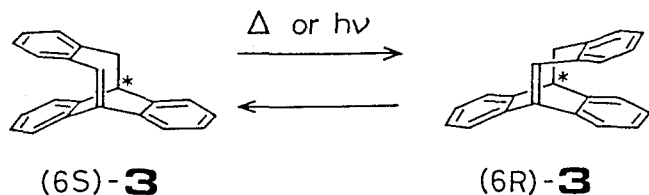
found. C (84.27), H (5.30), S (9.75)

3章 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-1,3,7,9-  
テトラエンの不斉合成, 絶対配置の決定 および  
熱や光による異性化反応

3-1 序

第1章, 第2章でも述べたように 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ  
[4.2.2]デカ-1,3,7,9-テトラエン(3)は分子内にひずみと共役阻  
害を受けたシス- および トランス-スタルベン構造を有している。このひずみ  
は橋頭位二重結合に大きくかかっており, これがスタルベン構造の  
熱や光による シス-トランス異性化 すなわち(6S)-(3) ⇌ (6R)-(3)  
(eg. 3-1) にどのような影響を及ぼすか興味を持たれる。  
たとえば 熱による異性化反応では次のように推定できる。  
一般に二重結合の熱によるシス-トランス異性化反応の遷移状態は90°  
ねじれたジラジカルであると考えられている。しかし二重結合にねじ  
れやピラミダリゼーションなどのひずみがかかっていると基底状態の  
エネルギーが上昇し, 遷移状態のエネルギーに大きな変化がな  
ければ 結果として シス-トランス異性化に対する活性化エネルギー(E<sub>a</sub>)  
の低下をもたらす。したがって(3)においてはそのシス-トランス  
異性化反応はスタルベン自体よりも容易に起こる可能性があり,  
E<sub>a</sub>の低下の程度は(3)のひずみエネルギーをかなり反映すると  
期待される。

シス-スタルベンとトランス-スタルベンは化学的にも物理学的にも異なる  
物質であるためその異性化の観測は複数の方法で可能であるが,  
(3)は異性化の前後で化学的に等価であり, その観測はスタ  
ルベンの場合より困難である。しかし(3)はキラルな分子で  
あり, 光学活性な(3)のラセミ化反応が観測されれば, 異性  
化反応が進行したと考えてよい。なお, Cahn-Ingold-Prelog  
による立体配置表記法<sup>1</sup>にしたがえばシス配置の二重結合はトランス  
配置より優位を与えられているので(3)の両異性体のうち(eg. 3-1)  
の左側の構造では6位炭素が(S)配置となり, 右側では(R)配置である。



(eq. 3-1)

本章では以下、脱離反応にキラルなアルコキシドを用いた(3)の不斉合成、(-)-(3)の絶対配置の決定、および熱や光による異性化反応について述べる。

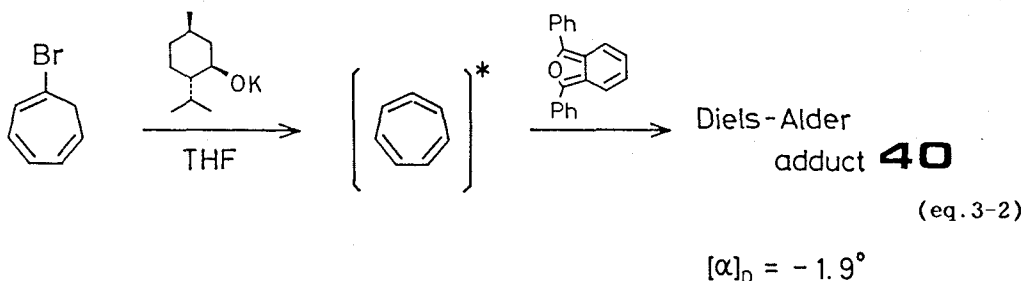
### 3-2 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]デカ-1,3,7,9-テトラエンの不斉合成

光学活性体を得る方法としてはラセミ体を何らかの方法で両光学異性体に分離する光学分割法と、化学反応において直接光学活性体を生合成させる不斉合成法がある。前者は Pasteur によりなされた不斉な結晶の分別に始まり、その後ジアステオマー混合物に誘導、分離、再生する方法が広く行われるようになり、最近では不斉な吸着剤を用いたクロマトグラフィーによる直接分離の方法が大きく発展してきている<sup>2</sup>。

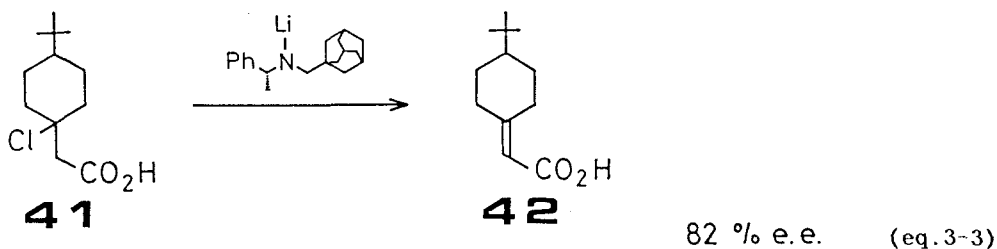
ジアステオマー法による光学分割は(3)がオレフィンで、適当なジアステオマーへの誘導、再生が困難なので適用が難しい。また、後述するように光学異性体分離カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)でかなりよい分離が得られたものの、分取スケールでは容易でなく(3)が酸素に対して敏感なことなどもあって HPLC による分割は困難と判断した。そこでハロゲン前駆体(16 anc)からの不斉脱離反応による不斉合成を試みることにした。この試みは従来キラルな塩基を用いた不斉脱離反応の例がきわめて少ないので、このような反応の不斉合成手段としての新たな有用性を見出す上でも意義がある。

脱離反応によるオレフィンの不斉合成の例は少なく、そのほとんどは Hoffmann 脱離反応などで不斉な脱離基を用いるものである<sup>3</sup>。キラルな塩基を用いた不斉脱離の例としては W. M. Jones と<sup>4</sup> L. Duhamel らの報告<sup>5</sup> があるにすぎない。

Jones らは 1-ブromoシクロヘプタリエンにキラルな塩基としてカリウムメントキシドを作用させ、生成する環状アレンを 1,3-ジフェニルイソベンゾフランで Diels-Alder 付加体として捕捉すると付加体(40)が光学活性であったと報告している。<sup>4</sup> (eq. 3-2) しかし、付加体(40)の旋光度  $[\alpha]_D$  は  $-1.9^\circ$  と小さく、光学純度も明らかにされていない。



一方、ごく最近 Duhamel らは  $\beta$ -ブromoカルボン酸(41)にキラルなリチウムアミドを作用させ最高 82% e.e. の光学純度でオレフィン(42)を得ている。<sup>5</sup> (eq. 3-3) 私は Duhamel と同時期に(3)の不斉合成を検討していたが(3)の合成の場合には前駆体(4b)に LDA (リチウムジイソプロピルアミド)を作用させると脱離反応よりもメタル-ハロゲン交換による(1)への還元が起こり、たため塩基として不斉なアルコキシドを用いることにした。



不斉合成にあたってはまず生成物の光学純度の分析手段の確立が必要である。一般には旋光度による方法と光学異性体分離カラムによる HPLC 分析が広く用いられている。旋光度の測定にはある程度量の試料が必要な上に不純物などの存在による実験誤差が大きい。一方、HPLC 法では分離が可能であれば少量の試料でかなり精度のよいデータが得られる。光学異性体分離カラムによる HPLC を用いてラセミ体(3)の分割を検討した



結果、かなり良好な分離が得られることが明らかになり (Fig 3-1), 以下の光学純度の分析には主として HPLC を用いることにした。また、塩基や反応条件によっては オレフィン (3) の収率が低かったり、分離が困難な場合もあり、そのような場合には反応混合物に *m*-CPBA を作用させ エポキシ体 (32) として (3) を分離すると HPLC 分析から エポキシ化反応は立体保持 (retention of configuration) で進行し、(3) の光学純度の測定に利用できることも明らかになった。

Fig. 3-1. HPLC Analysis of Racemic (3) with CHIRALCEL OB' (Daicel) (flow rate: 0.5ml/min., *i*PrOH:nHex=1:9, at rt)

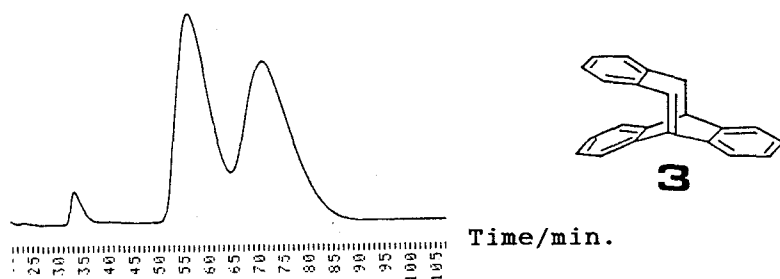
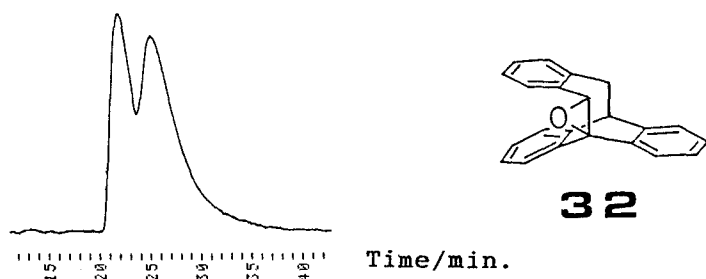


Fig. 3-2. HPLC Analysis of Racemic (32) with CHIRALPAK OT(+) (Daicel) (flow rate: 0.5ml/min., MeOH, at 0°C)



ジエチルアルコキシド (16b) にベンゼン中 [18]-クラウン-6 の存在下、種々のキラルなアルコールと水素化カリウム (KH) を作用させた結果を (Table 3-1) に示した。

まず入手の容易な (1*R*, 2*S*, 5*R*)-(−)-メントールで試みたところ、24% e.e. で負の旋光度を示す (3) が得られた。次に (1*R*)-(+) - sec-ネオヘキシルアルコールでは 31% e.e. でやはり (−)-(3) が得られた。しかしこれらの 2級アルコールでは脱離反応が遅く、反応が完結するまでに長時間を要することが判明した。しかも (3) の光学純度が低い。また、加温して反応の促進を試みても還元生成物の (1)

が増加するなど改善は見られなかった。

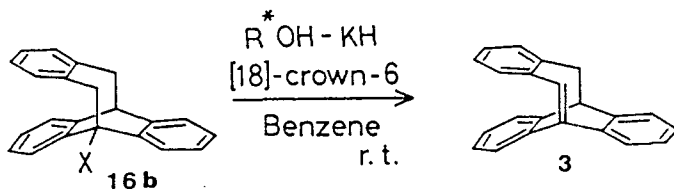
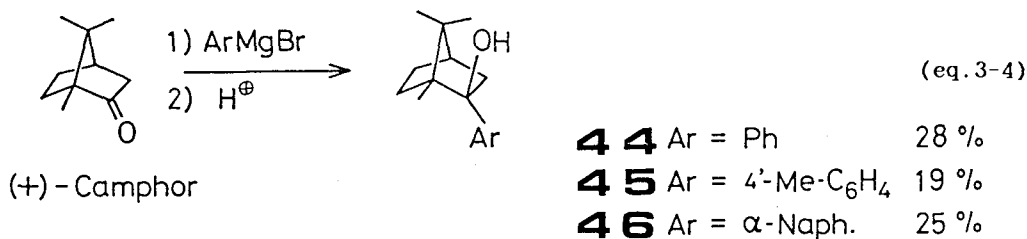


Table 3-1. Asymmetric Elimination Reaction with Chiral Bases<sup>d</sup>

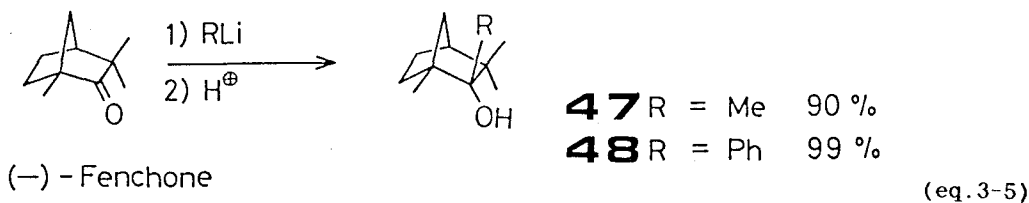
Alcohol		(3) ee% rotation of $[\alpha]_D$	
(-)-menthol		24 <sup>e</sup>	(-)
(+)-sec-phenethylalcohol		31 <sup>d</sup>	(-)
		R	
	(43)	H	35 <sup>f</sup> (+)
	(44)	Ph <sup>b</sup>	65 <sup>d</sup> (-)
	(44)	Ph <sup>c</sup>	57 <sup>f</sup> (+)
	(45)	Tol <sup>g</sup>	70 <sup>d</sup> (-)
(46)	$\alpha$ -Naph <sup>h</sup>	60 <sup>d</sup> (-)	
		R	
	(47)	Me	13 <sup>d</sup> (-)
	(48)	Ph	23 <sup>d</sup> (-)

a) Reactions were carried out at around 20 °C unless otherwise noted, b) Obtained from (+)-camphor, c) Obtained from (-)-camphor, d) Analyzed on the olefin (3), e) Analyzed on the epoxide (32), f) Analyzed on the ketone (33), g) Reaction temperature is 40 °C.

2級アルコキシドの遷移反応は 3級アルコキシドにくらべて弱い塩基性に理由があると考えられる。一方、メントールより sec-フェニルアルコールで高い光学収率が得られたのはプロモ体(16b)と sec-フェニルアルコールのフェニル基が遷移状態で何らかの相互作用をした結果とも解釈できる。これらのことから次にカンファーおよびフェンコンから導かれる、フェニル基や他のアリール基を有する 3級アルコキシドについて検討した。カンファーのメチルマグネシウムブロミドによるメチル化の試みでは エーテル化が優先してメチル基の導入されたアルコールは得られないが<sup>6</sup>、アリールマグネシウムブロミドとは低収率(19~25%)ながらアリール化されたエキソアルコールを与えることが知られている。<sup>7</sup> (eg. 3-4)



一方、フェンコンはグリニヤール反応によるアルコール合成は困難であるがアルキルリチウムによる 3級アルコールの生成は比較的容易で、エンドアルコールを与えると報告されている。<sup>8</sup> (eg. 3-5)



しかし、これらの不斉な 3級アルコールのアルコキシドを不斉脱離性反応に用いた例は私が調べた限りでは報告されていないようである。

得られた5種の3級アルコールにより不斉脱離反応を試みたところ、sec-フェニルアルコールを用いた場合よりさらに e.e. は向上し、カンファーから誘導した(44), (45), (46) の場合には 60~70% e.e. とかなり高い光学純度で(3)を与え、フェニル基あるいは他のアリール置換基の効果が相当大きいことを示している。同じ骨格を有するイソボルネオール(43)では e.e. が低下すると同時に生成するオレフィン(3)の旋光度が逆転し、このことからフェニル基、アリール基の効果が大きいことがうかがえる。

また、逆の絶対配置をもつ(44)を用いると(3)の旋光度は予想どおり逆転した。アルコキシド(44)を用いて得られ、HPLC分析で 51% e.e. の光学純度を示す(後述するように、生成物の e.e. は反応条件により変化する) (-)-(3)は  $[\alpha]_D^{20} = -289^\circ$  ( $c=0.382$ , Benzene) の旋光度を示した。(3)の不安定性もあってこれから 100% e.e. の試料を得ることはできなかったが、この結果から光学的に純粋な (-)-(3)の旋光度は  $-570^\circ$  程度と推定される。

これらの不斉誘起がどのように起こるか、またアルコールの絶対配置と生成する(3)の絶対配置の関係は興味深いところである。

そこで次に3級アルコールとして(44)を用いて実験的諸要因についていくつか検討した。

### i) [18]-クラウン-6 エーテルの効果

(3)のラセミ体合成の際はベンゼン中でもTHF中でも反応は良好に進行し、ベンゼン中での条件の場合のみ[18]-クラウン-6の添加が必要であった。これはラセミ体合成の観点から見れば単にカリウムセブトキシドをベンゼンに溶解させる役割として妥当と思われる。しかし、[18]-クラウン-6がアルコキシドの溶媒和を変化させ、脱離反応に大きな影響を及ぼす例も知られており、(3)の不斉合成においても重要な役割を果たしている可能性がある。また、このことは不斉脱離の機構を明らかにしていく上でも重要であるのでクラウンエーテルの効果を検討した。前駆体として(16b)を用い、アルコール(44)-KHを作用させて反応を行な

った結果を (Table 3-2) に示した。

Table 3-2. Effect of [18]-CROWN-6

entry	bases (eq.)	solv.	temp. (°C)	[18]C6 (eq.)	(3) yield%	ee%
1	tBuOK(5.7)	THF	rt	—	>90	—
2	tBuOK(5.8)	Bz	rt	—	recov.	—
3	tBuOK(2.0)	Bz	rt	(0.5)	>90	—
4	(44)-KH(2.9)	THF	22	—	>90	37
5	(44)-KH(3.2)	THF	20	(0.6)	64	25
6	(44)-KH(2.9)	Bz	25	(0.6)	>90	64
7	(44)-KH(3.3)	Bz	25	—	recov.	—
8	(44)-KH(3.0)	Bz	23	DB[18]C6 (0.6)	90	1.4

[18]C6=[18]-crown-6

DB[18]C6=Dibenzo[18]-crown-6

entry 2, 3 および entry 6, 7 よりベンゼン中では [18]-クラウン-6 の存在が不可欠であることが、また entry 1, 4 の結果より THF 中では反応の進行に関しては [18]-クラウン-6 の存在があまり関係ないことがわかる。しかし、不斉脱離反応ではベンゼン中 [18]-クラウン-6 を添加した entry 6 で 64% e.e. と最も高い不斉誘起がなされており、THF 中では [18]-クラウン-6 の存否にかかわらず得られた (3) の e.e. は低かった。しかも [18]-クラウン-6 を添加した方 (entry 5) がかえって e.e. が低いという結果が得られた。さらにかさ高いクラウンエーテルであるジベンゾ [18]-クラウン-6 を用いた entry 8 ではわずか 1.4% e.e. とさきめて低い不斉誘起しか達成されなかった。

これらの結果から、ベンゼン中で [18]-クラウン-6 を用いる反応条件が不斉誘導に有効であることが判明した。不斉誘導にかかるクラウンエーテルの効果としては塩基が裸 (naked) に近くなることと、カウンターイオン (ここでは  $K^+$ ) との錯形成による立体効果などが考えられる。塩基に対する溶媒和の減少は塩基中の立体効果などをより有効に発現させると推定される。

## ii) ハロゲンの効果

一般にハロゲン化アルキルの E2 機構による脱離反応に対する反応性は  $RI > RBr > RCl$  で、同じ傾向が (16a-c) の脱離反応においても認められた。(2章 PP21) この反応性の相違は不斉な塩基を用いた不斉脱離反応の光学収率にも影響を及ぼすと考えられる。(16a-c) について (44)-KH / [18]-クラウン-6 / ベンゼンの系で不斉脱離反応を行なった結果を (Table 3-3) に示す。

Table 3-3. Effect of Halogen

Halogen	(3) ee% rotation of $[\alpha]_D$	yield%
Cl (16a)	44 (-)	} >90
Br (16b)	62 (-)	
I (16c)	10 (-)	

Reaction condition: 3eq. of alcohol (44),  
0.5eq. of [18]-crown-6 and benzene was used as  
solvent at 20°C.

光学収率は (16b) の場合 62% e.e. と最も高く、次いで (16a) が 44% e.e. であるが、(16c) では 10% e.e. と低い。この光学収率の順序はハロゲンの電気陰性度 ( $Cl > Br > I$ ) やファンデルワールス半径 ( $I > Br > Cl$ ) のいずれとも相関せず、ハロゲンの効果の原因を論ずるのは困難であるが、ヨウ素で異常に低いのは脱離反応の容易さに理由があるのかもしれない。一般に不斉合成反応において光学収率は両エナンチオマーを与える遷移状態の活性化自由エネルギーの差 ( $\Delta\Delta G^\ddagger$ ) に大きく依存し、その差が大きいほど光学収率は高くなる。 $\Delta\Delta G^\ddagger$  が一定なら温度を下げる、すなわち反応速度を遅くするとやはり光学収率は向上する。ヨウ素体 (16c) の脱離反応は (16b), (16a) にくらべて速いので両エナンチオマーへの反応速度比は小さくなると思われるが、この理由だけでは光学収率の大きな低下は説明しがたく、別の要因の存在が推定される。

### iii) 温度効果

一般に基底状態の分子の反応の選択性は不斉合成反応も含めて反応温度の影響を受け、温度が低い方が選択性が高い。そこでアルコール(44)を用いベンゼン中[18]-クラウン-6を添加する条件で、温度効果について検討した。結果を(Table 3-4)と(Fig. 3-3)に示す。

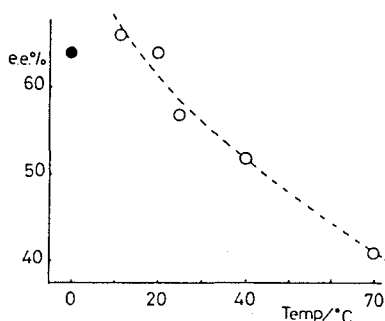
Table 3-4. Effect of Temperature

Temp. (°C)	ee% of (3)
0*	64
16	66
20	64
25	57
40	52
70	41

\*in toluene

Reaction condition: 3eq. of alcohol (44), 0.5eq. of [18]-crown-6 and benzene was used as solvent.

Fig. 3-3



生成物(3)の光学純度は反応温度が16℃のとき66% e.e.と最高で、反応温度の上昇にともなって低下し70℃では41% e.e.であった。トルエン中0℃では64% e.e.の光学収率で、ベンゼン中で16℃の反応温度の場合(66% e.e.)よりわずかに低下しているがこれは溶媒が異なるためか、あるいは実験誤差によるものと考えている。いずれにしても0℃では反応速度が大変遅いため実用的でない。反応速度と光学収率の両方を考えると室温付近が実際的である。

以上のように(16b)の(44)-KH/[18]-クラウン-6/ベンゼンという条件における不斉脱離反応により70% e.e.という、簡単な脱離反応としてはかなり高い光学収率が得られた。これは不斉アルコールを用いる不斉合成反応としては今までで最高の光学収率である。またここでは生成物の安定性を考慮して反応時間を短くするために通常、3当量の(44)を用いるが、脱離に関与したアルコールは過剰のKHにより再びアルコールに再生されるので原理的には触媒量で

可能である。また(24)はクロマトグラフィーにより容易に90%程度回収が可能で再使用できる。この脱離反応系は他の不斉合成への応用も期待される。(触媒量での反応: PP 99 参照)

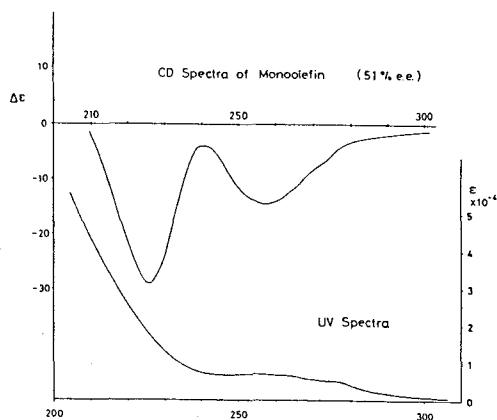
### 3-3 モノオレフィン(3)の絶対配置の決定

光学活性なアルコールとKHを用いてオレフィン(3)を60~70% e.e.で合成することができた。またその反応条件についても種々検討し最適に近い条件も設定することができた。この不斉誘導がどのような機構で進行するか興味のあるところであり、これら不斉アルコキシドの他の不斉合成反応への適用性の観点からも重要である。機構の解明には不斉合成されたオレフィン(3)の絶対配置の決定が必要である。

(-)-(3)は光学異性体分離カラムを用いたHPLC分析、旋光度の測定の結果から純粋なものは約 $-570^\circ$ の $[\alpha]_D$ を有すると推定された。ここでは不斉合成反応により得られた約60% e.e.の(-)-(3)を用いてその絶対配置の決定を行なった結果について述べる。

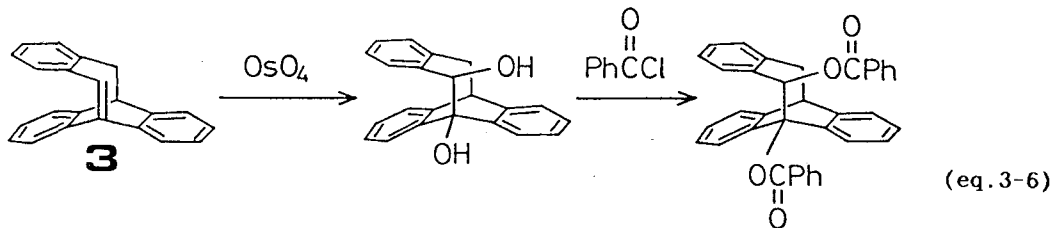
まず(-)-(3)のCD (Circular Dichroism) スペクトルを測定したが $\Delta\epsilon$ の符号逆転のパターンは見出されず(Fig 3-4), このスペクトルから絶対配置を推定することは困難である。

Fig.3-4. CD and UV Spectra of (3) in nHexane





CDスペクトルによる絶対配置決定に関しては中西, 原田らによるジベンゾエート則が有効であることが確立されている。<sup>10</sup> そこで(3)を四酸化オスmiumでビシナルジオールとし, 次いでジベンゾエートに導きCDスペクトルにより絶対配置の決定を行うことを検討した。  
(eq. 3-6)

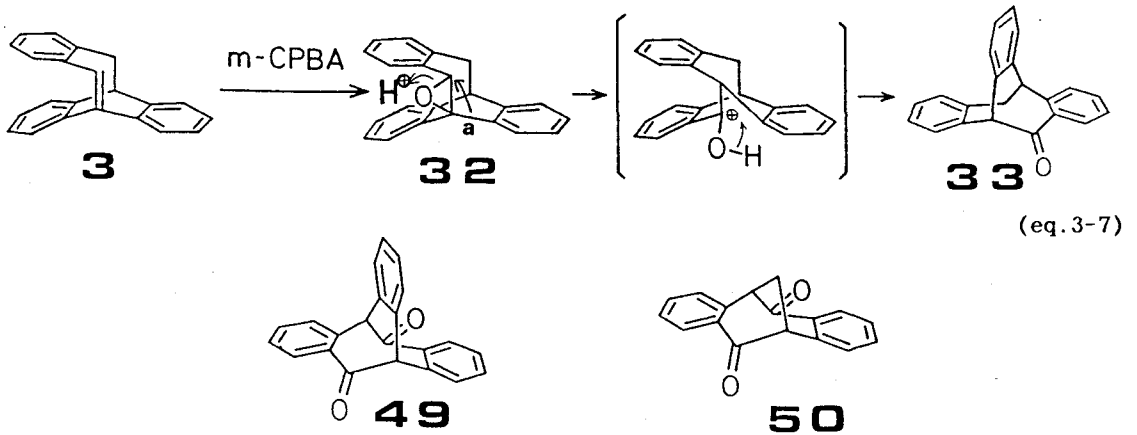


オレフィン(3)に酸化剤として塩素酸カリを用いTHF中室温で触媒量(0.05当量)の四酸化オスmiumを作用させたところ, ジオールの生成は認められず酸化生成物として34%の収率でケトアルデヒド(3?)が得られるのみで, 一当量の四酸化オスmiumを(3)に作用させた場合にも溶液が黒色を呈し, オスmiumエステルの生成が示唆されたものの得られたのはやはりケトアルデヒド(3?)のみであった。(収率22%)したがってジベンゾエート測の適用は断念した。

ところで(3)の絶対配置を決定する手段としてCDスペクトル法を適用できるものに不斉ケン(33)が考えられる。

(33)は(3)をm-CPBAでエポキシ化し, (33)を合成した際に副生したケンで, エポキシ体(33)をトリフルオロ酢酸あるいは $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ で処理するとすみやかにケン(33)を生成することから(33)が系内に存在する微量の酸により転移して生成したものと考えられた。

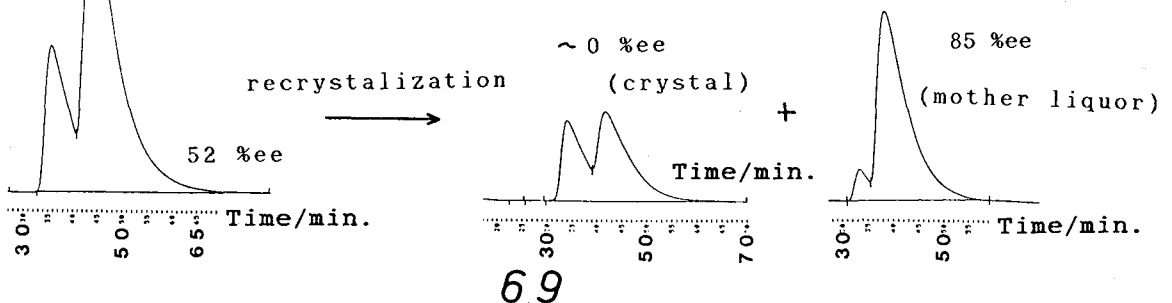
(eq. 2-22) (33)はキラルなケンでありもう一箇所ベンジル位を酸化してジケトンに誘導すれば発色団の配置から明瞭な Cotton 効果が期待される。中川, 中崎らはこのジケトン(49)と類似の系(50)において化学的方法とCDスペクトルによる絶対配置の同定が一致することを報告している。<sup>11</sup> したがって光学活性な(49)のCDスペクトルにより(3)の絶対配置が決定できると期待される。不斉合成の項ですでに述べたが(3)から(33)へのエポキシ化反応は立体保持(retention of configuration)で進行することが確認されている。



そこで得られた不斉なエポキシ体(32)をトリフルオロ酢酸で転移させたところ生成したケトン(33)は HPLC 分析により e.e. がほぼ完全に保持されることがわかった。したがってこの転移は立体選択的であり、その機構は (eq. 3-7) に示したように結合 (a) の協奏的移動によるものであろう。(eg. 2-22; pp 32 参照)

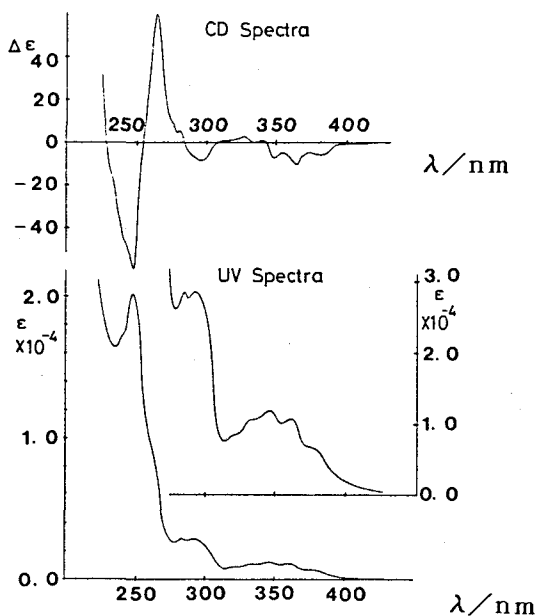
こうして得られた光学活性ケトン(33)は塩化メチレン-nヘキサンから容易に再結晶が可能でプリズム晶を得ることができた。母液は溶媒を留去しても結晶化しにくく、一方得られた結晶は再び溶解しても結晶性はよく対照的な性質を示した。しかし <sup>1</sup>H-NMR スペクトルでは両者に差異はなく、結晶の e.e. がもとの混合物にくらべて向上している可能性があった。結晶と母液の HPLC 分析をしたところ、結晶部分は光学純度が ~0% e.e. ともとの混合物の 52% e.e. よりも低下しているのに対し、母液部の光学純度が 85% e.e. と大幅に増加していることがわかった。(Fig. 3-5)

Fig. 3-5. Preparation of Highly Optically Active Ketone (33) by Recrystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-nHexane (HPLC analysis: CHIRALPAK OT(+); iPrOH, UV-detection at 254nm)



(-)-(3) から二段階の化学変換により得られた約90% e.e. の (+)-ケトン(33) に酢酸中45℃で無水70μ酸を作用させることにより23%の収率でジケトン(49)が得られた。その光学純度はケトン(33)と同様光学異性体分離カラムを用いたHPLCでよい分離を示し、約90% e.e. であることが判明した。その $[\alpha]_D$ は+54°で純粋な(100% e.e.) ケトンの $[\alpha]_D$ は約+60°であると見積もられる。90% e.e. のジケトン(49)のCDスペクトルとUVスペクトルを(Fig 3-6)に示したが、典型的な $\Delta\epsilon$ の符号逆転を示す。

Fig.3-6. CD and UV Spectra of (49) in nHexane



ジケトン(49)の両エナンチオマーは(Fig 3-7)に示したとおり、(1R,5R)-(49)と(1S,5S)-(49)であり、円二色性励起子カイラリティー法を適用するとこの符号逆転(-→+)は(1R,5R)-(49)に同定される。(励起子カイラリティ)

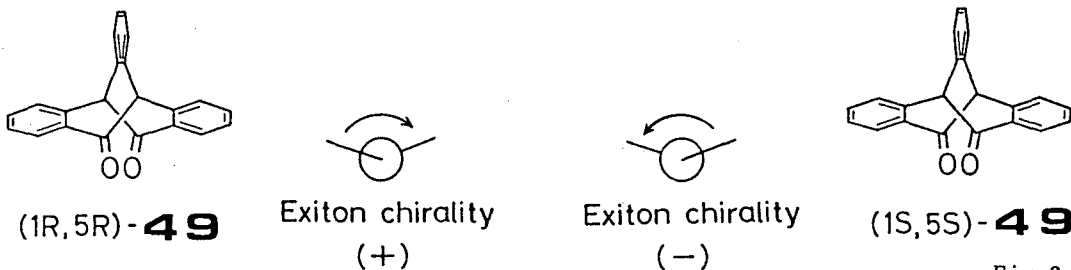
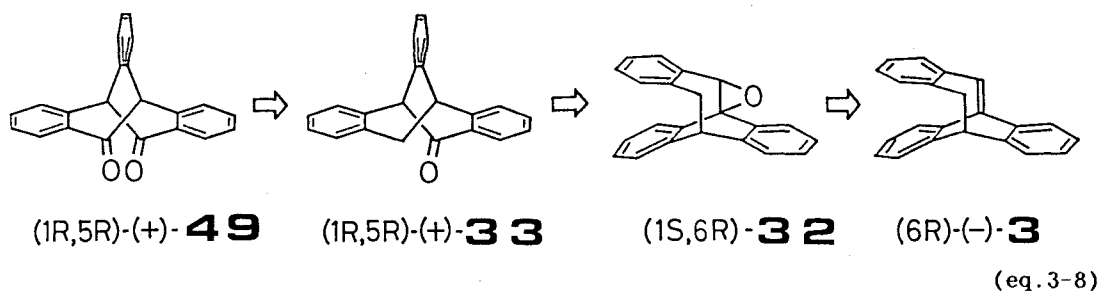


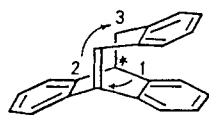
Fig.3-7

これは先述した(50)に対する中川, 中崎らの結果とも一致する。

(-)-(3)から導かれる(+)-(49)が(1R,5R)-体であると決定されたことを受けて, Xの変換を逆にたどり(-)-(3)の絶対配置を考える。オレフィン(3)→エポキシ体(32) および ケトン(33)→ジケトン(49)の変換は骨格の転移もなく問題はまずないだろう。問題はエポキシ体(32)からケトン(33)への変換であるが, この転移反応は立体選択的であるので先にも少し述べたように選択的に結合(a)のシフトが起きたと考えてよい。(eg. 2-22参照) したがって, (+)-(49)から(-)-(3)への逆変換は(eg. 3-8)のようになる。



すなわち結果として(-)-(3)は(6R)-配置(Fig 3-8)であると決定できた。



(6R)-(-)-3

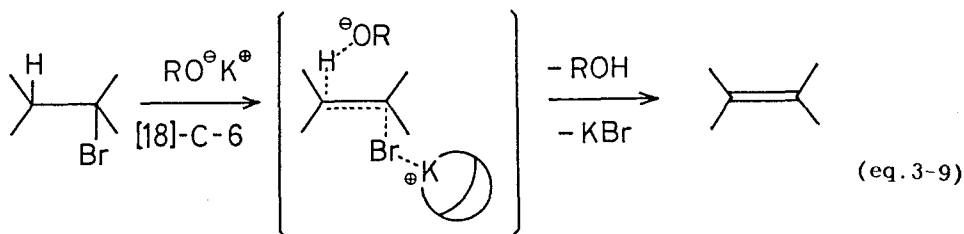
Fig. 3-8

### 3-4 不斉脱離反応の機構の考察

前駆体(16b)に対してベンゼン中[18]-クラウン-6存在下, (+)-カンファーより導かれた3級アルコール(44)と過剰のKHを室温で作用させるとオレフィン(-)-(3)が60~65% e.e.程度でしかも高収率で得られた。またその絶対配置は(-)-(3)から3段階の立体保持反応で誘導されたジケトン(+)-(49)の絶対配置がCDスペクトルから(1R, 5R)-体と決定されたことより(6R)-体であることが判明した。この項では、この不斉脱離反応に対していくつか検討を加えた結果もあわせて、その機構について推定する。

#### [E2, β脱離]

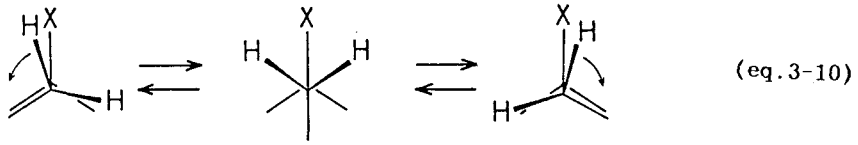
塩基による脱離反応の機構には段階的なE1<sub>cb</sub>機構と協奏的なE2機構がある。E1<sub>cb</sub>機構ではカルバニオンがある程度の寿命を持つことになるので塩基による(16anc)からの脱プロトンがエナントオ選択的でもカルバニオンにおいてラセミ化がおこる可能性が強い。したがって(16anc)から(3)への比較的高い不斉脱離はE2機構がより妥当なことを示している。(eq. 3-9)



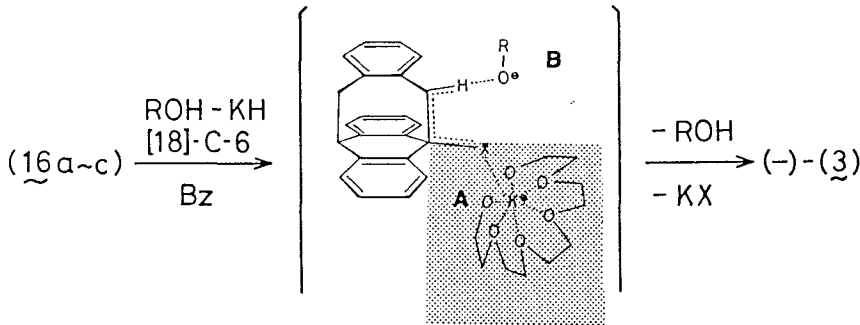
#### [syn脱離]

前駆体(16anc)のβ-位水素とハロゲンのdihedral angleは分子模型によれば約10°と110°である。この前駆体は反転が自由であるためにその角度は10°と110°の間を変化することが可能であるが、いずれにしても最も有利なanti-coplanarあるいはそれに近い配座はとり得ない。このような場合にはanti脱離に次いで有利な機構としてsyn脱離が知られている<sup>1,2</sup>。したがってこの脱離反応((16anc) → (3))もsyn脱離で進行すると

考える方が妥当であろう。

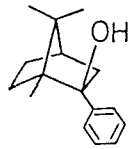


このE2, syn脱離を仮定して反応機構を推定するとたいたい以下のようになる。(Fig. 3-9)



つまり、アルコキシドイオンはβ-位水素, [18]-クラウン-6に包接されたカリウムイオンはハロゲンの近傍に存在し, かなり協奏的に近い機構で脱離が進行する。その際に[18]-クラウン-6がかさ高いために前駆体(16a-c)の脱離反応の進行する側の, アントラセン骨格の面より下方(A)は空間的に封じられている。結果としてアルコキシドイオンは酸素原子を下に逆立ちした格好となり, 最もかさ高いアルキル基Rは空いた空間(B)に(Fig. 3-9)に示したように位置するだろう。このような状況において不斉なアルキル基Rを有するアルコキシドを用いると(-)-(3)を与える反応遷移状態(Fig. 3-9)と, 逆の絶対配置の(+)-(3)を与える遷移状態の間はジアステレオメリックな関係となり, エネルギー差が生ずる。この項では用いた不斉アルコールの各々について立体反応の観点から両遷移状態を比較し, 本脱離反応のエナント選択性について合理的な説明を試みる。

i) (1R)-インド-2-フェニル-1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-エキソ-2-オール

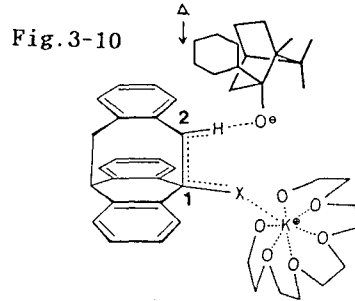


Asymmetric induction

44

60 ~ 66 % e.e.

先の仮定をとり入れ、遷移状態を (Fig. 3-10) のように考える。  
すなわち、アルコキドの酸素原子は前駆体 (16b) とカンファーの炭素骨格との立体反発が最小になる方向から接近する



この遷移状態で不斉誘起を支配する最も大きな要因は前駆体 (16b) の3,4-ベンジ基とアルコキドイオンのフェニル基の立体反発であろう。(Fig. 3-11) は立体的相互作用を見やすくするために (Fig. 3-10) を上方 (16) のC-2 → C-1 の方向) から見たものである。

Fig. 3-11

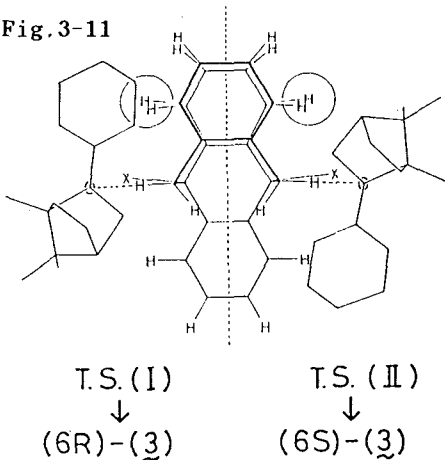
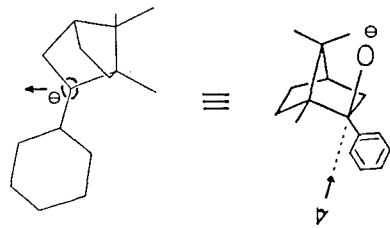


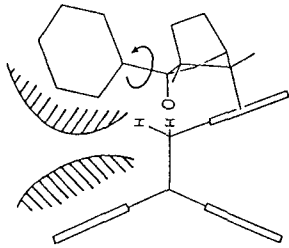
Fig. 3-12



T.S. (I) は (6S)-(+)-(3) を与える遷移状態で、T.S. (II) は (6R)-(-)-(3) を与える遷移状態である。(I) ではアルコキドイオンのフェニル基と前駆体分子の反発が大きいことが予想されるが、(II) ではフェニル基が比較的空いた空間に位置するために反発は小さいと思われる。

(Fig 3-13) アルコール(44)の2位にフェニル基のかわりに4'-メチルフェニル基,  $\alpha$ -ナフチル基を導入した(45), (46)から生成する

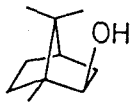
Fig. 3-13



アルコキッドイオンでも同様の説明が可能で, いずれの場合も(6R)-(-)-(3)が主として生成することが一応説明できる。同様の考察により他のアルコールの結果を説明していく。

ii) (1R)-(-)-イソボルネオール

2位にアリール基のないイソボルネオールでもアルコキッドの接近の方向は(44)~(46)と大きな変化はないと考えられる。



Asymmetric induction

35 % e.e.

43

Rotation (+)

Fig. 3-14

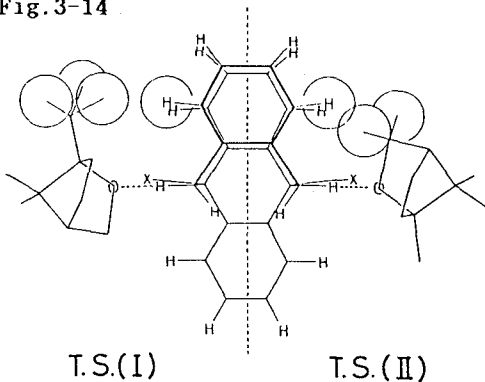
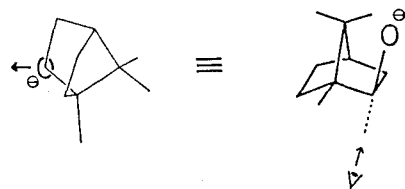


Fig. 3-15



2位のアリール基がなくなるとイソボルネオールの3位のメチレンと(16b)の3,4-ベンゾ基の立体反発が支配的になるだろう。(Fig. 3-14) すなわち, T.S.(I)では立体反発はほぼ解消するが T.S.(II)ではメチレン水素と3,4-ベンゾ基の立体反発が若干存在する。このことは生成する(3)の旋光度が(+)に逆転したことに合致する。



iii) (1R)-1-フェニル-1,3,3-トリメチルビシロ[2.2.1]ヘプタン-2-オール

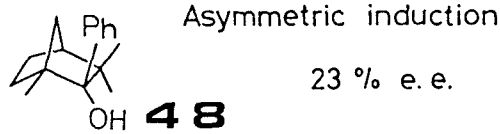
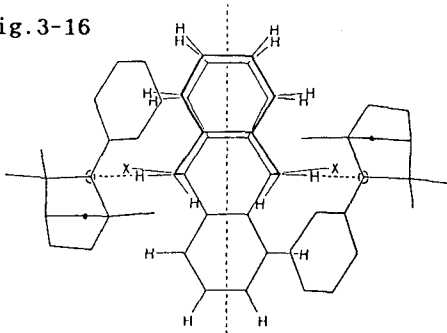


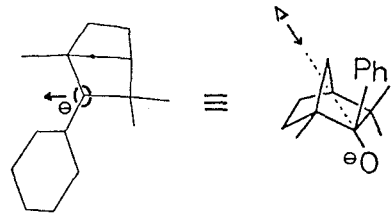
Fig. 3-16



T.S.(I)

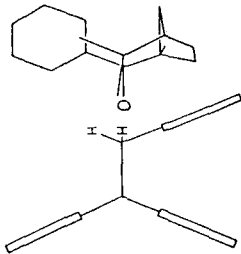
T.S.(II)

Fig. 3-17



T.S.(I)ではフェニル基の反発が大きく T.S.(II)にくらべて不利となり、(-)-(3)を与えると説明される。 T.S.(II)においてフェニル基は (Fig. 3-13) と同様の状況にあり、大きな反発はないものと推定される。(Fig. 3-18) フェニル基のかわりにメチル基を導入した(47)でも同様の説明が可能である。

Fig. 3-18



iv) (1R)-(+)-*sec*-フェネチルアルコール

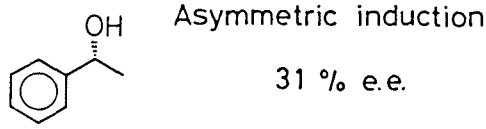


Fig. 3-19

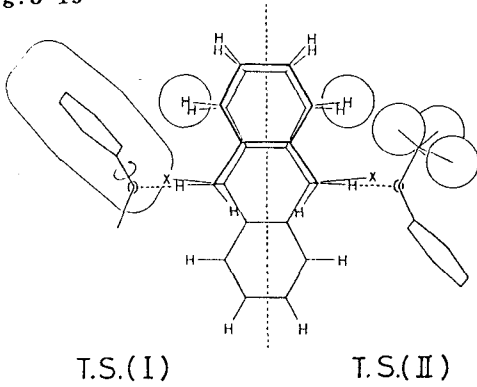
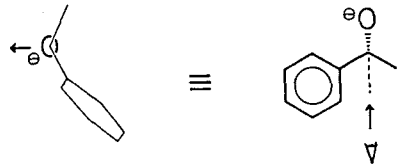


Fig. 3-20



T.S.(I)では *sec*-フェネチルアルコールのフェニル基と(16b)のベンゼン環水素との反発があり、一方 T.S.(II)では さほど大きな反発が存在しないと推定され、生成物の 旋光度 が (-) であることが説明できる。

v) (1R)-(-)-メントール

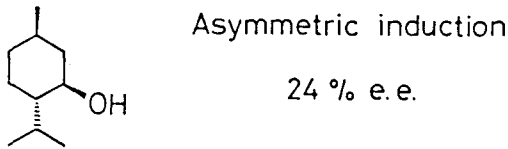


Fig. 3-21

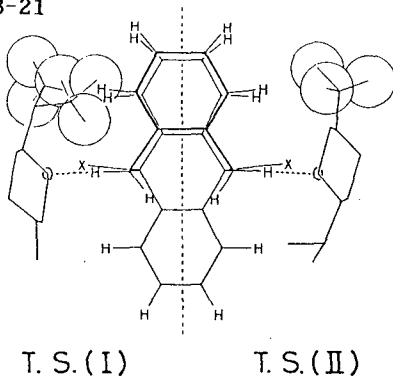
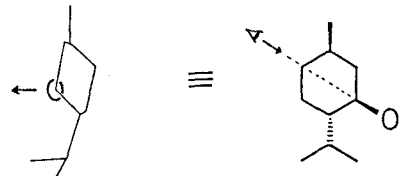


Fig. 3-22



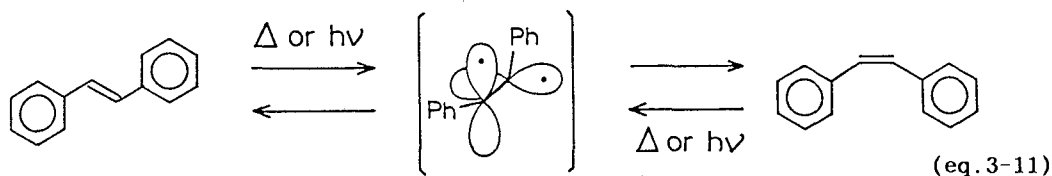
(-)-メントールの場合も T.S.(I) はメントールのイソプロピル基と (16b) のベンゼン環水素の立体反発が大きいと思われる。T.S.(II) ではそのようなことはないので (-)-(3) を与えると説明できる。(Fig 3-21)

#### vi) 遷移状態の考察のまとめ

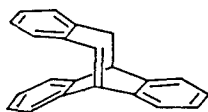
試みた 9 種の不斉アルコールについてその絶対構造と与えられるオレフィン (3) の旋光度の符号, 言い換えれば“絶対配置の関係をモデルにより説明した。いずれの場合も今回用いたモデルによりかなりよい説明が一般可能であるが, 仮定や不確定要因を含むのでなお検討を要する。他の系への応用の結果などの蓄積により先の説明の正否もはっきりすると思われる。[18]-クラウン-6 の影響を無視したり, 今回導入したいくつかの仮定を用いないときには系が複雑になりすぎ, 選択性の説明は一層困難になる。先の説明が正しいければ [18]-クラウン-6 は溶媒和の変化の他にその高さによる立体効果も及ぼしていることになる。しかしこのモデルにより不斉誘起の程度を予測したりハロゲンの効果を説明することはできなかった。

### 3-5 熱と光による反転

オレフィンが熱と光により異性化を起こすことはよく知られている。たとえば“スチルベン”は熱でも光でも異性化反応が進行する。その遷移状態はオレフィンの  $\pi$  結合の共役が不可能なビラジカルで, p-軌道は互いに直交している。熱によるシス-スチルベンからトランス-スチルベンへの異性化反応の活性化エネルギーは 43~46 kcal/mol と報告されているが<sup>13</sup>, 本章序項でも述べたように基底状態で中央の二重結合にひずみがかかっている (3) の場合ではその活性化エネルギーは低下していると推定される。スチルベンの場合にはシス型とトランス型が構造的にもエネルギー的にも異なるために平衡状態における存在比はどちらかに片寄っており, 異性化反応の観測も容易である。



これに対してトリフェニルエテンやテトラフェニルエテンは異性化反応の前後で構造に差異がなくその観測は非常に難しい。  
 ところがモ)オレフィン(3)はやはり異性化反応の前後で同様の構造を有しているものの分子がキラルであるため光学的に活性な(3)を用いればラセミ化により異性化反応を観測できる。



**3** chiral

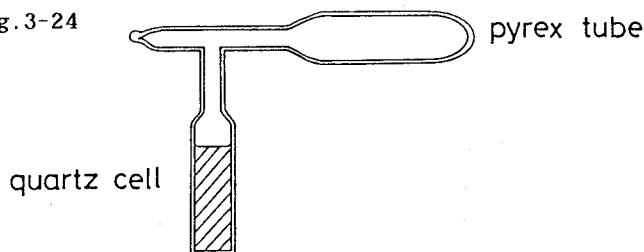
Fig. 3-23

すでに述べたとおり、前駆体(16b)に対して不斉なアルコール(44)とKHを用い約60~65% e.e.で(3)が合成できたので熱や光による異性化反応を試みた。この項ではその結果について述べる。

### i) 熱による異性化の試み

オレフィン(3)は(10)にくらべると熱的に比較的安定で140°Cくらいまでの温度では化学的变化はさほど速くない。そこでテトラリンを溶媒とし、約58% e.e. の(3)の溶液を(Fig.3-24)のような旋光度測定用反応管中、真空凍結脱気操作ののち封管とし、140°Cで異性化反応を試みた。

Fig.3-24



加熱前に  $-245^{\circ}$  であった  $[\alpha]_D^{23}$  は時間とともに指数関数的に減衰し、9時間後には  $[\alpha]_D^{23} = -25^{\circ}$  となった。しかし反応後の(3)の回収率は29%と悪く、40%の収率でケトン(33)が生成していた。このことは溶液の脱気が完全ではなかったことを示している。そこで今度は63% e.e. の(3)を用いさらに注意深く脱気操作 ( $\sim 5 \times 10^{-5}$  mmHg で3回凍結脱気後減圧下封じた)を行ない、160°Cで加熱したところ、この場合も回収率は低く60分後では8.8%であった。この際の分解生成物はTLC上で蛍光を発する複雑な混合物で、それらを単離、構造決定することはできなかったが主生成物はアントラセン誘導体と推定される。デヒドロジアントラセン(10)は約80°Cで開環してアントラセン誘導体を与えることが知られており<sup>14</sup>、(3)も160°Cでは類似の反応が起きたものと推定される。しかし、(Fig.3-24)のような装置を用いて  $[\alpha]_D$  の経時変化を追う方法が(3)の反応性の高さや熱的不安定性の観点から大きな実験誤差を生むことがわかったので、その詳細な観測にはかなりの困難が予想され活性化自由エネルギーなどの熱的パラメータの測定は断念した。

## ii) 光による反転

スチルベンの光増感異性化反応は励起された増感剤の三重項からシス-あるいはトランス-スチルベンへエネルギー移動が起こり、スチルベンが三重項に励起されて進行すると考えられている。<sup>15</sup> 其の三重項エネルギー ( $E_T$ ) はシス-スチルベンで  $240 \text{ kJ/mol}$ , トランス-スチルベンで  $210 \text{ kJ/mol}$  であり<sup>15</sup> したがって約  $225 \text{ kJ/mol}$  の  $E_T$  を有するベンゾフェノンを増感剤として用いると良好に異性化反応が進行し、其の量子収率は  $0.49$  と報告されている。<sup>15</sup> 一方、最近 徳丸らは他のスチルベン型化合物の光異性化反応が一方向 (*cis*  $\rightarrow$  *trans* のみ) に、しかも量子連鎖反応による高い量子収率で進むことを見出している。<sup>16</sup> 尤も (3) の光によるラセミ化の観測と量子収率について検討した。

$61\% \text{ e.e.}$  ( $[\alpha]_D^{23} = -345^\circ$ ) のモノレフィン (3) のベンゼン溶液 ( $0.074 \text{ mmol/ml}$ ) をアルゴンを通じるにより脱気し、ベンゾフェノンを増感剤として用い ( $0.027 \text{ mmol/ml}$ )  $> 330 \text{ nm}$  の光を照射して異性化反応を行なった。(Fig. 3-25) には  $[\alpha]_D^{23}$  の経時変化を示した。

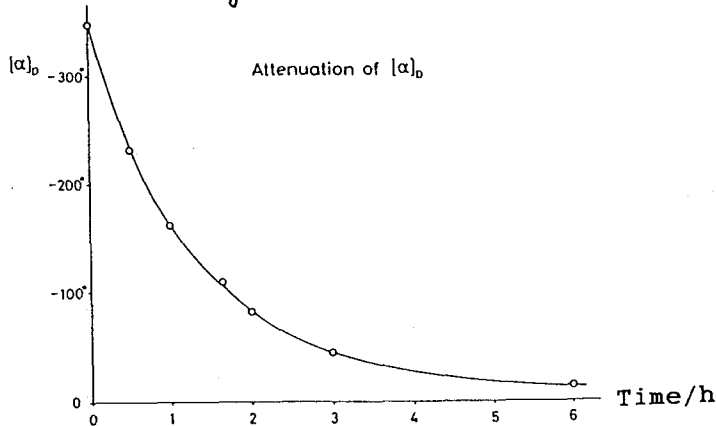
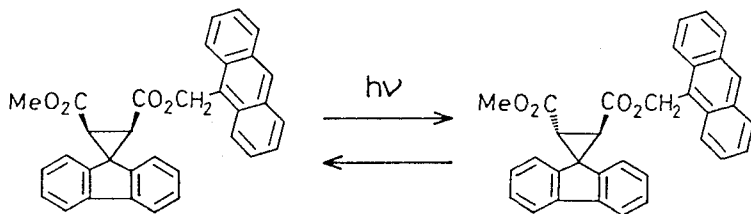


Fig. 3-25. Attenuation of  $[\alpha]_D$ ; Photochemical Isomerization of (3)

旋光度  $[\alpha]_D^{23}$  は時間とともに指数関数的に減衰してゆき、また反応後も (3) が約  $80\%$  の収率で回収された。(Fig. 3-25) より、(3) の光異性化反応はスチルベンにくらべて三重結合を介しての共役が阻害されているにもかかわらず非常に良好に進行したことがわかる。其の量子収率も、すでに量子収率既知の反応<sup>17</sup> (eq. 3-12) との比較から約  $0.5$  であることが判明し、スチルベンの値とほぼ同じで特に

異常な傾向は示していない。ひずみとの関連では  $\lambda$  の ET に興味を持たれるが、詳細な検討は行なっていない。しかしベンゾフェノンで容易に増感されるので  $E_T(\lambda) < 285 \text{ kJ/mol}$  であることは明らかである。

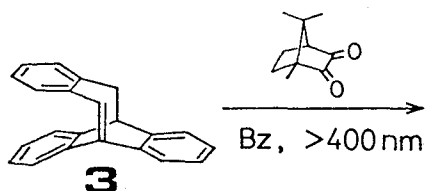


(eq. 3-12)

### iii) 光異性化反応を用いた不斉誘導の試み

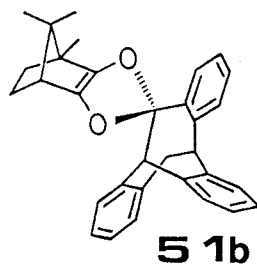
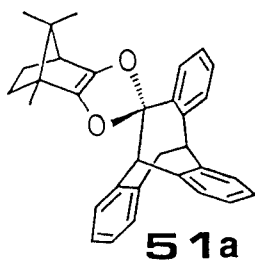
オレフィン(3)がベンゾフェノン ( $E_T \sim 285 \text{ kJ/mol}$ ) により非常に効率よく環反転を起こすことがわかったが、ベンゾフェノンのかわりに不斉な増感剤を用いれば、増感剤の  $T_1$  からオレフィンの  $S_0$  へのエネルギー移動の効率がオレフィンの絶対配置により異なることが期待され、不斉誘導の可能性があるので若干の検討を行なった。キラルな増感剤としてはまず (-)-カンファーキンをを用いた。(3)のラセミ体のベンゼン溶液 ( $0.125 \text{ mmol/ml}$ ) に (-)-カンファーキンを加え (濃度:  $0.19 \text{ mmol/ml}$ ), アルゴンガスで脱気した後  $> 400 \text{ nm}$  の光を照射した。4時間後(3)を回収し e.e. の測定を試みたが回収率は 9% と低く、カンファーキンとの 1:1 付加体混合物を 57% の収率を得た。

1 時間の光照射後に回収した(3) (33% 回収) の e.e. も約 3% (旋光度測定) と低いものであった。また、付加体混合物は主として二種の化合物からなり、その一つは構造不明だが他方はスペクトルデータから(5/a)あるいは(5/b)と推定しているが十分に明確ではない。



1:1 adducts + recovery

(eq. 3-13)



次に (-)-オレフィン(33)の絶対配置を決定した際に約 90% e.e. の光学純度で得られたベンジルケトン(33)を用いることにした。0.005 mmol/ml のラセミ(33)のベンゼン溶液に 0.005 mmol/ml の濃度で 99.7 % e.e. の(33)を加え、アルゴンで脱気後 >370 nm の光を照射した。14 時間後オレフィン(33)を回収し、e.e. を測定したが不斉誘導は認められたものの約 4% e.e. という低いものであった。

このように 2 種のキラルなケトンによる増感不斉誘導の試みは良い結果が得られなかった。この結果は他のケトンによる(33)の良好な増感不斉誘導の可能性を全く否定するものではないが、かなり困難であることを示唆している。

### 3-6 まとめ

本章ではキラルなオレフィン(33)の不斉合成を検討し、(+)-カンファーより比較的容易に得られる 3 級アルコールと KH により 60~70 % e.e. の (-)-(33)が簡便に得られることを述べた。また (-)-(33)の絶対配置を (-)-(33)から 3 段階の化学変換により得られるジケトン(49)の CD スペクトルより (6R)-体と決定し、不斉脱離反応の機構について考察した。得られた光学活性な(33)を用い、ベンゾフェンを増感剤として照射したところ量子収率約 0.5 というよい効率でラセミ化(異性化)が進行することが判明した。熱による反転の観測も試みたが(33)の不安定性のために詳細な検討は断念せざるを得なかった。オレフィン(33)の不斉合成に用いた不斉塩基系は本研究で初めて使用したものであり今後の他の不斉誘導反応への応用が期待される。



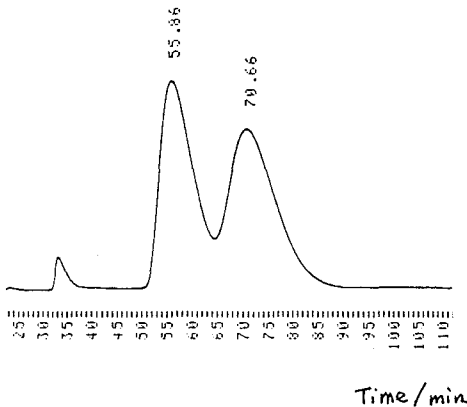
## References

- (1) R. S. Cahn, "An Introduction to the Sequence Rule, A System for the Specification of Absolute Configuration", *J. Chem. Ed.*, **116**, 41, (1964)
- (2) M. Zief and L. J. Crane, "Chromatographic Chemical Separations", Marcel Dekker, Inc. (1988)
  - G. Blaschke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13**, 19, (1980)
  - 土橋、原、*化学の領域*, **132**, 171, (1981)
  - 土橋、原、*ぶんせき*, **633**, (1981)
  - 化学増刊97, 不斉合成と光学分割の進歩, (1982), 化学同人
  - 結城、岡本、*化学の領域*, **305**, 36, (1982)
- (3) For a review, see: J. D. Morrison and H. M. Mosher, "Asymmetric Organic Reactions", Prentice-Hall, Inc. (1971)
- (4) J. W. Harris and W. M. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7329**, 104, (1982)
- (5) L. Duhamel, A. Rovard, J. C. Plaquevent and D. Davoust, *Tetrahedron Lett.*, **5517**, 28, (1987)
- (6) *Chem. Abs.*, **80**:3637a; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2472**, (1973)
- (7) J. M. Coxon, P. J. Steel, J. M. Coddington, I. D. Rae, and A. J. Jones, *Aust. J. Chem.*, **1223**, 31, (1978)
- (8) *Chem. Abs.* **80**:83269v; *J. Korvola, Suomen kemistilehti B (Finland)*, **262**, 46, (1973)
- (9) H. C. Brown and K. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **200**, 92, (1970)
  - R. A. Bartsch, E. A. Mintz and R. M. Parlman, *J. Am. Chem. Soc.*, **4249**, 96, (1974)
- (10) 原田宣之、中西香爾、"円二色性スペクトル"、東京化学同人 (1982)
- (11) H. Tatemitsu, F. Ogura, Y. Nakagawa, M. Nakagawa, K. Naemura and M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2473**, 48, (1975)
- (12) H. C. Brown and K. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **200**, 92, (1970)
  - Kwart, Takeshita and Nyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2606**, 86, (1964)
  - Coke, Hudec and Williams, *J. Chem. Soc.*, **410**, (1963)
  - Stille, Sonnenberg and Kinstle, *J. Am. Chem. Soc.*, **4922**, 88, (1966)
  - Coke and Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **6701**, 89, (1967)
  - Depuy, Nalor and Beckman, *J. Org. Chem.*, **2750**, 35, (1970)
  - Sicher, Pankova, Zavada, Kniezo and Orahovats, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **3128**, 36, (1971)
- (13) G. B. Kistiakowsky and W. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **638**, 56, (1934)
  - A. V. Santoro, E. J. Banett and H. W. Hoyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **4545**, 89, (1967)
- (14) N. M. Weinshenker and F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, **506**, 90, (1968)
- (15) 徳丸克己、"有機光化学反応論"、東京化学同人、(1973)
- (16) T. Akira, T. Karatsu, H. Sakuragi and K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.*, **2873**, 24, (1983)
- (17) 酒井 秀一氏 修士論文(1988, 大阪大学)

### 3-7 実験の部

1. モノオレフィン(2), エポキシド(3), およびケトン(3)のHPLC分析  
これら3種のキラルな化合物のe.e.を決定する方法を確立するために光学活性体分離カラムを用いるHPLC法による分析を行った。カラムの選定にあたってはダイセル化学工業(株)の中田昭人博士から適切な御助言をいただき(2)については主に同社製のCHIRALCEL OB' (分析用25cm)を, また(3), (3)についてはやはり同社製のCHIRALPAK OT(+) (分析用25cm, 冷却器つき)を用いた。(注) (2)はCHIRALPAK OT(+)でも分析が可能であるがCHIRALCEL OB'での分離の方がよかった。)

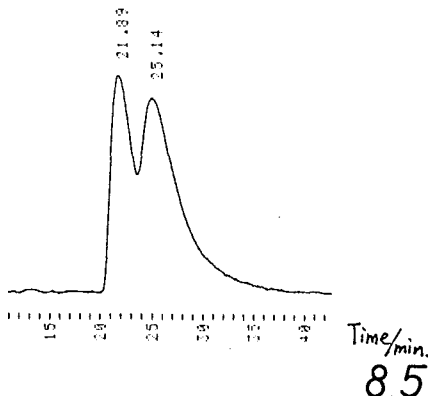
#### i) CHIRALCEL OB' によるモノオレフィン(2)の分析



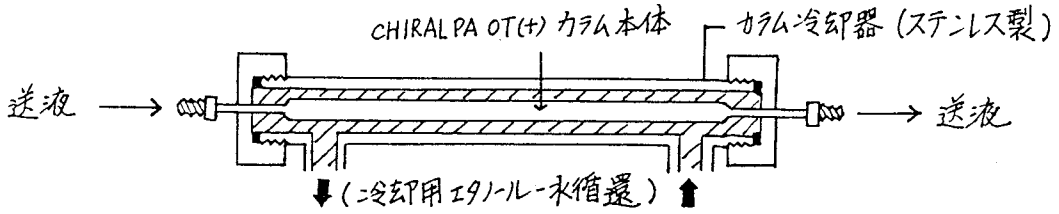
試料 ラセミ体(2)  $CCl_4$ 溶液  
3 $\mu$ l 注入  
溶媒 iPrOH/nHex 10%  
0.5 ml/min.  
検出 UV, 254 nm  
温度 室温, 分析システム 2  
retention time 55.86min の  
ものが (+)-(2) で 70.66min の  
ものが (-)-(2)

[CHIRALPAK OT(+)では溶出順序  
が逆になる。]

#### ii) CHIRALPAK OT(+)によるエポキシ体(3)の分析

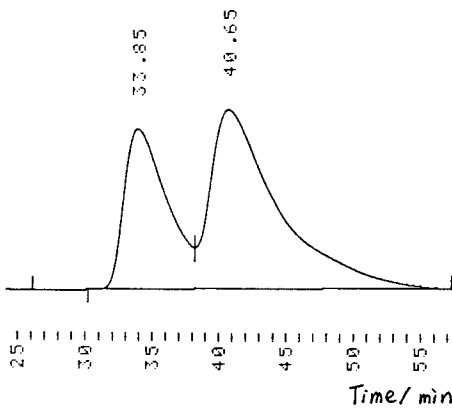


試料 ラセミ体(3)  $CCl_4$ 溶液  
3 $\mu$ l 注入  
溶媒 MeOH  
0.5 ml/min.  
検出 UV, 254 nm  
温度 0 $^{\circ}$ C (充填材の不安定性の為)  
分析システム 1



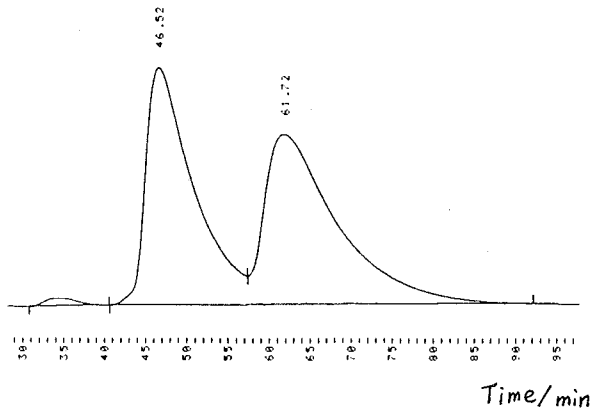
CHIRALPAK OT(+) カラムの構造

iii) CHIRALPAK OT(+) によるケニ(33)の分析



試料 フェニ(33) 0.4% 溶液  
 3  $\mu$ l 注入  
 溶媒 iPr-OH  
 0.30 ml/min.  
 検出 UV, 254 nm  
 温度 0°C, 分析システム 1  
 [retention time 33.85 のものが(-)-(33),  
 40.65 のものが(+)-(33)]

ジケニ(49)も同様の条件でよい分離が見られた。



フェニ(49)  
 [retention time 46.52 min.  
 のものが(-)-(49), 61.72 min.  
 のものが(+)-(49)]

(3), (32), (33), (49) の e.e. はこれらの条件で得られた分析チャート  
 をコピーし、補正を加えて切抜き、重量比より求めた。また、ケニ(33)、  
 ジケニ(49)などのように分離のかなりよいものは積分値(日立 D-2500 形  
 データ処理装置による)とよい一致を見た。分離の悪いものは最小数%  
 程度の誤差は含むと思われる。

iv) モノオレフィン(3)からエポキシ体(33)への立体選択的エポキシ化反応  
62% e.e. のモノオレフィン 34mg (0.12mmol)を 1mlの塩化メチレンに溶解させ 0°Cで 25mg (1.4eq)の m-CPBAを加え室温まで昇温したのち 14時間かくはんした。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: Bz-Hex 50%)でエポキシ体(33)を分離, HPLC分析により約 60% e.e. であることがわかり, 立体保持されていることが判明した。

## 2. LDA (リチウムジイソプロピルアミド) によるモノオレフィン(3)の合成の試み

2mlの dry-THF に 76μl (0.54mmol)のジイソプロピルアミン, 次いで 340μlの <sup>n</sup>BuLi / nHexane (0.55mmol)を加え, LDAを調整した。これに 98.4mgのプロモ体(16b)のTHF溶液を加えて室温で2時間かくはんした。反応混合物を短かいシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し, 次いで分取TLC(シリカゲル)により飽和体(1)を 48.3%の収率で得たがモノオレフィン(3)は得られなかった。

## 3. 光学活性なアルコールと水素化カリウムによるモノオレフィン(3)の不斉合成

### 1) 光学活性なアルコールの合成

i) エンド-Z-フェニル-1,7,7-トリメチルビシプロ[2.2.1]ヘプタン-1-キソ-2-オール(44)の合成 [Lit. Aust. J. Chem., 1223, 31, (1978)]

1.0g (41.1mmol)のマグネシウムを, ジュロト冷却器のついた 50ml-4口フラスコに入れ減圧乾燥のち窒素雰囲気とした。15mlの乾燥エーテル, 次いで 4.2ml (39.8mmol)のプロモベンゼンを 10mlの乾燥エーテルに溶かした溶液をおたやかな還流が持続する程度の速度で加えた。室温で30分のかはんのち, (+)-カンファーのエーテル溶液 (5.0g: 32.8mmol / 7ml of ether)を加え, 室温で16時間かくはんした。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えエーテルで抽出し有機層を集めて乾燥, 溶媒を留去したのちシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより (eluent, 15% Bz-Hex), TLC上で

希硫酸噴霧ののち加熱すると黄色を呈するスポットを示す部分を分離し、1.634g (22%, 7.1mmol) の (44) を得た。  
 注) カンファーが相当量回収され、ジフェニルも生成するため、ある程度以上のスケールで反応を行なう場合には粗生物から水蒸気蒸留によりそれらをとりぬく必要がある。

(44) colorless oil (lit., m.p. 41~42°)

<sup>1</sup>H-NMR (60MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)

0.93 (s, 6H), 1.26 (s, 3H), 1.77 (s, 1H, OH),  
 1.70~2.40 (m, 7H), 7.10~7.60 (m, 5H)

IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>, KBr-*neat*) 3470, 2950, 2930, 2870,  
 1500, 1485, 1460, 1450, 1392, 1374, 1060,

968, 761, 708

$[\alpha]_D^{24.5} = -36.8^\circ$  (lit.,  $[\alpha]_D^{25} = -34^\circ$ )

(c=1.21, EtOH) (c=0.99)

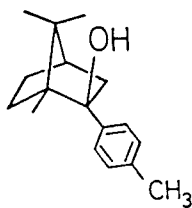
(-)-カンファーからも同様にして (+)-(44) が得られた。

$[\alpha]_D^{24.5} = +38.1^\circ$  (c=1.02, EtOH)

注) (-)-カンファーは Aldrich 社が販売している。

ii) 2-インド-(4'-メチルフェニル)-1,7,7-トリメチルビシロ [2.2.1]ヘプタン-  
 エキソ-2-オール (45) の合成

(44) の合成とほぼ同様にして 2.0g (13.1mmol) の (+)-  
 カンファー, 702mg (28.9mmol) のマグネシウム, および 4.49g  
 (26.3mmol) の *p*-ブロモトルエンから 19.1% の収率でアル  
 コール (45) が得られた。



(45) colorless oil (lit., m.p. 87~88°, racemic)

<sup>1</sup>H-NMR (60MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>) 0.89 (s, 6H),  
 1.24 (s, 3H), 1.46 (s, 1H, OH),

1.6~2.3 (m, 7H), 2.31 (s, 3H, Tol),  
 6.92 (d, 2H, J=9Hz), 7.26 (d, 2H, J=9Hz)

IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>, KBr-*neat*) 3470, 2950, 2930, 2870, 1514, 1486, 1460, 1393,  
 1374, 1068, 821, 809, 789

$[\alpha]_D^{24.5} = -11.5^\circ$  (c=1.06, EtOH)

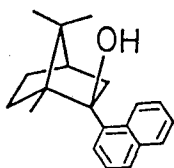
iii) Z-インド-( $\alpha$ -ナフチル)-1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタジーン-エキソ-2-オール  
(46)の合成

(44)と同様の方法で、2.0g (13.1mmol)の(+)-カンファー、340mg (14mmol)のマグネシウム、2ml (14.4mmol)の $\alpha$ -ブロンナフレンから914mg (3.26mmol, 24.9%)の(46)を得た。

(46)

colorless prisms

m.p. 109.8 ~ 111.9°C (sublimed)  
(from Pentane)



$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 0.96 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.84 (s, 1H, OH), 1.5 ~ 3.0 (m, 7H), 7.10 ~ 7.77 (m, 6H), 8.50 ~ 8.80 (m, 1H)

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr neat) 3410, 2940, 2870, 1392, 1371, 1059, 802, 778

E.A. calc. for  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}$

C (85.67), H (8.63)

found. C (86.07), H (8.61)

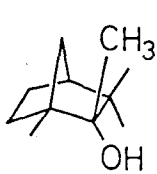
$[\alpha]_D^{24.5} = -0.46^\circ$  (c=1.08, EtOH)

iv) エキソ-2-メチル-1,3,3-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタジーン-インド-2-オール  
(47)の合成

520mg (75mmol)の短かく切ったリチウムワイヤーをシロート冷却器のついた50ml-ゾフロアスコに入れ減圧乾燥後窒素雰囲気とした。30mlのエーテルを加え0°Cでかくはんしながら2.33ml (37.5mmol)のヨウ化メチルを加え室温まで昇温してメチルリチウムを調整した。これに2.0ml (12.5mmol)の(-)-フェニコンを加え、室温で18時間かくはんした。飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、エーテルで抽出したのち有機層を乾燥、溶媒を留去し、粗生成物2.29gを得た。シリカゲルカラムフロマトグラフィー (eluent, 15% AcOEt-Hex) により(47)を得た。収量2.08g (90%)

(47) colorless oil or solid

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 0.95 (s, 6H), 1.00 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.15 ~ 2.20 (m, 8H)



IR ( $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ , KBr-neat) 3480, 2950, 2860, 1470, 1458, 1390,  
1380, 1373, 1120, 1090, 1072, 926  
mass ( $m/z$ ) 168 ( $M^+$ ), 150 ( $M^+ - H_2O$ )  
 $[\alpha]_D^{24.5} = -2.38^\circ$  ( $c = 1.01$ , EtOH)

v) エキソ-2-フェニル-1,3,3-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-インド-2-オール  
(48) の合成

(47) とほぼ同様の方法で, 520mg (7.9mmol) のリチウム,  
3.95ml (37.5mmol) のブロモベンゼンからフェニルリチウムを調整し,  
これに 2.0ml (12.5ml) の (-)-フェンコンを加え室温で 20 時間  
かくはんした。粗生成物よりシリカゲルカラムフロマトグラフィー  
(eluent, 15% AcOEt-Hex) により 2.85g (12.4mmol, 99%)  
の (48) を得た。

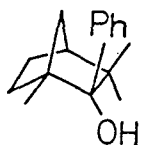
(48)

colorless oil

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

0.42 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.20 ~  
2.47 (m, 8H), 7.03 ~ 7.60 (m, 5H)

IR ( $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ , KBr-neat) 3530, 3475, 2980, 2975,  
2925, 2860, 1497, 1470, 1463, 1447, 1385,  
1050, 1010, 750, 708



mass ( $m/z$ ) 230 ( $M^+$ ), 212 ( $M^+ - H_2O$ )

$[\alpha]_D^{24.5} = -42.8^\circ$  ( $c = 1.06$ , EtOH)

2) 光学活性なアルコールと水素化カリウムによるモノレフィン(3)の  
不斉合成反応

<General Procedure>

20~50ml - 20ml フラスコに必要量のアルコール(多くの場合, アルコール  
が液体であるため, アルコールの秤量をまず行う)をとり, 次に  
アルコールの量から算出した必要量のハロゲン体(16a~c), [18]-7ラウン  
6をとり室温で約 2 時間減圧乾燥する。アルゴン雰囲気としたのち,  
乾燥ベンゼンを入れ, 次に水素の発生がおさまる程度まで徐々に

水素化カリウム-mineral oil suspension を加え室温で 15~20 時間  
かはんする。エタノールにより過剰の水素化カリウムを分解し、  
溶媒を留去あるいはベンゼンと同量程度のヘキサンを加えて  
そのままシリカゲルカラムフロストグラフィーにより (eluent Hex →  
20% Bz-Hex), (2) を分離する。なお、不斉アルコールはいずれの  
場合も 90% 程度の収率で回収され再利用可能である。

注) 通常, ハロゲン体に対してアルコール:3当量, [18]-フラウン-6:0.5当量,  
ベンゼンは 100mg に対して 2~3ml を用いた。

水素化カリウムは Aldrich 社製のものを用いた。

各種アルコールを用いた脱離反応 …… Table 3-1

[18]-フラウン-6 の効果 …… Table 3-2

ハロゲンの効果 …… Table 3-3

温度効果 …… Table 3-4 および Fig 3-3

以上を参照のこと。

<触媒量のアルコールと当量以上の水素化カリウムを用いたモロフィン(3)の  
不斉合成>

この不斉脱離反応は原理的には触媒量の不斉アルコールと  
当量の水素化カリウムで進行する。しかし、0.3当量の(4)と  
過剰量の水素化カリウムでは 24 時間後(室温)においても  
水素化カリウムが残っているにもかかわらず反応は完結せず、  
触媒量のアルコールによる不斉脱離反応は実用的ではない  
ことが判明した。

#### 4. モロフィン(3)の絶対配置の決定

##### 1) ビシナルジオールの合成の試み

198mg (0.706mmol) の 61% e.e. の光学純度のモロフィン(2)を  
2.5ml の THF に溶解させ室温で約 5mol% の四酸化オスミウム

THF 溶液 (9mg/0.5ml) を加えたところ溶液は黒変した。

20分後, 酸化剤として塩素酸カリウム水溶液 (80mg:1.1e2/1ml)



を加え室温で4.5時間かくはんしたところ溶液は緑色を呈した。  
これに5滴のピリジンを加えると再び黒変したので室温でさらに  
16.5時間かくはんしたのち  $H_2S$  を通じ オスミウムエステルを分解した  
のち酢酸エチルで抽出, 有機層を乾燥, 溶媒を留去したのち  
 $^1H-NMR$ -スペクトルを測定したが ショールの生成は認められなかった。  
反応混合物からは シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより ケトアルデヒド(27)  
が 34% の収率で単離された。

84mg (0.3 mmol) の (2) (61% e.e.) に対して THF 中室温で 90mg  
(0.354 mmol, 1.2 eq.) の 四酸化オスミウムを作用させて1時間かくはん  
したのち, 23時間 静置した。反応混合物に  $H_2S$  を通じたあと  
TLC 分析を行ったが ( $SiO_2$ , AcOEt-Hex 20%) ショールの生成は認め  
られず, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより ケトアルデヒド(27)  
が 21mg (22%) 得られた。

## 2) 光学活性 3,4,7,8,9,10-トリベンゾビシロ[3.3.2]デカ-3,7,9- トリエン-2,6-ジオン(29)の合成

### i) 光学活性 3,4,7,8,9,10-トリベンゾビシロ[3.3.2]デカ-3,7,9- トリエン-2-オン(33)の合成

247mg (0.83 mmol) の 約60% e.e. の エポキシ体(32)\* に  
7ml の塩化メチレン中室温で 50ul (0.8 eq.) の トリフルロ  
酢酸を作用させ, 45時間 放置した。 溶媒を留去した  
のちシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, 20~30% BZ-Hex)  
により エポキシ体 75mg (30%), ケト(33) 163mg (66%) を  
得た。 (\* 約60% e.e. の オレフィン(2) を エポキシ化した。)

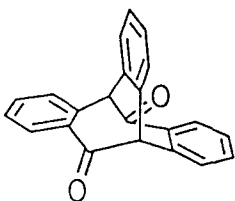
163mg の ケト(33) を 塩化メチレン-ヘキサンより再結晶し,  
78mg の プリズム晶を得た。 HPLC 分析により プリズム晶の  
光学純度は 33~42% e.e. 一方, 母液は 95% 以上の  
e.e. を示した。 95% e.e. の 試料の  $[\alpha]_D^{24}$  が  $+200^\circ$   
であったことから, 100% e.e. の  $[\alpha]_D^{24} = +211^\circ$  と算出した。

また、別の run では 得られたプリズム晶の光学純度が  $\sim 0\%$  e.e., 母液が  $\sim 85\%$  e.e. であった。 (Fig. 3-5 参照)

## ii) 光学活性ジケトン (49) の合成

約  $85\%$  e.e. の (+)-ケトン (33)  $230\text{mg}$  ( $0.776\text{mmol}$ ) に  $15\text{ml}$  の酢酸中窒素雰囲気下  $45^\circ\text{C}$  で 1.6 当量 ( $122\text{mg}$ ) の無水フロム酸を作用させ、1 時間のかくはんのちベンゼン抽出した。有機層を乾燥、溶媒を留去したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent, Bz:Hex = 1:1) により  $55.3\text{mg}$  ( $0.178\text{mmol}$ ,  $23\%$ ) のジケトン (49) と  $24\text{mg}$  ( $0.081\text{mmol}$ ,  $10\%$ ) のケトン (33) を分離した。ジケトンは塩化メチレン-ヘキサンより再結晶し、 $26.3\text{mg}$  のプリズム晶を得た。その HPLC 分析により光学純度は  $90\%$  e.e. であった。  
 $[\alpha]_D^{25} = +54^\circ$  かつ  $100\%$  e.e. の (+)-(49) の  $[\alpha]_D^{25}$  は約  $60^\circ$  と算出された。

(49)



colorless prisms

m.p.  $213 \sim 213.4^\circ\text{C}$  ( $>205^\circ\text{C}$  sublimed)

$^1\text{H-NMR}$  ( $90\text{MHz}$ ,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

$5.295$  (s, 2H),  $7.215 \sim 7.525$  (m, 10H),

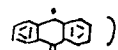
$8.017 \sim 8.124$  (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $22.5\text{MHz}$ ,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

$70.806$  (CH),  $128.610$  (CH),  $128.718$  (CH),  $129.856$  (CH),

$131.021$  (CH),  $131.481$  (CH),  $132.077$  (4重),  $133.865$  (CH),

$135.246$  (4重),  $138.632$  (4重),  $191.479$  (C=O)

mass ( $m/z$ )  $310$  ( $\text{M}^+$ ),  $312$  ( $\text{M}^+ - \text{H}$ ),  $193$  ()

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr disc)  $3050$ ,  $1675$  (C=O),  $1595$ ,  $1490$ ,  $1450$ ,

$1280$ ,  $1210$ ,  $1100$ ,  $1025$ ,  $775$ ,  $750$ ,  $700$ ,  $690$ ,  $625$

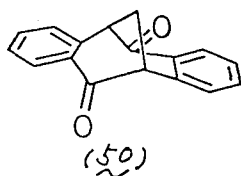
UV ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\log E$ ))  $247.4$  ( $4.31$ ),  $282.9$  ( $3.46$ ),  $293$  ( $3.45$ ),

$298$  ( $3.45$ ),  $333$  (sh,  $3.06$ ),  $346.7$  ( $3.11$ ),  $361$  ( $3.08$ ),

$380$  (sh,  $2.90$ )

E.A. calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$  C ( $85.14$ ), H ( $4.55$ ), found. C ( $84.89$ ), H ( $4.53$ )

90% e.e. の光学純度の (49) の CD-スペクトル (Fig. 3-6) から比較化合物の絶対配置 (50) lit., Bull. Chem. Soc. Jpn., 2473, 48, (1975) も考えあわせて (IR, 5R)-体と決めた。 (本文参照)



## 5. モノオレフィン(3)の異性化反応

### 1) 熱による異性化反応の試み

Fig. 3-24の装置を用い  $[\alpha]_D^{23} = -332^\circ$  (61% e.e.) の (3) 31.14mg を蒸留しておいたテトラリン 3ml に溶かし, 真空ライン ( $\sim 20\text{mmHg}$ ) による凍結脱気のをち (3回), 真空のまま 封管としたものを  $140^\circ\text{C}$  に加熱 (時計まわりに  $90^\circ$  回転させ, パイルツス管のみ加熱) して  $[\alpha]_D$  の経時変化を観測した。  
 $t=0$  のとき  $-245^\circ$  であった  $[\alpha]_D^{23}$  は 時間とともに指数関数的に減衰し,  $t=9\text{h}$  では  $-25^\circ$  となった。しかし開封の後 (3) の回収を試みたが 29% を回収したのみであった。

そこで  $\sim 5 \times 10^{-5}\text{mmHg}$  の真空ラインで 3回脱気して再度試みることにした。

226mg (0.806mmol) の 63% e.e. の光学純度の (3) を 2.5ml の蒸留テカリンに溶解させ 四本の耐圧アンプルに入れ, 真空ライン ( $\sim 5 \times 10^{-5}\text{mmHg}$ ) にて 3回凍結脱気を行なったのち封管とした。反応管を  $160^\circ\text{C}$  に加熱し, 30分, 1時間, 1.5時間, 2時間の時点で一本ずつ取り出し, (3) を回収してその e.e. を HPLC により測定した。モノオレフィン (3) が回収されたのは 30分間 (41% 回収), 60分間 (8.8% 回収) のみで他の二本からは回収されなかった。その e.e. は いずれも 63% を保持しており 熱による反転を観測することは困難である。

熱的分解生成物は TLC (シカゲル) 上で 蛍光 を発する成分を含み、UV スペクトルでも アントラセン骨格の存在が示唆されたが 純粋な化合物は 単離 できなかったため その構造は不明である。

## 2) 光による モノオレフィン(3) の異性化反応

増感剤として  $15\text{ mg}$  ( $0.082\text{ mmol}$ ) のベンゾフェノン ( $2.7 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$ ) と  $62.5\text{ mg}$  ( $10.223\text{ mmol}$ ) の光学純度  $61\% \text{ e.e.}$  のモノオレフィン(3) を  $3\text{ ml}$  の乾燥ベンゼンに溶解させ 光路程  $1\text{ cm}$  の石英製 UV セルに入れ アルゴンガスにて  $30$  分脱気したのち、UV33 フィルター ( $<330\text{ nm}$  の光をカット) を通して Xe-ランプで光照射し、 $[\alpha]_D$  の経時変化を観測し、はじめ  $[\alpha]_D = -34^\circ$  であつたものが  $6$  時間後に  $-13^\circ$  となつた。その後の(3) の回収率も  $80\%$  と良いものであつた。(Fig. 3-25 参照)

## 3) モノオレフィン(3) の光による異性化反応における量子収率の測定

量子収率既知の反応 (eq. 3-12 参照)\* を別項<sup>\*\*</sup> に示した装置により  $366\text{ nm}$  の波長の光により行ない、その装置の  $I_0$  を  $4.68 \times 10^{-7}\text{ einstein/min}$  とした。

\* 酒井秀一氏 修士論文 (1988, 大阪大学)  $\Phi = 0.0194$

\*\* PP133

同じ装置を使い、(3) の濃度 (ベンゼン中) が  $7.16 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$  のとき  $30$  分後の conversion が  $3.31\%$ 、また  $c = 3.58 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$  のときの  $30$  分後の conversion が  $6.75\%$  であつたことから、それぞれ  $\Phi = 0.508$ 、 $\Phi = 0.518$  と算出した。

よつて、 $\Phi \approx 0.5$  である。

計算

対照とした反応の conversion rate が  $0.263\%$  min であったことから

$$\Phi = \frac{cV}{n_0 t} \times (\text{conversion rate}) \quad 1 = \text{代入し}, \quad \dots (1)$$

( $c$ : concentration ( $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ),  $t$ : time (min.),  $V$ : volume of the solv.)

$$\Phi = \frac{1.23 \times 10^{-3} \times 3 \times 10^{-3} \times 0.263 \times 10^{-2}}{n_0} = 0.0194^*$$

(\* 既知値 $\rightarrow$ 7)

したがって  $n_0 = 4.68 \times 10^{-7}$  einstein/min

(1)式へ (3) の conversion rate と concentration を代入し,

$$\Phi = 0.508, \quad \Phi = 0.518$$

## 6. 光異性化反応を用いたモノオレフィン (3) の不斉誘導の試み

### 1) カンファーキンを用いた試み

不斉増感剤として (IR)-カンファーキン  $20.5\text{mg}$  ( $0.123\text{mmol}$ ),  $61.1\text{mg}$  ( $0.218\text{mmol}$ ) のラセミ体 (3) を石英セル中  $3\text{ml}$  の乾燥ベンゼンに溶解し, 約  $30$  分間 アルゴンガスを通じて脱気し,  $>400\text{nm}$  の光 (Xe ランプ) を照射した。

1時間後 シカゲルカラムフロストグラフィーにより  $20\text{g}$  ( $33\%$ ) の (3) と, (3) のカンファーキンとの  $1:1$  付加体混合物を得た (収率不明) 回収された (3) の  $[\alpha]_D$  が  $+17.5^\circ$  であったことから その e.e. は  $3.1\%$  であった。

$1:1$  付加体の構造を明らかにするために  $100\text{mg}$  ( $0.357\text{mmol}$ ) の (3) と  $95\text{mg}$  ( $1.5\text{eq.}$ ) の (IR)-カンファーキンを  $60\text{ml}$  のベンゼン中 同様に  $4$  時間 光照射し, 反応混合物から  $1:1$  付加体混合物を得た。シカゲルカラムフロストグラフィー (eluent, Hex  $\rightarrow$   $20\%$  AcOEt/Hex) により A, B 2種の付加体を分離した。A:  $52\text{mg}$  ( $33\%$ ), B:  $39\text{mg}$  ( $25\%$ ) 得た, (3) の回収率は低く,  $9\%$  であった。

A  
(Rf値がBより  
高い成分)

colorless glassial solid

m.p. 80~100°C ?

mass (M/Z) 446 (M<sup>+</sup>) = C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 1:1 付加体に相当

IR (neat,  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ ) 2950, 1740, 1700, 1490, 1480, 1455,

1325, 1230, 1160, 1130, 1050, 790, 770, 760

(1740, 1700  $\text{cm}^{-1}$  の吸収強度はほぼ同じ強くない)

<sup>1</sup>H-NMR (90MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

0.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

1.10, 1.24, 1.27 (合計 12H, s, CH<sub>3</sub> 合計 76H 分)

1.37~2.13 (m, 4H),

2.63 (dd, 1H, J = 2.8, 16.2 Hz)

2.63 (dd, 1H, J = 16.6, 5.5 Hz)

2.63 (dd, 1H, J = 16.6, 5.0 Hz)

4.37 (dd, 1H, J = 5.5, 5.0 Hz)

4.66 (s

4.68 (s } 合計 71H )

6.87~7.02 (m, 3H)

7.10~7.32 (m, 7H)

7.57~7.65 (m, 1H)

7.79~7.95 (m, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

14.27, 23.40, 24.05, 24.16 } ... (CH<sub>3</sub>)

31.39, 32.37, 38.49, 39.28 } ... (CH<sub>2</sub>)

49.03 (CH), 52.22 (CH<sub>2</sub>), 52.33,

54.61, 54.66 } ... (4級), 56.10, 56.48 } ... (CH),

57.70, 58.37, 85.43, 85.70 } ... (4級)

95.75, 95.83 } ... (CH),

127.93, 130.43 (2本分), 130.86, 131.08, } ... (CH

131.73, 132.10, 132.19

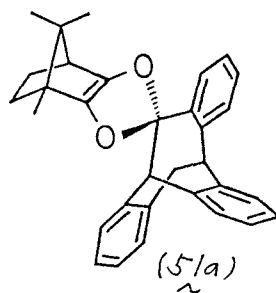
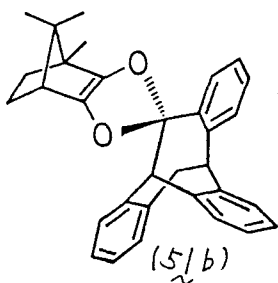
136.22, 136.28 (CH), 137.28 (CH),

139.09, 139.45, 139.53, 140.04, 140.66, 141.01, 141.18, } (4級)

142.24, 142.29, 142.94, 143.07, 143.78, 143.89, 144.29

144.46

以上のデータから、おそらく2種の1:1付加体混合物であり、カルボニル基がないこと、 $^1\text{H-NMR}$ で $\delta$  2.63~4.63の $\text{dd} \times 3$ が(33)の骨格のABX型の吸収によく似ていることから以下の構造を提唱する。またこのAをBz-Hexより再結晶を試み、33%の収率でケトン(33)を得た事実もこの構造を支持する。



注) (5/a, b) の混合物か また どちらかのジアステレオマー混合物かも不明である。

B  
(Rf値の低い方)

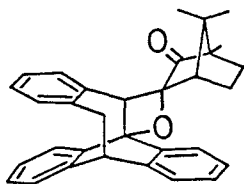
max ( $m/z$ ) 446 ( $M^+$ ) =  $C_{32}H_{30}O_2$

colorless glassial solid

IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3040, 3010, 2940, 2910, 1750, 1480, 1470, 1450, 1035, 1020, 970, 780, 765, 755

1750 $\text{cm}^{-1}$ の吸収強度は強い。

以上のスペクトルデータからは下の構造も考えられるが $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、複雑なパターンを示し、構造決定は断念した。



これらの結果から不斉増感剤として (IR)-カンファーキンをを用いて不斉誘導を行うことは、付加体が生成しやすいことにより困難であることがわかった。

2) 光学活性ケン(33)を不斉増感剤として用いる試み

0.005 mmol/ml のラセミ体(3)のベンゼン溶液に 0.005 mmol/ml の濃度で 99.7% e.e. の ケン(33)を加え、アルゴンガスを通じて脱気したのち  $>370\text{ nm}$  の光を 14 時間照射した。

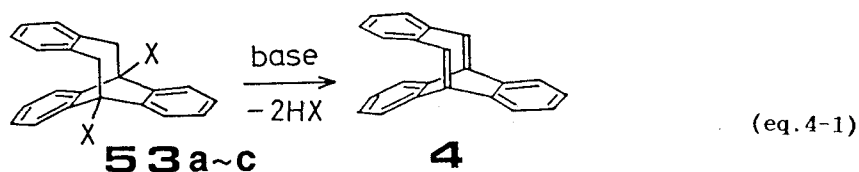
ケン(3)を回収し e.e. を測定したが 3.6% e.e. という低い誘導しか出していなかった。



## 4章 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-1,3,5,7,9- ペンタエンの合成の検討

### 4-1 序

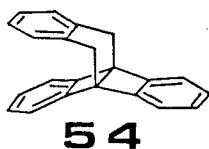
この章の表題化合物である 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-1,3,5,7,9-ペンタエン(4)は橋頭位二重結合を二箇所を持つ高度に不飽和な炭化水素、ビシクロ[4.2.2]デカ-1,3,5,7,9-ペンタエン(13a)のトリベンゾ誘導体であり、その構造、物性に興味を持たれる。2章では(4)のジヒドロ体である 3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-1,3,7,9-テトラエン(5)の合成およびその性質についてくわしく述べた。モノオレフィン(5)は当初橋頭位二重結合のむずみのため熱力学的にも動力学的にもかなり不安定な化合物であると推定していたが、実際に合成、単離に成功してみると空気中の酸素に対しては敏感なものの熱力学的には予想以上に安定で各種スペクトルデータを得たり、反応操作を行なう上で特に問題はなかった。その合成も前駆体(16anc)から一段階の脱離反応で簡便に収率よく得られることが明らかになった。以上の知見をもとにビスオレフィン(4)を得るには前駆体として橋頭位ビスハライド(53anc)を合成し、(5)の合成と同様あるいは類似の方法を用いて脱離反応を行えば合成が可能であると期待された。(eq. 4-1)



合成前駆体として(53anc)を選び(4)の合成を検討した。その結果最終的に(4)の単離、あるいは捕捉には成功しなかったが反応系内に(4)が生成していることを示唆する事実を観察することができた。以下、本章では(4)の合成検討とその生成の裏づけに

ついて述べていく。また、前駆体(53a~c)は架橋 Dewar アントラセン誘導体(54)の合成前駆体となりうる。その合成と性質についても述べる。

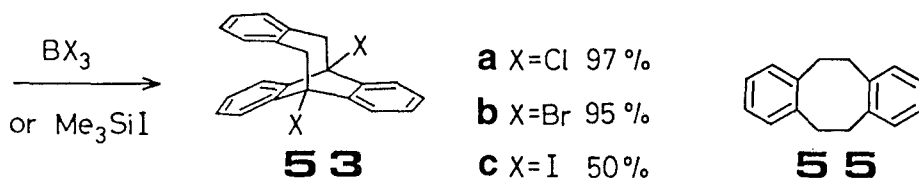
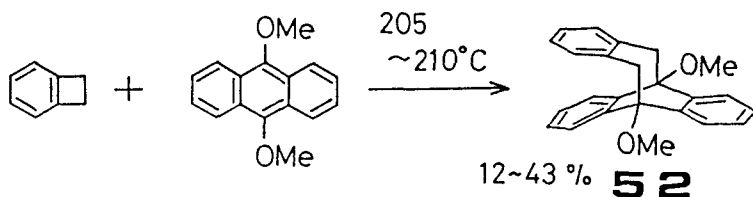
Fig. 4-1



#### 4-2 1,6-ジハロ-3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエンの合成

##### 4-2-1) 1,6-ジハロ-3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-3,7,9-トリエンの合成

1,6-ジハロ前駆体(53a~c)は(53)の合成前駆体である(16a~c)の合成に代り、9-メトキシアントラセンのかわりに9,10-ジメトキシアントラセンを用いれば同様に合成できると考えられる。実際に9,10-ジメトキシアントラセンとベンゾシクロブテンの1:1混合物をo-ジクロロベンゼン中205℃で33時間加熱したところ、期待したジメトキシ体(52)が43.4%の収率で得られた。(eg. 4-2) この収率はモノメトキシ体(19)の場合(70%)よりもかなり低い。この反応では、モノメトキシ体(19)合成の際にはほとんど生成が認められなかったo-キシリレンの二量体(55)が約20%の収率で副生した。したがって定性的ではあるがo-キシリレンに対して9,10-ジメトキシアントラセンは9-メトキシアントラセンよりも反応性が低いと考えられる。これはアントラセンの9,10位に置換基が導入されたことによりラジカル反応性の指標の一つである自由原子価(free valence index)<sup>1</sup>が低下し、また立体障害の観点からも不利になったためと思われる。



(eq. 4-2)

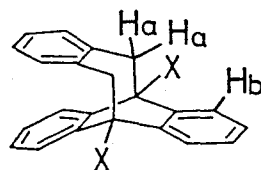
得られたジメトキシ体(52)にモノメトキシ体(19)のとき同様に三塩化ホウ素あるいは三臭化ホウ素を作用させるとジハロ体(53a)と(53b)がそれぞれ97%および95%の高収率で得られた。

またヨードトリメチルシランとの反応もやはり室温でゆっくり進行し(3当量, 4 days), TLC分析ではモノメトキシモノヨード体を経てジヨード体(53c)が50%の収率で得られた。

ジハロ体(53a~c)はモハロ体(16a~c)より対称性が高いため<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは単純である。ハロゲンの種類にかかわらず(53a~c)ではメチンプロトンが一重線として観測され、常温での速い環反転を示している。Table 4-1には1,6-ジ置換体のメチンプロトンとベンゼン環オルト位プロトンの化学シフト値を示した。両シグナルともI > Br > Cl > OMeの順に低磁場側へのアノトロピー効果を受けている。

Table 4-1. <sup>1</sup>H-NMR Spectral Data of (52) and (53a~c) at 100MHz(δ/CDC1<sub>3</sub>)

Compd.	Substituent X	Chemical Shifts	
		Ha	Hb
(52)	OMe	3.23	7.50
(53a)	Cl	3.76	8.05
(53b)	Br	3.91	8.19
(53c)	I	4.08	8.30

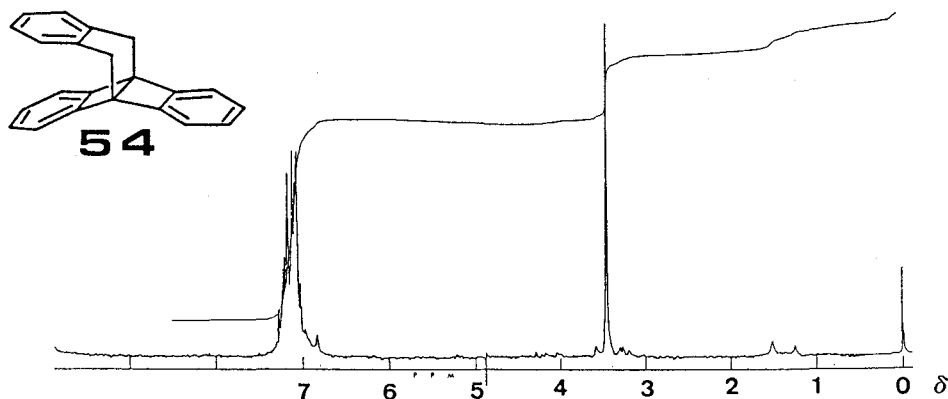


4-2-2) 3,4;7,8;9,10-トリベンゾトリシロ[4.2.2.0<sup>1,6</sup>]デカ-3,7,9-  
 トリエンの合成

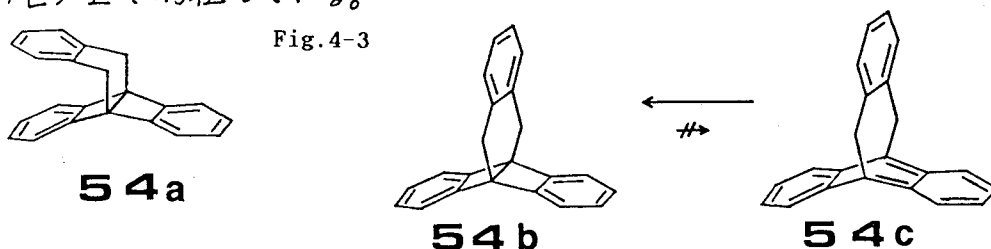
ビスオレフィン(53)の合成前駆体であるビスハロ体(53a-c)は表題化合物(54)の合成前駆体ともなりうることはすでに述べた。(54)は[4.2.2]プロペラン誘導体であるとともに架橋Dewarアントラセン誘導体とも見なせる。架橋炭素数が4で比較的少ないことからアントラセンとしてよりもDewar型の方が安定であろう。

ジブromo体(53b)に対してベンゼン中室温で過剰のナトリウム-カリウム合金をかくはん下作用させたところ、(54)が31%の収率で得られた。また同様の条件下トリチルナトリウムによっても9.8%の収率で(54)が得られた。(54)は安定であり、詳細な化学的性質については検討していない。(Fig.4-2)に(54)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示した。

Fig.4-2. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of (54) at 90MHz ( $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)



<sup>13</sup>C-NMR スペクトルでは  $\delta$  33.37 ppm, 58.64 ppm に 2種の脂肪族炭素のシグナルを示すので(54)はアントラセン型(54c)ではなくDewarアントラセン型で存在している。



メチレン水素が全て等価に観測されるので、環反転などの動的プロセスは母体(1)と同じく常温では速いことがわかる。(1)との大きな違いはベンゼン環水素の化学シフト値にみられる。すなわち(1)の3,4位縮環のベンゼン環水素は $\delta$  6.8 ppmに他の2つのベンゼン環より高磁場に観測されるのに対し、(54)の相当するベンゼン環は高磁場シフトを示していない。これは1,6位の結合形成により新たに生成した6員環には小員環である4員環が縮環したことになり、この結果6員環がより平面化した、すなわち3,4位縮環のベンゼン環が(54b)のようにほぼ直立した配座をとり他のベンゼン環のアニソトロピー効果をほとんど受けなくなったためと推定される。

#### 4-3 3,4,7,8;9,10-トリベンゾビシクロ[4.2.2]デカ-1,3,5,7,9-ペンタエンの合成の検討

##### 4-3-1) 直接脱離による合成の試み

第7章でも述べたようにモノオレフィン(53)はモノハロ体(53a~c)から当初アジ化水素付加体を経る多段階経路で合成したが、結局塩基による直接脱離法で簡単にしかも高収率で得ることができた。また、この直接脱離法を用いてGreeneらが多段階法で合成したテヒドロジアントラセン(10)も得られることが明らかになった。

ビスオレフィン(54)はモノオレフィン(53)にくらべむすみとその影響による反応性の増大によりその生成と単離はより困難と予想されるが、直接脱離法による生成の可能性はあると期待される。そこでまずジハロ体(53a~c)の塩基による直接脱離法について詳細に検討した。塩基としてはモノオレフィン(53)の合成に最良の結果を与えたカリウムセブトキシドを用いた。その結果、直接脱離法では反応条件、ハロゲンの種類、微量の酸素の存在などにより複雑な様相を呈することが明らかになった。以下、反応溶媒として[18]-クラウン-6存在下ベンゼンを用いた場合とテトラヒドロフランを用いた場合について述べる。

i) tBuOK/[18]-クラウン-6/ベンゼン系での脱離反応

種々の条件下での結果をTable 4-2 にまとめて示したが 溶媒脱気条件(A)と通常脱気条件(B)について若干の説明が必要である。通常脱気条件とは反応させる各物質を反応容器に入れ 減圧乾燥後窒素あるいはアルゴンで系を満たし 脱水溶媒を加えて反応を行わせるものである。この場合、溶媒中の溶存酸素が系内に残る。一方、溶媒脱気条件とは先の操作に加えてあらかじめ窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した溶媒を使用した場合である。第2章で合成したモノオレフィン(3)の場合には通常脱気条件でも高収率での生成、単離に大きな支障はなかった。

Table 4-2. Dehydrohalogenation of (53a-c) with tBuOK/[18]-CROWN-6 in Benzene

Entry	X	eq. of tBuOK	eq. of [18]C6	Solvent degass*	Temp. (°C)	Time (h)	Products (yield %)
1	Cl	2.0	0.5	A	rt	2.5	26a(59.6), 56a( 9.5), 53a( 8.4)
2	Cl	4.0	1.0	A	rt	20	26a( 4.5), 56a( 5.3), 57( 8.1), 58( 2.7), 59( 2.0), 60( 3.4)
3	Cl	2.5	1.0	B	rt	24	16a( 6.2), 57( 5.5), 60(21.6), AQ(25.6)
4	Br	2.0	0.5	A	rt	2.5	26b( 85 )
5	Br	4.1	0.5	A	rt	20	26b( 21 ), 59( 7.8) 58(3.9 )
6	Br	4.1	1.0	B	rt	21	56b( 4.6), 58( 2.3), AQ(23.7)
7	Br	5.0	1.0	A	55	3.5	61 (12.7), 59( 9.8),
8	Br	3.4	0.9	B	40	1/3	26b(64.5)
9	I	2.3	0.5	A	rt	2.5	26c( 30 ), 53c( 60 )
10	I	4.0	1.0	A	rt	20	26c( 92 )
11	I	6.5	1.3	B	rt	16.5	26c(90.3)
12	I	4.8	1.0	A	50	1	26c(29.4), 62(17.6), 61( 3.7)
13	I	10.0	1.5	B	65	1	62( 38 ), AQ(-)

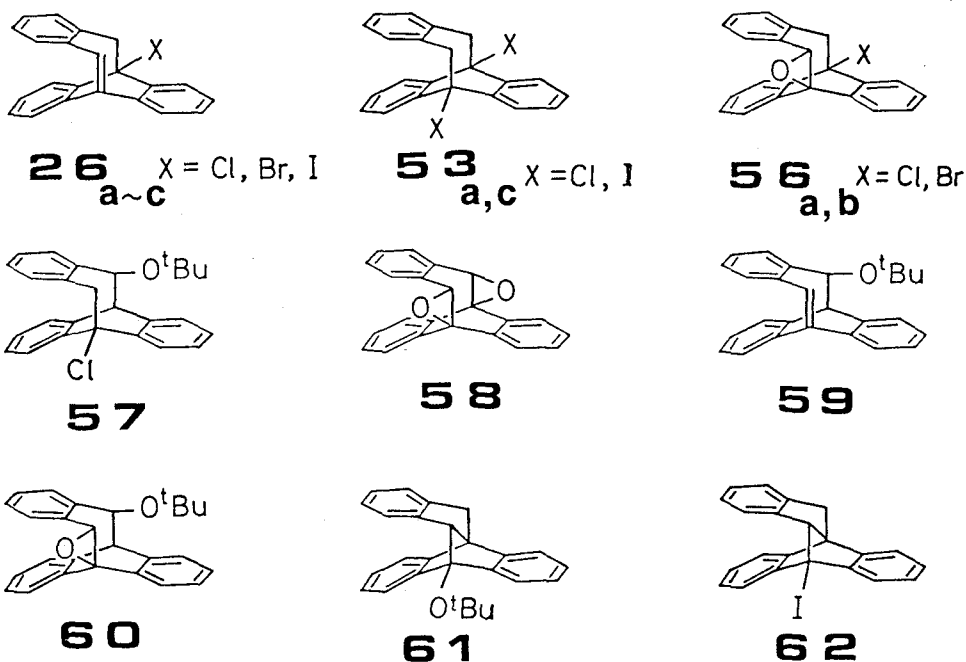
Structures of the products are shown in Fig.4-4.

\*A: Benzene was degassed by argon purging at least for 30 min.

\*B: Benzene was not degassed.

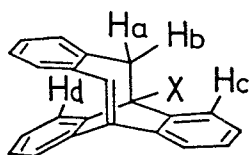
AQ=Anthraquinone

Fig. 4-4



まず溶媒脱気条件で前駆体ジハロ化合物(53a~c)に0.5当量の[18]-  
 -クラウン-6と2当量のカリウムセテトキsidを室温で2.5時間作用させ  
 ると(entry 1, 4, 9), ハロゲンが塩素, 臭素, ヨウ素いずれの場合にも一分子の脱ハロゲン化水素反応により生成したハロオレフィン  
 (26a~c)が主生成物であり, 副生成物としてはクロ体から(entry 1)  
 クロオレフィンからの二次生成物と考えられるエポキシド(56a)が得られた。  
 三種のハロオレフィンのうち, (26a)については回収された(53a)との分離  
 が困難なためエポキシ体(56a)としてその生成を確認した。これら  
 ハロオレフィンの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは特徴的である。13H分の吸収  
 を芳香族領域で6.7~8.3 ppmに示し, 脂肪族プロトンはAB  
 カルテットパターンを示すのみである。(Table 4-3) ジョード体で  
 回収が多いが本質的に脱離反応が遅いためか実験上の問題による  
 ものかくわしくは追求していないので明確ではない。そこで, 次に  
 もう少し強い条件で脱離を試みた。

Table 4-3.  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR Chemical Shifts of (26a,c), (3) and (32):  $\delta/\text{ppm}$



Substituent X	Olefin Carbon <sup>a</sup> CH quart.	Ha, Hb <sup>c</sup> (or Hb, Ha)	Hc, Hd <sup>c</sup> (or Hd, Hc)	He at X
H (3)	120.3 150.8	2.84 3.28	d	4.33
Cl (26a)	e e	3.67 <sup>b</sup>	8.09 <sup>b</sup>	—
Br (16b)	119.8 149.9	3.65 4.01	8.15	—
I (26c)	119.5 150.3	3.76 3.39	8.22	—
epoxide(32)	e e	3.11 3.48	d	4.43

a)at 22.5MHz,b)at 100MHz,c)at 90MHz,d)not assigned yet,  
e)not observed yet

すなわちジハロ体に溶媒脱気条件下 4当量のカリウムtブトキシド, 1当量の [18]-クラウン-6 を室温で 20時間作用させた。(entry 2, 5, 10) entry 2 のクロ体の場合には ハロオレフィンの収率が entry 1 よりも低下し, (26a) からの二次生成物と思われる化合物が複数生成し, (26a) が反応性の高い化合物であることをさらに示す結果となった。ブromo体 (entry 5) の場合も ハロオレフィンの収率が低下し, 若干の二次生成物が副生した。ところがヨド体 (entry 10) の場合には ハロオレフィン (26c) の収率が向上し, しかも二次生成物はほとんど確認されなかった。

しかし溶媒の脱気を行わず, 系内に微量の酸素が存在するとジヨド体以外では生成物がかなり変化する。(entry 3, 6, 11) すなわちクロ体 (entry 3), ブromo体 (entry 6) の場合は ハロオレフィンの生成は見られず 単離されたのは二次生成物のみであった。また, アントラキノンが 20% 以上の収率で生成しているのも特徴的である。ヨド体の場合 (entry 11) は微量の酸素の存在は影響がなく, ハロオレフィン (26c) のみの生成が認められた。モノオレフィン (3) も同様の条件下大きな支障もなく得られるので, これらの結果は定性的ではあるが 今まで得られた 5 種のオレフィン (3), (26a~c), (59) のうちクロ体 (26a), ブromo体 (26b) が他の 3 種に比較して酸素に対してより敏感であることを示している。これは電気陰性度と関連して C-X 結合が橋頭位二重結合に対し何らかのトランスアンニユラー効果を及ぼしているとも解釈できるので 二重結合炭素の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルからこれらの化学シフト値を比較してみたが (Table 4-3) 顕著な傾向は示さず,  $^{13}\text{C}$  化学シフトからは何とも言えない。



以上の結果からは 常温の反応でのビスオレフィン(4)の生成は確認されなかった。一分子目の脱ハロゲン化水素にくらべて二分子目の脱離が困難であることがわかり、そこで比較的安定で二次生成物を与えにくくビスオレフィン(4)を生成できる可能性の高いプロモオレフィン(26c), ヨドオレフィン(26c)について反応温度を上げて脱離を試みた。(entry 7, 8, 12, 13) プロモ体の場合は 脱気ベンゼン中 5当量のカルウムセブトキシドと 1当量の [18]-クラウン-6 を 55℃で 3.5時間作用させると (entry 7), 12.7%の収率で (61), 9.8%の収率で (59) が得られた。(61)は 元素分析, 質量分析により  $C_{26}H_{24}O$  で表わされる物質で  $^1H$ -NMR スペクトルは (Fig. 4-5) に示したとおりである。芳香族領域には 12H分の吸収があり そのうち 10H分は  $\delta$  6.92~7.32 の領域に, また 2H分が  $\delta$  7.42 ppm 以下に観測された。脂肪族プロトンは  $\delta$  1.47 ppm のセブトキシ基 (9H),  $\delta$  3.33, 3.63 ppm に AB カルテット ( $J=15$  Hz) (各1H),  $\delta$  5.12 ppm に一重線 (1H) が観測された。この AB カルテットは結合定数が大きいことからメチル基の存在を示している。

Fig. 4-5.  $^1H$ -NMR Spectra of (61) at 400MHz ( $\delta/CDCl_3$ )

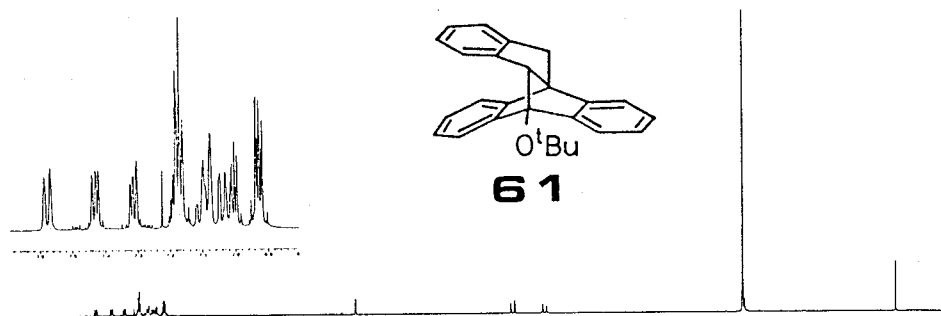
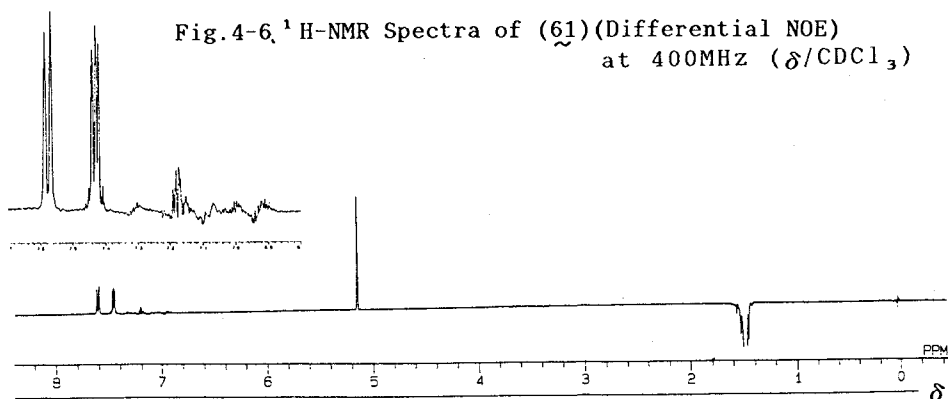
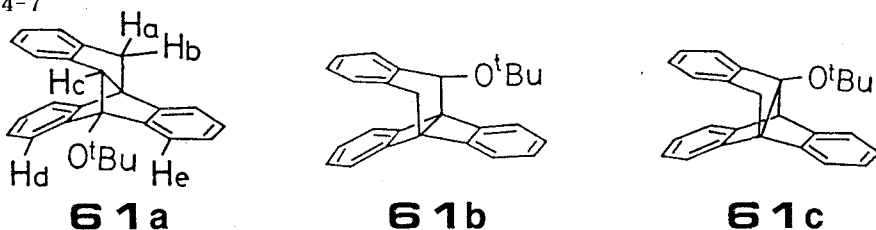


Fig. 4-6.  $^1H$ -NMR Spectra of (61) (Differential NOE) at 400MHz ( $\delta/CDCl_3$ )



$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは  $\delta$  29.12 ( $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.28 ( $-\text{CH}_2-$ ), 52.37, 63.29, 71.53 ( $=\text{CH}$ ), 74.79 ( $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ) に 6本 (骨格に由来するものは4本) の脂肪族炭素のシグナルを示す。これらのデータから可能性のある構造として (61a~c) が考えられる。(Fig. 4-7) これらをさらに識別する

Fig. 4-7



ためにセフトキシ基による差NOE観測を行なった。(Fig. 4-6) 構造 (61a) ではセフトキシ基に近い Hd, He, Hc のシグナルが伸長し、一方、(61b) や (61c) ではNOEの観測されるプロトンは少ないだろう。(Fig. 4-6) では低磁場側,  $\delta$  7.58 と 7.43 ppm の2H分の芳香族プロトンと  $\delta$  5.12 ppm の一重線がNOEによる伸長を示している。またこの2Hの芳香族プロトンが他のものより低磁場に観測されるのはセフトキシ基のアニトロピー効果で説明できる。さらにセフトキシ基の化学シフト  $\delta$  1.47 ppm はセブタールの 1.25 ppm や (59) のセフトキシ基の  $\delta$  1.2~1.3 に比べて約 0.20 ppm 低磁場シフトしており、これは逆にベンゼン環のアニトロピーを受けていることを示している。これらの事実から (61a) の構造が最も妥当である。

一方 (59) は entry 2, 5 で得られており、その酸化生成物であるエポキシ体 (60) が entry 2, 3 で得られていることからこれらの場合にも (59) が生成したと思われる。溶媒を十分脱気せずに反応を行なった場合 (entry 8) にはハロオレフィンのみが得られ、(61), (59) がビスオレフィン (4) から生成した可能性が示された。ヨード体 (53c) に脱気ベンゼン中脱離反応を試みたところ (entry 12), ハロオレフィン (26c) が 29.4%, (62) が 17.6%, (61) が 3.7% の収率で得られた。非脱気ベンゼン中では (entry 13), (62) が 38% の収率で得られ、他には若干のアトラキシンが得られた。(収量不明) (62) の構造はその  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (Fig. 4-8) および  $^1\text{H}$  ナチュラルリウムによりリチオ化してヨウ素を H あるいは D に置換し (Fig. 4-9) 決定された。

Fig.4-8. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of (62) at 90MHz ( $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)

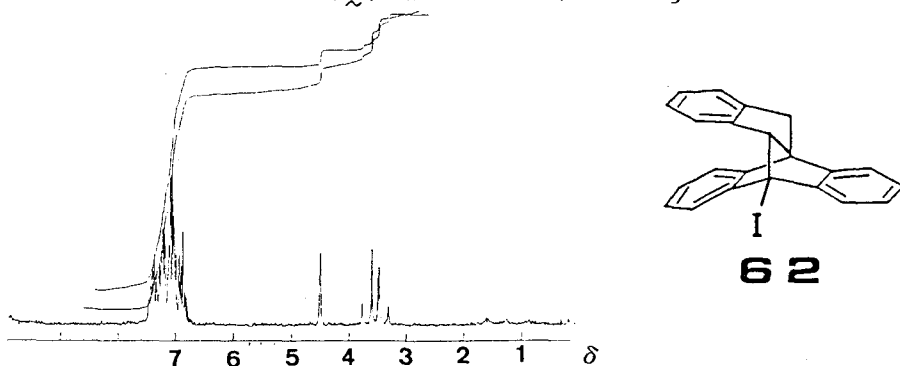
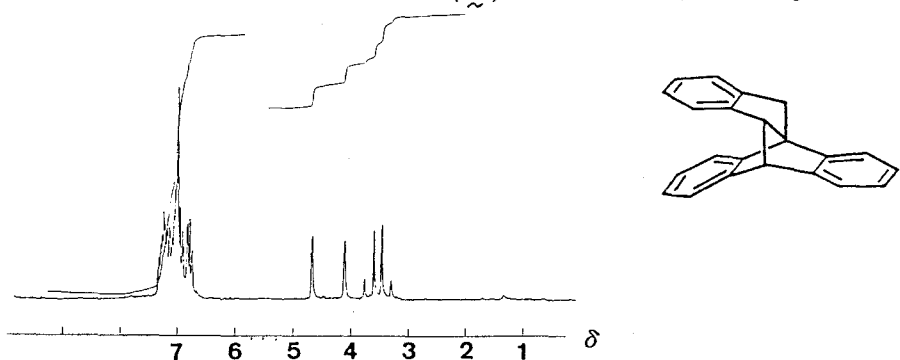


Fig.4-9. <sup>1</sup>H-NMR Spectra of Reduced (62) at 90MHz ( $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)



entry 1~13の結果 (Table 4-2) 多数の生成物が得られたが、それらの中でビスオレフィン(4)の生成を示唆するものは(58), (59), (61), (62)およびアトラキンである。しかし、そのうち(58), (59)については(4)を経由しない段階的脱離付加の経路が可能である。(58)についてそれを確かめるのは困難であるが(59)についてはキラルな化合物であることから検討を加えることができた。それについては後述する。(樟pp.112)これらの生成物からビスオレフィン(4)の生成を論ずる前に THF 中における脱離反応について述べる。

## ii) <sup>t</sup>BuOK / THF 系での脱離反応

THF中, ジハロ体(53ane)に対してカリウムセトキシドにより脱離反応を試みた結果を Table 4-4 に示した。

プロモ体, ヨード体 いずれの場合にもベンゼン中での反応とは生成物が大きく異なる。entry 1, 2とも主生成物はセトキシオレフィン(59)とそのエポキシ体(60)である。この結果からベンゼンより極性の高い THF 溶媒中ではみずみのかかった橋頭位オレフィンへのセトキシドイオンの

Table 4-4. Dehydrohalogenation of (53b,c) with tBuOK in THF

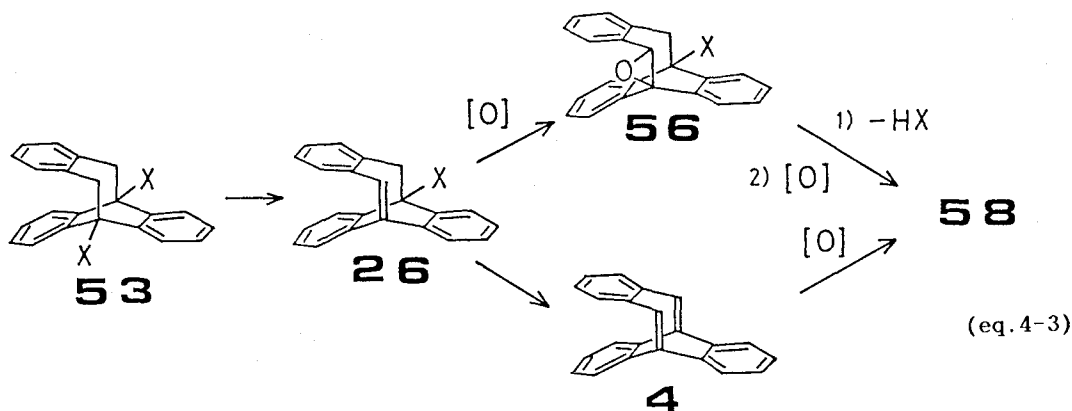
entry	Substituent	Condition	Products(yield%)
1	Br (53b)	tBuOK(9.6eq.), THF, rt, 21h	59(90)
2	I (53c)	tBuOK(10.1eq.), THF, rt, 18h	59(90), 60(20)

求核付加が起こりやすいことを示している。

これまでに得られた結果から生成物(58), (59), (61), (62)およびアントラキンのそれぞれについてその生成機構について検討し, (4)の生成の可能性について述べていく。

① (58)

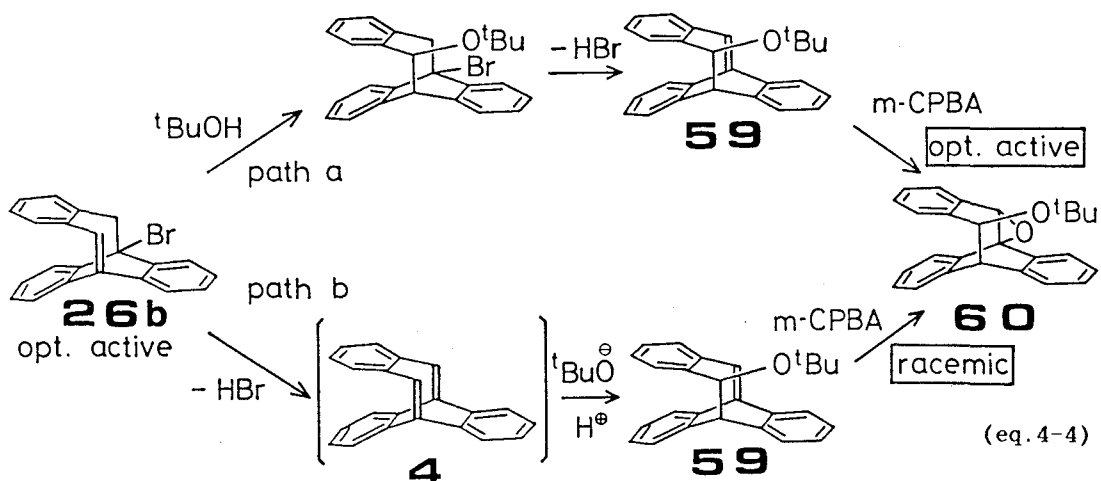
(58)はビスエポキシ化合物であり, アキラルでもあるためその生成経路を決めるのは困難である。可能性としては以下の2通りがあるが entry 2, b (Table 4-2)で(56a), (56b)が得られていることから段階的に生成している可能性が高い。(path (a) eq. 4-3)



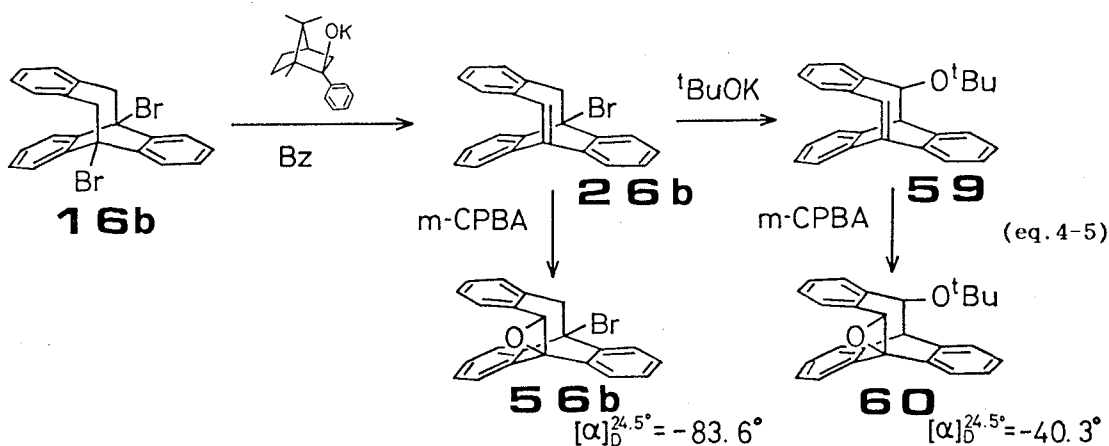
第2章でも述べたようにモノレフィン(3)の合成ならびに空気酸化においてエポキシドは全く得られずジオキセタン経由のケトアルテド(27)が生成したのに対し, 6位にハロゲンが存在する場合はエポキシドを与えるのは興味深い。この理由は明確ではないが、ペルエポキシドとジオキセタンとの平衡に背面の  $\text{C-X}$  結合が何らかの影響を及ぼしているためと推定される。

② (59)

3章で述べたように不斉なアルコールとカリウムハイドライド(KH)を塩基として用い、オレフィン(3)を60~70% e.e.で得ることに成功した。  
 そこで同様の手法で光学活性な(26b)を合成し、これに対して脱離反応を試みることにした。もし段階的経路により(59)が生成したのであれば" (eq. 4-4, path (a)) 不斉な(59)が得られるだろうし、ビスオレフィン(4)を経由すれば" (path (b)), レシミ体を生じると期待されるからである。



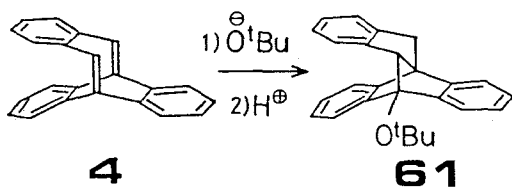
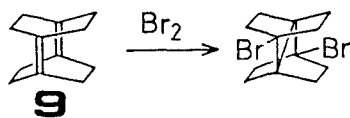
プロモ体(53b)に対して不斉脱離反応を試み、光学活性な(26b)を得、THF中室温でカリウムセブトキッドを作用させた。(26b), (59)の光学純度を直接決定することはその安定性から若干の困難が伴うためエポキシ化の後旋光度を測定した。(eq. 4-5)



(56b), (60) の光学純度を決定することはできなかったが、いずれも光学活性であり、したがって少なくとも主な生成経路は (path (a)) が妥当である。そうするとハロオレフィン(26b)のC-5位にセブチキ基が選択的に付加することになるがその理由は何だろうか。すでに述べたように無置換のモノオレフィン(2)はTHF中でもセブチキドの付加を受けない。これら4種のモノオレフィン類のセブチキド付加への反応性は置換基効果で示すと定性的ではあるが  $Cl \sim Br > I > H$  となっている。これは先に述べたモノオレフィン類の酸素によるモノエポキシドの生成しやすさと同じで、やはり6位置換基の電気陰性度などに関係する何らかのトランスアンニユラー電子効果を示唆している。これが事実ならばセブチキドの5位への付加は一種のMichael型付加とみなせる。立体障害の観点からも5位に付加する方が容易だろう。

③ (61)

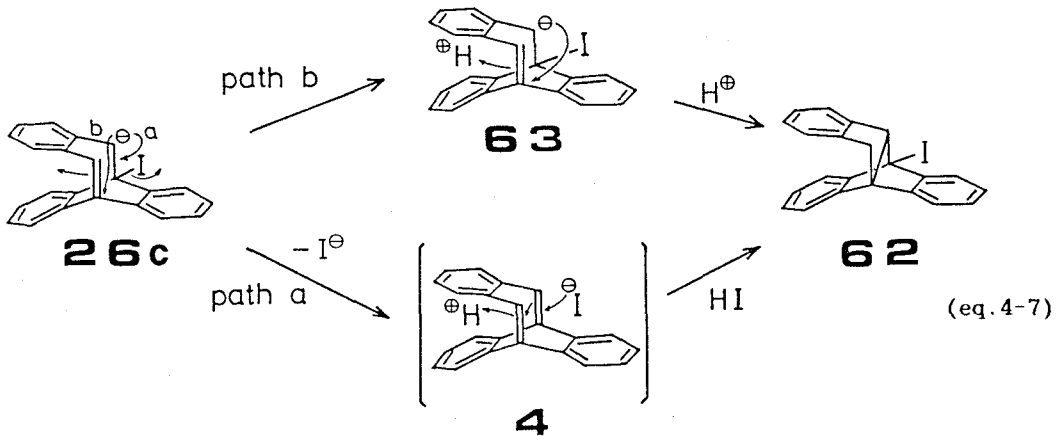
(61)は(58), (59)と全く異なり目的物であるビスオレフィン(4)を経由して生成したと考えるのが最も妥当な推論であろう。すなわち(61)はビスオレフィン(4)の空間的に対面するジエンに交差トランスアンニユラー結合形成を伴いながらセブチキドが求核付加したものである。このような空間的に対面するジエンに求電子試剤が交差付加する例はいくつか知られている(たとえば"eq. 4-6")が同様に求核付加する例はほとんど知られていない。<sup>2</sup> (61)がジエン(4)を経由していることはTable 4-2のentry 7や12のように深意深く脱気を行なった条件下では得られるがentry 13のように酸素が微量でも存在すると全く生成しないことから支持される。



(eq. 4-6)

④ (62)

(62)も(61)と同じ炭素骨格を有する。しかし置換基がヨウ素であるためにその生成機構は定かでない。一応2つの生成機構が考えられる。(eq. 4-7) すなわちすでに述べた(61)と同じようにビスオレフィン(4)にヨウ化物イオンが求核付加する path (a) と、アニオン(63)からヨウ化物イオンが脱離することなくトランスアンニユラー的に結合が生成する path (b) である。



entry 13の酸素が微量存在する条件下では(62)は生成するが(61)は全く生成しない。この事実は path (b)の方が妥当であることを示している。

⑤ アントラキノン

アントラキンは entry 3, 6, 13 (Table 4-2)のように酸素が存在する条件下でのみ生成している。第2章で無置換モノオレフィン(3)は空気酸化でケトアルデヒド(27)を与えることを述べたが同様のケトアルデヒドを経てアントラキノンが生成したとは考えにくい。もうすると3つの機構が考えられる。一つはビスエポキシド(58)を経る path (a), 二番目はエポキシジオキセタンを経る path (b), 三番目はビスジオキセタンを経る path (c) である。ビスエポキシド, エポキシジオキセタンはモノオレフィンを経て段階的にも生成しうるがビスジオキセタンは開環の容易な点を考えるとビスオレフィン(4)の酸化により生成する可能性が高い。三つの経路のうち path (a)はビスエポキシドが反応条件下かなり安定でアントラキンを生成しないことから除外される。

ビスジオキセタンは一度生成したら容易にアントラキンを与えるであろう。  
したがってアントラキンは少なくとも一部はビスオレフィン(4)の酸素酸化により生成している可能性がある。

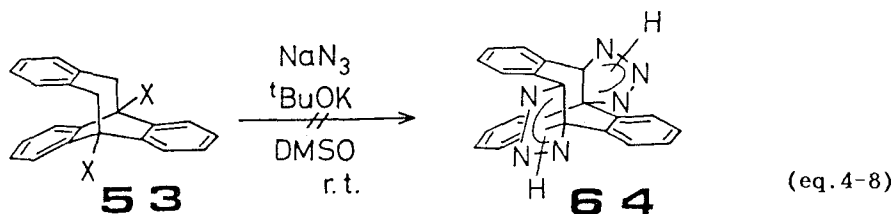
以上の結果からビスオレフィン(4)は高反応性中間体として生成していると考えられる。しかしジハロ体(53a)から塩基による脱離反応でクリーンに高収率で生成させるのは困難と思われる。なぜならクロモオレフィン(26a)はジエンへの脱離反応よりもセフトキッドの求核付加を受けやすく、ブromoオレフィン(26b)は脱離反応と付加反応が競争的に起り、さらにヨードオレフィン(26c)では脱離反応と分子内環化が競争的に起っているからである。(4)が反応条件下ある程度の安定性を持ち、しかも<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで特徴的なシグナルを示せば迅速に処理した粗生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで(4)を検出することは可能かもしれないが(3)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから考えて(4)は特徴的なシグナルを示さないだろう。実際に若干試みたが(4)の存在は認められなかった。また、固体塩基とジハロ体の混合物を真空下加熱して昇華により(4)を単離しようと試みたが不成功であった。

#### 4-3-2) Greeneらの方法による合成の試み<sup>3</sup>

直接脱離法によりビスオレフィン(4)そのものを単離することはできなかったものの、その生成が強く示唆された。そこでより反応性の高い化合物の単離に適したアジ化水素付加体を経るGreeneらの方法により(4)の合成を試みることにした。ジブromo体(53b)に対してジメチルスルホキシド中 8 当量のナトリウムアジドと 5 当量のカリウムセフトキッドを加え室温で2.5時間かくはんし、ビスアジ化水素付加体(64)を得ようとした。しかし反応処理の時点でジブromo体が存在していないにもかかわらず期待されるビス付加体は得られなかった。生成物としてTLC上でモノアジ化水素付加体(54)のR<sub>f</sub>値に近い位置にスポットを示すものが認められたがシリカゲルフロートグラフィーで分離したのち溶媒を留去すると分解し、その構造を明らかにすることはできなかった。ジクロロ体(53a)も同様の生成物を与え



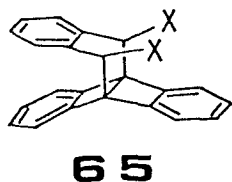
たがやはり構造を決定することはできなかった。



また ジヨード体 (53c) では 相当する 生成物は 認められなかった。

#### 4-4 まとめ

以上のように 1,6-ジハロゲン体 (53anc) から 塩基による 脱離反応での ビスオレフィン (4) の 生成を 種々検討した 結果, (4) の 生成を 単離あるいは スペクトルなどで 確認することは できなかったが, 反応生成物から (4) が 高反応性中間体として 生成していることが 示唆された。この 結果によると (4) は おそらく 1 の 高い 電位のため モノオレフィン (3) より 不安定で 酸素による 酸化反応や 求核付加反応を受けやすいことが 示された。したがって (4) の 合成, 単離には 生成方法の 選択と 生成物の 取扱いに 十分の 注意が必要であろう。この 意味では Greene が (10), (12) の 合成に用いた方法 (eq. 4-8) は 有望な方法であるが, 残念ながら 前駆体の 合成は 不成功であった。他の 有望な 前駆体としては (65) が 考えられる。<sup>4</sup> (65) に 温和な 条件で 脱ハロゲン化反応を行えば (4) が 生成すると 期待される。



## References

- (1) For a review, see: A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, Inc. (1961)
- (2) M. G. Matturro, R. D. Adams and B. Wiberg, *J. C. S. Chem. Commun.*, 878, (1981)
- (3) R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Majeste and L. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.*, 4342, 96, (1974)
- (4) J. R. Wisemann and J. J. Vanderbilt, *J. Am. Chem. Soc.*, 7730, 100, (1978)

## 4-5 実験の部

### 1. ジハロゲン置換体 (53anc) の合成 (ビスホスフィン(4)の合成前駆体: 1,6-ジハロ-3,4;7,8;9,10-トリベンジ ビシロ[4.2.2]テカー 3,7,9-トリエン(53anc)の合成)

#### 1) 9,10-ジメトキシアントラセンの合成

[lit., J. Org. Chem., 2572, 28, (1963)]

41.6 g (0.20 mol) のアトラキニン, 20g の亜鉛末を乳鉢と乳棒でよくすり混ぜたのち 1ℓ-フラスコに入れ, 20% 水酸化ナトリウム水溶液 400 ml と 80 ml のエタノールを加える。

加熱還流下, p-トルエンスルホン酸メタルを, おだやかに還流が続くくらいの割合で(発熱反応), 約30分かけて滴下する。(180 ml) 室温まで冷却したのち固体を浮別

し, アルカリ性  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液で浮液がほとんど無色となるまで洗浄する。得られた固体からベンゼンで生成物を落出し, ベンゼンから再結晶により 42.2 g (0.18 mol, 90%) の 9,10-ジメトキシアントラセンを得た。

*pale yellow leaflets*

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

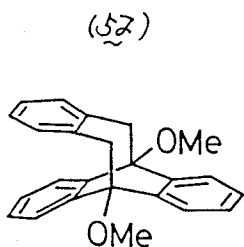
7.45 (s, 6H), 7.45 ~ 7.20 (m, 4H),

8.3 ~ 8.05 (m, 4H)

#### 2) 1,6-ジメトキシ-3,4;7,8;9,10-トリベンジビシロ[4.2.2]テカー 3,7,9-トリエン(52)の合成

3.75 g (15.7 mmol) の 9,10-ジメトキシアントラセン, 1.64 g (15.7 mmol) のベンジシクロブテンおよび 10 ml の o-ジクロロベンゼンを封管中 210℃で 16 時間加熱した。反応混合物をベンゼンに溶解させて取り出し, 溶媒を留去し, 80g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (eluent, 10 ~ 60% BZ-Hex) により ベンジシクロブテン二量体(55): (591 mg, 2.84 mmol, 18.1%), ジメトキシ付加体(52): (666 mg, 1.94

mmol, 12.3%) および回収ジメトキシアントラセンを得た。



colorless plates

m.p. 189.6 ~ 190.1°C (from EtOH, >186°C sublimed)

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 3.23 (s, 4H),

3.33 (s, 6H, OMe), 6.75 (m, 4H),

7.23 (m, 4H), 7.50 (m, 4H)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 2940, 2910, 2825, 1490,

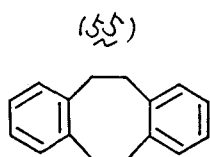
1470, 1460, 1320, 1310, 1280, 1240, 1070, 1065, 1050,

990, 770, 650

E. A. calc. for C<sub>24</sub> H<sub>22</sub> O<sub>2</sub>

C (84.18), H (6.48)

found. C (83.81), H (6.49)



colorless prisms (from Bz-Hex)

m.p. 107.2 ~ 9.6°C [lit. 1, 112 ~ 112.5°C;

<sup>1</sup>H-NMR (60MHz, δ/CCl<sub>4</sub>) lit. 2, 109 ~ 111°C]

6.8 (s, 8H), 2.95 (s, 8H)

[lit. 1 6.90, 3.03]

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3000, 2920, 2850, 1490, 1460, 1450, 1045,

930, 765, 755, 540

lit. 1: J. Am. Chem. Soc., 949, 83, (1961)

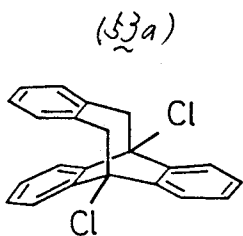
lit. 2: J. Am. Chem. Soc., 4267, 81, (1959)

11.9g (49.9mmol) の 9,10-ジメトキシアントラセン, 15ml のフタル酸ジメチル, 2ml のベンゼンを迅速滴下ロートとジムロート冷却器をとりつけた 50ml-20 フラスコ中 205°C に加熱し, 均一溶液となった後に かくはんしながら 3.0g (28.8mmol) のベンゾジプロテンを 4時間かけて滴下した。さらに 33時間 205°C でかくはんしたのち, 反応混合物を室温まで冷却し 200ml の 10% 水酸化ナトリウム水溶液を加え室温で一晩かくはんした。ベンゼンで

生成物を抽出し、希塩酸、次いで水で有機層を洗浄後、乾燥し、溶媒を留去した。再び粗生成物にベンゼンを加え、大部分の未反応の9,10-ジトキシアトラセンを再結晶により分離した後、溶液を濃縮しシリカゲルカラムフロマトグラフィー (eluent, 20~50% Bz-Hex) により付加体(52)を得た。収量 4.28g (12.5 mmol, 43.4%)

3) 1,6-ジクロロ-3,4,7,8,9,10-トリベンジビシクロ[4.2.2]テタ-3,7,9-トリエン (53a) の合成

504mg (1.27 mmol) のジトキシ体(52)を窒素雰囲気下 10ml の塩化メチレンに溶かし -60℃まで冷却し、これに対して 0.35ml (4.03 mmol, 3.2 eq.) の三塩化ホウ素を加え 10分間かくはんした後室温まで昇温しさらに1時間かくはんした。反応混合物を氷水に注ぎ塩化メチレンで抽出、溶媒を留去したのち短かいシリカゲルカラムフロマトグラフィー (eluent, 20% Bz-Hex) によりクロ体(53a)を得た。収量 433mg (1.23 mmol, 97%) 注) (16a) の合成(2章)参照



colorless needles

m.p. 198.6 ~ 99°C (from EtOH, >197° sublimed)

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz,  $\delta$ / $CDCl_3$ ) 3.76 (s, 4H),

6.85 (m, 4H), 7.26 (m, 4H), 8.05 (m, 4H)

IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ , KBr disc) 3050, 3000, 2950, 1495,

1480, 1460, 1450, 925, 765, 760, 745, 610

E.A.

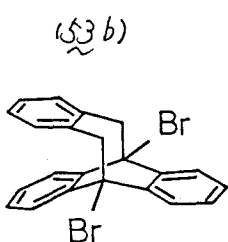
calc. for  $C_{22}H_{16}Cl_2$

C (75.22), H (4.59)

found. C (75.16), H (4.67)

4) 1,6-ジブロモ-3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-  
 トリエン (53b) の合成

(53a) の場合とほぼ同様にして, 3.841g (11.22mmol) のジメトキシ体 (52) に対して 5.6g (4ml; 22mmol) の三臭化ホウ素と作用させ (-60~-70°C → 室温), 4.67g (10.7mmol, 94.9%) の (53b) を得た。



colorless needles (from EtOH, >175°C sublimed)  
 m.p. 181.4~182.0°C

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>)

3.91 (s, 4H), 6.82 (m, 4H), 7.22 (m, 4H),  
 8.19 (m, 4H)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3010, 2960, 1495, 1475,

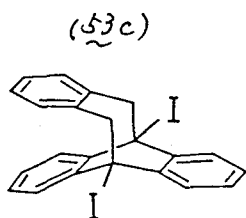
1465, 1450, 1330, 1285, 1130, 955, 920, 820, 760, 740, 660, 610

E. A. calc. for C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>  
 C (60.03), H (3.66), Br (36.30)  
 found C (59.97), H (3.65), Br (36.14)

5) 1,6-ジヨード-3,4;7,8;9,10-トリベンゾビシロ[4.2.2]デカ-3,7,9-  
 トリエン (53c) の合成

(53a) とほぼ同様 (16c) の合成も参照) に, 1.20g (3.50mmol) のジメトキシ体 (52) に対して 4.2g (21mmol) のヨードトリメチルシランを室温で作用させ 4日間かくはんし, 生成物 (53c) を得た。収量 937mg (1.75mmol, 50.1%)  
 副生成物としては 1-ヨード-6-メトキシ体が 345mg (22.4%) 得られた。

注) ヨードトリメチルシランのかわりに, 1,4-ジトリメチルシリルエチレンイミン-2,5-ジエンとヨウ素を加え, 系内でヨードトリメチルシランを発生させてもよい。この方法で, 62.8%の収率で (53c) が得られた。(TMSI, 4eq.)



colorless leaflets

m.p. 155.0~6.0°C (from Bz-Hex)

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 4.08 (s, 4H),  
 6.84 (m, 4H), 7.22 (m, 4H), 8.30 (m, 4H)

IR ( $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ , KBr disc) 3050, 3010, 1495, 1470, 1450, 1290, 950,  
910, 800, 750, 670, 655, 610

E. A. calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{I}_2$

C (49.47), H (3.02), I (47.51)

found. C (52.93), H (3.29), I (43.63)

(53c) は溶液, 固体, いずれの状態でも徐々に  $\text{I}_2$  を遊離しながら分解していく。

## 2. 3,4;7,8;9,10-トリベンゾトリシロ [4.2.2.0<sup>1,6</sup>] テカ-3,7,9-トリエン (54) の合成

### 1) Na-Hg による合成

104.4mg (0.237mmol) の (53b) を 5ml のエーテルに溶かし窒素雰囲気下室温で Na-Hg アマルガム\* (Na/Hg 約 1% : 重量比) を 約 0.5ml (2eq.) 加え 45 時間かくはんした。金属部分を除去溶媒を留去し, 分取 TLC (シカゲル - eluent, 10% Bz-Hex) により回収 (53b): (25.9mg, 24.8%), モノベンゼン (16b): (12.7mg, 15.1%) および 7.5mg (0.0268mmol, 11.3%) の架橋 Dewar テトラセン (54) を得た。

[ \* 新実験化学講座 3-4, PP 53 ]

(54)

colorless needles

m.p. 215.2 ~ 7°C (from Bz-Hex)

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

3.45 (s, 4H), 7.21 ~ 7.01 (m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (22.5MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )

33.371 (CH<sub>2</sub>), 58.643 (4級), 122.976 (CH),

126.389 (CH), 127.391 (CH), 129.233 (CH),

136.167 (4級), 149.034 (4級)

mass ( $m/z$ ) 280 ( $\text{M}^+$ ), 279 ( $\text{M}^+-1$ )

IR ( $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ , KBr disc) 3050, 2825, 2630, 1460, 1445, 975,  
755, 740, 720, 585, 550

UV ( $\lambda_{\text{max}}$ /nm, (log  $\epsilon$ ), in Hexane) 256.7 (sh, 3.18), 263.5 (sh, 3.40),

278 (3.59), 271 (3.56)

E.A. calc. for  $C_{22}H_{16}$   
C (94.25), H (5.75)  
found. C (93.95), H (5.69)

## 2) トリフェニルメチルナトリウムによる合成

102.8mg (0.234mmol) の (5<sup>3b</sup>) を 2ml のエーテルに溶かし、窒素雰囲気下 5°C で トリフェニルメチルナトリウム-エーテル溶液\* (0.13mmol/ml) を 4ml (2.2eq), 5分間で滴下し 1.5時間かくはんした。短かいアルミナカラムフロマトグラフィーに通り (eluent, Bz), 分取TLC (シリカゲル-10% Bz-Hex) により 6.4mg の (5<sup>4</sup>) を得た。 (9.8%)

[\* 新実験化学講座 3-4, PP53]

## 3) Na-K による合成

224.9mg (0.521mmol) の (5<sup>3b</sup>) を 12ml のヘキサン-エーテル (6:1) に溶かし、ナトリウム-カリウム合金\* (重量比約 1:5) を加え室温で 8時間かくはんした。デカンテーションによりナトリウム-カリウムを除き、溶媒を留去したのちシリカゲルカラムフロマトグラフィーにより (eluent, 25% Bz-Hex), 45mg (0.161mmol) の (5<sup>4</sup>) を得た。 (31%)

[\* 約 1:5 の重量比であわせた金属片をトルエン還流下合金とし、スポイトで過剰と思われる適当量を加えた。]

## 3. 3,4,7,8,9,10-トリベンジビシロ [4.2.2] テカ-1,3,5,7,9-ペンタエン (4) の合成の試み

### 1) General Procedure (Table 4-2, 4-4 参照)

i) ベンゼン中 通常条件 (本文中, Table 4-2 での B 条件)

ジハロゲン体 (5<sup>3anc</sup>) に対して計算量の カリウムセブトキッド, [18]-クラウン-6 を加え室温で 2時間減圧乾燥した後, アルゴン雰囲気とし, あらかじめナトリウムで処理しておいた脱水ベンゼンを加え, 所定の温度でかくはんした。



反応溶液は短いシリカゲルカラムフロストグラフィー (eluent, Benzene) を通したあと 溶媒を留去し, 反応混合物を得, 各成分をシリカゲルカラムフロストグラフィー (eluent, 10~15% Bz-Hex) により分離した。

ii) ベンゼン中, 脱気条件 (ベンゼン中の溶存空気を脱気したのち, 反応溶媒とした条件) (本文中, Table 4-2 での A 条件)

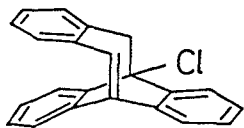
ベンゼンとしてナトリウム処理の後, 窒素ガスを30分以上通じたベンゼンを用い, i) の操作に準じて反応を行った。

iii) THF 中 反応条件

溶媒としてベンゼンではなく, ナトリウム-ベンゾフェノン-N<sub>2</sub> から直前に蒸留した THF を用い, i) の条件に準じて反応操作を行った。

以上の条件で単離された化合物のスペクトルデータを示す。  
(Table 4-2, 4-4, Fig. 4-4 参照)

(26a) 6-700-3,4;7,8; 9,10-トベンゾビシロ[4.2.2]テカ-1,3,7,9-テトラエン  
(Table 4-2, entry 1, 2)



mass ( $m/z$ ) 316 ( $M^+$ ), 314 ( $M^+$ )

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)

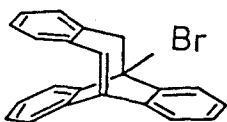
3.67 (s, 2H), 6.82 ~ 7.70 (m, 12H)

8.01 ~ 8.17 (m, 1H) (Table 4-3 参照)

IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>, KBr-heat) 3050, 2910, 1600, 1467, 1455, 1441, 1280, 1268, 900, 840, 768, 740, 600

m-CPBA を作用させると (56a) が得られたことからこの構造が支持される。

6-700-3,4;7,8; 9,10-トベンゾビシロ[4.2.2]テカ-1,3,7,9-テトラエン  
(26b) colorless paste (Table 4-2, entry 4, 5, 8)



mass ( $m/z$ ) 360 ( $M^+$ ), 358 ( $M^+$ )

<sup>1</sup>H-NMR (90MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>) 3.65 (d, 1H, J=15.05 Hz),

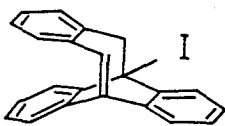
4.005 (d, 1H, J=15.05 Hz), 6.690 ~ 7.435 (m, 11H),

8.099 ~ 8.203 (m, 1H) (Table 4-3 参照)

$^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 60.090 ( $\text{CH}_2$ ), 72.712 (4級),  
 119.843 ( $\text{CH}$ ), 124.285 ( $\text{CH}$ ), 124.692 ( $\text{CH}$ ), 125.938 ( $\text{CH}$ ),  
 126.398 ( $\text{CH}$ ), 126.750 ( $\text{CH}$ ), 126.967 ( $\text{CH} \times 2$ ), 127.103 ( $\text{CH}$ ),  
 127.482 ( $\text{CH}$ ), 127.807 ( $\text{CH}$ ), 132.764 ( $\text{CH}$ ), 138.154 ( $\text{CH}$ ),  
 140.402 (4級), 140.971 (4級), 142.407 (4級), 143.301 (4級),  
 143.436 (4級), 144.493 (4級), 149.883 (4級) (Table 4-3 参照)

IR ( $^{\circ}/\text{cm}^{-1}$ , KBr-*neat*) 3050, 3025, 2910, 1475, 1460, 1440, 1280,  
 1270, 770, 740 注) mCPBA により (56b) が得られた。

6-エト-3,4;7,8;9,10-トリベンジビシロ [4.2.2] テタ-1,3,7,9-テトラエン  
 (26c) pale yellow paste (Table 4-2, entry 9,10,11,12)  
 mass ( $m/z$ ) 406 ( $\text{M}^+$ )

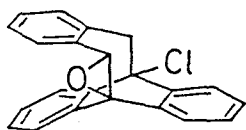


$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 3.762 (*d*, 1H,  $J=14.95$   
 Hz), 3.387 (*d*, 1H,  $J=14.95$  Hz),  
 6.694 ~ 7.383 (*m*, 11H), 7.668 ~ 7.773  
 (*m*, 1H), 8.168 ~ 8.266 (*m*, 1H) (Table 4-3 参照)

$^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 59.591 (4級), 63.248 ( $\text{CH}_2$ ),  
 119.536 ( $\text{CH}$ ), 123.924 ( $\text{CH}$ ), 125.955 ( $\text{CH}$ ), 126.659 ( $\text{CH} \times 2$ ),  
 126.876 ( $\text{CH}$ ), 127.012 ( $\text{CH}$ ), 127.228 ( $\text{CH}$ ), 127.851 ( $\text{CH}$ ),  
 129.341 ( $\text{CH}$ ), 131.075 ( $\text{CH}$ ), 132.456 ( $\text{CH}$ ), 137.657 ( $\text{CH}$ ),  
 139.580 (4級), 139.824 (4級), 142.316 (4級), 143.860 (4級  $\times 2$ ),  
 144.889 (4級), 150.307 (4級) (Table 4-3 参照)

IR ( $^{\circ}/\text{cm}^{-1}$ , KBr-*neat*) 3050, 3025, 3000, 2910, 1600, 1475,  
 1460, 1455, 1440, 1280, 1270, 1040, 880, 835, 785, 760, 740

6-700-1,2-イホキシ-3,4;7,8;9,10-トリベンジビシロ [4.2.2] テタ-3,7,9-トリエン  
 (56a) colorless prisms (Table 4-2, entry 1,2)  
 m.p. 147.1 ~ 8.1 $^{\circ}\text{C}$  (from Bz-Hex)



$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ )  
 3.78 (*d*, 1H,  $J=15.3$  Hz), 3.87 (*s*, 1H),  
 3.96 (*d*, 1H,  $J=15.3$  Hz), 6.80 ~ 7.20  
 (*m*, 7H), 7.25 ~ 7.45 (*m*, 3H), 7.62 ~  
 7.73 (*m*, 1H), 8.05 ~ 8.15 (*m*, 1H)

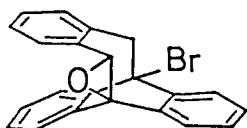
$^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 55.51 ( $\text{CH}_2$ ), 64.31 (4重),  
 68.19 ( $\text{CH}$ ), 74.09 (4重), 118.65 ( $\text{CH}$ ), 122.96 ( $\text{CH}$ ), 123.88 ( $\text{CH}$ ),  
 124.34 ( $\text{CH}$ ), 125.13 ( $\text{CH}$ ), 126.72 ( $\text{CH}$ ), 127.05 ( $\text{CH}$ ), 127.24 ( $\text{CH}$ ),  
 127.59 ( $\text{CH}$ ), 127.75 ( $\text{CH}$ ), 131.65 ( $\text{CH}$ ), 135.42 (4重), 135.91 (4重),  
 137.04 (4重), 139.40 (4重), 140.46 (4重), 145.52 (4重)

mass ( $m/z$ ) 330 ( $\text{M}^+$ ), 332 ( $\text{M}^+$ )

IR ( $^{\circ}/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3060, 3030, 2960, 1480, 1460, 1440, 1405,  
 940, 895, 760, 650, 605

(56a) を LAH 還元するとエポキシ体 (32) が得られた。

6-フェノ-1,2-エポキシ-3,4,7,8;9,10-ヒンディール[4,2,2]テカ-3,7,9-トリエン  
 (56b)



colorless prisms (Table 4-2, entry 6)

m.p. 162.0 ~ .1  $^{\circ}\text{C}$

mass ( $m/z$ ) 376 ( $\text{M}^+$ ), 374 ( $\text{M}^+$ )

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 3.852 (s, 1H),  
 3.868 (d, 1H,  $J=15.6$  Hz), 4.123 (d, 1H,  
 $J=15.6$  Hz), 6.723 ~ 7.425 (m, 10H),

7.704 ~ 7.810 (m, 2H), 8.138 ~ 8.244 (m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (22.5 MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) 56.60 ( $\text{CH}_2$ ), 64.37 (4重), 68.30 ( $\text{CH}$ ),  
 70.52 (4重), 118.49 ( $\text{CH}$ ), 122.77 ( $\text{CH}$ ), 125.02 ( $\text{CH}$ ), 125.02 ( $\text{CH}$ ),  
 126.64 ( $\text{CH}$ ), 126.78 ( $\text{CH}$ ), 127.08 ( $\text{CH} \times 2$ ), 127.21 ( $\text{CH}$ ), 127.29 ( $\text{CH}$ ),  
 127.51 ( $\text{CH}$ ), 127.83 ( $\text{CH}$ ), 131.55 ( $\text{CH}$ ), 135.34 (4重), 135.83 (4重),  
 136.75 (4重), 139.62 (4重), 140.43 (4重), 145.66 (4重)

IR ( $^{\circ}/\text{cm}^{-1}$ , KBr disc) 3060, 3025, 2910, 1480, 1460, 1440, 1405, 1040,  
 935, 865, 770, 760, 745, 650, 600

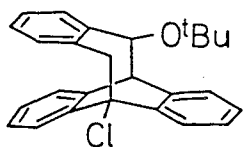
E.A. calc. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{OBr}$

C (70.42), H (4.02), Br (21.29)

found. C (70.04) H (4.07), Br (21.26)

1,700-5-7-7キシ-3,4;7,8;9,10-Hベンゾビシロ [4.2.2]チカ-3,7,9-Hエン

(57)



colorless prisms (Table 4-2, entry 2,3)

m.p. 151.4 ~ .7 °C (>146°C sublimed)

<sup>1</sup>H-NMR (90MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 1.175 (s, 9H),  
3.676 (d, 1H, J=15.2Hz), 3.922 (d, 1H, J=15.2Hz),  
4.299 (br. d, 1H, J=1.9Hz), 4.665 (br. s, 1H),  
6.765 ~ 7.053 (m, 6H), 7.226 ~ 7.444 (m, 4H),

7.631 ~ 7.739 (m, 1H), 8.098 ~ 8.200 (m, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 28.739 (CH<sub>3</sub>x3 of *o*<sup>t</sup>Bu), 58.183 (CH<sub>2</sub>),  
58.589 (CH), 74.164 (4級), 74.733 (4級), 79.365 (CH-*o*<sup>t</sup>Bu),  
124.547 (CH), 125.305 (CH), 125.684 (CH), 126.064 (CH), 126.145 (CH),  
126.307 (CH), 126.551 (CH), 126.714 (CH), 126.795 (CH), 127.120 (CH),  
127.499 (CH), 130.370 (CH), 134.813 (4級), 137.738 (4級),  
138.767 (4級), 140.501 (4級), 143.508 (4級), 144.754 (4級)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 3010, 2980, 2920, 1480, 1470, 1465,  
1445, 1395, 1370, 1190, 1055, 1025, 765, 760, 745, 660, 610

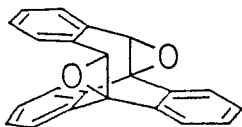
E. A. calc. for C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>OCl

C (80.29), H (6.48), Cl (9.12)

found. C (80.30), H (6.47), Cl (9.04)

1,2;5,6-7キシ-3,4;7,8;9,10-Hベンゾビシロ [4.2.2]チカ-3,7,9-Hエン

(58)



colorless needles (Table 4-2, entry 2,5,6)

m.p. 217.5 ~ 8.1 °C (from Bz-Hex, >200°C sublimed)

max (m/z) 311 (M<sup>+</sup>+1), 310 (M<sup>+</sup>),

282 (M<sup>+</sup>+1-CHO), 281 (M<sup>+</sup>-CHO)

<sup>1</sup>H-NMR (90MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 3.92 (s, 2H),

6.88 ~ 7.54 (m, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 64.06 (CHx2), 64.90 (4級x2),

119.83 (CHx2), 122.41 (CHx2), 125.17 (CHx2),

126.63 (CHx2), 126.82 (CHx2), 127.45 (CHx2),

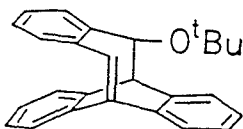
136.49 (4級x2), 138.09 (4級x2), 141.02 (4級x2)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 1465, 1460, 1440, 1405, 940, 900,  
880, 860, 765, 755, 740, 645, 620, 595

E. A. calc. for  $C_{22}H_{14}O_2$   
 C (85.14), H (4.55)  
 found. C (85.33), H (4.60)

5-*t*-ブトキシ-3,4,7,8;9,10-*H*ベンゾ[*b*]ピリジン[4,2,2]テトラ-1,3,7,9-テトラエン

(59)



colorless solid (Table 4-2, entry 2, 5, 7)  
 unstable to  $O_2$  (Table 4-4, entry 1, 2)

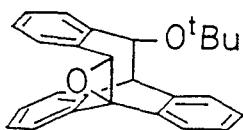
$^1H$ -NMR (90MHz,  $\delta/CDCl_3$ ) 1.101 (s, 9H),  
 4.232 (s, 1H), 4.676 (s, 1H),  
 6.785 ~ 7.420 (m, 13H)

$^{13}C$ -NMR (22.5MHz,  $\delta/CDCl_3$ ) 28.587 ( $CH_3 \times 3$ ,  $o^tBu$ ),  
 62.500 (CH), 74.553 (4級), 80.675 (CH), 120.629 (CH),  
 124.529 (CH), 125.938 (CH), 126.398 (CH), 126.696 (CH),  
 137.125 (CH), 139.400 (4級), 142.542 (4級), 143.301 (4級),  
 143.924 (4級), 144.465 (4級), 148.176 (4級), 152.240 (4級)

(59) に mCPBA を作用させると (60) が生成した。

5-*t*-ブトキシ-1,2-エポキシ-3,4,7,8;9,10-*H*ベンゾ[*b*]ピリジン[4,2,2]テトラ-3,7,9-トリエン

(60)



colorless prisms (Table 4-2, entry 2, 3; Table 4-4, entry 2)

m.p. 145.4 ~ .5 °C (from Bz-Hex, >140°C sublimed)

mass ( $m/z$ ) 368 ( $M^+$ )

$^1H$ -NMR (90MHz,  $\delta/CDCl_3$ ) 1.174 (s, 9H),  
 3.906 (s, 1H, epoxy-), 4.342 (s, 1H),  
 4.933 (s, 1H), 6.782 ~ 7.491 (m, 12H)

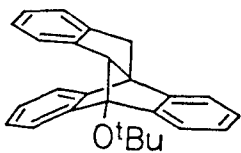
$^{13}C$ -NMR (22.5MHz,  $\delta/CDCl_3$ ) 28.668 ( $CH_3 \times 3$ ), 59.900 (CH),  
 65.886 (4級), 67.105 (CH), 74.851 (4級), 78.264 (CH),  
 119.356 (CH), 123.365 (CH), 124.015 (CH), 125.938 (CH $\times$ 2),  
 126.290 (CH), 126.344 (CH), 126.534 (CH), 126.642 (CH),  
 126.750 (CH $\times$ 2), 126.940 (CH), 133.278 (4級), 137.558 (4級),  
 139.834 (4級), 140.619 (4級), 143.707 (4級), 144.709 (4級)

IR ( $\nu/cm^{-1}$ , KBr disc) 3050, 2960, 1455, 1390, 1370, 1180, 1050, 1020,

940, 905, 845, 760, 730, 650, 600

E. A. calc. for  $C_{26}H_{24}O_2$ : C (84.75), H (6.56), found.: C (84.60), H (6.57)

(61)



6-tert-ブチル-3,4,7,8,9,10-ヘキサベンゾトリプティセン [4.2.20<sup>5</sup>]テリエン

colorless prisms (Table 4-2, entry 7, 12)

m. p. 143.2 ~ 4.2°C (from Bz-Hex)

<sup>1</sup>H-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>)

1.48 (s, 9H), 3.35 (d, 1H, J=16.8Hz),

3.68 (d, 1H, J=16.8Hz), 5.14 (s, 1H),

6.86 ~ 7.46 (m, 10H), 7.41 ~ 7.52 (m,

1H), 7.54 ~ 7.68 (m, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 29.117, 33.277, 58.366, 63.285, 71.531,

74.786, 122.308, 123.213, 124.395, 124.585,

126.205, 126.453, 127.183, 127.285, 127.446, 128.409,

135.663, 140.100, 146.905, 147.704, 148.915, 150.360

( 122.308 ~ 128.409 .....CH )  
( 135.663 ~ 150.360 .....4C<sub>q</sub> )

mass (m/z) 352 (M<sup>+</sup>), 296 (M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>: 4)

IR (ν/cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3050, 2980, 2900, 1596, 1477, 1471, 1456, 1440,

1392, 1370, 1256, 1185, 1170, 1114, 1103, 1080, 1051, 1020, 770, 750, 728,

593, 562

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, δ/CDCl<sub>3</sub>) 1.46714 (s, 9H), 3.32788 (d,

1H, J=15.02 Hz), 3.62800 (d, 1H, J=15.02 Hz),

5.11805\* (s, 1H), 6.91693 ~ 7.19688 (m, 9H),

7.30089 ~ 7.32426 (m, 1H), 7.41911 ~ 7.44293\* (m, 1H),

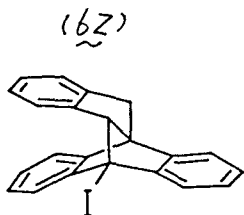
7.57765\* (d, 1H, J=7.32 Hz)

1.46714 ppm の OtBu に照射して差NOEスペクトルを観測した  
と3, \*印の吸収が伸長した。(Fig. 4-5, 4-6参照)

E.A. calc. for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O

C (88.60), H (6.86)

found. C (88.08), H (6.81)



6-エチル-3,4,7,8,9,10-ヘンゾトリフェニロ[4.2.2.0<sup>1,5</sup>]テカ-3,7,9-トリエン  
colorless prisms (Table 4-Z, entry 12, 13)

m.p. 157.8 ~ 8.0 °C (from Bz-Hex)

mass ( $m/z$ ) 406 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>) 3.39 (d, 1H, J=15.0 Hz),  
3.68 (d, 1H, J=15.0 Hz), 4.49 (s, 1H),  
6.80 ~ 7.47 (m, 12H)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>) 30.88 (CH<sub>2</sub>), 44.15 (4級), 67.53 (4級),  
93.26 (CH), 119.67 (CH), 120.38 (CH), 123.19 (CH), 123.49 (CH),  
123.60 (CH), 125.01 (CH), 125.68 (CH), 126.09 (CHXZ),  
126.23 (CH), 126.61 (CH), 127.23 (CH), 140.12 (4級),  
145.62 (4級), 147.30 (4級), 147.71 (4級), 148.00 (4級),  
156.32 (4級)

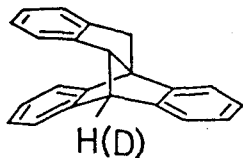
IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>, KBr disc) 3030, 2930, 2890, 2830, 1460, 1430,  
910, 770, 750, 780, 605

E. A. calc. for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>I

C (65.04), H (3.72), I (31.24)

C (64.98), H (3.76), I (30.90)

(6Z)を<sup>n</sup>BuLiでリチオ化し、H<sub>2</sub>O (or D<sub>2</sub>O)でフェンチルして生成した  
還元生成物のスペクトルデータを以下に示す。



3,4,7,8,9,10-ヘンゾトリフェニロ[4.2.2.0<sup>1,5</sup>]テカ-3,7,9-トリエン  
colorless prisms

m.p. 173.3 ~ 4.0 °C

mass ( $m/z$ ) 280 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)

3.37 (d, 1H, J=14.7 Hz), 3.67  
(d, 1H, J=14.7 Hz), 4.11 (s, 1H), 4.67\* (s, 1H),  
6.74 ~ 7.34 (m, 12H)

(\* D<sub>2</sub>O生成物ではこの吸収は観測されない)

<sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz,  $\delta$ /CDCl<sub>3</sub>)

31.15, 51.91, 68.08, 87.18, 120.14, 121.15, 121.66,  
122.02, 123.80, 124.37, 124.89, 125.38, 125.45, 125.67,

126.27, 126.48, 141.44, 147.53 (2C), 147.83,  
150.75, 155.63

120.14 ~ 126.48 ... (CH)

141.44 ~ 155.63 ... (4級)

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\delta/\text{CDCl}_3$ ) において脂肪族プロトンは,

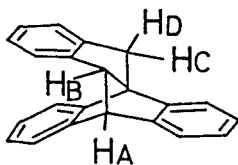
$\text{H}_\text{A}$  4.67471 (s)

$\text{H}_\text{B}$  4.11886 (s)

$\text{H}_\text{C}$  3.40652 (d)  $J=14.7\text{Hz}$

$\text{H}_\text{D}$  3.66018 (d)  $J=14.7\text{Hz}$

に観測され,  $\text{H}_\text{A}$  との NOE は,  $\text{H}_\text{B}$  が最も大きく, 次いで  $\text{H}_\text{C}$ ,  $\text{H}_\text{D}$  の順に小さい。また  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$  間および  $\text{H}_\text{B}$ ,  $\text{H}_\text{D}$  間には long range のカップリングが見られそれぞれの帰属を以下のように推定した。



#### 4. 光学活性な (26b) を用いた (59) および (60) の合成

##### 1) 光学活性な (26b) の合成 (eq. 4-5 参照)

300.3mg (0.682mmol) のジラモ体 (16b) に対してベンゼン中、室温で 2 当量のアルコール (44), 0.5 当量の [[8]-7ラウン-6, および 過剰量の水素化カリウムにより不斉合成を行ない、120mg (46.5%) の (26b) を得た。

2) 得られた (26b) のうち 92mg (0.226mmol) に THF 中室温で 3 当量のカリウムセブトキッドを作用させ, 38% の収率で (59) を得た。また 28% の収率で (26b) を回収した。

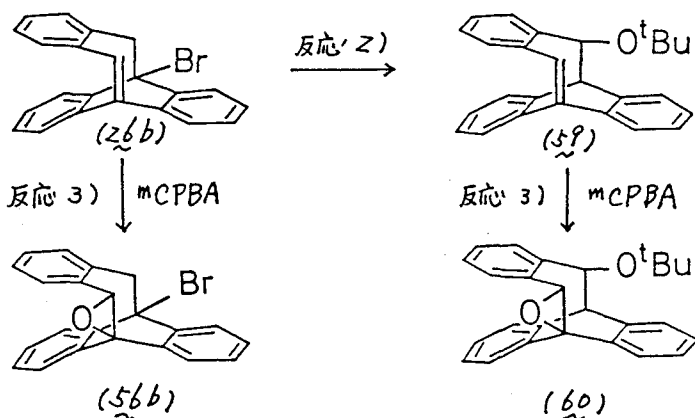
3) 1) で得られた (26b), 2) で得られた (59), (26b), および 別の反応で得られたラセミ体 (59) をそれぞれ m-CPBA によりエポキシ体 (56b), (60) とした。



4) それについて光学異性体分離カラムを用い HPLC 分析により e.e. を求めることを試みたがよい分離は得られなかった。そこで  $[\alpha]_D^{24.5^\circ}$  を測定したところ、以下の結果を得た。

		$[\alpha]_D^{24.5^\circ}$
光学活性 ( <u>60</u> )	(反応 2, 3)	$-40.3^\circ$ ( $c=0.29$ , BZ),
光学活性 ( <u>56b</u> )	(反応 2, 3)	$-83.6^\circ$ ( $c=0.25$ , BZ),

光学活性 ( <u>56b</u> )	(反応 1, 3)	$-91.8^\circ$ ( $c=0.17$ , BZ),
ラセミ体 ( <u>60</u> )	(反応 3)	$-8.6^\circ$ ( $c=0.35$ , BZ)



# Appendix 1

## 測定機器リスト

NMR	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	
	500MHz	125MHz	日本電子 JNM-GX500形
	400MHz	100MHz	日本電子 JNM-GSX400形
	100MHz		Varian XL-100形
	90MHz	22.5MHz	日本電子 FX-90Q形
	60MHz		日本電子 JML-PMX-60SI形

UV 日立 U-3400形自記分光光度計

mass 日本電子 JMS/01G/2形二重収束質量分析計(通常75ev)

IR 日立 EPI-G3形分光光度計

Xeランプ ウシオ U-501C

量子収率 Hgランプ:島津 SP-200

モノクロメータ:島津 GRATING2700, GROVES/MM

CD 日本分光 J-500C形円二色性分散計

旋光度 日本分光 DIP-4形デジタル旋光計

HPLC

システム1

日立 L-6000形高速液体クロマトグラフ  
 日立 L-4000形UV検出器  
 日立 D-2500形クロマトデータ処理装置

システム2

日立 635形液体クロマトグラフ  
 Union 高速UVスペクトロモニターSM303  
 日立 D-2000形クロマトデータ処理装置

融点 Mettler FP-2形(未補正)

ヤナコ Micro Melting Point Apparatus

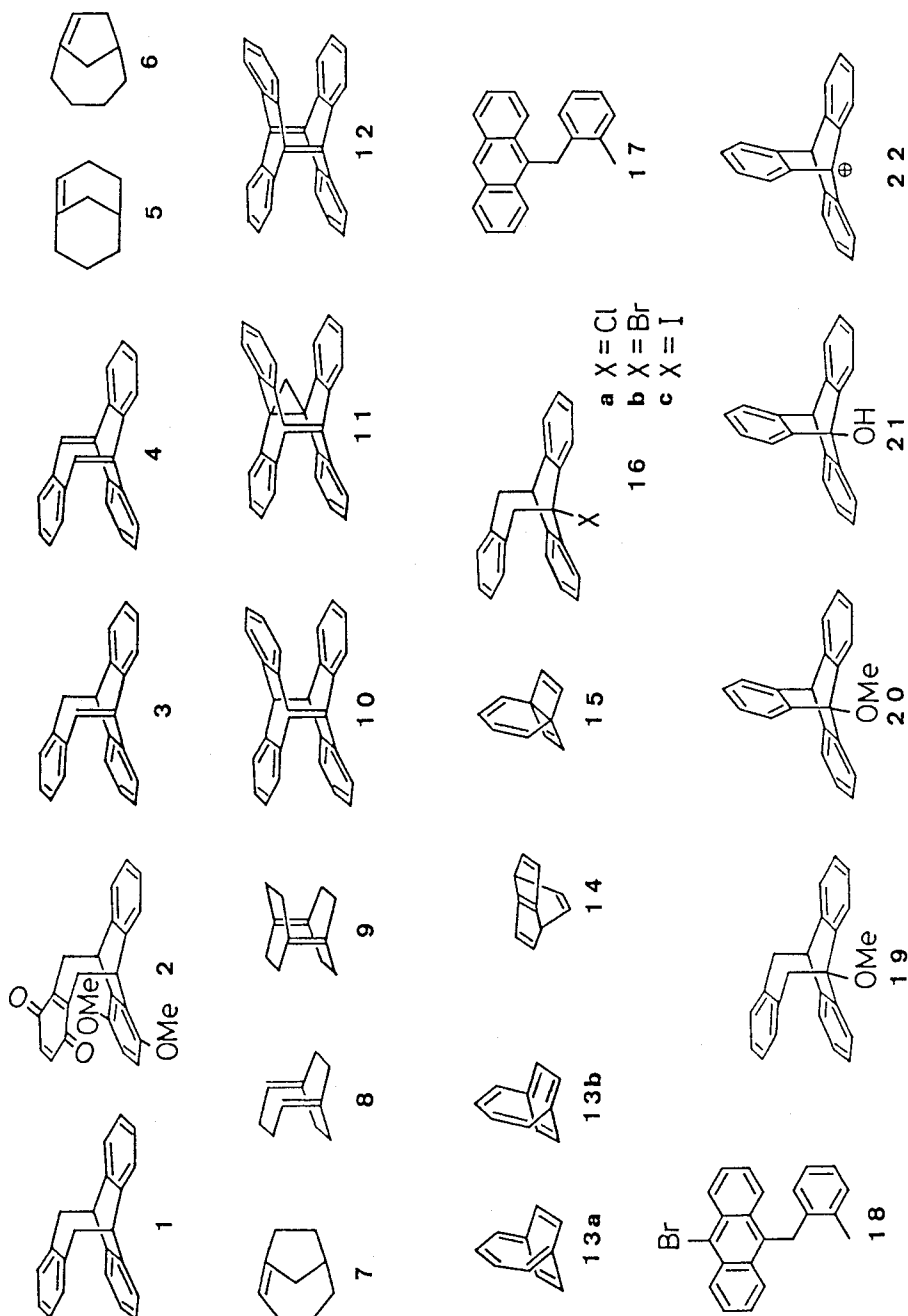
シリカゲル カラムクロマトグラフ:Merck Kiesergel 60 (70~230mesh ASTM)

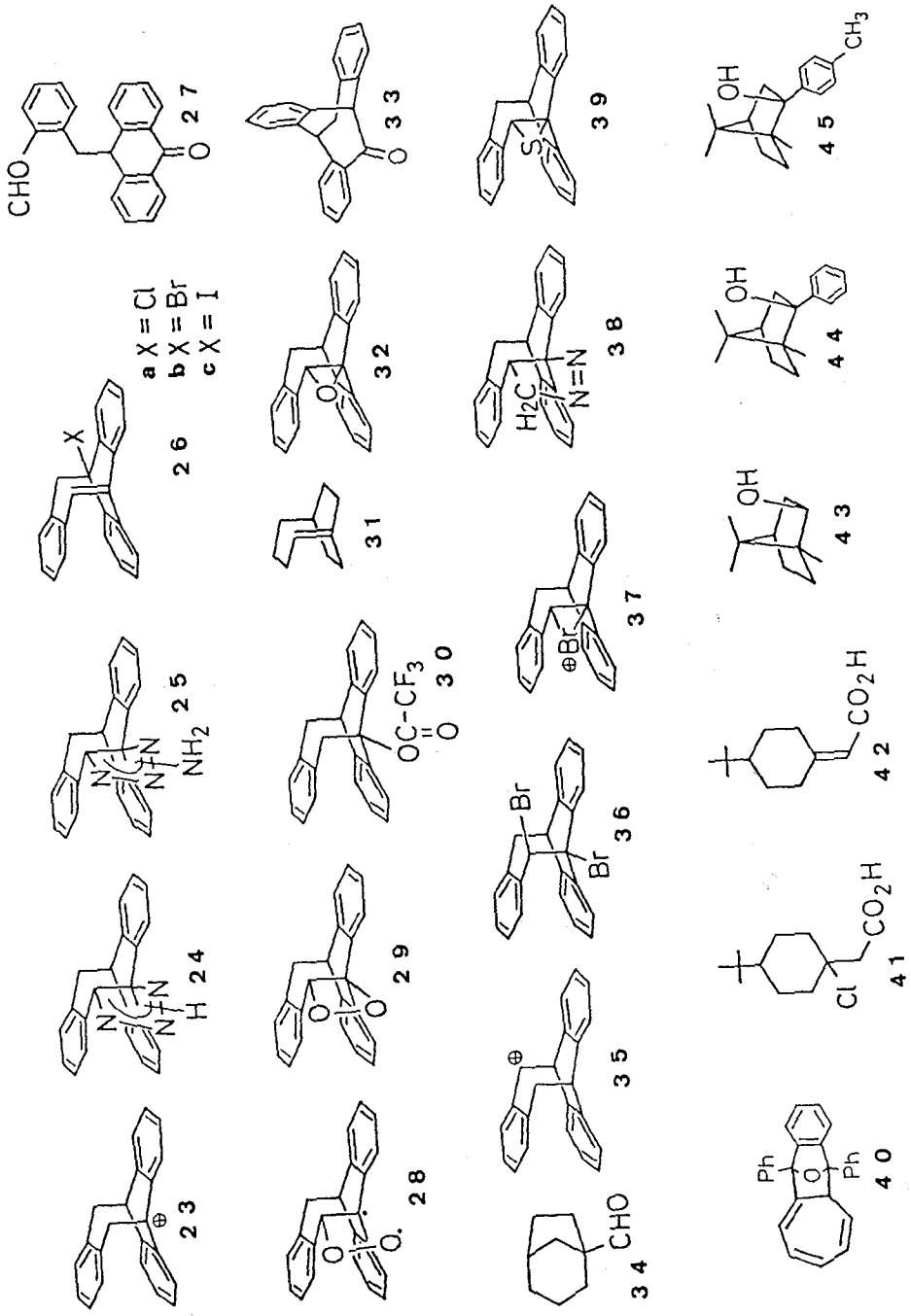
薄層クロマトグラフ :Merck Kiesergel GF254 (Type 60) (分取TLC含む)

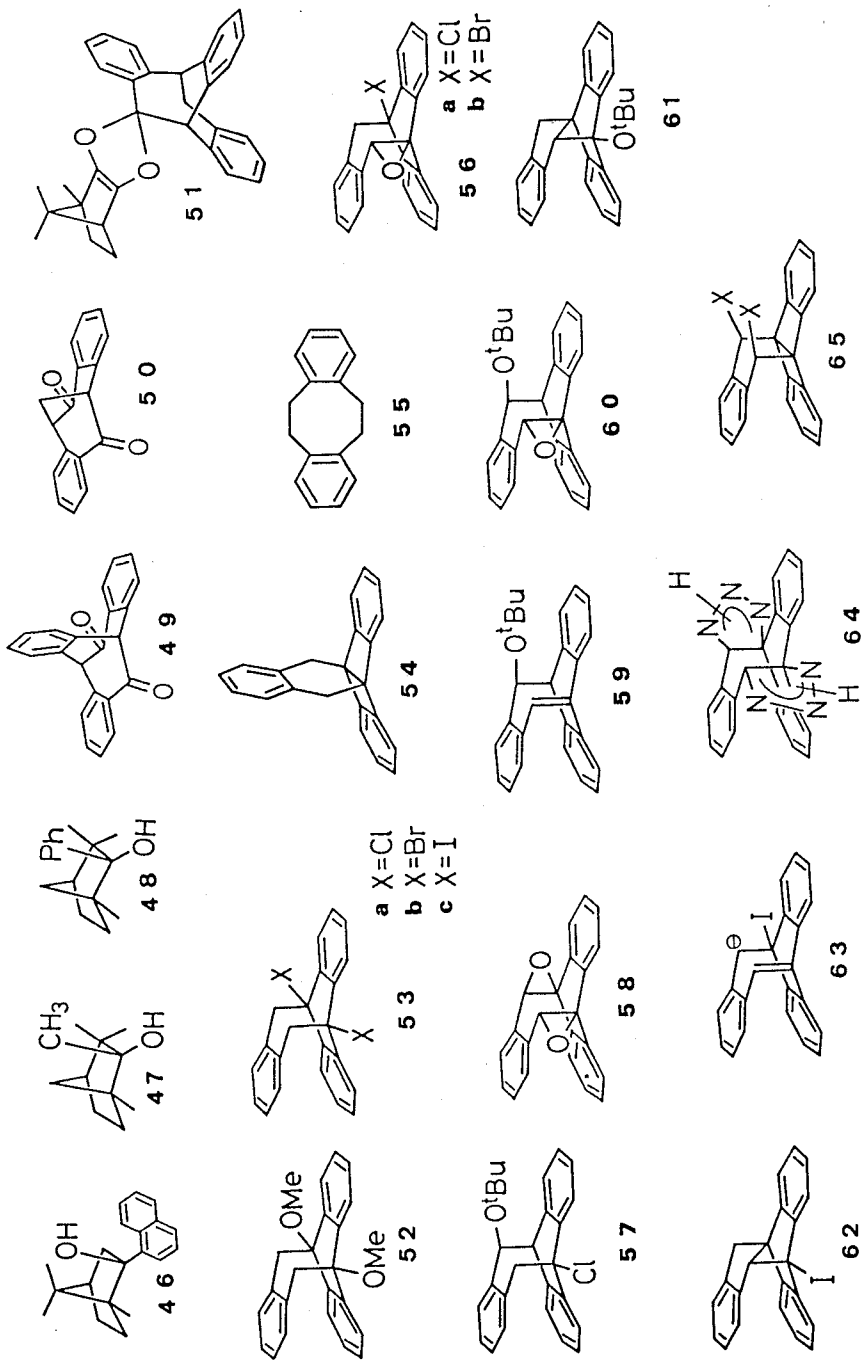
アルミナ カラムクロマトグラフ:Merck Aluminiumoxid 90 standardisient

(Aktivitass fufe II-III70~230mesh ASTM)

# Appendix 2







## Appendix 3

## 化合物Index

(化合物No.) - (記述ページ(実:実験項、D:データ項))

- 1-1, 11, 実39, D17, 24, 25, 39  
 2-1  
 3-1, 5, 8, 19, 20, 28~36, 57,  
 60, 実46, 48, 85, 90, 94, 96,  
 D22~27, 47, 67, 107  
 4-2, 4, 104, 111, 113, 実123  
 5-2, 29  
 6-2  
 7-2  
 8-3  
 9-3  
 10-3, 9, 21, 実48, D49  
 11-3, 9, 28  
 12-3, 9  
 13-3  
 14-3  
 15-4  
 16-8, 11, 15, 21, 103, 実a43,  
 b41, b43, c44, 49, D17, a43,  
b41, c44  
 17-11, 実40, D40  
 18-12, 実41, D42  
 19-15, 実42, D42  
 20-16, 実44, D44  
 21-16, 実45, D45  
 22-16  
 23-16, 29  
 24-18, 実45, D18, 45  
 25-19, 実46, D46  
 26-105, 106, 実123, D107,  
a124, b124, c125  
 27-28, 実50, D51  
 28-28  
 29-28  
 30-29, 実51, D51  
 31-30  
 32-30, 32, 33, 60, 68,  
 実52, 85, 87, 92, D52, 107  
 33-30, 31, 32, 68, 69,  
 実52, 85, 99, D53  
 34-31  
 35-31
- 36-33, 実54, D54  
 37-33,  
 38-34, 実54, D34, 55  
 39-36, 実56, D56  
 40-59  
 41-59  
 42-59  
 43-61, 75  
 44-61, 62, 74, 実88, D88  
 45-61, 62, 75, 実88, D88  
 46-61, 62, 75, 実89, D89  
 47-61, 62, 76, 実89, D89  
 48-61, 62, 76, 実90, D90  
 49-68, 70, 実85, 93, D70, 93  
 50-68  
 51-82, 実96, D97  
 52-101, 102, 実118, 119, D119  
 53-100, 105, 106, 実a120, b121  
 , c121, Da120, b121, c121  
 54-101, 103, 実122, 123, D103,  
122  
 55-102, 実118, D119  
 56-105, 106, 実123, Da125,  
b126, c127  
 57-105, 106, 実123, D127  
 58-105, 106, 111, 実123, D127  
 59-105, 106, 112, 実123, 131,  
D128  
 60-105, 106, 実123, 131, D128  
 61-105, 106, 108, 109, 113,  
 実123, D129  
 62-105, 106, 110, 114, 実123,  
D130  
 63-114  
 64-116  
 65-116
- トリフェニルエテン D50

## 謝辞

大阪大学に入学してはや 11年が過ぎました。四年生からは小田雅司先生の研究室に所属させていただき、御指導を仰ぎ、研究生活も7年、その間先生からは終始適切で温かい御助言をいただき、おかげで本研究も学位論文としてまとめることが出来ました。長い間本当にありがとうございました。ここに敬礼申し上げます。

研究室においては伊與田正彦先生、岡田恵次先生、川瀬毅博士からもその都度適切な御助言をいただきました。

キラルな化合物のHPLC分析にあたってはダイセル化学工業(株)の中田昭人博士に大変有益な御助言、御協力をいただきました。

化合物のスペクトルの測定、および構造決定を行なうにあたってはNMR実験室の李健一博士、土居幹嗣氏、安達清治氏、元素分析室の奥宮正和氏、林かずよ氏、質量分析室の安達廣氏の皆様に大変お世話になり多くの有意義な御助言をいただきました。

また、すでに研究室を出られて社会人になりれている諸先輩方、小田研究室で研究を共にした学生諸氏ならびに事務の安部貴子さんにも並々なりぬ御協力をいただきました。皆様、本当にありがとうございました。

最後になりましたが、私の長けた学生生活を全面的に理解、支援してくれた両親にこの場を借りて感謝の意を表します。

平成元年二月三日  
(1989年2月3日)

戸田三津夫