



Title	三重結合と芳香核を含む環状化合物
Author(s)	安藤, 喬志
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2335
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士學位論文

三重結合と芳香核を含む環状化合物

安藤喬志

三重結合と芳香核を含む環状化合物

第1部 三重結合と芳香核の間の トランスアニュラー染色効果

1 緒言	1
2 結果	3
3 考察	9
4 実験の部	20

第2部 転位反応による p,p' -架橋 ツフェニルアセチレンの合成 と物性

1 緒言	29
2 結果	35
3 考察	41
4 実験の部	52

近年多くの研究が行われるようになった環状アセチレン化合物の興味の焦点は次の3つに大別出来る。その1は完全共役系の問題であって、末端アセチレン化合物の酸化的縮合反応の改良により急速に大きな成果が得られて来た。完全共役ポリオレフィンの一部を三重結合で置き換えた Sondheimerらの「デヒドロア=ユレン類」¹⁾がその代表的なものであって、芳香族性との関連からア=ユレン類とともに興味が持たれている。また芳香核を含む系としては秋山らによる、アントラセン核を含む環状ポリアセチレン類²⁾が合成されている。焦点の2は三重結合の π -電子系によるトランスア=ユラー相互作用であり、その3は本来直線であるべき三重結合にかかるひずみの問題である。本論文の第1部は2の、第2部は3の問題に関するものである。

第1部 三重結合と芳香核の間のトランスア=ユラー 淡色効果

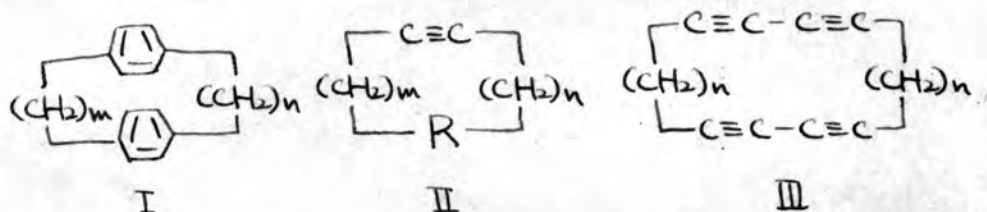
1 緒 言

環状化合物において結合にいない原子間の環を横切つた相互作用はすべてトランスア=ユラー相互作用と呼ばれる。特に2つの π -電子系を持つ環状化合物では2p軌道の電子が隣の直接結合した原子の2p電子とp- π 結合を作るだけでなく、

1) 例として F. Sondheimer, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 260 (1962).

2) S. Akiyama, S. Mioumi, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1293 (1960); *ibid.*, **35**, 1829 (1962).

環の相対する直接結合にいない原子の π と p - π 型の相互作用を起し得る。この型のトランスア=ユラー相互作用は Cram の 1,9-ジクロファン系列³⁾ (I) において構造, 反応の両面から最も詳細に研究されている。三重結合を含むものはやはり Cram によって一般式 II で示されるものが幾つか合成された⁴⁾が, R が三重結合で



あるもの ($m=n=4$) や ベンゼン核があるもの ($m=4, n=3$) を含め、すべての化合物がトランスア=ユラー相互作用というべき現象を示さなかったと報告されている。Sondheimer は脂肪族末端ジアセチレン化合物の酸化的縮合反応によって環状テトラセチレン (III, $n=3, 4, 5$) を合成した⁵⁾が, この化合物において 2 つのジアセチレン結合の間が短くなると ($n=3$) 紫外吸収スペクトルに深色移動が起り, 相対する三重結合間にトランスア=ユラー相互作用の生ずることを示した。

三重結合と芳香核の間のトランスア=ユラー相互作用を示す報告された唯一の例は 戸田 によって合成された o,o' -架橋ジフェニルジアセチレン誘導体⁶⁾ (IV) であるが, その後の研究で前記報告された環状単量体が実は環状二量体であったことが明らか

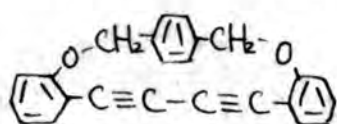
3) D. J. Cram et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1088 (1963) および 以前の文献。

4) D. J. Cram et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4090 (1955); **78**, 2518 (1956); **80**, 3108 (1958)。

5) F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, *ibid.*, **79**, 6263 (1957)。

6) F. Toda, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 874 (1961)。

になり、更に全く紫外吸収スペクトルの異なる環状単量体が



IV

得られ⁷⁾ なお詳細な検討がなされていない。

著者はこの三重結合

と芳香核の間のトランス=ユラー

相互作用を列のより単純な系において研究し相互作用の本質を明らかにする目的で本研究を行った結果、以下に述べるような相互作用とは全く異なった型のトランス=ユラー現象を見出し、更にこの現象から分子の空間配置を推定することが出来た。

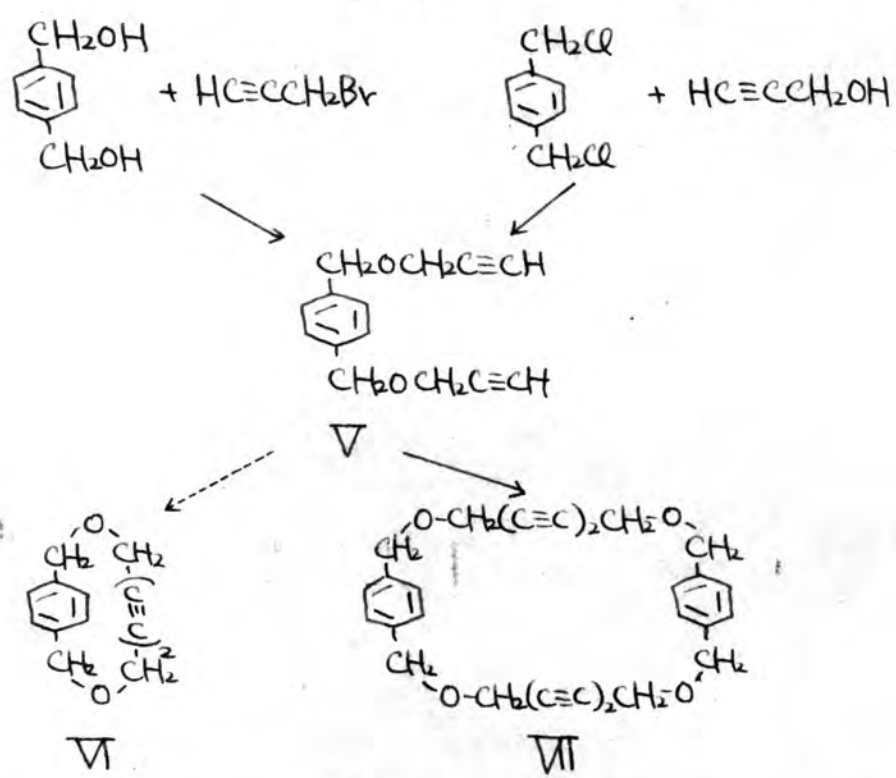
2 結 果

トランス=ユラー効果を生ずるためには2つの官能基を非常に近接した位置に固定することが必要である。しかしこのような化合物では当然大きな立体障害が生じ、元来活性化エネルギーの高い反応では目的とする化合物を生成しないと考へられる。一方末端アセチレン化合物の酸化的縮合反応がこのような環化に有用なことは先のテトラアセチレン(Ⅲ)の例から明かであり、また稀釈法を用いることにより分子内反応を優先させることが可能なこと⁸⁾も知られている。従って末端アセチレン結合を持つ適当な置換基を2つ芳香核に導入し分子内で酸化的縮合反応を行えば、生ずるアセチレン結合と芳香核とが環内の相対する近接した位置に持つ化合物が得られるであろう。

7) 佐古光雄, 未発表

8) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. & Ind.*, 1956, 737; *J. Chem. Soc.*, 1959,

この考えから著者は最初にベンゼン核を持つ化合物(VI)の合成を試みた。前駆物質である *p*-ビス(オキソメチル)ベンゼンツプロパルギルエーテル(V)は *p*-ビス(オキソメチル)ベンゼンと 3-ブロム-1-プロペン(臭化プロパルギル)から、あるいは *p*-ビス(クロメチル)ベンゼンと 2-プロペン-1-オール(プロパルギルアルコール)からの2つの方法で合成された。Vの酸化的縮合反応をペリリン-酢酸銅=銅の

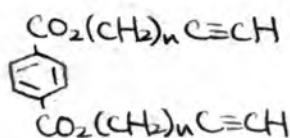


いわゆるEglinton法で行い、生成物をアルミナクロマトグラフ-1により精製したところ、 $165.5\sim 170.0^\circ\text{C}$ で分解する、光に不安定な無色の結晶が粗収率40%で得られ、その分析値はVの脱酸素縮合物、 $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$ に一致した。これが目的とする分子内縮合物(VI, 分子量212)であるかあるいは2分子間縮合物(VII, 分子量425)であるかを決定するため分子量を測定した。

ところカンファーを用いる Raoult 法では 447 となった。高温での分解、着色が著いたため Isothermal Distillation 法によっても測定したか 430 という値が得られ、このものは環状二量体 (VII) と分った。赤外および紫外吸収スペクトルもこの構造と矛盾しない。分子内反応を有利にするため稀薄溶液での反応させたか VII より低分子量のものは得られなかった。セリジエン-ナリール中에서도反応が得られなかったものは VII であつた。またこの条件下では収率が悪く生成物も純粋に困難のためセリジエン-ナリール-エーテルを用いる高度稀釈法⁸⁾での反応は行なわれた。更に酸素圧下で水-ナリール中塩化銅-塩化アンモニウムを用いた場合には反応が起らず V が回収されたのみであつた。

類似の化合物を合成しようとする試みはすでに Eglington⁵⁾ によつて行なわれているが、VIII ($n=1, 2, 4$) の分子内酸化的縮合は全て失敗している。

このようにして



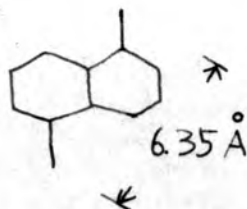
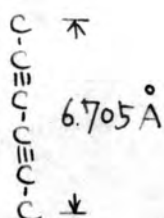
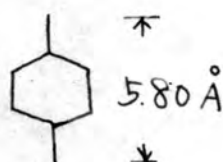
ベンゼン系列での試みは失敗

したがってここで考えなければ

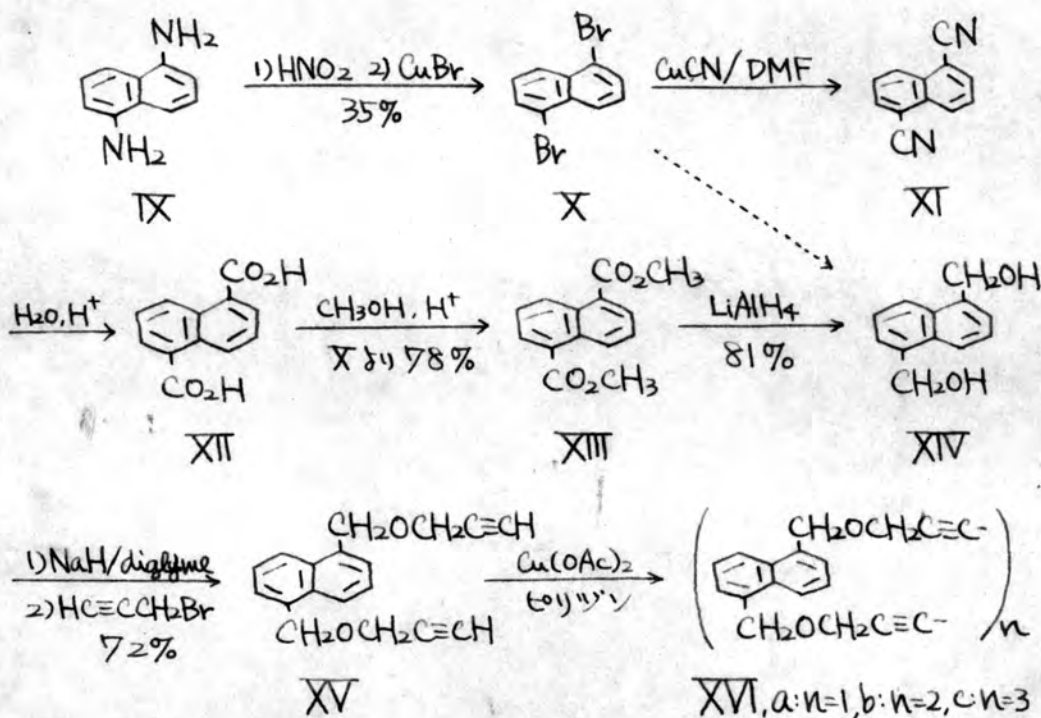
VIII

ならないのは目的とする化合物の分子構造である。すなわち芳香核と α -位の炭素原子はすべて一平面上にあり、ジアセチレン結合とそれに隣接する炭素原子もまた一直線上にある。従つてこの 2つの官能基と 2つのエーテル結合で環化させるためにはこれらの原子間距離が、大きく異ならない。よつて種々のデータ⁹⁾から問題の原子間距離を算出すると次のようになる。

9) G. W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry", p. 695, John Wiley & Sons, Inc., N. Y.



このデータは 目的とする化合物合成の困難さを明らかに示している。
 次に著者は 原子間距離から考へ より有利と思はれる ナフタリンの 1,5-位に架橋することを試みた。 合成経路は次の通りである。



前駆物質である 1,5-ビス(オキソメチル)ナフタリン ユツプロロヒル
 エーテル (XV) は 1,5-ビス(オキソメチル)ナフタリン (XIV) と 3-ブロム-1-プロ
 ピン (臭化アロハルヒル) から合成された。 グリコール, XIV は 既知物質¹⁰⁾
 であるが ナフタリンの ビス(クロルメチル)化の際, 1,4-誘導体の副生成物

10) G. Lock, R. Schneider, *Chem. Ber.*, **84**, 636 (1951).

と少量得られる 1,5-ビス(クロルメチル)ナフタリンから得たものであつて、大量に合成する方法は知られていなかった。そこで著者は大量に入手可能な 1,5-ツブアミナフタリン (IX) をテトラゾ化し Sandmeyer 反応⁽¹⁾ による 1,5-ツブロムナフタリン⁽²⁾ (X) とした。X の Grignard 試薬⁽²⁾ に対するホルムアルデヒド⁽³⁾ の反応⁽³⁾ は痕跡の XIV を与えたのみであつたのでまず N,N-ツブチルホルムアミド⁽⁴⁾ 中の ツブチル銅⁽⁴⁾ による 1,5-ツブアミナフタリン (XI)⁽⁵⁾ を得、加水分解⁽⁵⁾、エステル化および水素化リチウムアルミニウムによる還元を経て グリコール (XIV) を合成した。臭化プロピルアルコールによるエーテル化はグリコールを水素化ナトリウムによるアルコールと化かす行つた、このとき ツブキサンを溶媒とすると収率が悪く (20%)、ツブチルグリコールツブチルエーテルを用いると好収率 (72%) となる。

XV の酸化縮合はベンゼン系列と同様 ヒロリジン酢酸銅の Eglington 法⁽⁶⁾ をまず通常の条件で行つた、生成物をアルミナクロマトグラフィーにより精製したところ 3 つの留分に分れた。いずれも熱や光に不安定な結晶であつて、更に精製にも明確な融点を示すことなく分解する。紫外吸収スペクトルはほとんど同一でナフタリン核の存在を示す。また赤外吸収スペクトルには末端三重結合による吸収が無く環化の起つてゐる⁽⁷⁾ ことが明かである。分析値もすべて脱水素縮合物の組成に一致した。最初の留分

1) H. H. Hodgson, J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc., 1947, 80.

2) J. Salkind, Ber., 67, 1031 (1934).

3) K. Ziegler, Ber., 54, 739 (1921).

4) L. Friedman, H. Shechter, J. Org. Chem., 26, 2522 (1961).

5) G. Locke, Monatsh., 81, 850 (1950).

(13%) は ベンゼンで再結晶すると結晶ベンゼンを含むため、四塩化炭素-ツクロメタンによる再結晶すれば $190 \sim 200^\circ\text{C}$ で分解する結晶となる。

Rast 法で分子量を測定したところ 549 となる環状三量体 (XVII b, 分子量 525) と分った。結晶ベンゼンは 4 つの

固い官能基による固まった中空部分に入るのではないかと思われる。

第 2 留分 (11%) をベンゼンから再結晶し 130°C まで徐々に分解する結晶を得、分子量を測定したところ 723 となり環状三量体 (XVII c, 分子量 787) と推定した。

ただし分子量はいずれも第 1 回の測定値であり、分解着色が著しく繰り返し測定するに従って

大きな値を与えた。

第 3 留分 (11%) は難溶性のため精製が困難であり、恐らく環状四量体あるいはそれ以上の多量体との混合物と思われるが確認はしなかった。

分子内反応を促進するため セリジソン稀薄溶液中で反応を行い生成物をアルミナクロマトグラフ上において精製したところ、先に得られた環状二量体 (3.7%) よりも前に別の物質 (3.8%) が溶離した。

これをベンゼン-エタールから結晶化させると分解点 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ の無色の結晶は脱水素縮合物として正しい分析値を与え、赤外および紫外吸収スペクトルにも 1,5-置換ナフタリンの吸収を示した。

Rast 法による分子量は 310 となる目的とする環状単量体 (XVII a, 分子量 262) に近い値を示すが、

やはり分解が著しいため Vapor Pressure Osmometer を用いて測定したところ ベンゼンおよびテトラヒドロフラン中でいずれも 246 の値が得られ、単量体であることが確認された。

XVII a は不安定な物質で光による紫色の不溶性被膜を作り、分解するが溶液中 冷暗所に置けば長期間保存が可能である。

3 考 察

XVI a, b, c および XV の紫外吸収スペクトルを図1に示す。ただし同じ発色団数で比較するため XVI b は $\epsilon/2$, XVI c は $\epsilon/3$ を用いて示した。これから明らかなように XVI のスペクトルはほとんどナフタリン核の吸収に基くものであり、ツアセチレンの吸収は $245 \text{ m}\mu$ 付近の λ_{min} を埋めるのみである。また表1に示したように XVI a, b, c において吸収極大の位置にはほとんど変化がなく、予想したようなトランス=ユラー効果は起っていないかのように思える。

表 1

XVI a, b, c の紫外吸収スペクトルにおける吸収極大と分子吸収係数

XVI a	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$	230	278	288.5	300	315.5
	ϵ	53,100	4,760	5,780	4,110	410
XVI b	λ_{max}	231	278	288	298.5	315
	ϵ	123,400	13,380	16,380	11,380	1,180
XVI c	λ_{max}	230	277.5	287.5	298.5	315
	ϵ	190,200	21,420	26,490	18,540	1,746

(溶媒: リオキサン)

Cram の β -ラクトファン¹⁶⁾ や Sondheimer の環状テトラアセチレン⁵⁾ の例からも明らかなように トランス=ユラー相互作用が起ると一般に励起状態のエネルギーが下り、吸収極大は長波長へ移動すると考えられるが、XVI ではこのような深色移動は最大 $1.5 \text{ m}\mu$ であり、 β -ラ

16) (a) D. J. Cram et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 6132 (1954); (b) 81, 5977 (1959).

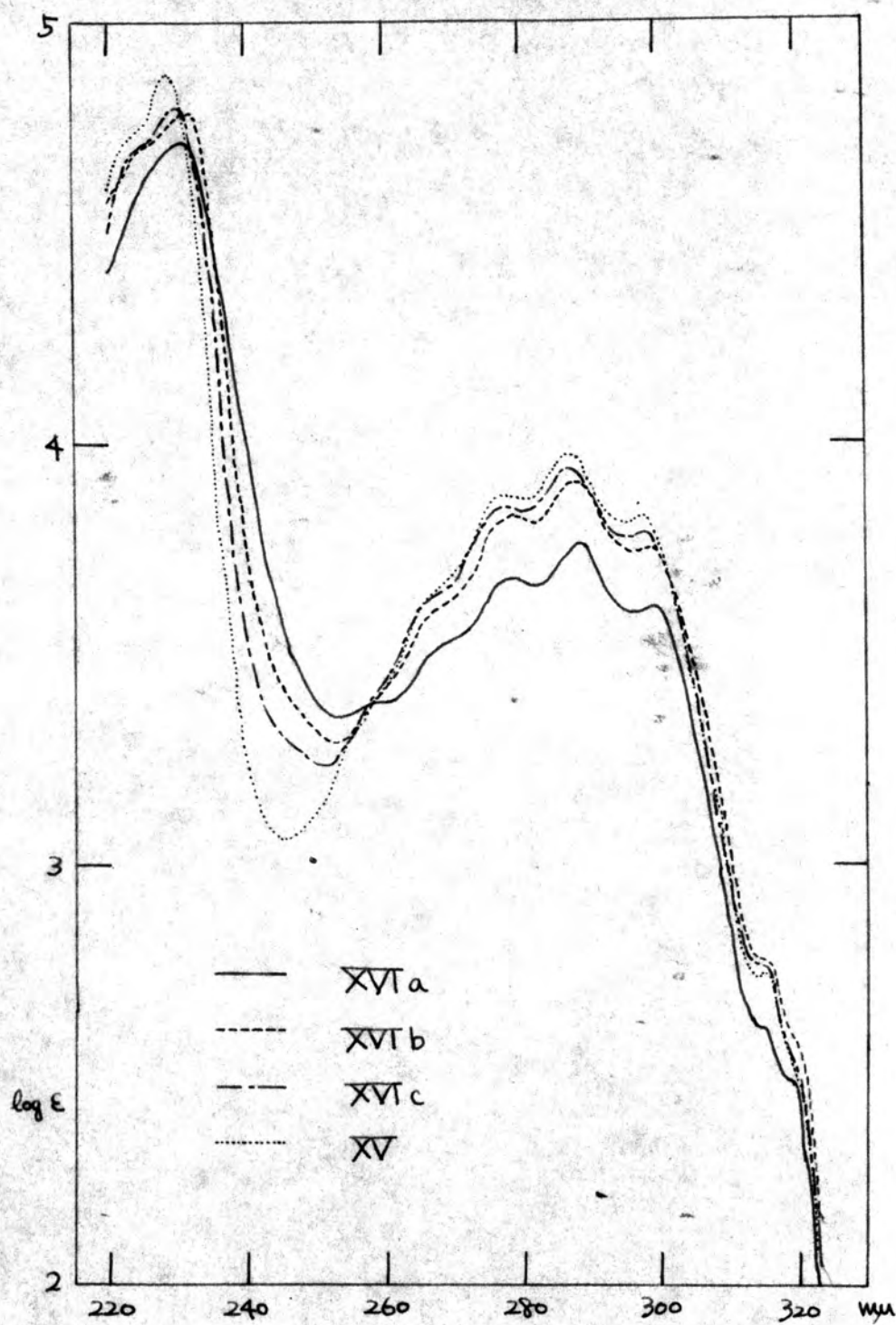


図 1. XVI a, b, c および XV の紫外吸収スペクトル (溶媒: リン酸ナトリウム)

ϵ は 1 吸光単位

11クロファンにある 21~29 μ m, テトラアセチレンにある 9 μ m と較べれば ずっと小さい。しかし一方 図1 から分かるように 分子吸収係数を以て算じた 発色団単位の吸収強度は 二量体と三量体ではほとんど変らず 単量体でのみ異常な減少をみせている。この減少が単量体における不純物の存在によるものでないことは 繰り返し異なったサンプルで測定しても 2倍以上の増加を示さないことでも分かる。また減少の程度が 各吸収帯で異なることも明らかである。各吸収帯の相対強度を 三量体 (XVIc) を 100 とし示せば 表2 のようになる。

表 2. 紫外吸収における相対強度 (XVIc を 100 とする)

吸収帯*	β ($\sim 230 \mu$ m)	para ($\sim 288 \mu$ m)	α ($\sim 315 \mu$ m)
XVIc	100	100	100
XVIb	97	93	101
XVIa	84	65	70

* Claeys の命名法による。

一方 天然の二重らせん構造を有する核酸の紫外吸収の強度が 二重らせん構造に在る モノヌクレオチドの吸収強度の和よりも減少しており、また 熱や酸によるこの核酸を変性し らせん構造をくずすと 吸収強度が増加することから知られている¹⁷⁾ この現象を

17) G. H. Beaven, E. R. Holiday, E. A. Johnson, "The Nucleic Acids" Vol. I, E. Chargaff, J. N. Davidson, Ed., Academic Press, Inc., New York, N.Y., 1955, p. 493; P. D. Lawley, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 481 (1956); R. Thomas, *ibid.*, 14, 1231 (1954); K. K. Reddi, *ibid.*, 37, 1 (1958).

理解するため 光による励起状態で生じる双極子が一定方向を向いて積み重ねられると吸収強度の減少(淡色効果, Hypochromism)が起り, 横に連ねられると吸収強度の増加(濃色効果, Hyperchromism)が起るという理論(図2)が生れ Tinoco⁽¹⁸⁾ による初めて定量的に扱われ, Rhodes⁽¹⁹⁾ による更に検討が加えられた。

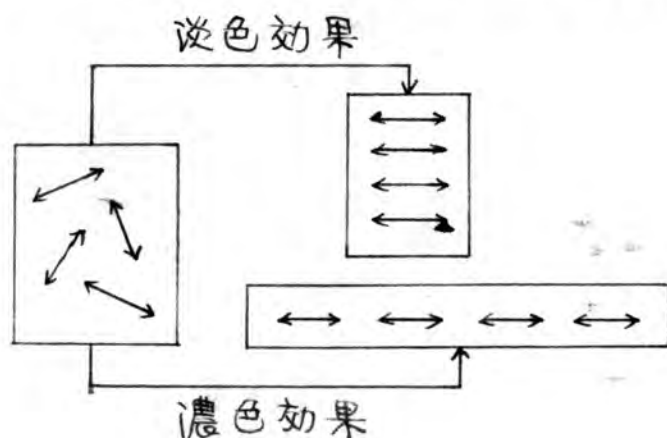


図2. 矢は発色団中の遷移モーメントを示す。

発色団の相互作用には電子交換, 軌道の重なりを伴うものと励起双極子間の分散力によるものの2種類が考えられ 緒言に述べたような π - π 相互作用と云われ来たものはすべて前者に属する。この相互作用は2つの官能基が非常に近い距離にあることが必要であるばかりでなく, それぞれの原子の位置が適当に重なり合い, 更に励起状態における発色団の軌道の符号が適切に一致している必要がある。これに対して後者の相互作用はもっと遠く隔った発色団の間にも働き その他の条件も必要とない。

(18) I. Tinoco, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4185 (1960).

(19) W. Rhodes, *Ibid.*, **83**, 3609 (1961).

Tinoco, Rhodes の理論は後者の相互作用に関するもので、彼らはこの理論から淡色効果の大きさを計算する式を提出し、これにデオキシリボ核酸についての実験データを代入して吸収強度の減少(モノヌクレオチドの約60%)を説明することに成功した。

ここで XVIa の分子構造を調べてみよう。ナフタリン核とツアセチレン結合の π -電子雲のために Stewart のモデルでこの構造を組むことは出来ないが、Dreiding のモデルを用いて 2 つの官能基の間隔を出来るだけ大きくするようにすると両者の間隔は $2.12 \sim 2.26 \text{ \AA}$, ツアセチレン結合がナフタリン核の短軸方向となす角 θ は $21 \sim 38^\circ$ と測定された。この構造の投影図の例を図 3 (A)(B) に示した。

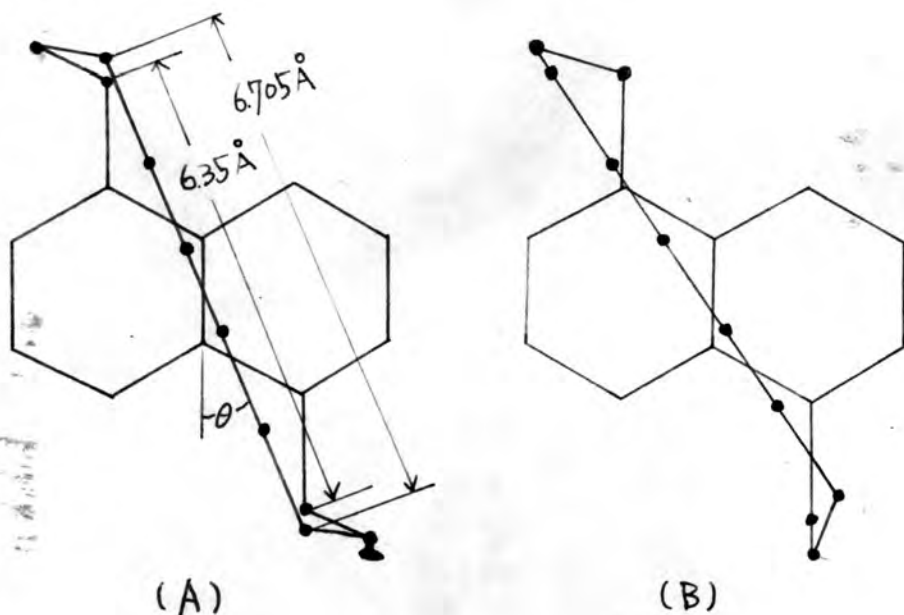


図 3

このモデルからも明らかなように XVIa はナフタリン核とツアセチレン結合の 2 つの発色団が非常に近接した位置に積み重なった構

造を持っている。Cram によれば 2つのインゼン環は $3.4 \text{ \AA}$ 以下に近づくば トランス=コラ相互作用を示す^{16a)} 三重結合の van der Waals 半径も インゼン環と ほとんど同じと考へるゆゑ、このモデルで得られた $2.12 \sim 2.26 \text{ \AA}$ は かなりずっと小さい。にも拘らず吸収極大の位置の移動が起らなかったのは ナフタリン核とツアセチレン結合が全く異った原子配置をもっているため 図3 からも分るよう互いに原子が重なり合うことがなく、また励起状態での軌道の符号も同じとは考へるはず、電子交換による軌道の混成が起らなかったためであろう。しかし分散力による相互作用は当然起り得、吸収強度の減少はこの効果に帰することゝ出来る。特に表2に示したようにナフタリン核の長軸に平行な遷移モメントをもつ β 吸収帯 (Clar の命名法. 遷移は $'Bb \leftarrow 'A$) において、長軸に垂直に分極する para 吸収帯 ($'La \leftarrow 'A$) において 大きな淡色効果が現われることは、図3の分子構造から考へて先の理論を支持するものと言へる。(この場合 para 吸収帯のすぐに乗っている α 吸収帯は考へない)。すなわち ここで得られた現象はトランス=コラ淡色効果と言ふべきものである。

次にこの淡色効果を定量的に検討してみよう。Rhodes の式は 核酸のような高分子に対するものであるが 低分子の2つの発色団のみの相互作用に置き換へると次のようになる²⁰⁾

$$\frac{f_{\beta,H}}{f_{\beta}} = 1 - 4K \sum_{\alpha (\neq \beta)} \frac{f_{\alpha}}{\tilde{\nu}_{\alpha}^2 - \tilde{\nu}_{\beta}^2} \times G_{\beta\alpha} \epsilon_{\alpha} \epsilon_{\beta} \quad (1)$$

20) Tinoco の式も本質的には同じものである。後の計算も全く同じ結果を与へる。

$f_{\beta, H}$: β 吸収帯に淡色効果があったときの振動子強度

f_{β} : β 吸収帯の本来の振動子強度

$$K = \frac{3e^2}{8\pi^2 c^2 m} = 1.07 \times 10^{10} \text{ Å}^3 \text{ cm}^{-2}$$

e と m は電子の電荷と質量, c は真空中の光速

$$\bar{V}: \text{Å}^{-1} (\text{cm}^{-1})$$

$$G_{\beta\alpha} = \left[\frac{\mathbf{e}_{\beta} \cdot \mathbf{e}_{\alpha}}{R_{\beta\alpha}^3} - 3 \frac{(\mathbf{e}_{\beta} \cdot \mathbf{R}_{\beta\alpha})(\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{R}_{\beta\alpha})}{R_{\beta\alpha}^5} \right]$$

$\mathbf{e}_{\alpha}, \mathbf{e}_{\beta}$: α および β 発色団の π 軌道の遷移ベクトルの方向の単位ベクトル

$\mathbf{R}_{\beta\alpha}$: 2つの発色団の中心の間の距離ベクトル

振動子強度 f は

$$f = \frac{2303 m c^2}{\pi e^2 N_0} \int \epsilon d\bar{V} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{V}$$

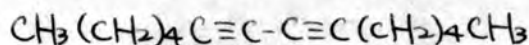
N_0 : アボガドロ数

ϵ : 分子吸収係数 ($\text{L}/\text{mole} \cdot \text{cm}$)

から実験的に求めらるが、もし淡色効果で起る吸収スペクトルの形に变化がないならば (1) 式の $f_{\beta, H} / f_{\beta}$ は吸収極大の吸収係数の比に一致する。 (1) 式の第2項の前半は分極率に關係し、後半は2つの発色団の空間配置に關係する。もし両者ともに正負があるため第2項は正にも負にもなり、従って $f_{\beta, H} / f_{\beta}$ は1より大きくも小さくもなる。また α と β を λ 中換えることにより (1) 式は反対称になり、このことは $\alpha < 0$ 遷移が f_{β} を減少せしめるならば反対に $\beta < 0$ 遷移が f_{α} を増加せしめ、従って全電子遷移の全強度は変らないことを示している。

すなわち 淡色効果といふ 濃色効果といふも 同一現象の 2つの面にすぎない。

す2 テトラデカ-6,8-ジーン (XVII) は イソオクタン中で 226 μ (ϵ 360), 240 μ (ϵ 350) および 254 μ (ϵ 200) の 3つの



XVII

単純なヒュッケルモットスペクトルを与える⁵⁾ 溶媒は異なるが、この値

を ツアセチレン部分の吸収として用い、ナフタリン核の吸収として 淡色効果の考へることはない 三量体 (XVIc) の値を、非振動子強度として近似

式 $f = \epsilon \times \bar{\nu} / 0.464 \times 10^9$ を用いて ナフタリンの 2つの吸

収帯が ツアセチレンの 3つの吸収帯との相互作用によって どのように変わるかを計算してみた。空間配置の項に $R = 2.26 \text{ \AA}$ と

$\theta = 21^\circ$ を代入し 2つの発色団と核中心間の距離ベクトルが直交する (図3 (A) に相当する) として計算すると f_H/f は β 吸収帯

で 0.88, para 吸収帯で 0.50 となり 実験の 0.84 および

0.65 (表2) とは 多少異なった値となる。 $\epsilon = 2$ の 実験の

f_H/f を用いて 距離と角度を計算すると $R = 2.46 \text{ \AA}$ および

$\theta = 28^\circ$ という値が得られた。 2つの官能基のなす角度は

モデルから得た値とよく一致をみせたが、両者の距離はモデルよりも遠くなっている。これは 2つの官能基の反発力を考へれば、

当然 起り得ることである、例として 110ナフクロファレン (I) の $m=n=2$

の場合には 2つのベンゼン環が曲がっていることが 結晶解析から確かめられている²¹⁾

XVIa の場合には ひずみは かなり大きくなり、

実際 紫外吸収の吸収極大が 変らないことや 赤外吸収スペクトルの

ナフタリン核および 芳香族水素による吸収に異常のないことは、ナフタリン

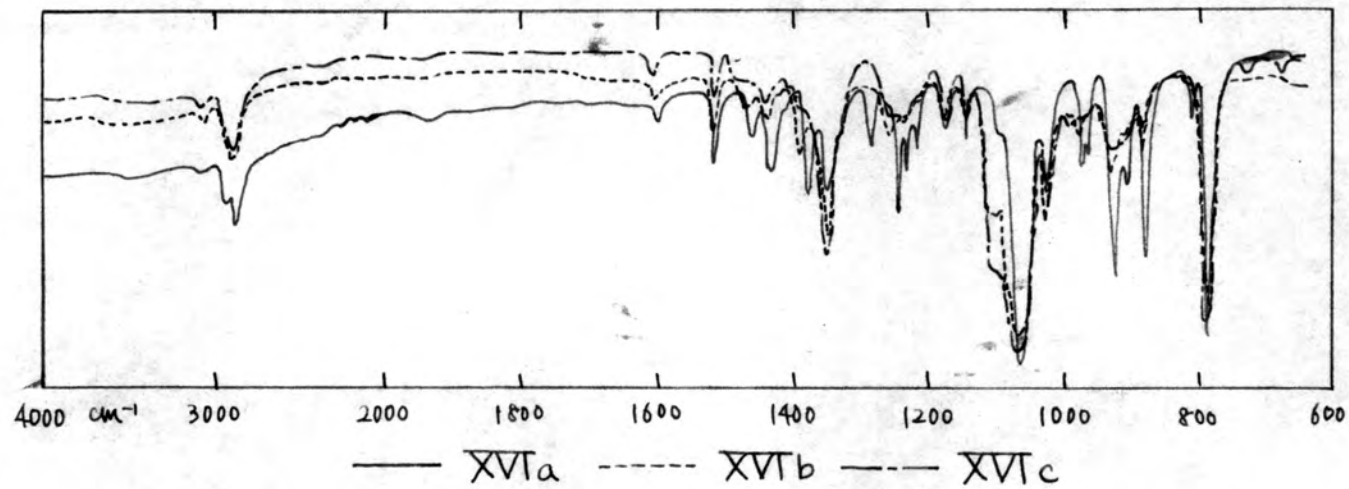
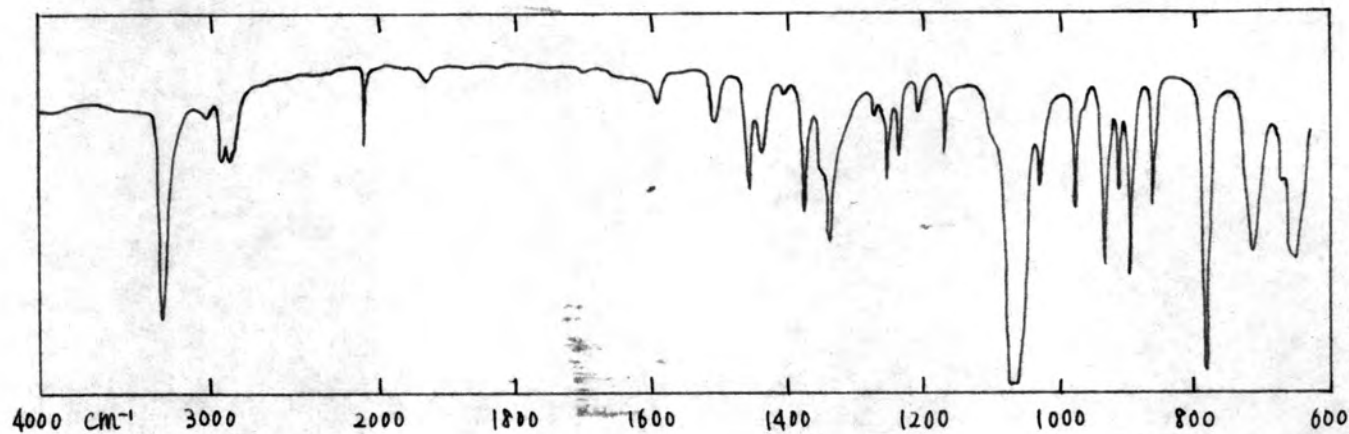
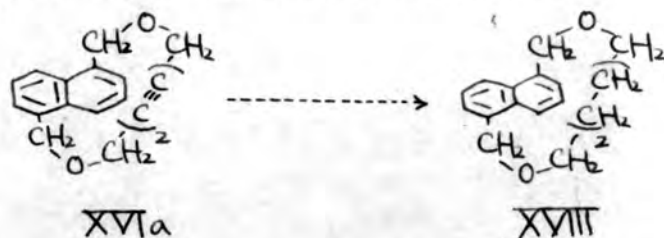


図4. XV と XVIa, b, c の赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤)

核が曲²¹がないこと E 示している (図4)。一方脂肪族炭素-水素結合の吸収や、炭素-酸素、炭素-炭素結合による指紋領域には異常性とは言えないまでも相当大きな変化が XVI a と XVI b, c の間にあることから、ひずみは主に架橋鎖にかゝっているものと思われる。また XVI b および XVI c が対称的に置換したヘキサツイン系によくみられるように = 置換アセチレンの吸収を全く示さないのに対し、XVI a は $2100 \sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ に非常に強²²はあるが、一連の吸収を示すことも架橋鎖におけるひずみと関係があるものと考えられる。たともしひずみにより、アセチレン結合が曲げられると吸収極大の移動や吸収強度の変化が起り先の計算の誤差となるが、その変化を確認、評価することは出来ないためここでは無視する²²⁾。

ナフタリン核の吸収に対して、ひずみの影響が無視出来るかどうかは同じようなひずみを有し発色団の無い架橋基をもつナフタリン-1,5-ジエン化合物を合成して確認する必要がある。このため XVI a を接触還元し 1,5-ビス(オキソメチル)ナフタリン ヘキサメチレンエーテル (XVIII) を合成することと種々の触媒を試みたが、パラジウム-炭素 および Lindlar 触媒²³⁾ のいずれもが 三重結合の還



元と同時に水素化分解を行つたため明確な結果を得ることは出来なかった。

22) この場合 深色および濃色移動は ν_{H}/ν を小さくし、浅色および淡色移動は ν_{H}/ν を大きくする。

23) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 446 (1952).

なお、先に述べたようにナフタリン核の吸収が、ツアセチレンの励起の影響を受けず、逆にツアセチレンの吸収もナフタリン核の励起によって変化し、実験的に得られたスペクトルは互に影響し合った2つの吸収の和となっている筈である。実際、後者の値を計算することも出来るが、振動子強度の小さな吸収が大きな発色団の影響を受けるときは計算の誤差が大きくなりあまり信用出来ない。またその値としては多少程大きくなることはなく、XVIaで得られたスペクトルはほとんどナフタリン核の吸収に基づくことから出来るから、淡色効果の計算の際にはこれを無視して差し支えないと思われる²⁴⁾。

以上述べたように、幾つかの近似や仮定を含むとはいっても淡色効果の現象から分子構造が推定出来たということは興味深い。淡色効果の理論は一定の規則正しい配列の発色団をもつ化合物ならば全に適用することが出来るとされているが、これは淡色効果の見出された化合物の例は少く²⁵⁾ 高分子化合物に限られており、遷移モーメントの大きさや方向について正確な知識のないものはかりであった。この理論が核酸やたんぱく質などの生体活性な高分子化合物の構造について重要な情報を与えてくれると思われるだけに、この現象を分子構造や励起状態の電子構造についてよく知られているもっと小さな化合物で定量的に追求することは興味あることと思われる。

24) ナフタリン核の振動子強度をナフタリンのその値からその値を考慮して $f=0.81$ (β吸収帯) および 0.17 (para吸収帯) とし、 $R=2.46 \text{ \AA}$, $\theta=28^\circ$ とし計算するとツアセチレンの $226 \text{ m}\mu$ 吸収帯は $f_H/f = 8.00$ ($\epsilon=2880$)、 $254 \text{ m}\mu$ 吸収帯は $f_H/f = 1.36$ ($\epsilon=270$) となり XVIa のスペクトルは大きな影響を持たないことが分る。また $240 \text{ m}\mu$ 吸収帯の f_H/f は -1.55 と負になってしまう。

25) K. Imahori, J. Tanaka, J. Mol. Biol., 1, 359 (1959).

4 実験の部*

4.1 p-ビス(オキシメチル)ベンゼン ユツロロロギル エーテル

合成

4.1.1 p-ビス(オキシメチル)ベンゼン より

p-ビス(オキシメチル)ベンゼン 8.6 g (0.06 mol) と 54.5% 水素化ナトリウム、デイスル¹⁰-ツヨ¹¹ 5.3 g (0.12 mol) を ツオキサン 80 ml 中で 12 時間 還流し 冷却後 かきまぜつ 3-ブロム-1-プロピン 14.3 g (0.12 mol) を ツオキサン 30 ml に 溶かし加える。7 時間 還流し ツオキサンを 減圧留去, 水を加え エーテル¹² で 抽出, 水洗, 乾燥後 エーテルを 留去, 残った 褐色の油状物を アルミナクロマトグラフィー¹³ により 精製すれば 淡黄色の結晶 2.6 g (収率 20%) が得られ, 次の反応には このものを 用いた。

4.1.2 p-ビス(クロルメチル)ベンゼン より

粉末 水酸化カリウム 7.9 g (0.14 mol) を含む ツオキサン 50 ml を 50°C に 加温におき p-ビス(クロルメチル)ベンゼン 8.8 g (0.05 mol) と 2-プロピル-1-オール 6.7 g (0.12 mol) を ツオキサン 70 ml に 溶かし加え 上の液に かきまぜつ 滴下し。30 分間 50°C で 反応せしめ, 4 時間 40 分 還流し ツオキサンを 減圧留去, 水を加え エーテル¹² で 抽出, 水洗, 乾燥後 エーテルを 留去し 黄色の結晶を得た。アルミナクロマトグラフィー¹³ により 精製すれば 3.15 g (29.4%) の 粗結晶 (V) が得られた。次の反応には このものを 用いた。更に アルミナクロマトグラフィー¹³ により 水-エーテル¹² の 再

* 融点は 全に 補正していない。赤外吸収スペクトルは 日立赤外分光光度計 EPI-2 型を用い KBr 錠剤法で, 紫外吸収スペクトルは 日立紫外分光光度計 EPS-2 型で測定した。

結晶による精製すれば無色の薄片状の結晶となった。mp 34.2~34.7°C。
赤外吸収スペクトルには末端三重結合に基づく吸収 (3300 および 2105 cm^{-1})
を示す。

分析値 C 78.48%, H 6.61%

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ との計算値 C 78.48%, H 6.59%

紫外吸収スペクトル (テトラヒドロファン)

λ_{max} : 225 μm (ϵ 7,340), 262 μm (ϵ 257)

4.2 p-ビス(オキシチル)ベンゼンジプロピルギリエーテル(V)の 酸化縮合反応

V 1.0 g と酢酸銅=銅-水和物 1.0 g をトルエン (20 ml) に
溶かし 50°C で 20 分間反応, 35°C 以下でトルエンを留去, 水に
加えてエーテルで抽出, 酢酸銅水溶液で洗い, 乾燥, エーテルを
留去して淡黄色の結晶 0.4 g を得た。アルミナ (Woelm 中世,
16 世度 III) クロマトグラフィーの四塩化炭素-ベンゼン (1:1) 溶出部から得た
無色の結晶 0.15 g をベンゼンで再結晶し mp 165.5~167°C
(分解) の無色柱状晶を得た。

分析値 C 78.87%, H 5.69%

$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2)_n$ との計算値 C 79.22%, H 5.70%

分子量 (Rast法) 447

(Isothermal Distillation法) 430

$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2)_2$ との計算値 425

紫外吸収スペクトル (テトラヒドロファン)

λ_{max} : 226 μm (ϵ 15,560), 245 μm (ϵ 1,560),

259.5 μm (ϵ 1,158)

以上の環状二量体 (VII) と分った。

4.3 1,5-ジブROMナフタリン(X)の合成

濃硫酸 80 ml, 水 1200 ml と 1,5-ジブROMナフタリン(IX) 48 g の混合物を 0°C に冷やしておき, 之に亜硝酸ナトリウム 48 g と 水 400 ml に溶かした液を混ぜて 15 分間を滴下し, 0°C に保ち 2 時間反応させ, 更に尿素 8 g を加えて 10 分間後に析出した。別に臭化チ-銅 120 g を 47% 臭化水素水 2400 ml に溶かし 還流におき 先の冷却にテトラジ-ウム塩の液を 1 時間 30 分を 還流下に加えた。かき混ぜて 更に 30 分還流し 放置冷却後 黒色の生成物を吸引析出, 水洗, 更に炭酸ナトリウム水溶液で 洗ひ 再水洗, 乾燥した。エタノールから 2 回再結晶, 活性炭処理に 黄色の結晶 26 g (30%); mp 126~128°C を得た。母液から 4 g を回収出来る。次の反応には このものを 使用した。更に再結晶を重ねれば 無色の結晶となる。mp 131.2~131.8°C (文献値¹⁵⁾ mp 131°C)。

分析値 C 41.75%, H 2.25%, Br 55.94%

C₁₀H₆Br₂ の計算値 C 42.00%, H 2.11%, Br 55.88%

4.4 1,5-ナフタリンジカルボキシ酸(XII)の合成

1,5-ジブROMナフタリン(X) 185.9 g (0.65 mol), ナ-チチ銅 139.7 g (1.56 mol), N,N-ジメチルホルムアミド 600 ml を かき混ぜて 加熱し 6 時間還流した。反応液を温かい 水に エチレンジアミン 300 ml, 水 1200 ml の中へ加えて 50~70°C で 30 分間かき混ぜた後析出, 20% エチレンジアミン水溶液 500 ml で 洗ひ, 水洗, 更に温かい 10% ナ-チチナトリウム水溶液 500 ml で 洗ひ 再水洗後乾燥した。

母液を 2 回 1,5-ジブROMナフタリン(XI) 粗生成物全量,

146.6 g の濃硫酸 390 ml, 水 230 ml の混合液に加し加熱,
油浴の温度を $170-180^{\circ}\text{C}$ に 1-2 時間半おきセット後 水 1500 ml
を加し, 水に可溶性と油相とを洗い. この粗ツカルボン酸を
アモウム塩に 12 倍炭処理後 濃塩酸で再び沈殿せし精製,
1,5-ナフタリンツカルボン酸 (XII) (27.0 g) を得た.

なお ツリナナフタリン (XI) はエタノール, 酢酸あるいはメタノール
で再結晶すれば 無色の結晶, mp $268-269^{\circ}\text{C}$ (封管中, 文献値⁵⁾
は mp 270°C) となる.

分析値 $\text{C } 80.81\%, \text{H } 3.42\%, \text{N } 15.69\%$

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2$ との計算値 $\text{C } 80.88\%, \text{H } 3.39\%, \text{N } 15.72\%$

4.5 1,5-ナフタリンツカルボン酸ツナリル (XIII) の合成

上で得た酸 (XII) 全量を加し 1870 ml, 濃硫酸
295 g と 28 時間還流, 冷却後析出した結晶と油相, 少量の
メタノールを続いて 10% 炭酸カリウム水溶液, 水で洗い乾燥すれば
エステル 128.1 g を得た. (X の全収率 80.9%).
更に母液から 11.5 g を回収出来る. メタノールから再結
晶すれば mp $117-118^{\circ}\text{C}$ (文献値⁵⁾ mp 120°C) となる.

分析値 $\text{C } 68.86\%, \text{H } 4.95\%$

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ との計算値 $\text{C } 68.84\%, \text{H } 4.95\%$

4.6 1,5-ビス(オキメチル)ナフタリン (XIV) の合成

水素化リチウムアルミニウム 41.0 g (1.08 mol) をエーテル
1600 ml に加しおきませる還流, エステル (XIII) 97.7 g
(0.4 mol) を抽出し反応容器へ導いた. 7 時間で全部が
導入されその後 1 時間還流にのち冷下し湿ったエーテルを
滴下し生成した錯化合物を稀硫酸で分解した. グリ

コ-ル (XIV) は エーテルに 難溶 であるため 抽出せず にもち加温して
エーテルを 出来るだけ 留去し、残った 小溶液中の 結晶を 冷却後
汁過 水洗すのは XIV が 無色の 結晶 として 得られた。エーテルに
再結晶すれば 52.7 g (70%) となり 母液から 7.9 g が 回収出来る。
更に 再結晶を 昇華 による 精製 すれば mp $185.5 \sim 186.5^\circ\text{C}$ (文
献値¹⁾ mp 191.5° (補正) となる。

分析値 C 76.49%, H 6.44%

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ とした 計算値 C 76.57%, H 6.43%

4.7 1,5-ビス(オキソチアール)ナフタリン ジプロピルエーテル
(XV) の 合成

ジエチルグリコ-ルジチアルエーテル 250 ml に 小素化ナトリ
ウムジスルホン 288 g (含量 50%, 0.6 mol) と グリコ-ル (XIV)
28.2 g (0.15 mol) を 加え 室温で 30 分間、更に ゆっくり加温し
 130°C で 8 時間 激烈に 攪拌した。3-ブロム-1-プロピル 71.4
g (0.6 mol) を ジエチルグリコ-ルジチアルエーテル 100 ml に 溶
かした 液を 攪拌しつつ 30 分間 室温で 上の液に 滴下した。激烈な
反応が おき、温度が 下り始めたら 加熱し 65°C で 8 時間
攪拌した。溶媒を 100°C 以下で 減圧留去し 冷却、湿った
エーテル 結晶と 水とを入れ エーテル抽出、水洗、不溶物を汁過して
乾燥した。エーテルを留去した 残渣から 11-ラフィン エ石油エーテル
で 抽出、残りを エーテルから 再結晶、活性炭処理して 28.5 g
(72%) の XV を 黄色結晶 として 得た。更に 再結晶して mp
 $79.7 \sim 80.5^\circ\text{C}$ の 結晶 21.9 g を 得、次の 反応に 用いた。

分析値 C 81.64%, H 5.99%

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ とした 計算値 C 81.79%, H 6.10%

赤外吸収スペクトルは図4に、紫外吸収スペクトルは図1に示した。

4.8 1,3-ビス(オキゲタリル)ナフタリン ユツプロピルギン エテル

(XV)の酸化縮合反応

この反応中 光を出米だけ±2きり、溶媒は窒素気流中
出米だけ低温で減圧留去した。

4.8.1 濃厚溶液での反応

XV 1.0 g と 酢酸銅-銅-氷和物 10 g をセリツン
100 ml 中 70°C で 15 分間反応し 冷却後 無機物を濾過、濾液
からセリツンで減圧留去し ベンゼンを加えて再び留去、水を加えて
ベンゼン1 L で抽出した。抽出液を酢酸銅水溶液、続いて
水で洗い 不溶物を濾過後 乾燥した。ベンゼンで減圧留去
すれば 黄褐色の結晶 0.42 g が得られ直ちにアルミナ (Woelm
中世, 活性度Ⅲ) クロマトグラフィーによる分離精製した。

四塩化炭素-ベンゼン(1:1) 溶出部から得た結晶 0.13 g
をベンゼンから再結晶して得た結晶は 融点測定時の様子も、分
析値、Rast法による分子量測定、紫外吸収スペクトルにおける吸
収強度の減少 および 赤外吸収スペクトルにおける 683 cm^{-1} の吸収
などから 結晶ベンゼンを持つものと分ったので 四塩化炭素-ツ
クロルメタンで再結晶した。 分解点 190~200°C。

分析値	C 82.03%, H 5.31%
($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$) _n とした計算値	C 82.42%, H 5.38%
分子量(Rast法)	549
($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$) ₂ とした計算値	525

従って環状二量体 (XVI b) と分った。

ベンゼン溶出部から得た 0.11 g をベンゼンから再結晶する

と不定形の結晶となり， -41° から 130° まで徐々に分解する。

分析値 C 82.50%, H 5.56%

$(C_{48}H_{14}O_2)_n$ とした計算値 C 82.42%, H 5.38%

分子量 (Rast法) 723

$(C_{48}H_{14}O_2)_3$ とした計算値 787

従って環状三量体 (XVIIc) と分った。

上に示した XVIIb および XVIIc の紫外吸収スペクトルには
図1と表1に、赤外吸収スペクトルは図4に示した。

最後のエーテルおよびテトラヒドロフラン溶出部は難溶性のため
精製出来なかったが、赤外吸収スペクトルはほとんど環状三量体
(XVIIc) に一致し、末端三重結合に基づく吸収はなかった。従って
環状四量体あるいはそれ以上の多量体との混合物と思われる。

4.8.2 稀薄溶液への反応

酢酸ナトリウム水和物 60 g を含むヘリツソ 1000 ml を
 60° に温め、その中へヘリツソ 3000 ml に溶かした XV 6.0 g を
20 時間ほど滴下した。ヘリツソを約 700 ml までは減圧濃
縮し、こし、ベンゼンを加えて沈澱した無機物を濾過し、濾液を
更に濃縮乾燥した。残渣に少量のベンゼンで抽出、
抽出液を酢酸銅の溶液で洗い、更に水洗、乾燥後ベンゼン
で溶かし生成物をアルミナ (Woelm 中性, 活性度 IV, 150 g)
クロマトグラフィーにかけた。四塩化炭素 および 四塩化炭素-
ベンゼン (1:1) から 229 mg (3.8%) の新しい物質が溶出した。
これを再びクロマトグラフィーで精製したのを再結晶を試みたが
失敗のためベンゼン-エタール溶液を室温で減圧濃縮し少量
の溶媒を残し析出した結晶を濾過、エタールで洗い乾燥

これは 193 mg の無色の結晶となった。四塩化炭素またはベンゼン-エタノール溶液に 1:2 冷暗所に置けば長期間保存出来る。
分解点 $160-170^{\circ}\text{C}$

分析値 C 82.21%, H 5.40%

$(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$ とした計算値 C 82.42%, H 5.38%

分子量 (Rast 法) 310

(Vapor Pressure Osmometer^{**})

246 (ベンゼン)

246 (テトラヒドロラン)

$(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2)_1$ とした計算値 262

従って環状単量体 (XVIIa) と分った。紫外吸収スロクトル

は図1と表1に。赤外吸収スロクトルは図4に示した。

なお、四塩化炭素-ベンゼン (1:2) 溶出部から 220 mg (3.7%) の環状二量体 (XVIIb) が、ベンゼン溶出部から 288 mg (4.8%) の不純な環状三量体 (XVIIc) が得られた。

4.9 1,5-ビス(オキソナフチル)ナフタリン-2,7-ジカルボキシ酸エチル環化単量体 (XVIIa) の還元

テトラヒドロラン中、パラツウム-炭素を用いた接触還元を試みたと3 6 mol の元素を吸収した。生成物をアルミナクロマトグラフィーで精製したと3 単離出来たものは、1,5-ツナナフタリンのみであった。mp $76.0-78.5^{\circ}\text{C}$ (文献値 mp 82°C)。赤外吸収スロクトルは API カードのスロクトルと一致した。脂肪族の断片は純粋な状態で得られなかった。

またはテトラヒドロラン中 Lindlar 触媒²³⁾を用いた還元を

^{**} Mechrolab Model 301A を使用した。

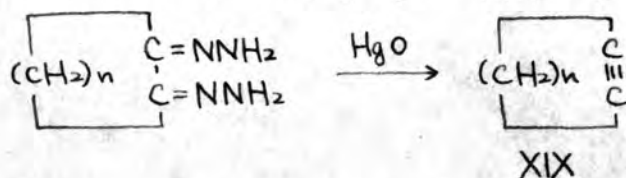
行ったと→ 約 4 mol の酸素を吸収し、生成物を アリミナクロ
マトグラフィーによる分離を試みたが、複雑な混合物であり、単離
確認出来たものはなかった。また赤外吸収スペクトルによれば、
大部分の溶出部に、水酸基の吸収があった。

第2部 転位反応による p, p' -架橋 ユジフェニル アセチンの合成とその性質

1 緒言

アセチン結合は sp -混成軌道から成り ため アセチン結合を含む4個の原子, 例えは $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ は 本来直線構造をとっている。従って アセチン結合を含む環状化合物における環張力とこの化合物の化学的ないし物理的性質の間の関係は古くから興味を持たれて来た問題であった。

最も簡単な系, ユクロアルキン (XIX) では ユクロ $\text{C}\equiv\text{C}$ (n=7) が アセチン結合にひずみのかかっている最小の環であり, ユクロオクチン²⁷⁾ (n=6) は 曲ったアセチン結合を持っていて 安定に



存在し得る極限にあるものと考えられている。一方 Wittig²⁸⁾ も他の多くの研究グループの研究によつて ある種の芳香族置換反応の中間体として ユクロヘキサジエンイン すなわち ユクロロベンゼン またはベンザインの生成が推定されるに至ったことから, ユクロアルキン系列でも更に小さな環員の化合物について興味を持たれ, 最近 Wittig²⁹⁾ によつて組織的研究がなされた。この結果 ユクロヘプタ

26) V. Prelog, K. Schenker, W. Küning, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 471 (1953).

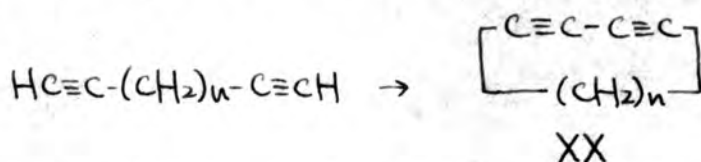
27) A. T. Blomquist, L. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2453 (1953).

28) G. Wittig, *Angew. Chem.*, **69**, 245 (1957).

29) G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber.*, **94**, 3260 (1961); G. Wittig, R. Pohlke, *ibid.*, **94**, 3276 (1961).

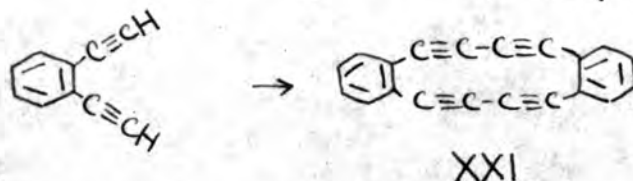
(XIX, $n=3$) に至るまでの、シクロアルキンが捕捉剤との付加物として確認され、環張力が増すに従って中間体の遷移状態としての存在に近づくものとして理解された。

ジアセチレン結合を含む環状化合物の最も簡単なものは Eglinton により合成された シクロ



ラテカ-1,3-ジイン³⁰⁾ (XX, $n=10$) であり、このものの不飽和さはジアセチレン結合にかかる環張力のためと思われる。

芳香核を含む高度にひずみのなかった環状アセチレン化合物として有名なのは Eglinton により得られた³⁰⁾ X線解析によりその構造が確かめられた³¹⁾ オルジエチルベンゼン環状二量体 (XXI) であり



酢酸銅-セリツソニによる酸化的縮合反応の機構とも関連した興味ある化合物である。

戸田らは o,o' -位エステルおよびエテル結合で架橋した一連のジフェニルジアセチレン誘導体 (XXII および XXIII) を合成し³²⁾、架橋基の長さを変えることにより、2つのベンゼン核の同一平面性とジアセチレン結合の直線性の変化が紫外吸収スペクトル

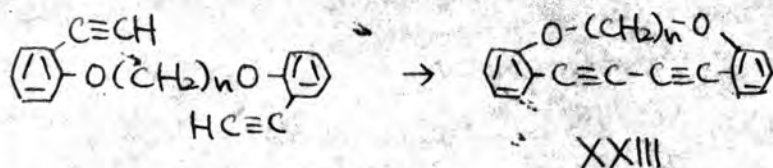
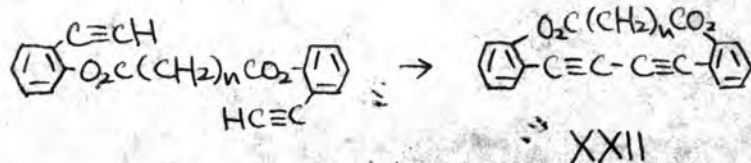
30) G. Eglinton, A.R. Galbraith, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 350; O.M. Behr,

G. Eglinton, A.R. Galbraith, R.A. Raphael, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3614.

31) W.K. Grant, I.C. Speakmann, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 231.

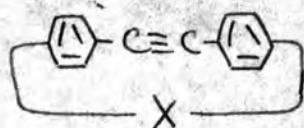
32) (a) F. Toda, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 223 (1960);

(b) F. Toda, M. Nakagawa, *ibid.*, **34**, 862 (1961).



に与える影響について研究した。これによると架橋基が短くなった
ツアセチレン結合がたわむと、2つのベンゼン核の同一平面性に対
する障害と同様に吸収強度の減少が起り、架橋基が更に短く
なったたわみが大きくなると吸収極大が短波長側に移動する。

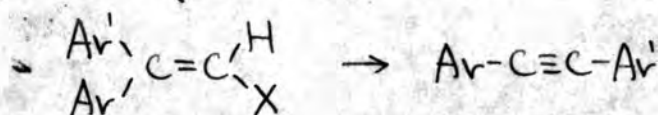
著者はこの系列の研究を更に進め芳香核と三重結合
を含む系に XXII や XXIII とは異った種類のひずみを与えて紫外
吸収スペクトルにある変化を調べるため *p,p'*-位に架橋基を
を持つ ツアセニルアセチレン (トラン) 誘導体の合成を計画した。



トラン類の合成法として最も一般的なのは 1,2-ツアリール
1,2-ツハロゲンエタンの脱ハロゲン化によるものであり、³³⁾ 1868 年から知
られていた。ビスヒドラゾンの黄色酸化水銀による酸化は
1,2-ツアリールエチレン (スチルベン) 誘導体を含むが、非常に純
粋なトランを高収率で与える方法として特徴がある。三番目の方
法は 1,1-ツアリール-2-ハロゲンエチレンの転位を伴う脱ハロゲン化

33) Limpricht, Schwanert, Ann., 145, 330 (1868).

元素² あつて これもよく知られた反応³⁴⁾ であるが³⁴⁾ その機構については



まだよく理解されていゝとはいへない。この分子内転位反応は多くの塩基によつて行われゐるが、その試薬や反応条件によつて幾つかの矛盾した結果が得られゐる。すなわち Bothner-By は cis および

trans-2-ブロム-1-(p-ブロムフェニル)-1-フェニルエチレン- C^{14} E-tert-ブチルアルコール中のカリウム tert-ブトキシド²で転位させると臭素原子と trans の位置にあるアリール基が優先的に転位することを見出した³⁵⁾ エーテル中のブチリチウムも同じ結果を与えることが

Curtin³ によつて報告されてゐる³⁶⁾。これによつて Tadros³ は 2-ブロム-1-(p-メトキシフェニル)-1-フェニルエチレン- C^{14} の 2 つの異性体がエチレングリコール中のトリウム 2-オキソエタノートの作用² によつても、主に p-メトキシフェニル基の転位した trans 誘導体を与えることを見出してゐる³⁷⁾。また Curtin³ の条件と Tadros³ の条件では

フェニル基に導入した置換基の効果は全く正反対である^{37, 38)}。このようにまだ幾つかの疑念を残してゐるが、一応妥当と考へてこの反応の機構を次に示す³⁵⁾。ただしカルベン (XXIV) は

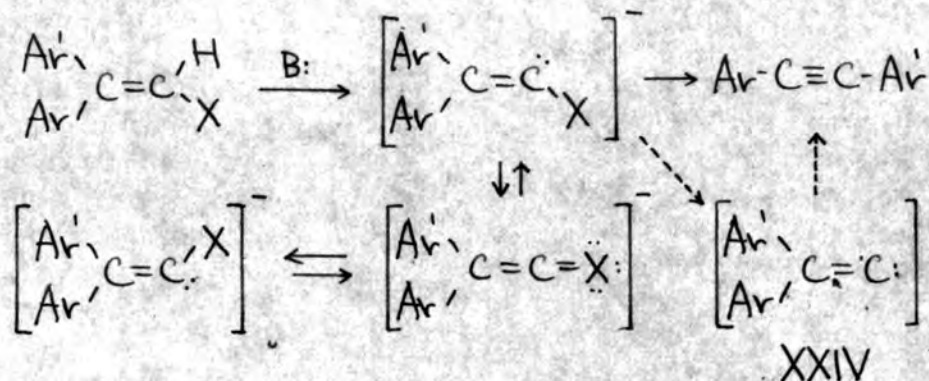
34) P. Fritsch, *Ann.*, **271**, 319 (1894); W.P. Battenberg, *ibid.*, **271**, 324 (1894); H. Wiechell, *ibid.*, **271**, 337 (1894).

35) A.A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.*, **27**, 3293 (1955).

36) D.Y. Curtin, E.W. Flynn, R.F. Nyström, *ibid.*, **80**, 4599 (1958).

37) W. Tadros, A.B. Sakla, M.S. Ishak, E.R. Armanious, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4218.

38) D.Y. Curtin, E.W. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4714 (1959).



B: 塩基, X: ハロゲン

特殊な場合のみ考慮されている³⁹⁾ また有機リチウム化合物を用いた場合には ハロゲン-リチウム交換による ビニールリチウム化合物の生成と 競争反応になる³⁸⁾ . 尤も そのような ブチリリチウム, フェニリリチウム あるいは トリフェニルメチルカリウムなどの有機金属化合物を試薬とする場合には 1,1-ツアリ-1-2,2-ツハロゲンエチレンも同じ転位を行なうことが知られている^{38,40)} のであらう, この場合には まずハロゲン-



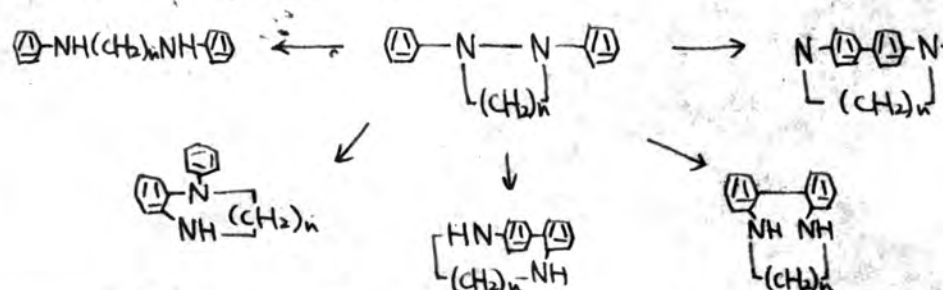
金属の交換が起り 続いて 上と同様の経過をたどるものと思われる.

著者は この転位反応を *p,p'*-架橋トランス誘導体の合成に用いた. これは 転位前の 非対称 ツアリ-1-エチレンにおける 2つのベンゼン核の *p,p'*-位の距離が トランスのそれよりもずっと大く, たゆんだトランスを作るような長さの架橋基でも容易に環化が可能と思われるからである. また このような尻尾をひきずっての転位が 容易に起り得るかどうかも興味のある点であらう, 類似

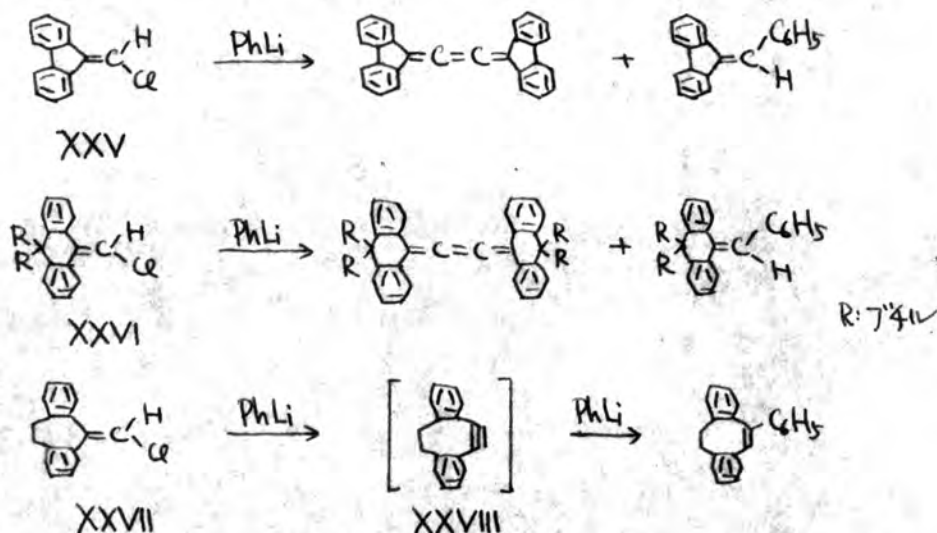
39) D. Y. Curtin, W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4719 (1959).

40) B. Kirby, W. G. Kofron, C. R. Hansen, *J. Org. Chem.*, **28**, 2176 (1963).

の例は インチリジン 転位 における Wittig の報告⁴¹⁾ である。この際
には ポリメチレン 架橋基の長さによって 図に示したような 種類の化合物
の 1 つあるいは 幾つかが 生成した。



また Curtin は o,o'-架橋 ユニフェニル エチレン とも言うべき 一連の
化合物で 其の 反応を 研究し 次のような 結果を得ている³⁹⁾。



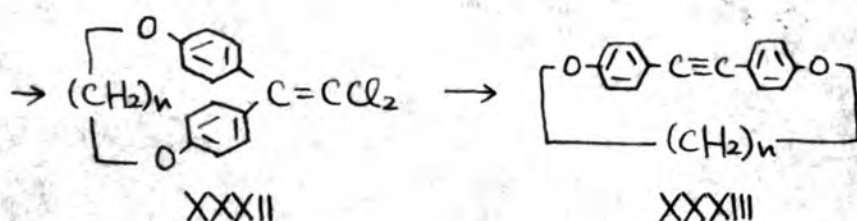
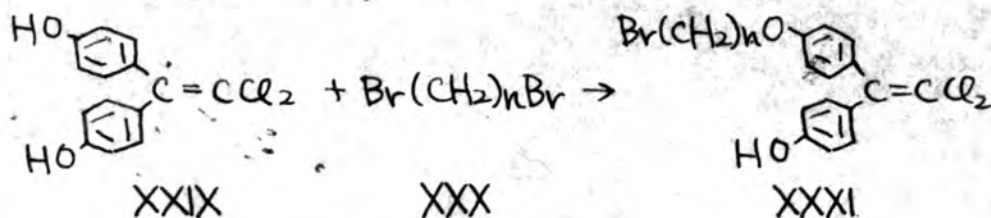
Curtin は XXV, XXVI の場合の 中間体 として XXIV 型の カルベン E,
また XXVII の場合の 中間体 として 転位 アセレン XXVIII を 考えている。

著者は この 転位 反応を用いて p,p'-架橋 鎖の 長さ E 変える
ことにより 反応 経過 および 生成する トランス 誘導体の 性質 に対する
いずみの 影響を 調べ 幾つかの 知見を得た。

41) G. Wittig, W. Joss, P. Rathfelder, *Ann.*, **610**, (80) (1957); G. Wittig, J.E. Grodig,
Chem. Ber., **94**, 2 (1961).

2 結 果

基本となる反応は次の通りである。



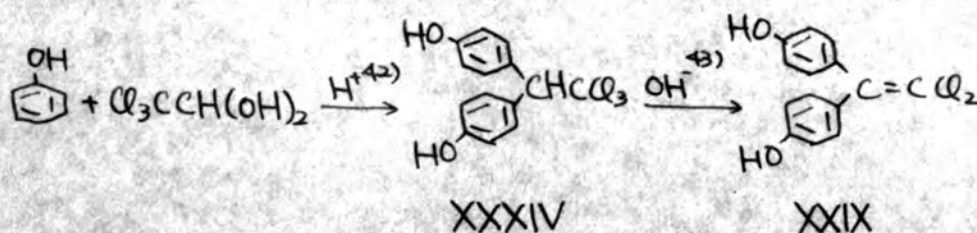
(a: $n=10$, b: $n=12$, c: $n=13$, d: $n=14$, e: $n=18$)

以下反応の各部分について詳述する。

2.1 1,1-ツクロル-2,2-ビス(p-オキツフェニル)エチレン

(XXIX)の合成

架橋鎖の長さの変更を容易にするために エーテル結合で架橋するにとし、次の方法でビスフェニル(XXIX)を合成した。なおモノメチルエチレンを合成する時には失敗したため 車位の際に試薬の制限を受けることになった。



42) H. P. Kaufmann, J. Schierholt, *Pharm. Zentralhalle*, **96**, 443 (1957).

43) H. Hubacher, *J. Org. Chem.*, **24**, 1949 (1959).

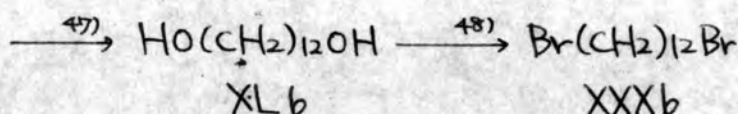
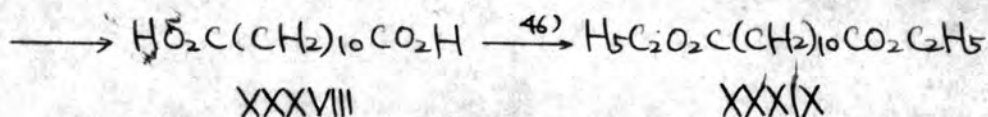
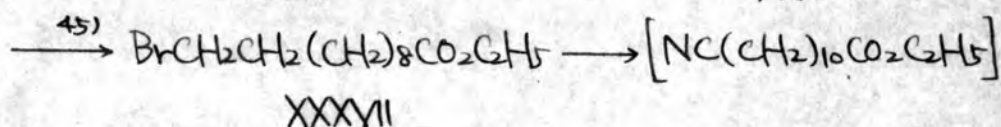
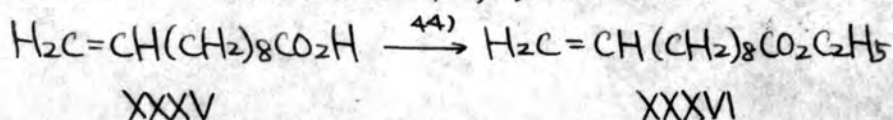
2.2 α, ω -ジブロムアルカン(XXX)の合成

α, ω -ジブロムアルカン(XXX)は いずれも既知物質 であるが、次のメエーテル化の条件は 大量のXXXを要求するため 大量合成法として 最も有利な合成経路を使用した。以下に示す。

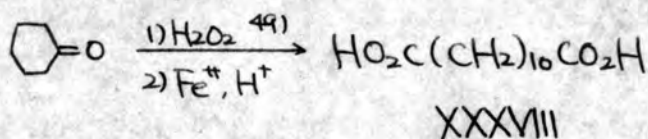
2.2.1 1,10-ジブロムデカン(XXXa)

市販のものをそのまま用いた。

2.2.2 1,12-ジブロムドデカン(XXXb)



また次の方法も試みたが、大量合成法としては適当でなかった。



44) Jeffery, Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 658.

45) R. Huisgen, H. Brade, H. Walz, I. Gloggen, Chem. Ber., 90, 1437 (1957).

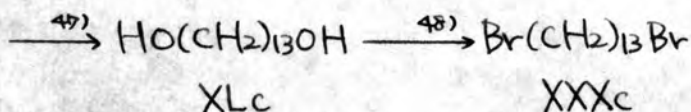
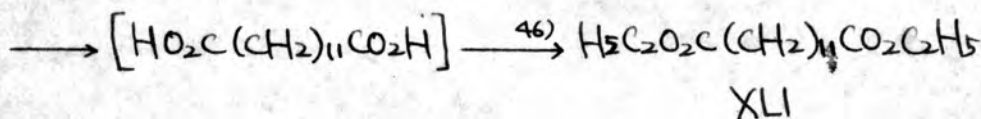
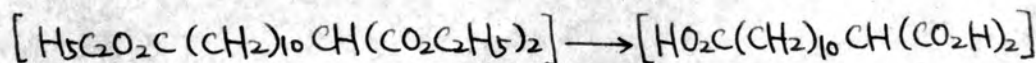
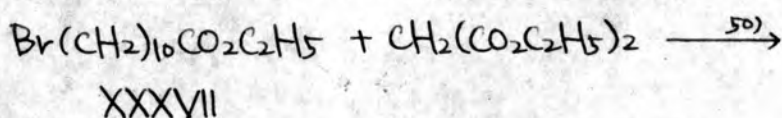
46) cf. V.M. Mićović, "Organic Syntheses", Col. Vol. II, 264 (1943).

47) cf. W.H. Huber, J. Am. Chem. Soc., 73, 2730 (1951).

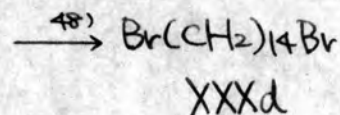
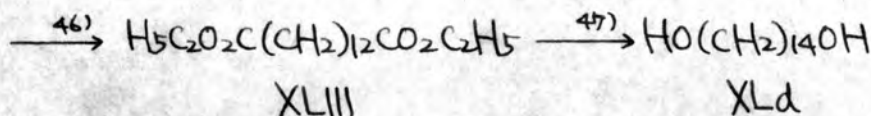
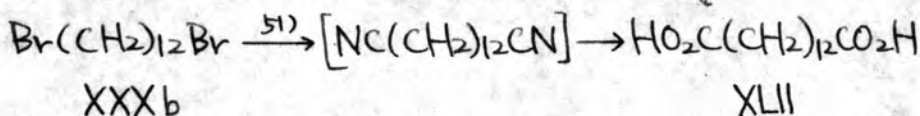
48) cf. W.L. McEwen, "Organic Syntheses", Col. Vol. III, 227 (1955).

49) E.G. Hawkins, J. Chem. Soc., 1955, 3463.

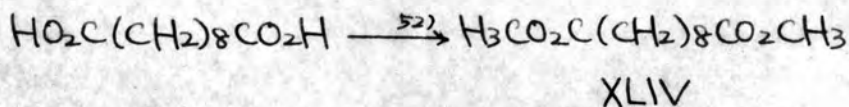
2.2.3 1,13-ツブロムトリデカン (XXXc)



2.2.4 1,14-ツブロムテトラデカン (XXXd)



2.2.5 1,18-ツブロムオクタデカン (XXXe)

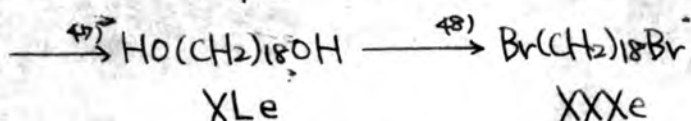
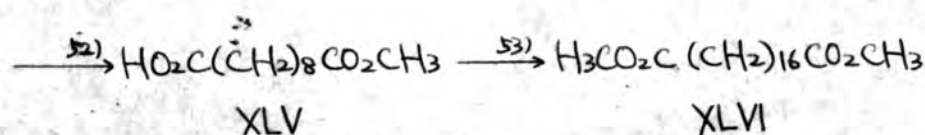


50) F. Krafft, R. Seldio, *Ber.*, **33**, 3571 (1900); J. Walker, J. S. Lumden, *J. Chem. Soc.*, **79**, 1191 (1901).

51) Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2350 (1947).

52) cf. L. J. Dunham, D. J. McLeod, J. Cason, "Organic Syntheses", Col. Vol.

IV, 635 (1963).



2.3 モノエーテル化 1,1-ツクロル-2-*p*-(ω -ブロムアルキル)

フェニル-2-*p*-オキソフェニルエチレン (XXXI) の合成

2つの2官能性化合物から環状化合物を合成するにはまず1つの官能基で結合させ次に分子内の環化縮合を行うのが普通である。この型のエーテル化は Lüttringhaus によるアジ化合物の合成の際に非常に詳細に検討された⁵⁴⁾ので、この場合も彼の条件を適用に付した。これはエーテル中2-*p*-ブロムアルキルカリウム1に対してビスフェニル (XXIX) 2, ツクロルアルカン (XXX) 14 の比で反応させるものであって、この条件では高次反応生成物の量は少ない。生成するモノエーテル (XXXI) は いずれも低融点のワックス状固体であって、再結晶による精製が困難なためアルミナクロマトグラフィーによって分離したものをこの次の反応に用いた。

2.4 環化 1,1-ツクロル-2,2-ビス(*p*-オキソフェニル)

エチレンポリメチレンエーテル (XXXII) の合成

環状エーテル化も Lüttringhaus の条件で行った。すなわち高度稀釈法を用い、トリアミルアルコール中3当量の炭酸カリウムで分子内縮合反応を行うものである。表3にその結果を示す。

53) S. Swann, Jr., W. E. Garrison, Jr., "Organic Syntheses", 41, 33 (1961).

54) A. Lüttringhaus, Ann., 528, 211 (1937); A. Lüttringhaus, K. Ziegler, ibid., 528, 155 (1937); K. Ziegler, A. Lüttringhaus, Wohlgemuth, ibid., 528, 176 (1937).

表 3

XXXI	反応量	反応時間	収率	XXXII mp
a (n=10)	8.0 mmol	65 時間	39 %	134.2 ~ 135.6 °C
b (n=12)	9.2	29	49	128.0 ~ 129.2
c (n=13)	12.0	37	60	78.0 ~ 78.8 89.5 ~ 91.5 *
d (n=14)	9.0	40	60	83.1 ~ 84.0
e (n=18)	7.9	30	94	90.0 ~ 91.0

* 多形

XXXII は 11 すべて Rast 法を用いて分子量を測定し、環状単量体であることも確かめた。反応時間を一定にしてはいないが、鎖が短くなるにつれて分子内環化が起りにくくなっていることは明らかである。

2.5 転位 ビス(p-オキソフェニル)アセチレンポリチレンエーテル (XXXIII) の合成

転位は原則としてエーテル中、 $-17 \sim -18^\circ\text{C}$ で 10% 過剰のブチリチウムと 1 時間反応を行った。ただし n=14 のもの (XXXII d) は 100% 過剰の試薬を用い、n=18 のもの (XXXII e) は 100% 過剰の試薬と 2°C で 1 時間、更に 18°C で 1 時間反応した。その結果を表 4 に示す。

表 4

XXXII	XXXIII 収率	XXXII 回収	XXXIII mp
a (n=10)	0 %	29 %	—
b (n=12)	47	49	151.0 ~ 152.0 °C 158.5 ~ 159.5 *
c (n=13)	75	20	160.0 ~ 161.2
d (n=14)	90	0	167.3 ~ 168.3
e (n=18)	75	0	118.4 ~ 119.0

* 多形

$n=10$ の場合には 転位トラン誘導体は生成せず 回収物が 29% 単離されたほかは 黄色不定形の固体が得られたのみであった。この黄色固体は 混合物らしく 精製分離し 構造を推定することは出来なかった。XXXIII b ($n=12$) は や、不安定な無色の結晶で 光により 紫色の不溶性被膜を作る。他のトランは いずれも安定であり XXXIII b, c, d は 昇華性を示した。また 全て 分子量測定を行い 構造を確認した。

反応条件が 完全に 等しいとは 厳密なことは 言えないが、大過剰のブチリチウムは 反応に影響を持たないことが 知られている³⁸⁾から、架橋鎖が 短くなるにつれて 反応性が 下ることは 確かである。しかし 架橋鎖の立体的な影響が、Hofmann-金属交換の段階か、あるいは 転位の段階かの いずれに 障害を及ぼしているのかは 分らない。⁵⁵⁾

$n=10$ の場合には あまり架橋鎖が 短か過ぎたため 副反応のみが 起ったことは 明らかであるか。このとき 転位が 起ったのち 生成したトランが 曲ったアセチレン結合の高い反応性²⁹⁾のために 更に 二次反応を行ったのか、あるいは 転位することなく 中間体が 副反応に進んだのか については 明らかでない。たゞ 回収 XXXII の量が

$n=12$ の場合より少ないことから この副反応に 試薬ブチリチウム (XXV ~ XXVII の場合を参照) が 関与 する 出発物 XXXII も 関係しているものと思われる。また 架橋鎖が 長い場合 ($n=18$) にも 反応性が 下るのか どうか は あまり 明確ではなく 更に 非環状の類似化合物で 確かめる必要がある。

55) Curtin は 中間に存在すべき プロムリチウムアセチレンを 捕捉出来なかったため 交換反応よりも 転位の段階の 速度の方が ずっと 早いと 結論している。³⁸⁾

3 考 察

3.1 紫外吸収スペクトル

エチレン (XXXII) の紫外吸収のデータを表5に示した。

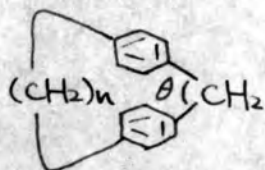
表 5

1,1-ジクロロ-2,2-ビス(p-オキシフェニル)エチレン ポリ(4-ビニル)エチレン (XXXII) の
紫外吸収 (溶媒: ヘキサン)

XXXII	$\lambda_{max} (\epsilon)$			
a (n=10)	255.5 mμ (18,300)	277* mμ (15,100)		
b (n=12)	255 (19,100)	275* (16,900)		
c (n=13)	254 (19,800)	275* (16,700)		
d (n=14)	254 (20,500)	275* (16,900)		
e (n=18)	254 (20,300)	275* (15,800)		

* インフレーション

架橋鎖の変化が XXXII の紫外吸収スペクトルに及ぼす影響は
Cram⁵⁶⁾ の [1, n] 10-クロコフアン (XLVII, $n \geq 7$) で 観察されたもの
と似ている。⁵⁶⁾ この場合には n が小さくなったとき 吸収極大の



XLVII

深色移動は 2つのベンゼン環のトランス=エー
相互作用とベンゼン環のひずみとで理解された。
XXXII の場合には $n=10$ (XLVII では $n=12$ に
相当する) のものでも $\theta > 120^\circ$ である。⁵⁶⁾

ひずみの影響は無いが、そのかわり ジクロロ/チリゲン基との交差共役
および エーテル酸素の非共有電子対の影響等が、新たな要素として加
来し複雑になり、簡単に解釈することは困難である。

⁵⁶⁾ D.J. Cram, M.F. Antan, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3103 (1958).

環状トラン(XXXIII) および 非環状同族体, *p,p'*-ツブトキッ
フェニルアセチレン(XLVIII)⁵⁷⁾の紫外吸収スペクトルを図5に示し, その
吸収極大と吸収強度を表6
に示した.

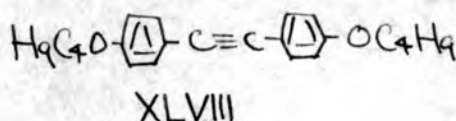


表 6

ビス(*p*-オキシルフェニル)アセチレン ホルメチレンエーテル(XXXIII)の紫外吸収
(溶媒: 1キサン)

XXXIII	$\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$					
b ($n=12$)	298 mμ (37,000)	308 mμ (31,400)	317 mμ (36,900)			
c ($n=13$)	297.5 (42,300)	307 (34,800)	317 (44,300)			
d ($n=14$)	297 (42,300)	306.5 (35,300)	316 (42,600)			
e ($n=18$)	295.5 (41,700)	305 (33,500)	315 (38,500)			
XLVIII [†]	295.5 (37,100)	304.5 (28,800)	315 (31,200)			

† 溶媒: ユクロキサン

この表から明らかなのは 環形成による吸収強度の増大と架橋鎖
が短くなったときの吸収強度の減少・および吸収極大の長波長側へ
わずかな移動である。環形成による吸収強度の増大は *pp'*-位に
架橋することにより 2つのベンゼン環の同一平面性が増加し, 遷移確
率が増えたためと考えられ, この傾向は $n=13$ および $n=14$ の極大
に達する。一方架橋鎖が短くなるにつれて吸収極大が長
波長側へ移動(深色移動)し, また $n=12$ の吸収強度が減少
(淡色移動)おということは 電子スペクトルに対する影響として
考えられる。

57) 合成法はビスヒドランの酸化によるもので, データを提供して下さい 森本謹氏
に感謝致します。

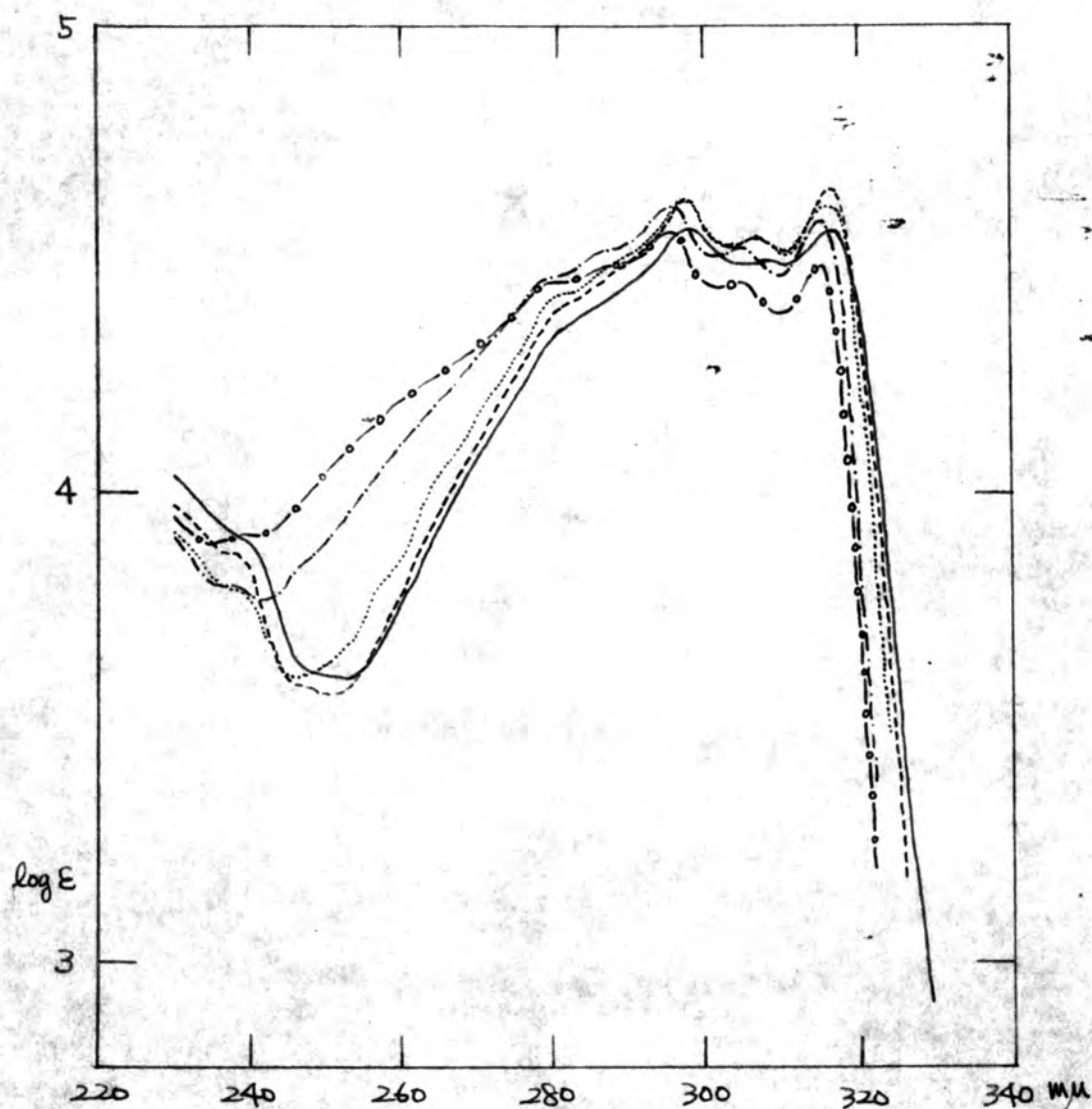


図5. 環状トラン(XXXIII)および非環状トラン(XLVIII)の
紫外吸収スペクトル (溶媒, XXXIII: 1-キサン, XLVIII: 1,2-ジクロロエタン)

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| — XXXIII b ($n=12$) | - - - - - XXXIII c ($n=13$) |
| - · - · - XXXIII d ($n=14$) | - · - · - XXXIII e ($n=18$) |
| —○— XLVIII | |

一般にニホミ電子スเปクトルに対する立体効果と研究せられたのは主にビフェニル、アセトフェノンあるいはN,N-ツメチルアニリンなどのオルト置換体である。ニホミの場合には単結合によって結合した2つの発色団の共役に対するねじれ(twisting)の影響が問題となる。

電子スเปクトルは基底および励起状態の間の遷移のあり方である。2つの状態のエネルギーに対する立体効果は問題となるねじれた結合の結合次数が2つの状態でどう変化するかによって定まる。

先の例では励起状態で結合次数が増加し2つの発色団の同一平面性と結合距離の短縮が要求される。オルト効果は励起状態でより大きく、従って励起状態のエネルギー増加は基底状態のより大きくなり遷移エネルギーは増加し($\Delta E < \Delta E'$)吸収極大は短波長側へ移動(浅色移動)する(図6.1)。

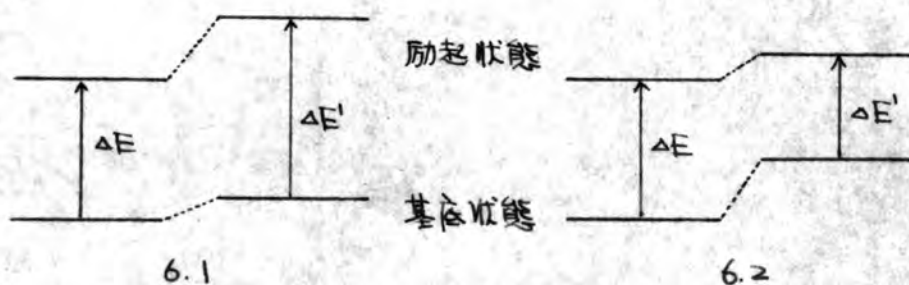


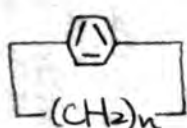
図 6

ニホミに対し励起状態において結合次数が減少する結合に対するねじれは基底状態のエネルギーより増加し($\Delta E > \Delta E'$)、スเปクトルの深色移動をもたらす(図6.2)。

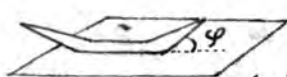
一方吸収強度は多くの因子によって影響を受けるため簡単には言えないが、一般に浅色移動は吸収強度の減少(淡色移動)を伴い、深色移動には減少と増加(濃色移動)の2つの場合がある。

さてXXXIIIにおけるいずみは先の2つの分類とは全く異な

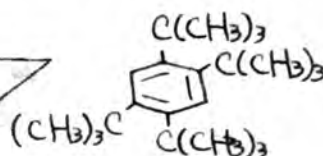
ものであつて本来直線あるいは平面であるべき共役系全体に対するゆがみ (twisting) と伴つた曲げ (bending) である。ベンゼン核に対するこのようなひずみの例としては Cram⁵⁸⁾ および Allinger⁵⁹⁾ のパラクロファン (IL, n は 8 および 10 合成されている) があつて、 n が小さくなると吸収極大が長波長へ移動し吸収強度が減少する。この現象は非平面ベンゼン環の電子状態を分子軌道法を用いて計算することにより、理解された。⁵⁹⁾ $n=1$ とするとベンゼン角が 15° の曲がり



IL



IL'

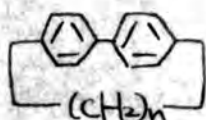


L



LI

(IL, $n=9$ に相当する IL', $\phi=15^\circ$) は 15 kcal/mol の共鳴エネルギーを失ひ、最も長波長の吸収は 9 μ m (実際は 6 μ m) 深色移動おこす。また実際には 2~3 μ m の深色移動がみられる IL, $n=10$ および 12 の場合にも 5° の曲がりを見定めている。スノグトリンにおける同種の変化は 1,2,4,5-テトラ-tert-ブチルベンゼン (L)⁶⁰⁾ や Rapoport⁶¹⁾ による 5員環を縮合したベンゼン⁶¹⁾ (LI) においても観察された。更に



L II

ホウ効果による基底状態のエネルギー増加のため単純な解釈は出来ないが p,p'-架橋ビフェニル (LII, $n=12$) の場合にも深色、淡色

58) D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6132 (1954);

D. J. Cram, G. R. Knox, *ibid.*, **83**, 2204 (1961).

59) N. L. Allinger, L. A. Freiberg, R. B. Hermann, M. A. Miller, *ibid.*, **85**, 1171 (1963).

60) C. Hoogzand, W. Hübel, *Tetrahedron Letters*, 1961, 637.

61) B. L. McDowell, G. Smolinsky, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3531 (1962).

移動が起る⁶²⁾

三重結合に対するひずみの紫外吸収スペクトルに及ぼす影響は Eglington 3 の ユクロテトラデカ-1,3-ジーン (XXI, $n=10$)⁶¹⁾ にみられ、こゝでは深色移動と濃色移動が観察された。⁶³⁾ 三重結合と芳香環の共役系に対するひずみは、白田 3 の 0,0'-架橋ツフェニルジアセチレン (XXIII) の場合には、こゝまでの例とは逆に吸収極大が長波長側へ移動(浅色移動)し吸収強度は減りする。⁶²⁾

以上述べたおに、この種のひずみの影響を統一した考え方で解釈することは必ずしも容易ではないが、共役系を平面からずらすような曲げ (bending) は必ず吸収強度の減少を招く⁶³⁾、続いて吸収極大の長波長側への移動を引き起すと考へようと思ふ。すなわち定性的には基底状態での共鳴エネルギーの損失の方向、励起状態での弛よりも大きいと考へようであらう。そして p,p'-架橋トラン誘導体 (XXXIII) の場合もこの解釈を適用することから出来、 $n=12$ の場合にはトラン共役系が幾分か曲つてゐると考へることから出来。0,0'-架橋ツフェニルジアセチレン (XXIII) の場合には架橋基がオルト位にかつてゐるからひずみは2つのインセン環を含む平面性をくずすことはなく他のものとは異つてゐる。即ちこの平面に垂直な p-軌道共役系の共鳴エネルギーの損失が少くはなからうであらう。しかし以上の解釈は全く定性的な推測の域を出るものではなくより正確な把握のためには個々の電子遷移の性質、言い換へば基底状態と

62) 大阪大学基礎工学部 中崎昌雄教授、山本浩司氏、私信。 著者に送る

実験データをお知らせ頂いたことへ感謝致します。

63) 混入の母体の吸収強度の大きな不純物のために、特に吸収強度に於いては信頼性が薄い。

励起状態の電子構造と分子構造についてのより詳細な知識と多くの実験データが必要である。

3.2 赤外吸収スペクトル

XXXIIIの赤外吸収スペクトルでは芳香核の 1580 cm^{-1} 吸収帯が $n=18$ の場合 (1569 cm^{-1}) を除き 非常に弱くほとんど見出せない程である。この吸収帯は非共有電子対を持った原子が核に直結しているときにあるゆえであるが、短い鎖によるエーテル酸素が共役に対して不利なように固定されるのであろう。

芳香族酸素の面外変角振動は $n=13, 14, 18$ では $830 \sim 833\text{ cm}^{-1}$ にあるゆえである。 $n=12$ の場合のみ 842 cm^{-1} にあるゆえである。この程度の移動は異常とは言えないがやはりベンゼン核における何らかの変化を示唆するものと思われる。トラン共役系が曲っているという紫外吸収スペクトルの解釈を支持するものであろう。ベンゼン核の 1600 cm^{-1} 吸収帯は $n=18$ の 1609 cm^{-1} から n が小さくなるにつれてゆずかなくなる低波数へ移動し $n=12$ のとき 1600 cm^{-1} となる。また $n=12$ のときには全体の吸収が鋭くなるが、このことはかなりした構造の分子では立体配座が固定され伸縮や変角の振動が均一に制限されるためと思われる。第1部の XVIa のときにもみられた。

3.3 核磁気共鳴スペクトル

XXXIIIの核磁気共鳴スペクトルは特徴的であり架橋のない鎖のうちの多くの陽子が同一の化学シフトを示し高磁場に鋭いピークを作る (図7, 表7)。

また多くのメチレン酸素が高い τ 値を示すことはこの酸素がベンゼン環の環電流による誘起磁場のために強くシールドされていることを示している。短い鎖が短くなるに従って

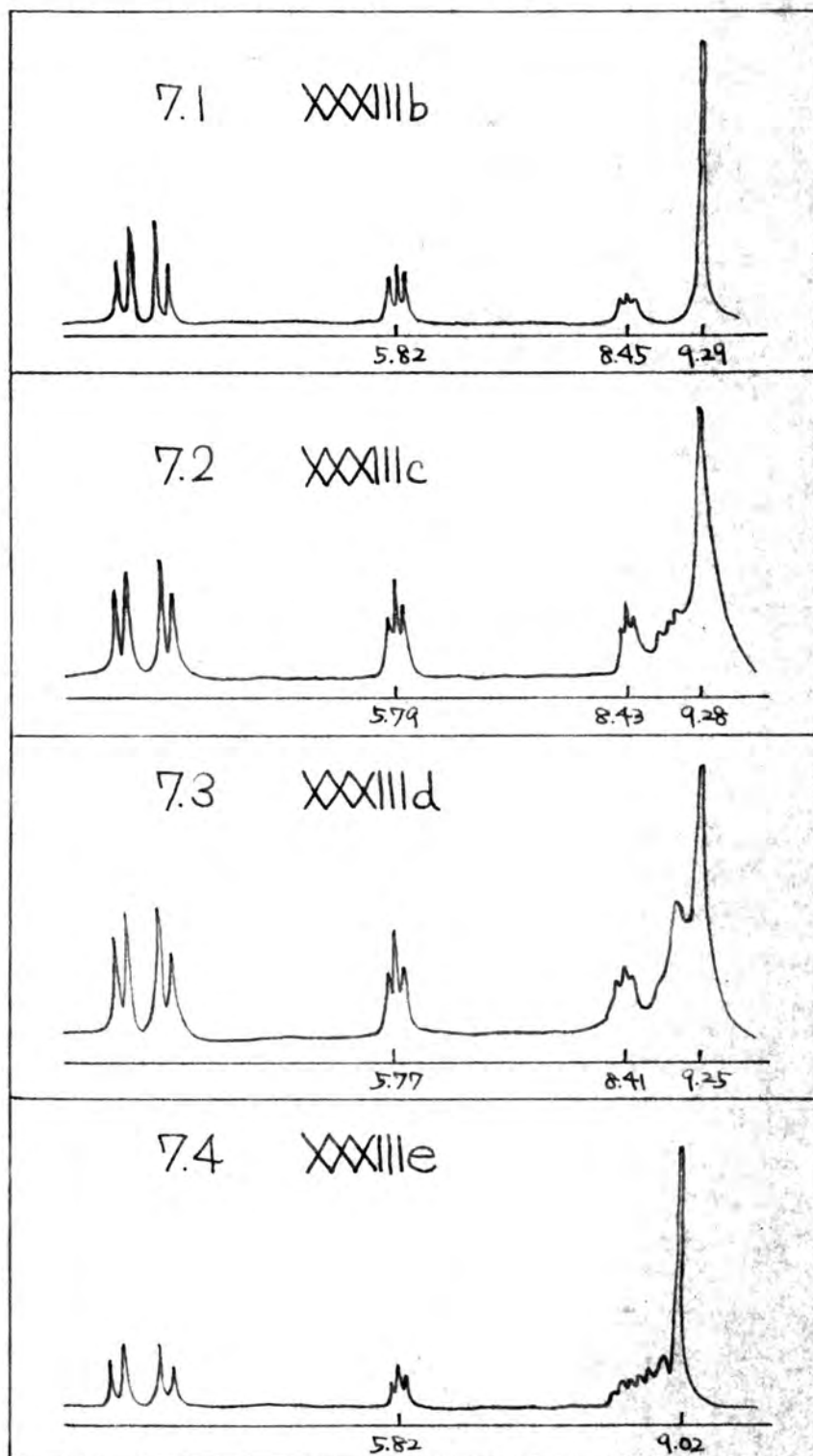


図 7

ビス(α-オキシエチル)アセチレンポリメチルエーテル(XXXIII)の
核磁気共鳴スペクトル(溶媒: 四塩化炭素)

表 7

p-ビス(オキリスフェニル)アセチレン ポリメチルエチル(XXXIII)の核磁気共鳴

XXXIII	化学シフト (多重度, 陽子数)		
	Ar-H	O-CH ₂ -C	C-CH ₂ -C
b	2.70(d,4) 3.10(d,4)	5.82(t,4)	8.45(t,4) 9.29(s,16)
c	2.69(d,4) 3.15(d,4)	5.79(t,4)	8.43(t,4) 8.78~9.00(m,6) 9.28(s,12)
d	2.67(d,4) 3.13(d,4)	5.77(t,4)	8.41(t,4) ~8.97(m,8) 9.25(s,12)
e	2.61(d,4) 3.14(d,4)	5.82(t,4)	8.21~8.79(m,12) 9.02(s,20)

s: 一重線, d: 二重線, t: 三重線, m: 多重線, 溶媒: 四塩化炭素, テトラメチルアンチ内部基準とした。

メチレン酸素はベンゼン環に近すぎ 強い磁気シフトで値がより大きくなるのであって, 同様の現象は Cram の 1,4-シクロヘキセン(II)で観察されている⁶⁴⁾。しかしこの場合には酸素の位置に応じて (磁気) 効果が異なり 従って異なった値をとる。

XXXIII で何故多くの陽子が同一の磁気シフトを受けたのであろうか。この疑問に答えるためには各酸素の帰属を明らかにしておく必要がある, ここでは 2 つの特徴的な XXXIII のスเปクトル (図 7.1) が有用である。

このスเปクトルでは 24 個のメチレン酸素のうち酸素に隣接するメチレンの酸素 4 個 (5.82 ppm, 三重線) と他に 4 個の酸素 (8.45 ppm, 幅の広い三重線) 以外は 16 個の酸素がすべて 9.29 ppm に共鳴を示し 互間は全く不連続である。

2 つの三重線の スピン-スピン結合定数が (ほぼ) 等しいこと (4.5~5.0 cps) はこの両者が 隣接していることを暗示するが 必ずしも確かなとは言えない。これはアセチレン結合が ベンゼン環とは 互に結合軸の垂直方向に

64) D. J. Cram, M. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1063 (1963).

負の化学効果を持つことが知られており、通常のメチレン素(8.75 τ)より低い τ -値(8.75 τ)を持つ4個の素は、アセチン結合に同じ結合したメチレンの素とも考えることが出来る⁶⁵⁾。 $\tau=2$ の素を確かめるために二重共鳴(デカップリング)の方法を用い、8.45 τ の陽子と飽和させると、5.82 τ の素が明瞭な一重線となり、これはスピーステン結合をしていることが明らかになった⁶⁵⁾。従って8.45 τ の素は酸素から2番目のメチレン素と分り、残りの8つのメチレン鎖、16素がほとんど等しい化学効果を受けていることが分った。ベンゼン環の遠隔化学効果については詳細な理論的研究がなされ、ベンゼン環の中心からの水平および垂直距離が分かれば化学効果を計算することも出来⁶⁶⁾、またベンゼン環のまわりの空間についてグラフが描かれてもいる⁶⁷⁾(図8)。アセチン結合については定量的な計算は

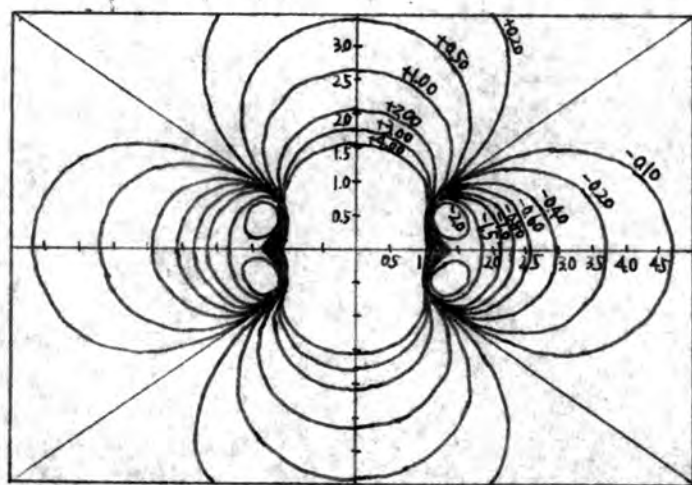


図8. ベンゼン環の遠隔化学効果。

ベンゼン環は水平におかれ、炭素原子は横軸(1.0 τ と3), 水素原子は1.78 τ のところにあり。
単位 1.0 = 1.39 Å

65) 大阪市立大学三輪外史郎教授の御好意により、同大学の日本電子核磁気共鳴分光器 C-60型を用いて測定した。

66) A. J. Bernstein, W. G. Schneider, J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, **A236**, 515 (1956); J. S. Waugh, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 846 (1957).

67) C. E. Johnson, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1012 (1958).

出来ないうが、定性的な考察はなされあり⁽⁶⁸⁾ (図9), 実際は 0.0-架橋ジ

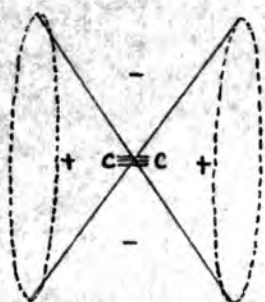


図9. アセチレン結合の遠隔(しへい)効果。しへいの大きさには対称軸および結合の電気的歪みに比例して大きい。

フェニルジアセチレン (XXIII) の架橋距離が短くなるにつれて ρ -値は小さくなることか観察されている⁽⁶⁹⁾。しかし

図8でトランの2つのベンゼン環の位置に置いて加算することを試みたが、アセチレン結合に向い合ったメチレン鎖の中央付近にあるべき空間のしへいはあまり高まることがなく、従ってアセチレン結合の

負のしへいによって負の値を示す

ことになってしまう。すなわちトラン基のしへい効果を孤立した2つのベンゼン環と1つのアセチレン結合のそれぞれしへい効果から合成することは出来なかった。

これは共役による電子状態の変化を考慮しないうが、しかしトラン基のしへい効果に及ぼす影響がベンゼン環とアセチレン結合とで逆方向であることは中崎、山本らによって合成された p,p' -架橋ジフェニル (LII, $n=12$)⁽⁷⁰⁾ において、2素子が 10.2 である異常に高い化学シフトを示した⁽⁶²⁾ ことから明らかである。トラン基においては、外向い合った空間にベンゼン環の正のしへい効果とアセチレン結合の負のしへい効果が混ざり合って、偶然にほとんど均一の磁場を作り上げたのであろう。しかしこのような複雑な共役系の遠隔しへい効果を理論的に取り扱うことはまだ試みられていない。

(68) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 27, 226 (1957).

(69) 戸田英三夫, 未発表。

(70) この化合物は XXXIIIb から三重結合と酸素原子を取り去ったもので、2素子の収率は両者ほとんど等しいと考えられる。

4 実験の部*

4.1 ビスフェーノール部分(XXIX)の合成

4.1.1 1,1-トリクロル-2,2-ビス(p-オキソフェニル)エタン(XXXIV)の合成

トリクロルアセトアルデヒド小和物(抱和クロール) 170g (1.03 mol), フェーノール 215g (2.26 mol) と酢酸 200 ml を -5°C に冷却し、濃硫酸 100 ml と酢酸 100 ml の混合物を 25 分間にかきまぜつつ滴下した。更に濃硫酸 250 ml を 35 分間 $+5^{\circ}\text{C}$ までの温度で滴下、その後 0°C に付近で 2 時間かきまぜ、冷却し、一夜放置した。反応物を水 10 l 中へあげ、かきまぜて完全に乳化させたのを吸引濾過、水洗し 50°C で減圧乾燥した。エーテル 500 ml に溶かし、濾過後、ベンゼン 1400 ml を加え、放置し結晶を析出させた。この無色の結晶は結晶ベンゼンを含むので 90°C で減圧乾燥した。再結晶母液も回収し更に再結晶し、得たものを合計して 284.0 g (86.8%) のゆすかりに黄色味を帯びた結晶 XXXIV を得た。1:3 のエーテル-ベンゼン混合溶媒で再結晶したのを 90°C で乾燥すれば mp $200.5 \sim 201.5^{\circ}\text{C}$ (分解) (文献値 mp 202°C (分解)) のものが得られた。

分析値 C 52.80%, H 3.39%, Cl 32.89%

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3$ との計算値 C 52.95%, H 3.49%, Cl 33.49%

4.1.2 1,1-トリクロル-2,2-ビス(p-オキソフェニル)エタン(XXIX)の合成

の合成

* 融点等はすべて補正している。赤外吸収スペクトルは日立赤外分光光度計 EPI-2 型を用い KBr 錠剤法で、紫外吸収スペクトルは日立自記分光光度計 EPS-2 型で、核磁気共鳴スペクトルは Varian A60 型核磁気共鳴分光器を用いて測定した。

3N-エタノール性水酸化カリウム 1000ml の中へ XXXIV 158.8g (0.5 mol) を加え 30 分間還流後 3L の氷水にあげ 2N 濃塩酸で酸性にした。生じた結晶を吸引濾過、水および 1-ペンテンで洗い乾燥した。20% エタノールから 2 回再結晶、活性炭処理した。黄色の結晶 88.5g (63.0%) が得られた。3 回の操作の平均収率は 66.8% であった。更に 1-ペンテンから再結晶した無色結晶は mp 207~211°C (文献値 mp 214~215°C (ゆずみ=分解)) であった。

分析値 C 59.28%, H 3.63%, O 25.79%

$C_{14}H_{10}O_2$ との計算値 C 59.81%, H 3.59%, O 25.22%

4.2 α, ω -ジブロムデカノール部分(XXX)の合成

4.2.1 10-ウンデセン酸エチル(XXXVI)の合成

市販の 10-ウンデセン酸 499g, 無水エタノール 1270g, 濃硫酸 68g の混合物を 20 時間還流に合成した。ほとんど無色の液体 522.7g (90.9%), bp₃ 108~115°C, n_D^{20} 1.43869 (文献値 bp_{14.5} 131.5°C, n_D^{20} 1.4382)。

4.2.2 11-ブロムウンデカン酸エチル(XXXVII)の合成

XXXVI 350g (1.65 mol) を石油 1-トリツソ (bp 60~70°C) 2L に溶かし氷冷下 2~3 時間 15% 以上過剰の臭化素ガスを通じた。その間に過酸化 1-トリツソ 10g を 1-ペンテン 70ml に溶かしたものを滴下しまた紫外線を照射した。一夜放置後炭酸ナトリウム水溶液と食塩水で洗い乾燥した。溶媒を溜去後窒素気流中で減圧蒸留し黄色の XXXVII 446.1g (92.3%) を得た。bp₃ 152~156.5°C, n_D^{20} 1.46277 (文献値 bp₁₂ 180~185°C)。

4.2.3 1,12-ジブロムデカノール(XXXVIII)の合成

(a) 11-ブロムウンデカン酸エチル(XXXVII)より

XXXVII 350g (1.19 mol), 粉末ツァン化カリウム 220g (3.38 mol), ヨウ化カリウム 5g, 硫酸銅-1水和物 1g, エーテル 1300ml, 水 400ml の混合物を 8 時間還流後水 3L にあけ, 濃塩酸 200ml を加え空気に通し ツァン化元素を除いた。ベンゼン 3L で抽出し不溶物を沸過後水洗再い沸過後のち溶媒を減圧留めた。残った黒褐色の油状物(粗=トリル)に水, 酢酸, 濃硫酸 各々水 250ml を加え 2 時間還流し冷却後 3L の水にあげ生成した黒色の沈殿を減圧沸過, 水洗, 乾燥した。粗ドデカン=酸(XXXVIII)は約 251g あった。

(b) ユクロヘキサノンより

ユクロヘキサノン 50ml, 30% 過酸化水素水 50ml の混合物を冷却におき, 硫酸水-鉄水和物 250g と 2N 硫酸 500ml の中へ適宜冷却(温度は 15~22°C まで)ながら 35 分間で滴下した。更に室温で 15 分間おきさせたのちエーテルで抽出し水洗乾燥した。エーテルを留去し得られた黄色の結晶をベンゼンで再結晶すると mp 124~126°C の微黄色結晶が 10.7g 得られた。更に 3 回再結晶して mp 122.5~125.0°C (文献値 mp 129°C (補正)) のものを得た。

分析値 C 62.45%, H 9.50%

$C_{12}H_{22}O_4$ との計算値 C 62.58%, H 9.63%

4.2.4 1,12-ドデカン=酸ツエチル(XXXIX)の合成

上記(a)の粗 XXXVIII 約 251g 全量を無水エーテル 400ml, トリエン 200ml, 濃硫酸 0.9ml とともに油浴中で加熱し共沸液(bp 76~81°C)を無水炭酸カリウム 164g の上へ受けた。

共沸液を吸引し過けたのを反応液に戻し 再び加熱し bp 83℃まで共沸させた。残渣を一度過し、エーテルで洗った液体を合わせ溶媒を減圧留去したのを減圧蒸留した。bp 35.162~173.5℃ (大部分 172.5℃)。微黄色液体 246.1g (XXXVII 87.72.0%)。n_D²⁰ 1.44021 (文献値 n_D²⁰ 1.4402)。

4.2.5 1,12-ドデカンジオール (XLb) の合成

無水化リチウムアルミニウム 50g (1.32 mol), 無水エーテル 1300 ml をかき混ぜておき XXXIX 241.4g (0.84 mol) を無水エーテル 300 ml に溶かしたものを滴下した。適当に還流おどろに 2時間10分で滴下, 更に4時間半還流したのを一夜放置した。過剰の試薬を酢酸エチルで分解し 20%硫酸で錯合体を分解したのをかき混ぜつつ加熱し大部分のエーテルを留去した。水溶液を冷却し析出した無色結晶を吸引し過し, 水洗, 減圧乾燥した。159.9g (93.8%)。ベンゼンで再結晶すれば無色の細針状結晶, mp 79~80℃ (文献値 mp 83.5~84.5℃) となる。

分析値 C 71.25%, H 12.82%

C₁₂H₂₆O₂ との計算値 C 71.23%, H 12.95%

4.2.6 1,12-ジブログドデカン (XXXb) の合成

XLb 202.3g (1 mol) を油浴で加熱し 融かしたら浴温 95~100℃ で臭化臭素ガスで30分間激しく通し その後 105℃ で50分間, 135℃ で2時間 ゆっくり通した。臭化臭素ガスは臭素 87 ml (3.4 mol) をテトラリンに滴下し発生したものを用いた。反応液を無水 100 ml で振り, 分液 エーテルを加えたのを 10%炭酸ナトリウム水溶液で洗い, 水洗後乾燥した。エーテルを留去した。

のち減圧蒸留すれば $bp_{2.2}$ 154~162°C のほとんど無色の液体
248.6g (75.8%) が得られ大部分結晶化した. (文献値 bp_3
165~167°C, mp 40.5~41.0°C).

4.2.7 1,13-トリデカニ酸ツエチル (XL1) の合成

ナトリウム 32.9g (1.43 g atom) と無水エタール 1.5ℓ を
作ったナトリウムエタート溶液に マロン酸ツエチル 243.5g (1.52
mol) を加え混ぜ、こゝへ 4.2.2 で得た XXXVII 390.3g
(1.33 mol) を滴下した. 約3分間エ 25分間で加えたところ
加熱を始め 還流すると 臭化ナトリウムの沈殿が始まる 還流
下に残りの XXXVII を 30分間で滴下した. 更に 44時間還流
したのちエタールを留去し 残渣に 1ℓ のエーテルを加え分液し エーテル
層を乾燥した. エーテルを留去すると 粗トリカルボン酸エステル
が 褐色の液体として得られたが 約 660g の 50%
水酸化カリウムの溶液を少しずつ加えた. 激しい反応が あき
まると 熱を加えて 16時間還流後 冷却し 混ぜて 濃塩酸
500ml を加えた. 析出したトリカルボン酸をエーテルで抽出し
乾燥後エーテルを留去すれば 褐色の液体となっているが 約 660g
油浴上に 170°C に 70分間加熱して 脱炭酸を完了した.
残った褐色液体のトリカルボン酸を 無水エタール 540ml,
トリエン 270ml, 濃硫酸 1.3ml を用いて 4.2.4 の XXXIX と
同様にエステル化すれば $bp_{2.7}$ 159.0~163.0°C の淡黄色液体
295.8g (XXXVII より 74.0%) が得られ固化した. (文献値
 bp_{12} 204°C).

4.2.8 1,13-トリデカニツオール (XLc) の合成

上の XL1 全量 (0.99 mol) を水酸化カリウム 3ℓ に加え

57.0 g (1.5 mol) を用い 4.2.5 の XLb と同様 = 還元おと 白色固体の XLC が得られ 幾分か湿った 次の臭素化に使用した。

4.2.9 1,13-ツブロムトリデカン (XXXc) の合成

上記得た XLC 全部を油浴上 135°C に加熱、かき混ぜ 小分を出来るだけ除いて 95°C に冷却し 臭化水素ガスを激しく 30 分間通すと飽和した。油浴の温度を 135~140°C に上げて 2 時間、更に 150~160°C で 1 時間 ゆっくり臭化水素ガスを通した。用いた臭素の量は 100 ml にあつた。反応終了後 エーテルに溶かし 後処理を行う。bp, 162~164°C のほとんど無色の液体は直ちに固化した。収量 201.6 g (XL より 59.8%)。

4.2.10 1,14-テトラデカン=酸 (XLII) の合成

4.2.6 の XXXb 164 g (0.5 mol) を ツブ化カリウム 130 g (2.0 mol), エーテル 350 ml, 水 200 ml とともに 20 時間還流したのち 12 N 水酸化カリウム 400 ml を加え 蒸気浴上で 72 時間加熱した。析出した沈殿を一度吸引し濾したのち 4 l の熱水に溶かし かき混ぜつつ 6 N の塩酸 800 ml を加えた。空気を通して ツブ化水素の危険を無くした。冷却、沈殿を吸引し濾後 60~70°C で減圧乾燥した。約 126 g の粗ツブ化カルボン酸 (XLII) が得られた。

4.2.11 1,14-テトラデカン=酸ツブエチル (XLIII) の合成

上記得た XLII 252 g を無水エーテル 450 ml, トリエン 250 ml, 濃硫酸 0.9 ml を用い 4.2.4 XXXIX と同様 = エーテル化した。bp, 174~179°C の XLIII が 186 g (XXXb より 60%) 得られた。

4.2.12 1,14-テトラデカンツブオール (XLd) の合成

XLIII 186g (0.6 mol) を元素化リチウムアルミニウム 36g (0.94 mol) を用い、4.2.5 XLb と同様還元して白色固体 XLd を得、後述の反応に用いた。

4.2.13 1,4-ジブROMテトラデカン (XXXd) の合成

上記得た XLd 全量 (約 140g) を油浴に 130℃ に加熱し臭素 70 ml を用いて発生した臭化元素ガスを 6 時間半通した。エーテル抽出したのを炭酸ナトリウムと水洗い乾燥後蒸留した。bp 45 160~169℃ の XXXd が 122g (XLIII より 57%) 得られた。

4.2.14 1,10-デカン=酸 (セバシン酸) モノメチル (XLV) の合成

セバシン酸 21.4g (0.106 mol), メタノール 80 ml, 濃硫酸 8 ml を 2 時間還流後水にありベンゼンで抽出、水、炭酸ナトリウム再水洗い乾燥のちベンゼンを留去した。得られた粗モノメチルエステル (XLIV) は 0.981 N の水酸化バリウム-和物の無水メタノール溶液 108 ml (0.056 mol) を加えて 18 時間放置した。バリウム塩を吸引濾過しメタノールで洗ったのを同相に 4N 塩酸 100 ml の中へ加えて 100 ml のエーテルで 2 回抽出、エーテル層を水洗した。エーテルを留去したのを精留すれば 61% の収率で XLV が得られた。mp 37~38℃。

4.2.15 1,18-オクタデカン=酸モノメチル (XLVI) の合成

長さの 1 L 電解用ビーカーに 470 ml の無水メタノールを加えて 1.0 g のナトリウムと 202 g の XLV を加えた。ビーカーの上端はゴム栓で還流冷却器をつけ、またマグネチックスターターをかきつけた。12 cm² の白金板を陰極とし 5.3 cm² の白金板 2 枚を陽極として陰極の両側に 1.5 cm 離して置き

70V 1.4A の電流を 36 時間半流に還流して電気分解した。
 終了後 8 ml の酢酸を加えて酸性とし、のちメタノールで減圧留去し
 残渣を 1.4 l のエーテルに溶かし、炭酸水素ナトリウム水溶液、水で
 洗い、水過後乾燥した。エーテルを留去したのちメタノールで再
 結晶し、母液も回収したものと合わせて 62 g (39%) の XLVI を
 得た。電極の間を 1 mm とし、水で冷やして 24V 1.2A ~
 100V 1.2A の電流で電解すれば、収率は 62% 以上。mp
 56~57°C (文献値 57~58°C)。

4.2.16 1,18-オクタデカンジオール (XLe) の合成

4.2.5 の XLb, 4.2.8 の XLc, 4.2.12 の XLd と全く同様
 に行った。ベンゼンで再結晶後の収率は 89% であった。

4.2.17 1,18-ジブROMオクタデカン (XXXe) の合成

XLe 116 g を油浴上 120~135°C に加熱し、臭化水素ガス
 を 6 時間半通じた。エーテル抽出したのち炭酸ナトリウム水溶液
 と水で洗い、乾燥後、高真空蒸留した。bp_{0.005} 175~180°C
 の XLe 102 g (61%) が得られた。mp 54~58°C。

4.3. モノエーテル化 1,1-ジブROM-p-(ω-ブROMアルキル) フェニル-2-p-オキソフェニルエチレン (XXXI) の合成

4.3.1 XXXIa, b, c の合成

無水エタノール 100 ml にヒスフェノール (XXIX) 12.2 g
 (0.0436 mol) と 1,10-ジブROMデカン (XXXa) 91.5 g (0.279
 mol) を加えて、かき混ぜながら還流にあき、こへ 1.34N エタノール性
 水酸化カリウム 16.2 ml (0.0218 mol) を 15 分間加えた。
 更に 15 分間還流したのち pH 5.0 となったので冷却し、水 300 ml の中へあり
 エーテルで抽出した。エーテル抽出液と水、炭酸水素ナトリウム

小溶液で洗ったのを乾燥した。エーテルを留去けたのを窒素気流中2-ツブロムデカン(XXXa)を蒸留してbp₃₇ 131~137°Cで80.6g回収し、その残渣を300gのアリミナクロマトグラフィーにかけた。XXXaに続いて1,1-ツブロル-2,2-ビス(p-10-ブロムデカノキツ左=1)エチレンと思われる少量の物質が溶出し、そのあとモノエーテル(XXX1a)が溶出し、最後にビスフェノール(XXIX)が溶出した。粗XXX1aは黄色のワックス状固体として5.59g(用いた小酸化カリウムより計算に51.3%)得られたが、再結晶が出来なかったため再びアリミナクロマトグラフィーにおよぼしほとんど無色の物質を得、次の反応に用いた(純品の収率41.2%)。

XXX1cは全く同様に反応して収率34.7%であった。

XXX1bは反応後熱時に小分け温水中に洗滌を繰り返す。またクロマトグラフィーの小の不活性にしたアリミナ(活性度はほぼII)を用いたが、この操作は収率を低下させた。収率33.3%。

4.3.2 XXX1d,eの合成

反応は上と同様にした。このツブロムアルカン(XXX)が高沸点であるので、反応後水にあげておき、固層を石油エーテルで抽出し、石油エーテルを留去後蒸留によりXXXを回収した。石油エーテル不溶物はエーテルに溶かし、小層を抽出してエーテル層を加えて炭酸水素ナトリウム小溶液、水で洗い乾燥後エーテルを留去した。この残渣と先のツブロムアルカン蒸留の残渣を合わせ、アリミナクロマトグラフィーにかけモノエーテルを得た。XXX1dは42%、XXX1eは52%(いずれも小酸化カリウムより計算)で得られた。

4.4 環化 1,1-ツクロル-2,2-ビス(p-オキソフェニル) エチレン ポリメチレン エーテル (XXXII) の合成

粉末に1当量無水炭酸カリウム 3.3 g (0.024 mol) をイソアミルアルコール (bp 128.5~131.3°C) 300 ml に加え、かきまぜつつ還流におき、モノエーテル (XXXIa) 4.00 g (0.008 mol) をイソアミルアルコール 250 ml に溶かしたものを高度稀釈法を用いて、65 時間で滴下した。更に2時間30分還流後冷却、無機物を吸引濾過しイソアミルアルコールで減圧留去した。黄褐色の粘稠な残渣をエーテル抽出し10%酢酸化ナトリウム水溶液でよく洗い、水洗後不溶物を濾過し乾燥した。エーテルを留去すれば黄褐色の液体が得られ、ゆくりと結晶化した。これをアルミナクロマトグラフィーで精製し淡褐色の XXXIIa (1.31 g (39.1%)) を得た。更にアルミナクロマトグラフィーを繰り返した。またヘキサンから再結晶して純品(無色)を得た。次の転位反応は純品を用いて行った。

他の環状エチレン (XXXII) も同様の操作で得られた。反応に用いた XXXI の量、反応時間、1回のクロマトグラフィー後の収率、および純 XXXII の融点については表3に、また紫外吸収については表5に示した。再結晶溶媒、分析値および分子量については次の表8に示す。

4.5 転位 ビス(p-オキソフェニル)アセチレン ポリメチレン エーテル (XXXIII) の合成 およびその試み

反応はすべて窒素気流中で行った。

4.5.1 XXXIII b, c, d, e の合成

$n=12$ の環状エチレン (XXXIIb) 507.9 mg (1.12 mmol)

表 8

XXXII	再結晶溶媒	分析値* (%)			分子量*
		C	H	Cl	
a	ヘキサン	68.58	6.63	17.04	431
		68.73	6.73	16.91	419
b	酢酸エチル- メタノール	69.66	7.18	15.55	449
		69.79	7.21	15.85	447
c	酢酸エチル- メタノール	70.12	7.39	15.27	442
		70.27	7.43	15.37	461
d	酢酸エチル- メタノール	70.79	7.62	15.05	515
		70.73	7.63	14.91	476
e	石油ベンゼン	72.46	8.47	13.15	480
		72.30	8.34	13.34	531

* 上段が実験値, 下段が計算値を示す

E無水エーテル30mlに溶かし、飽和食塩水で $-17 \sim -18^{\circ}\text{C}$ に冷やして
 おき、ここに塩化ブチルから作った 0.0561 mol/L のブチリチウム
 エーテル溶液 22ml (1.23 mmol) を7分間にかき混ぜつつ滴下した。
 温度は一時 -13°C まで上昇するが、再び $-17 \sim -18^{\circ}\text{C}$ に戻るまで
 の間、1時間かき混ぜた。メタノール 2ml を分解後、水を加えて
 2分後、エーテル層を乾燥した。エーテルを留去し、得た
 447mgの無色結晶を40gのアルミナクロマトグラフィーにかけると
 四塩化炭素溶出部から246mg (48.4%)の回収XXXIIbが
 得られ、ベンゼン溶出部からはXXXIIIb 200mg (46.8%)が
 無色の結晶として得られた。また -35°C での反応では

転位ラン(XXXIIIb) 46.4%, 回収エチレン(XXXIIb) 53.4%であった。
 他の同族体についても全く同様の方法で転位を行った。その条件
 については本文に, XXXIIIの収率, XXXIIの回収率およびXXXIIIの
 mpについては表4に, 紫外吸収スロートルは図5と表6に,
 核磁気共鳴スロートルについては図7と表7に示した。分析値
 および分子量については次の表9に示す。なお、再結晶溶媒は
 すべてヘキサンを用いた。

表 9

XXXIII	分析値* (%)		分子量*
	C	H	
b	82.70	8.44	352
	82.94	8.57	377
c	82.79	8.82	398
	83.03	8.77	391
d	82.80	8.90	448
	83.12	8.97	405
e	83.40	9.60	496
	83.43	9.63	460

*上段が実験値, 下段が計算値を示す。

4.5.2 XXXIIIa合成の試み

XXXIIa 436 mg (1.04 mmol) を10%過剰のブチリリチウム
 と反応せせると反応液は黄緑色から濃緑色になり約1-2 ml
 を加えると直ちに黄色に変わった。小瓶、乾燥後エーテルを加
 えると黄緑色の粘稠物となりアルミナクロマトグラフィーでヘキサン

等による結晶化を試みたが、単離したのは 126 mg (28.9%) の
回収 XXXIIa のみで、他は大部分 黄色不定形の固体であった。

終りに本研究を行うにあたり終始懇篤な御指導を
賜りました 中川正澄教授に厚く御礼申し上げます。
第1部 淡色効果の理論について御教示いただいた東京大学
物性研究所 田仲二郎博士、第2部 核磁気共鳴スペクトル
について有益な助言をいただいた大阪大学産業科学研究所
湯川泰秀教授、ならびに二重共鳴の測定をいただいた
大阪市立大学 三輪外史郎教授の各位に厚く感謝致します。
また第2部の実験の一部に御助かりいただいた片岡睦雄氏
ならびに元素分析、赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴
スペクトルの測定をいただいた諸氏に感謝致します。