



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

§1部 三重結合と芳香核の間の トランスアニーラー淡色効果

1	緒	言	1
2	結	果	3
3	考	察	9
4	実験の部		20

§2部 転位反応による p,p' -架橋 ジフェニルアセチレンの合成 とその性質

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つた環状アセチレン化合物の興味の集長は次の3つに大別出来る。第1は完全共役系の問題である、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 Sondheimer¹⁾ テヒドロアニユレン類¹⁾ がその代表的なものである、芳香族性と関連あるアニコレン類とともに興味を持たれる。また芳香核を含む系としては秋山らによると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。集長の2は三重結合のπ-電子系によるトランスアニユラー相互作用である、第3は本来直線であるべき三重結合におけ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の問題に關するものである。

第1部 三重結合と芳香核の間のトランスアニユラー 変色効果

緒 言

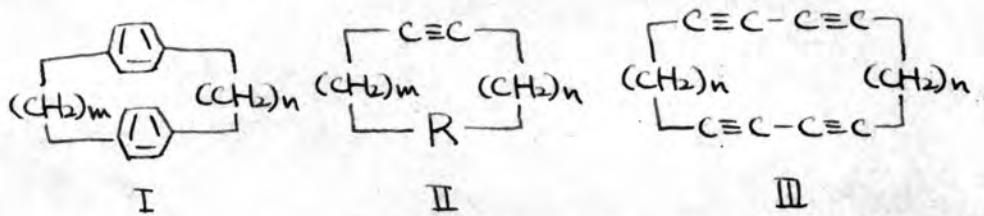
環状化合物における結合(2つの原子間)の環を横切るの相互作用はすべてトランスアニユラー相互作用と呼ばれる。特に2つのπ-電子系を持つ環状化合物では2p軌道の電子が隣り直接結合した原子の2p電子とp-π結合を作り得ない。

1) 例¹⁾ 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ない原子の軌道と p -π型の相互作用を起し得る。二型のトランスアニュラー相互作用は Cram らの 1,9-ジウロフラン系列³⁾ (I) における構造、反応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 らによく一般式 II の示すものが幾つか合成されて⁴⁾おり、R が三重結合²⁾



I

II

III

あるもの ($m=n=4$) や ベンゼン核²⁾のあるもの ($m=4, n=3$) を含め、すべての化合物がトランスアニュラー相互作用というべき現象を示すことが報告されている。Sondheimer らは脂肪族末端ジアセチレン化合物の酸化的縮合反応^{1), 2)} 環状テトラアセチレン (III, $n=3, 4, 5$) を合成した⁵⁾。この化合物はおもに 2,9 デオキシアセチレン結合の間隔が短くなると ($n=3$) 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ニュ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ニュラー相互作用を示す報告された唯一の例は戸田らによく合成された 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²⁾ 前に報告された環状単量体が実は環状二量体であったことか明るか

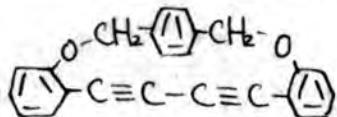
3) D. J. Cram et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 1088 (1963) およびその前後の文献。

4) D. J. Cram et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 4070 (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、更に全く紫外吸收スペクトルの異なる眞の環状单量体が



得られ⁷⁾ なお詳細な検討が
なされてゐる。

IV

著者はこの三重結合
と芳香核の間のトランスアニユラー

相互作用を別々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、二つまで述べたような相互作用
とは全く異なりトランスアニ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事が出来た。

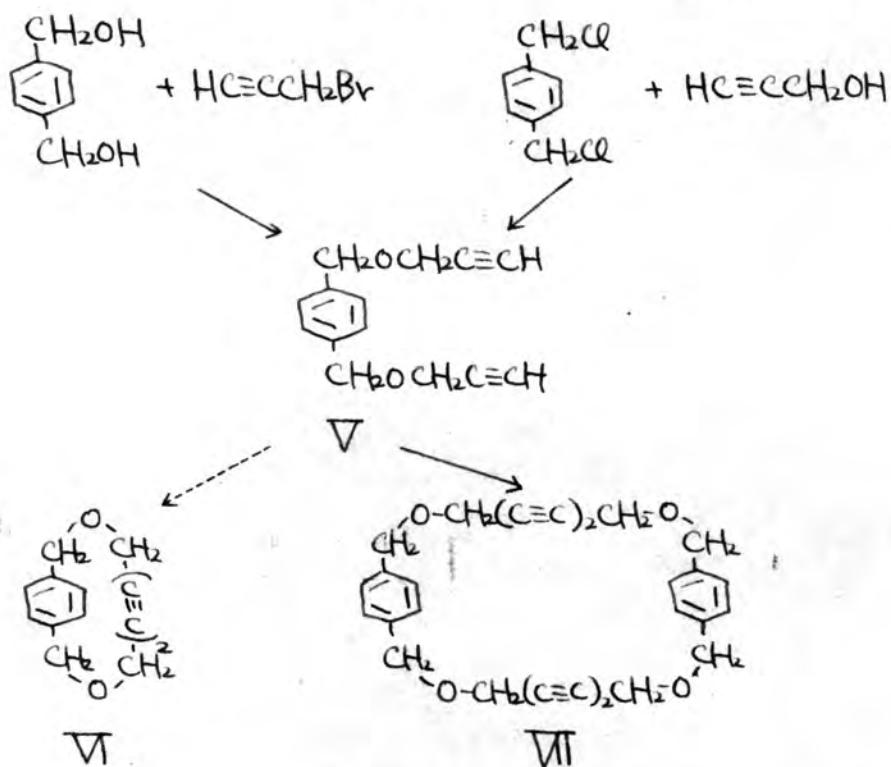
2 結 果

トランスアニユラー効果を生ずるために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、元来活性化エチレンの高
反応では目的とする化合物を生成しないと考えられる。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)の例からも明瞭であり、また
稀釈法を用いることによると 分子内反応を優先させることができること⁸⁾
も知られてゐる。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はせ、生ずる
アセチレン結合と芳香核との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) 佐古光郎, 未發表

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

この考え方から著者は最初にベンゼン核を持つ化合物(V)の合成を試みた。前駆物質である *p*-ビス(オキシメチル)ベンゼン・ジプロピオニルエーテル(V)は *p*-ビス(オキシメチル)ベンゼンと 3-ジロム-1-プロピオン(臭化プロピオニル)から、あるいは *p*-ビス(クロロメチル)ベンゼンと 2-プロピオン-1-オール(プロピオニルアルコール)から、の2つの方法で合成された。Vの酸化的縮合反応をピリツン-酢酸銀=金剛。

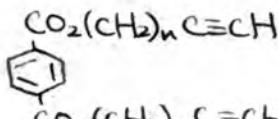


(1) by Eglinton 法を行ふ。生成物をアルミニクロマトグラフ - 1-8% 精製して $n=3$ 、 $165.5 \sim 170^\circ\text{C}$ で分解する、半不安定な無色結晶か、粗収率 40% で得られ、この分子量は V の脱水素縮合物、 $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$ に一致する。 n が目的とする分子内縮合物 (VI, 分子量 212) であるかあるいは 2 分子間縮合物 (VII, 分子量 425) であるかを決定するため分子量を測定した。

ところが Kanfner を用ひる Root 法では 447 と行った。高温での分解、着色が著しいため Isothermal Distillation 法によつても測定したが 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反応させたが VII より低分子量のものは得られなかつた。ピリジン-ナトリウムでも同じくか得られることは VII である。またこの条件下では收率が悪く生成物も純粋に困難である。ピリジン-ナトリウム-エーテルを用ひる高度稀釈法⁸⁾での反応は行わなかつた。更に酸素圧下で水-ナトリウム中塩化第一銅-塩化アンモニウムを用ひ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 Eglington⁸⁾ によつて試みられてゐるが、VII ($n=1, 2, 4$) の分子内酸化的縮合は全く失敗である。

このようにベン

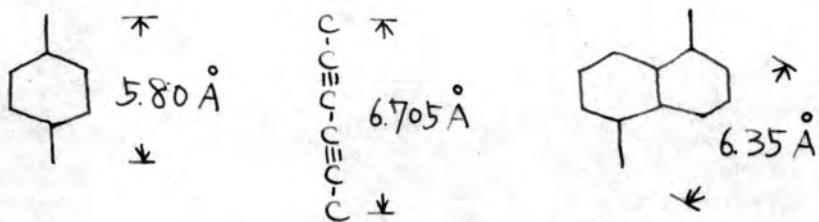


ゼン系例での試みは失敗

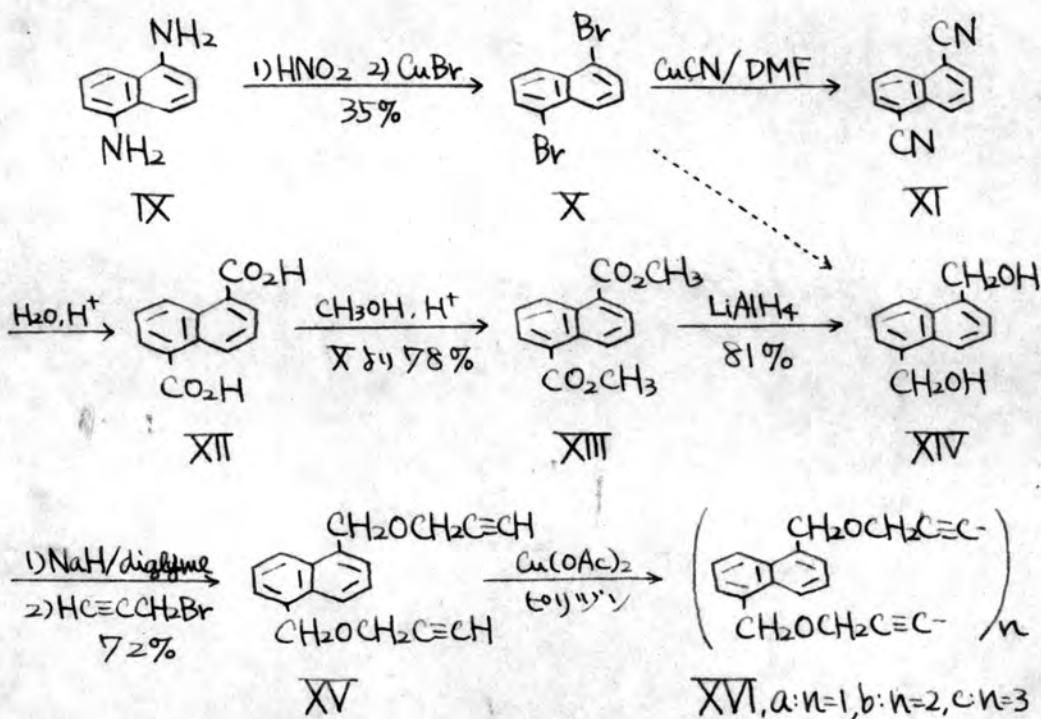
したが、ここで考へなければ VII

なるのは目的とする化合物の分子構造である。すなはち芳香核と α -位の炭素原子はすべて一平面上にあり、ツアセチレン結合とこれに隣接する炭素原子もまた一直線上にある。従つて 2 つの官能基 E とのエーテル結合で環化させたものは 4 個の原子間距離が大きく異なつてゐる。種々の τ -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を明確に示す。
 113. $\chi = 2^{\circ}$ 次に著者は原子間距離から $\chi = 2^{\circ}$ より有利と思われる
 3 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(オキシメチル)ナフタリン ツブロヒヨウギル
 エーテル (XV) は 1,5-ビス(オキシメチル)ナフタリン (XIV) と 3-ブロム-1-プロ
 ピン(臭化ブロムイソシアヌ)から合成了。ケイコール、XIV は既知物質¹⁰⁾
 であるが、ナフタリンの ビス(クロロメチル)化の際、1,4-誘導体の副生成物

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

ところ少量得らぬ 1,5-ビス(クロルメチル)ナフタリンを得たものである。大量に合成する方法は知らぬまにならなかった。¹²⁾著者は大量入手可能な 1,5-ツアミナフタリン(X)をテトラゾ化し Sandmeyer 反応¹³⁾により 1,5-ツブロムナフタリン¹⁴⁾(X)とした。X の Grignard 試薬¹²⁾によると ホルムアルデヒドの反応¹³⁾は痕跡、XIV を与えたのみである。また N,N-ツメチルホルムアミド中の“アン化ホウ銅”¹⁴⁾により 1,5-ツアミナフタリン(X)¹⁵⁾を得、加水分解¹⁵⁾、エステル化および水素化ナトリウムアレミニウムによる還元を経て グリコール(XIV)を得た。

臭化プロパノベキ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とアルコートとなるが、このとき ツオキサンを溶媒とすると収率が悪く(20%)、ツエチレングリコールジメチルエーテルを用いると好収率(72%)となる。

XV の酸化的縮合はベンゼン系列と同様 ピリツン-酢酸銅の Eglinton 法をまず通常の条件で行い、生成物をアセト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る。更に精製しても明確な融点を示すことはなく分解する。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は末端三重結合による吸収が無く 環化の起るところこれが明るかである。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

11) H. H. Hodgson, J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc., 1942, 80.

12) J. Salzmann, Ber., 67, 1031 (1934).

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

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

15) G. Lock, 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-ツクロヘキサンによると再結晶すれば $190 \sim 200^\circ\text{C}$ で分解する結晶となる。Raot 法で分子量を測定したところ 549 となる環状二量体 (XVI b, 分子量 525) と分った。結晶ベンゼンは 429 の固い官能基によると囲まれた中空部分に入るものはないかと思われる。
 第 2 留分 (11%) もベンゼンから再結晶し 130°C 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 (XVI c, 分子量 787) と推定した。ただし分子量はいずれも第 1 回の測定値である。分解着色が著しく繰り返し測定するに従う大きな値を与えた。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たが確認はしなかった。

分子内反応を促進するためピリッソ稀薄溶液中で反応を行つて生成物をアセト酸クロマトグラフ-1によると精製したところ 得られた環状二量体 (3.7%) よりも前回に別々の物質 (3.8%) が溶離した。これはベンゼン-エタノールから結晶化させた際に分解し $160 \sim 170^\circ\text{C}$ の無色の結晶は脱水素縮合物といは正しく分子量は 310 となる。目的とする環状单量体 (XVI 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、单量体であることが確認された。XVI a は不安定な物質で光によると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

XVIa, b, c および XV の紫外外吸収スペクトルを図1に示す。これら 同じ発色团数²⁾比較するため XVIb は $\epsilon/2$, XVIc 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のナフタリン核の吸収に基づるものである。ビニル基の吸収は $245\text{ m}\mu$ 附近の λ_{min} を埋めるのみである。また表1に示すように XVIa, b, c における吸収極大の位置にはほとんど変化がない、予期したようなトランスアニユラーエフェクトは起らなかったようである。

表 1

XVIa, b, c の紫外外吸収スペクトルにおける吸収極大と分子吸光係数

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

(添脚: ビニル基)

Cram のラジクロファン¹⁶⁾と Sondheimer の環状テトラアセチレン⁵⁾の例からも明らかのようにトランスアニユラーエフェクト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 ではこのような発色移動は最大 $1.5\text{ m}\mu$ である、(10)

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

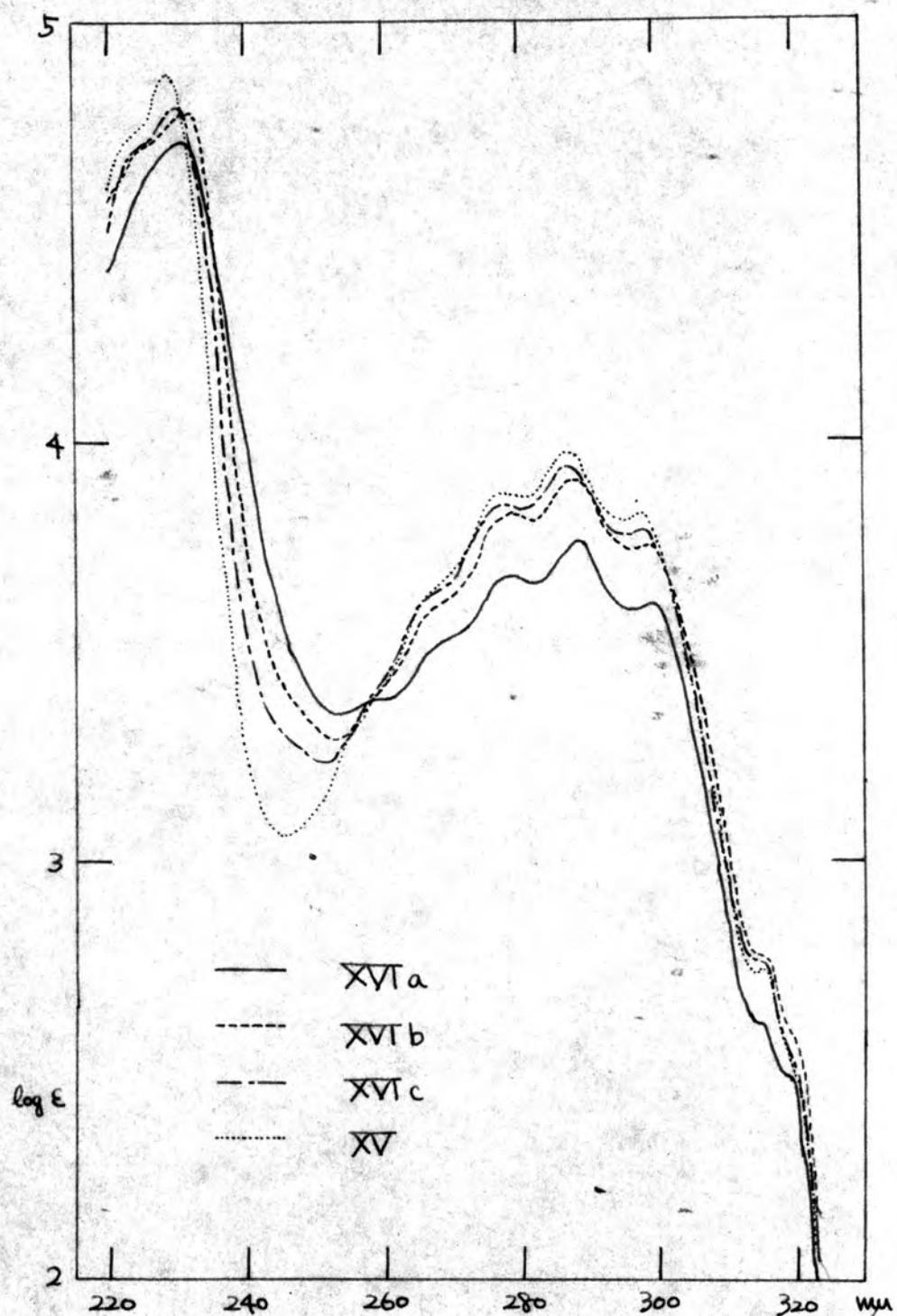


図 1. XVIa, b, c および XV の 紫外吸収スペクトル (溶媒: リオキサン)
Eは 1 吸色度単位

クロファンにおける $21 \sim 29 \mu\mu$, テトラアセチレンにおける $9 \mu\mu$ と較べ
のはずと小さい。しかし一方図1が示すように分子吸光係数
とれて割った吸色因単位の吸収強度は二量体と三量体ではほとんど
変らず 单量体のみ異常に減少をみせいる。この現象が单
量体における不純物の存在によるものではないことは繰り返し單
たサンプルで測定でもこれ以上の増加を示さないことを示すが、また
減少の程度が各吸収帯で異なることを明瞭かである。各吸収
帯の相対強度を三量体(XVIc)を100とした表示せば表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 ($\sim 230 \mu\mu$)	para ($\sim 288 \mu\mu$)	α ($\sim 315 \mu\mu$)
XVIc	100	100	100
XVId	97	93	101
XVIa	84	65	70

* Clari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成によ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、また熱や酸によると核酸を変性し二重らせん構造を
くずすと吸収強度が増加することが知られる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., 27, 1 (1958).

理解するため光によると励起され生じる双極子が一定方向を向いて重ねると吸収強度の減少(淡色効果, Hypochromism)が起り、横に連ね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⁾によると最初定量的に扱われ、Rhodes⁽¹⁹⁾によると更に検討が加えられた。

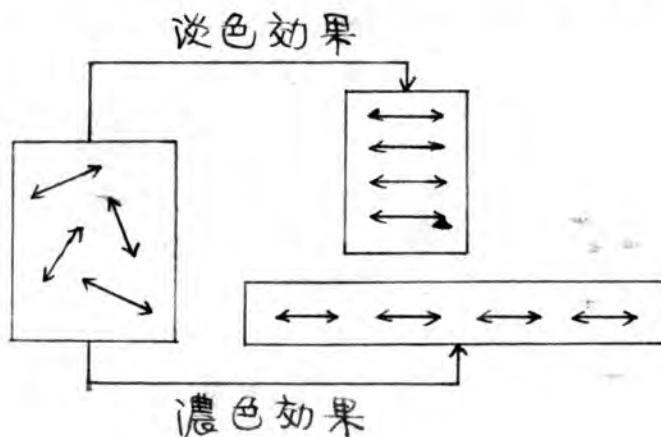


図2. 矢は発色団中の遷移モードを示す。

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で述べたようなニホドリクスアニヨー相互作用と言われて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、それらの原子の位置が適当に重なり合ひ、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ことはない。それに対して後者の相互作用はもとより離れた発色団の間にものなり他の条件も必要となる。

(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 (dRNA) 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 XVla 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 A の構造を組むことは出来ないが、Dreiding のモデルを用いて 2つの官能基の距離を出来ただけ大きくなるようにすると両者の距離は $2.12 \sim 2.26 \text{ \AA}$ 、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。

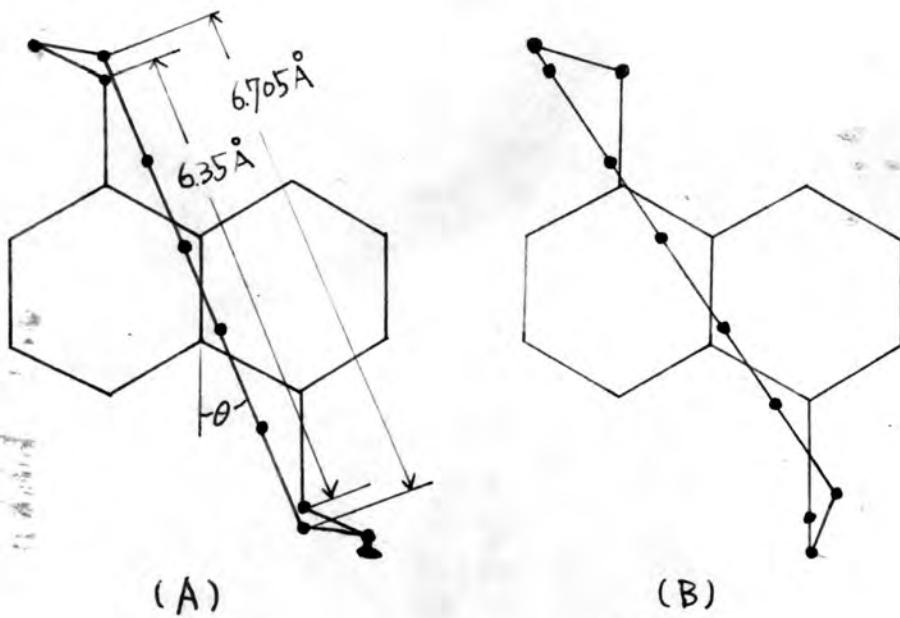


図 3

このモデルからも明らかなように XVla はナフタリン核とツアセチレン結合の 2つの飛色団が非常に近接した位置に積み重ねられた構

造を持つ。Cramによれば 2つのベンゼン環は 3.4 \AA 以下に立すべきはトランスアニーラー相互作用を示す^[6a] 三重結合の van der Waals 半径もベンゼン環とほとんど同じと考えられるが、モノエチレン得られた $2.12 \sim 2.26 \text{ \AA}$ はこれよりずっと大きい。にも拘らず 吸收極大の位置の移動が起らなかつたのは ナフタリン核とツアセチレン結合が全く異なった原子配置をもついため 図3 からも分るように互いに原子が重なり合うことなく、また励起状態での軌道の符号も同じとは考えられず、電子交換による軌道の混成が起らなかつたためである。しかし分散力による相互作用は当然起り得、吸收強度の減少はこの効果に帰ることが出来る。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ードをもつ β 吸收帯 (Clarの命名法。遷移は ' $B_b \leftarrow A$ ') においても、長軸に垂直に分極する para 吸收帯 ($'L_a \leftarrow A$ ') 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た時の理論を支持するものと言える。(この場合 para 吸收帯のすくい重なる α 吸收帯は考へない)。すなむち ニコル得られた現象はトランスアニーラー淡色効果と言るべきものである。

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ので、低分子の染色团のみの相互作用に置き換えると次のようになる^[20]

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

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得る。

$f_{\beta,H}$: β 吸収帯に淡色効果が併いたときの振動子強度

f_{β} : β 吸収帯の本来の振動子強度

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

e は電子の電荷、 m は電子の質量、 c は真空中の光速

$$\tilde{\nu} : \text{cm}^{-1}$$

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

e_{α}, e_{β} : α および β 発色団の結合する遷移モーティル
方向の単位ベクトル

$R_{\beta\alpha}$: 2つの発色団の中心の間の距離ベクトル

振動子強度 f_{12}

$$f = \frac{2303 m c^2}{T \epsilon e^2 N_0} \int \epsilon d\tilde{\nu} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\tilde{\nu}$$

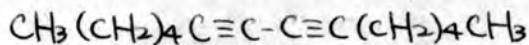
N_0 : 3ボルツマン数

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

から実験的に求められる $f_{\beta,H}$ も淡色効果で起るも吸収スペクトルが
 $f_{\beta,H}/f_{\beta}$ の変化が $f_{\beta,H}/f_{\beta}$ と一致する。 (1) 式の $f_{\beta,H}/f_{\beta}$ は吸収極大の吸光
係数の比に一致する。 (1) 式の第2項の前半は分極率に関係
し 後半は 2つの発色団の空間配置に関係する。 但し 両者
ともに 正負か あるいは 第2項は正にも負にもなり 徒2
 $f_{\beta,H}/f_{\beta}$ は 1 より大きくも小さくもならず。 また α と β を入れ
換えたことは $f_{\beta,H}/f_{\beta}$ と $f_{\beta,H}/f_{\beta}$ が反対称性を有する。 一方これは $\alpha \leftarrow 0$ 遷移
が f_{β} を減少せしめるならば 反対に $\beta \leftarrow 0$ 遷移が f_{α} を増加
せしめ 徒2 全電子遷移の全強度は変らないことを示す。

すなはち 淡色効果といふ濃色効果といふ同じ現象の2つの面にすぎない。

たゞ テトラデカ-6,8-ツイン(XVII)は イソオクタン中で 226
μm (ε 360), 240 μm (ε 350) および 254 μm (ε 200) の 3つ



XVII

単純なπ-ケモツペクトルをもつ²¹⁾。 溶媒は異3が、この値
と ピアセチレン部分の吸収とを用ひ、ナフタリン核の吸収といふ淡色効果
の考えられる三量体(XVIIc)の値と、また振動子強度といふ近似
式 $f = \epsilon \times \bar{\nu} / 0.464 \times 10^9$ を用ひて ナフタリンの2つの吸
収帯が ピアセチレンの3つの吸収帯との相互作用によつて どうい
なるかを計算した。 空間配置の項に $R = 2.26 \text{ Å}$ と
 $\theta = 21^\circ$ を代入し 2つの発色団とその中心間の距離ベクトルが直交
する(図3(A)に相当する)とを計算すると f_H/f は β吸収帯
で 0.88, para吸収帯で 0.50 となる(実測の 0.84 および
0.65(表2)とはやや異った値となる。
 $k=2^\circ$ の実測の
 f_H/f を用ひて 距離と角度と計算すると $R = 2.46 \text{ Å}$ 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高い一致をみせたが、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慮すれば
当然起り得ることである。 例2は 110ラルクロフアレ(I)の $m=n=2$
の場合で、2つのベンゼン環が曲がりこむことによる結晶解析を示
すものである²¹⁾。 XVIIaの場合には ひずみは少く程度大きくなく、
実際 紫外吸収の吸収極大が違らないことや 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がないことは、ナフタリン

21) C. J. Brown, J. Chem. Soc., 1953, 3265, 3279.

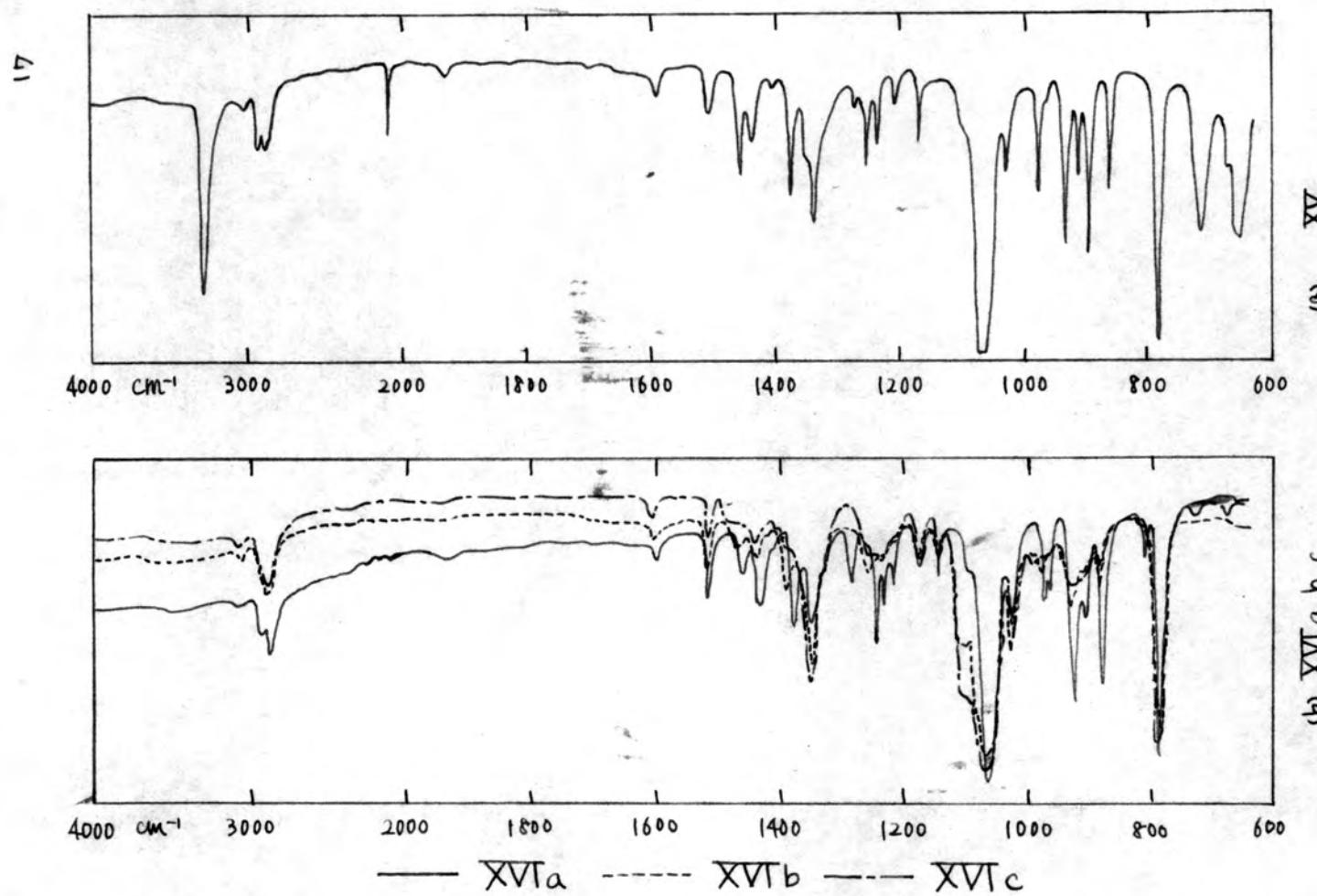
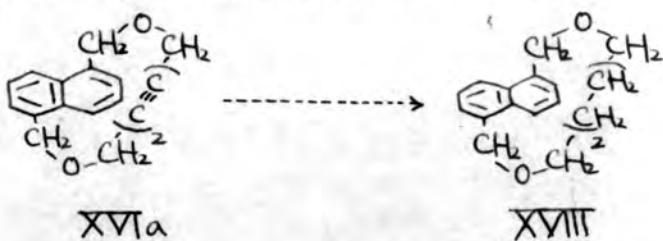


図4. XV及びXVIIa, b, cのIRスペクトル (KBr盤)

核が曲がりないことを示す²¹ (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 XVIIa と XVIIb,c の間にあることは、いずみは主に架橋鎖にからむものと思われる。また XVIIb および XVIIc が対称的に置換されたヘキサツイン系によくみられるように二置換アセチレンの吸収を全く示さないのに對し、XVIIa は 2100~2240 cm⁻¹ に非常に弱いはあるが一連の吸収を示すとともに架橋鎖におけるいずみと関係があるものと考えられる。たゞもしいずみによるアセチレン結合が曲げられるとき吸収極大の移動や吸収強度の変化が起り其の計算の誤差となるか、その変化を確認評価することは出来ないためこれを無視する²²。

ナフタリン核の吸収に対する、いずみの影響が無視出来ないどうかは同じようないずみを有する無色の無架橋基をもつナフタリン-1,5-アセチル化合物を合成し確認する必要がある。²³ ため XVIIa を接触還元で 1,5-ビス(オキシメチル)ナフタリン ヘキサメチレンエーテル(XVIII)を合成することを種々の触媒²⁴試みたが、パラジウム-炭素および Lindlar 触媒²³⁾のいずみが三重結合の還



元と同時に水素化分解を行ったが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 $\delta H/\delta$ を小さくし、浅色および淡色移動は $\delta H/\delta$ を大きくる。

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シアセチレンの励起の影響を受けるのは、逆にシアセチレンの吸収もナフタリン核の励起による変化し、実験的に得られたスペクトルは互に影響し合った2つの吸収の和となるといふ筈である。實際、後者の値を計算することは出来るが、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。またこの値と(2)は少しだけ異なることはなく、XVIIa 2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くと考えることが出来るが、淡色効果の計算の際にはこれを無視に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淡色効果の現象が分子構造から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画期的の発色団をもつ化合物ならば全く適用するといふことが出来るといふが、少しある淡色効果の見出された化合物の例は多く²⁵⁾高分子化合物に限られるので、遷移モーメントの大きさや方向について正確な知識がないのはざつりである。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れ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けてよく知らねといふもと小さな化合物を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 E ナフタリン核の値からその値を考慮して $f = 0.81$
 (β 吸収帶) および 0.17 (para 吸収帶) とし、 $R = 2.46 \text{ \AA}$, $\theta = 28^\circ$ とし 計算すると
 ピーク吸収の $226 \mu\text{m}$ 吸収帶の $fH/f = 8.00$ ($\epsilon = 2,880$), $254 \mu\text{m}$ 吸収帶の $fH/f =$
 1.36 ($\epsilon = 270$) となる。XVIIa のスペクトルは大きな影響を持たないとかかる。また
 $240 \mu\text{m}$ 吸収帶の fH/f は -1.55 と負になる。

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

4 実験の部*

4.1 p-ビス(オキソメチル)ベンゼン ツブロビドリギルエーテルの合成

4.1.1 p-ビス(オキソメチル)ベンゼンより

p-ビス(オキソメチル)ベンゼン 8.6 g (0.06 mol) と 54.5%

水素化ナトリウムディスルホノキサン 5.3 g (0.12 mol) をツオキサン 80 ml 中で 12 時間還流し、冷却後水をまぜ、3-ブロム-1-プロピニ 14.3 g (0.12 mol) をツオキサン 30 ml に滴下して加え。2 時間還流し、ツオキサンを減圧留去、水を加えエーテルで抽出、水洗、乾燥後エーテルを留去、残った褐色の油状物をアセミナクロマトグラフイーにて精製すれば淡黄色の結晶 2.6 g (収率 20%) が得られ、次の反応にはこのまま用いた。

4.1.2 p-ビス(クロロメチル)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 と 50°C で加温における p-ビス(クロロメチル)ベンゼン 8.8 g (0.05 mol) と 2-ブロモエーテル 6.7 g (0.12 mol) をツオキサン 70 ml に滴下したものと上の液を水をまぜて滴下し、30 分向 50°C で反応させ、4 時間 40 分還流しツオキサンを減圧留去、水を加えエーテルで抽出、水洗、乾燥後エーテルを留去して黄色の結晶を得た。アセミナクロマトグラフイーにて精製すれば 3.15 g (29.4%) の粗結晶 (V) が得られた。次の反応にはこのまま用いたが、更にアセミナクロマトグラフイーおよび水エーテルからの再

* 融点は全て補正したもの。赤外吸収スペクトルは日本赤外分光光度計 EPI-2 型を用い KBr 制法²⁾、紫外吸収スペクトルは日本日立記分光光度計 EPS-2 型にて測定した。

結晶によると精製すれば 黒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 末端三重結合に基く吸収 (3300 および 2105 cm⁻¹)
を示す。

分析値 C 78.48%, H 6.61%

$(C_{14}H_{12}O_2)_n$ 計算値 C 78.48%, H 6.59%

紫外吸収スペクトル (テトラヒドロフラン)

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

4.2 p -ビス(オキシメチル)ベンゼンジプロピオニルイミド (V)

酸化的縮合反応

V 1.0 g と 酢酸銅-リード物 1.0 g エーテル (20 ml) =
浴槽 50°C で 20 分間反応、35°C 以下でエーテルを留去、水で
加え イ-テルで抽出、酢酸銅水溶液と共に乾燥、イ-テルを
留去して 淡黄色の結晶 0.4 g を得た。アルミニウム (Waelw 中性,
活性度Ⅲ) クロマトグラフィー-ナトリウム炭素-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%

$(C_{14}H_{12}O_2)_n$ 計算値 C 79.22%, H 5.70%

分子量 (Raolt 法) 447

(Isothermal Distillation 法) 430

$(C_{14}H_{12}O_2)_2$ 計算値 425

紫外吸収スペクトル (テトラヒドロフラン)

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

259.5 μm (ε 1,158)

以上が 構造式 (IV) と分った。

4.3 1,5-ジブロムナフタリン(X)の合成

濃硫酸 80 ml, 水 1200 ml と 1,5-ジアミナフタリン(IX)

48 g の混合物を 0°C に冷やしあき、更に亜硝酸ナトリウム 48 g を
1/2 400 ml に溶かした液を 不まぜつ 15 分間で滴下し、0°C に保つ
2 時間反応させ、更に尿素 8 g を加え 10 分間後に沈過した。
別に臭化水銀 120 g と 47% 臭化水素水 2400 ml に溶かし
過流しあき、先の冷却したアラリニウム塩の液と 1 時間 30 分で
過流下に加え。不まぜつ 更に 30 分還流し放置冷却後
黒色の生成物を吸引沈過、水洗、更に炭酸水素ナトリウム水溶液で
洗、再び水洗、乾燥した。エターノンから 2 回再結晶、市
掛炭處理で黄色の結晶 26 g (30%)、mp 126~128°C を得た。
また母液から 4 g が回収出来る。次の反応ではこのまま使用
したが、更に再結晶と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%

$C_{10}H_6Br_2$ との計算値 C 42.00%, H 2.11%, Br 55.88%

4.4 1,5-ナフタリンジカルボン酸(XII)の合成

1,5-ジブロムナフタリン(X) 185.9 g (0.65 mol), "アセヒ
ド-銀 139.7 g (1.56 mol), N,N-ジメチルアミド 600 ml を
不まぜつ 加熱し 6 時間還流した。反応液を温かい間に
エチレンジアミン 300 ml, 水 1200 ml 中へ加え 50~70°C で
30 分間不まぜた後沈過、20% エチレンジアミン水溶液 500
ml で洗い、水洗、更に温かい 10% "アセヒドリウム水溶液 500
ml で洗い、再び水洗後乾燥した。

また温かい 1,5-ジアミナフタリン(IX) 粗生成物全量、

146.6 g を濃硫酸 390 ml, 水 230 ml の混合液へ加え加熱、油浴の温度を $170\sim180^\circ\text{C}$ に 12 時間半保持後水 1500 ml を加え、甘い沈殿と油状水洗にて二の粗ニカルボン酸をアモニア塩として活性炭處理後濃塩酸で再び沈殿とし精製、1.5 ナフタリノニカルボン酸(XII) 127.0 g を得た。

なお ニリアノナタリノ(XI)はエターネル、酢酸あるいはオキサンと再結晶すれば無色の結晶、mp $268\sim269^\circ\text{C}$ (封管中、文献値¹⁵⁾ は mp 270°C)となる。

分析値 C 80.81%, H 3.42%, N 15.69%

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

4.5 1,5-ナフタリノニカルボン酸 ニフチル(XIII)の合成

上で得た酸(XII)全量をナフチル 1870 ml, 濃硫酸 245 g と 28 時間還流、冷却後析出した結晶と水洗、少量のナフチル 約 10% 炭酸カリウム水溶液、水洗、乾燥すればエスチル 128.1 g を得られた。(XII の全収率 80.9%) 更に母液から 11.5 g が回収出来る。ナフチルから再結晶すれば mp $117\sim118^\circ\text{C}$ (文献値¹⁵⁾ mp 120°C)となる。

分析値 C 68.86%, H 4.95%

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

4.6 1,5-ビス(オキシナフチル)ナフタリノ(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 に加え保持して還流し、エスチル(XIII) 97.7 g (0.4 mol) を抽出して反応容器導入。7 時間に全部が導入され後 1 時間還流した後水冷下に温めエーテルを滴下し生成した錯化合物を稀硫酸で分解してグリ

コール(XIV)はエーテル難溶であるため抽出せずにそのまま加温し、エーテルを出来たの留去し、残った水溶液中の結晶を冷却後冰温小火で煮てXIVが無色の結晶として得られた。約10g再結晶すれば 52.7 g (70%)となり母液 7.9 g が回収出来る。更に再結晶と昇華によく精製すればmp $185.5\sim 186.5^\circ\text{C}$ (文献値¹⁰) mp 191.5°C (補正)となる。

分析値 C 76.49%, H 6.44%

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

4.7 1,5-ヒメオキノリルナフタリン-2-ブロモイドヒルエーテル(XV)の合成

リチウムグリコールツリルエーテル 250 ml に水素化ナトリウムジスルホンツン 28.8 g (含量50%, 0.6 mol)とグリコール(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時間激烈な反応をさせた。3-ブロム-1,7-オクタノン 71.4 g (0.6 mol)とリチウムグリコールエーテル 100 ml に溶かした液を加え、30分間室温で上の液に滴下した。激烈な反応がおさまるまで温度を下り始めると加熱し 65°C で8時間引きませた。浴槽を 100°C 以下で減圧留去し冷却、粗末エーテル純化水と入れエーテル抽出、水洗、不溶物を水温で乾燥した。エーテルを留去した残渣から 10 ライン E 石油エーテル で抽出、残りをエーテルで再結晶、油温炭酸処理して 28.5 g (72%)の XV が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%

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

赤外吸収スペクトルは図4-i, 紫外吸収スペクトルは図11-iである。

4.8 1,5-ジ(オキメチル)ナフタリン "クロロメチル" エーテル

(XV) の酸化的縮合反応

この反応中光を出さずだけ生きり、浴槽は窒素ガス流中出来ただけ恒温で留めた。

4.8.1 酸性溶液中の反応

XV 1.0 g と酢酸銅-水和物 1.0 g をピリツン 100 ml 中 70°C で 15 分間反応し冷却後無機物を沈過、沪液からピリツンを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。抽出液を酢酸銅水溶液、絶えず水で洗い不溶物を沈過後乾燥した。ベニソンと同様留去すれば黄褐色の結晶 0.42 g を得られ直ちにアールム中性、活性度Ⅲ)クロロトグラフィーによく分離精製した。

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た得た結晶は融点測定時の様子や、分析値、Raft 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のと分ったので四塩化炭素-1,4-クロロメタランで再結晶した。分解点 190~200°C.

分析値 C 82.03%, H 5.31%

$(C_{18}H_{14}O_2)_n$ と 12 の計算値 C 82.42%, H 5.38%

分子量(Raft 法) 549

$(C_{18}H_{14}O_2)_2$ と 12 の計算値 525

従つて環状二量体(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、これは 130° から徐々に分解する。

分析値 C 82.50%, H 5.56%

$(C_{48}H_{44}O_2)_n$ と 12 の計算値 C 82.42%, H 5.38%

分子量 (Raolt 法) 723

$(C_{48}H_{44}O_2)_3$ と 12 の計算値 787

従って環状三量体 (XVIc) と分った。

上に示す XVIb および XVIc の紫外吸収スペクトルには
図 2 と表 11. 紫外吸収スペクトルは 図 4 に示す。

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
精製出来なかつたが 赤外吸収スペクトルはほとんど環状三量体
(XVIc) と一致し、末端三重結合に基く吸収はなかつた。従つて
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 稀薄溶液との反応

酢酸カリウム-水和物 60 g を含むペリッソン 1000 ml を
 60°C に温め、其中へペリッソン 3000 ml に溶かした XVI 6.0 g を
20 時間に滴下した。ペリッソンを約 700 ml まで減圧濃
縮し、2-2'ベニゼンを加えて沈殿して無機物を除き、水液を
更に濃縮乾固した。残渣に水を加えベニゼンで抽出、
抽出液を酢酸銅水溶液で洗い、更に水洗、乾燥後ベニゼン
を留去し生成物を プレミナ (Woelm 中性、活性度 III, 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が 再結晶を試みたが
失敗したため ベニゼン-エタノール溶液を室温で減圧濃縮し少量
の溶媒を残り析出した結晶を水過、エタノール洗い、乾燥

すくは 193 mg の無色の結晶となつた。四塩化炭素またはベンゼン-エタノール溶液に於て冷暗所に置けば長期間保存出来る。

分解点 160-170°C.

分析値 C 82.21%, H 5.40%

$(C_{18}H_{14}O_2)_n$ と 12 の計算値 C 82.42%, H 5.38%

分子量 (Raft 法) 310

(Vapor Pressure Osmometer**)

246 (ベンゼン)

246 (トライドロフラン)

$(C_{18}H_{14}O_2)_1$ と 12 の計算値 262

従つて環状单量体 (XVIa) となつた。紫外吸収スペクトルは図 1 と表 1 に示す。

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

4.9 1,5-ビス(オキシフェル)ナフタリン ピペリドオルガニカルエーテル
環状单量体 (XVIa) の合成

トライドロフラン中に 10 ラットム-炭素を用ひ接触還元で STF-2=3 6 mol の水素を吸収した。生成物をアセミナクロマトグラフィーで精製したところ単離出来たものは 1,5-ビス(オキシフェル)ナフタリンのみであった。mp 76.0-78.5°C (文献値 mp 82°C). 紫外吸収スペクトルは API カードのスペクトルと一致した。脂肪族の樹脂は純粹な状態で得られなかった。

また トライドロフラン中 Lindlar 順媒²³⁾を用ひ還元を

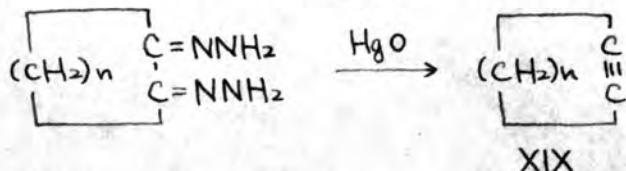
** Mechrolab Model 301A を使用した。

行, $t=3$ 約 4 mol の水素を吸収した。生成物をアセミナクロ
ストラクチャー $1-8, 2$ 分離を試みたが複雑な混合物である。単離
確認出来たのはなかった。また赤外吸収スペクトルによれば
大部分の溶出部は水酸基の吸収がある。

第2部転位反応による p,p' -架橋ジフェニルアセチレンの合成とその計算緒 言

アセチレン結合は sp -混成軌道から成り、そのためアセチレン結合を含む4個の原子、例えば $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ 、は 本來直線構造をとつる。従つてアセチレン結合を含む環状化合物における環張力とその化合物の化学的ないし物理的性質の向の関係は 古くから興味を持たれていた問題であつた。

最も簡単な系、ツクロアルケン(XIX)では ツクロイソ²⁶⁾
($n=7$)かアセチレン結合にひずみがかかるに至る最少の環であり、
ツクロオクタケン²⁷⁾($n=6$)は 曲ったアセチレン結合を持つ安定化



存在し得る極限にあるものと考えられること。一方 Wittig²⁸⁾ や他の多くの研究グループの研究によると、ある種の芳香族核置換反応の中間体としてツクロヘキサジエンインすなわちツビロベンゼンまたはベンザインの生成が推定されに到つたところ、ツクロアルケン系列でも更に小さな環員の化合物に至る興味が持たれ、最近 Wittig²⁹⁾ によると組織的な研究が行なはれた。
この結果ツクロオクタケン

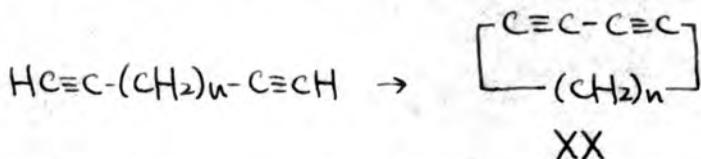
26) V. Prelog, K. Schenker, W. Küning, Helv. Chim. Acta, 36, 471 (1953).

27) A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc., 75, 2153 (1953).

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

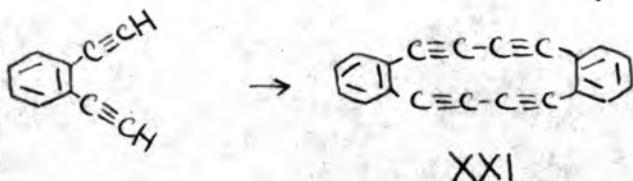
29) G. Wittig, A. Krebs, Chem. Ber., 84, 3260 (1961); G. Wittig, R. Pohler, ibid., 94, 3276 (1961).

(XIX, n=3) 1= 到るまで、"クロアルキンが 捕捉剤との付加物" と 2= 確認され、環張力が増すに従い、2 中間体が 還移状態との存在は 近づくものと理解された。 ピアセチレン結合を含む環化化合物の最も簡単なものは Eglinton 31= と 2 合成した "クロテ



ラデカ-1,3-ジイン⁸⁾ (XX, n=10) である、このものの 不安定さは ピ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かった 環状アセチレン化合物と 12 有名なのは Eglinton 31= より得られ³⁰⁾ X線解析³²⁾ によると、その構造が 確定された³¹⁾ ロ-ジエチニルベンゼン 環状二量体 (XXI) である



XXI

酢酸ナトリウム-ビリゾンによる酸化的縮合反応の 構造とも関連する興味ある化合物である。 戸田 31= は O,O'-位をエステルあるいはイミド結合で 架橋した 一連の ピフェニルピアセチレン誘導体 (XXII および XXIII) を合成し³²⁾、 架橋基の長さを変えることによって 2つのベニゼン核の 同一平面性と ピアセチレン結合の直線性の変化が 紫外吸収スペクトル

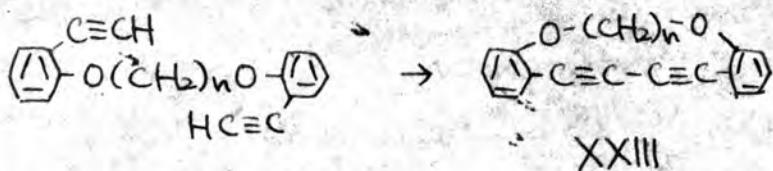
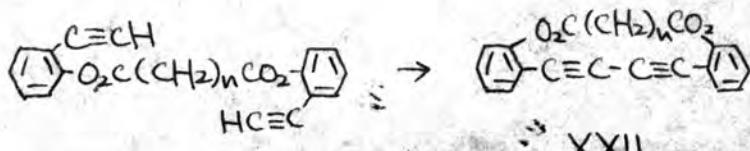
30) G. Eglinton, A.R. Galbraith, Proc. Chem. Soc., 1957, 350; O.M. Behr,

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

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

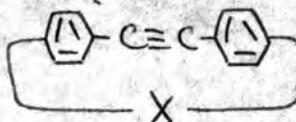
32) (a) F.Toda, M.Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 223 (1960);

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



以上の影響について研究した。これはより架橋基が短くなるとテアセチレン結合が大きくなり、2つのベンゼン核の同一平面性に対する阻害と同様に吸収強度の減少が起り、架橋基が更に短くなるにつれ伸び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 とは異った種類の伸びを有する紫外吸收スペクトルにおける变化を調べるために *p,p'*-位に架橋基を持つジフェニルアセチレン(トラン)誘導体の合成を計画した。



トラン種の合成法といふ最も一般的なのは 1,2-ジアリ-1-*p*,1,2-ジハロケンエタンの脱ハロケン化法であり、1868年より知られる。³³⁾ ビスピドラゾンの黄色酸化物によく酸化では 1,2-ジアリ-1-レチレン(スチルベン)誘導体を含まない非常に純粋なトランを高収率で得る方法といつて特徴がある。三番目の方法は 1,1-ジアリ-1-*p*-ハロジケンエチレンの転位を伴う脱ハロジケン化

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

元素である Ar' はもとより知られた反応であるが³⁴⁾ その機構は 4218



またよく理解しきれないとは言い難い。この分子内転位反応は多くの塩基によつて行われるが、その試薬や反応条件によつて幾つかの差值の結果が得られる。すなはち Bothmer-By は cis および trans-2-ブロム-1-(ρ -ブロムフェニル)-1-フェニルエチレン-1-C¹⁴ を $t_{\text{et}}\text{-ブチルアルコール}$ 中のカリウム $t_{\text{et}}\text{-ブトキット}$ で転位させた臭素原子と 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えた³⁵⁾。エーテル中、ジブチルチオウムも同じ結果をえたとか。 Curtin は $t_{\text{et}}\text{-ブチルアルコール}$ ³⁶⁾ 中で Tadros は 2-ブロム-1-(ρ -メトキシフェニル)-1-フェニルエチレン-2-C¹⁴ の 2 の異性体がエチレングリコール中、ナトリウム 2-オキセトキットの作用で、いずれも主に ρ -メトキシフェニル基の転位したトラン誘導体をえたことを見出しえた³⁷⁾。また Curtin の条件と Tadros の条件では、フェニル基に導入した置換基の効果が全く正反対である^{37), 38)}。このようにまだ幾つかの疑問を残してはいるが、一応参考までにこの反応の機構を次に示す³⁸⁾。たゞカルペン(XXIV)は

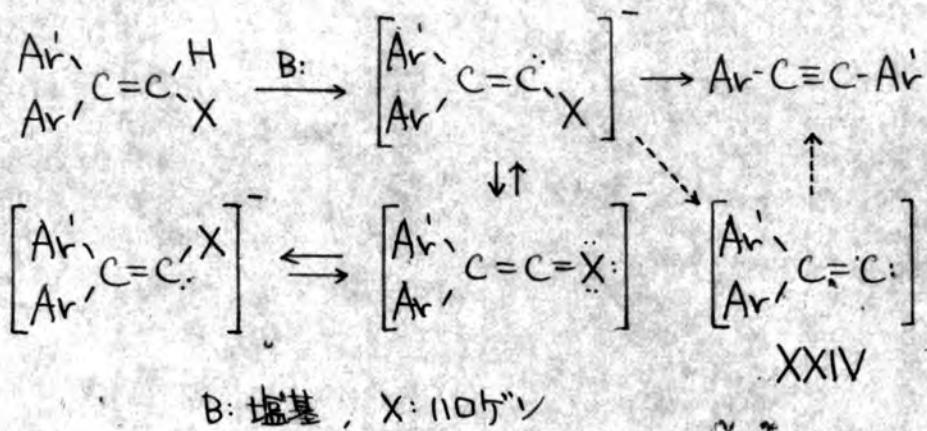
34) P. Fritsch, Ann., 279, 319 (1894); W.P. Buttenberg, ibid., 279, 329 (1894); H. Wiedell, ibid., 279, 337 (1894).

35) A.A. Bothmer-By, J. Am. Chem. Soc., 77, 3293 (1955).

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

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

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



特殊な場合にのみ考慮される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ルリチウム化合物の生成と競争反応にすぎず³⁸⁾、例えは8のようないづれか、フェニル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-ジアリール-2,2-ジハロゲンエチレンも同じ転位を示すことが知られる^{38,40)}。さて、この場合にはまずハロゲン



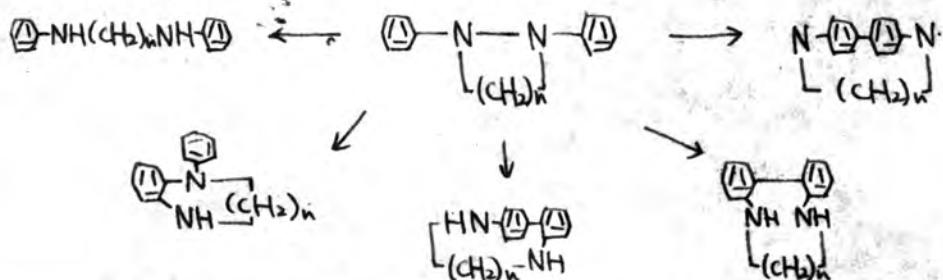
金属の交換が起り、続いで上と同様の経過を辿るものと思われる。

著者はこの転位反応を p,p' -架橋トラン誘導体の合成に用いた。これは転位前の非対称ジアリ-レエチレンにおける2つのベンゼン核の p,p' -位の距離がトランのそれよりもずっと近く、たやすくトラン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たからである。またこのような底尾をいきびつ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って、類似

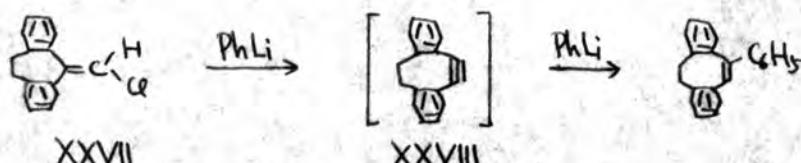
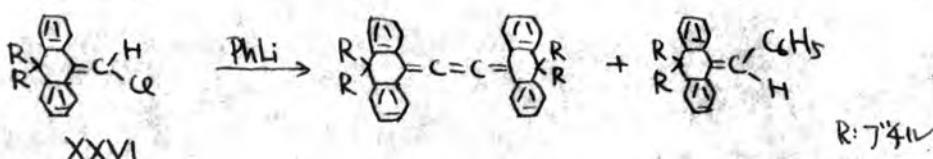
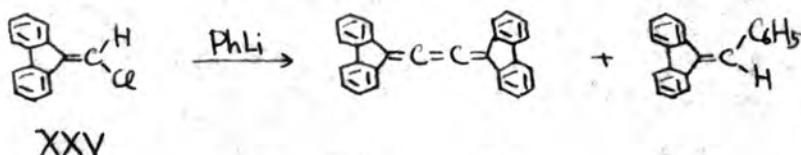
39) D. Y. Curtin, W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4719 (1959).

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

の例はベンチツン転位における Wittig の報告にある⁴⁾。二の際
は PhLi による架橋基の長さによって図に示すような種々の化合物
のうちあるものは幾つかが生成した。



また Curtin は $0.0'$ -架橋ジフェニルエチレンとも言べき一連の
化合物についての反応を研究し次の結果を得た。³⁾



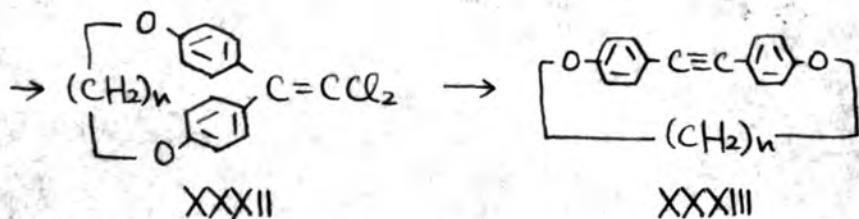
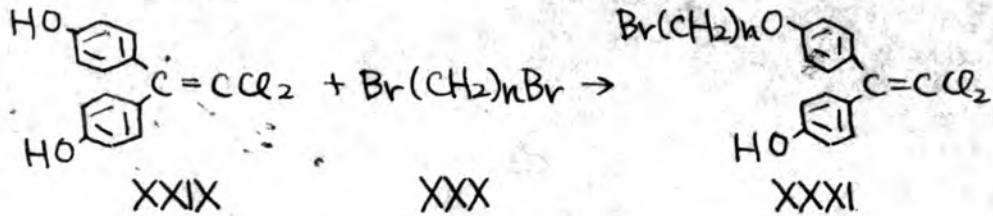
Curtin は XXV, XXVI の場合の中間体と XXIV 型のカルベンエ、
また XXVII の場合の中間体と車転位アセレン XXVIII を考へた。

著者はこの車転位反応で用いられる p,p' -架橋鎖の長さを考慮することにより、反応経過および生成するトランシス体の性質に対するひずみの影響を調べ、幾つかの知見を得た。

4) G. Wittig, W. Joso, P. Rathfelder, Ann., 610, 180 (1957); G. Wittig, J. Engling, Chem. Ber., 94, 2148 (1961).

2 結 果

基本となる反応は次の通りである。

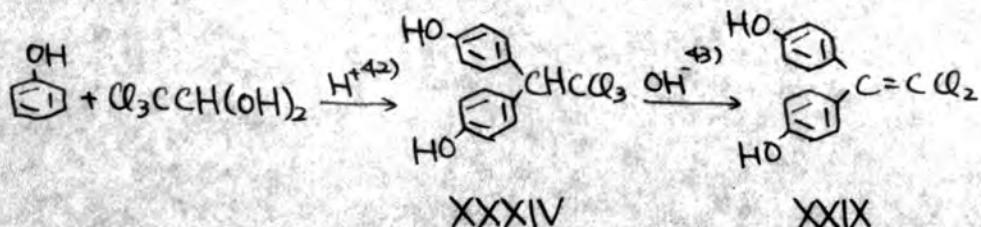


(a: n=10, b: n=12, c: n=13, d: n=14, e: n=18)

以下反応の各部分につれて詳述する。

2.1 1,1-ツクロル-2,2-ビス(ρ-オキシフェニル)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 イ-テル結合で架橋するなどして、次の方法で ビスフェノール(XXIX) を合成した。なお、モノロゲンエチレンを合成するなどして失敗したため、重合位の際に試薬の制限を受けたところであった。



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

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

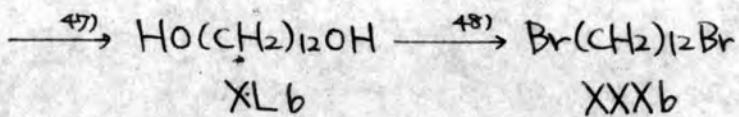
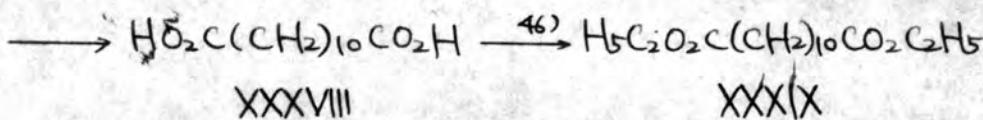
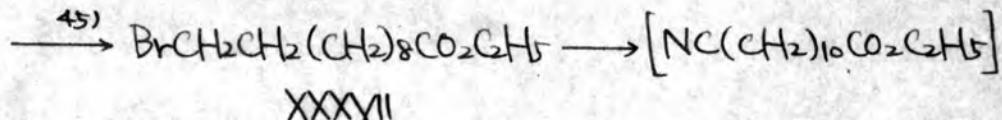
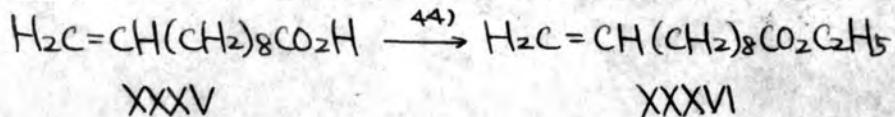
2.2 d, w-ジブロムアルカン(XXX)の合成

d, w-ジブロムアルカン(XXX)は、いすれも既知物質であるが、次のモノエーテル化の条件は、大量のXXXを要するため、大量合成法と、12最も有利な合成経路を使用した。以下に示す。

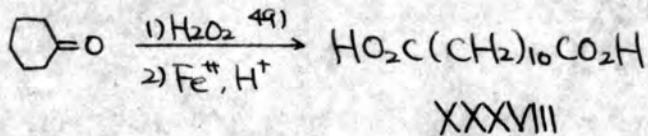
2.2.1 1,10-ジブロムデカノン(XXXa)

市販のモノエーテル化。

2.2.2 1,12-ジブロムドデカノン(XXXb)



また次の方針も試みたが、大量合成法といは適當でなかった。



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

45) R. Huisgen, H. Bräde, H. Walz, I. Glogger, Chem. Ber., 90, 1437 (1957).

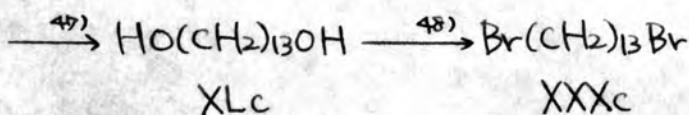
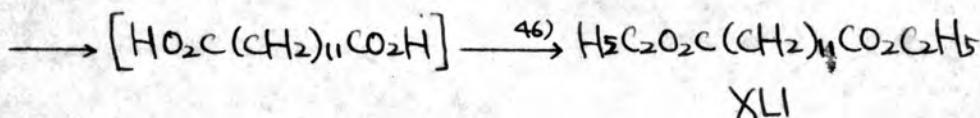
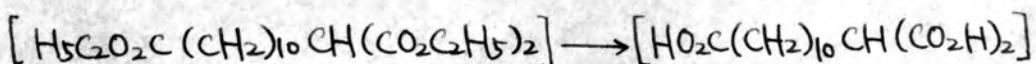
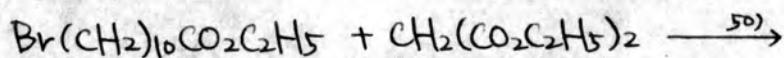
46) cf. V. M. Micovic, "Organic Syntheses", Col. Vol. II, 264 (1943).

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

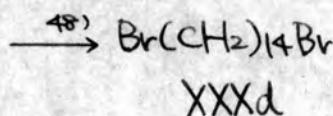
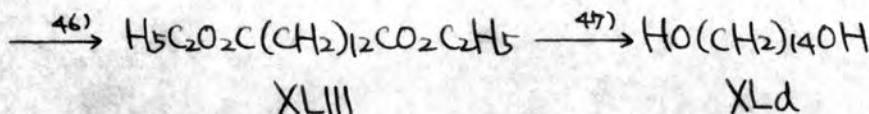
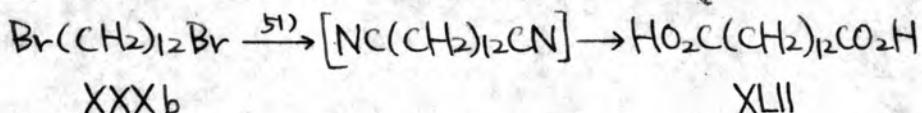
48) cf. W. L. McEwen, "Organic Syntheses", Col. Vol. III, 227 (1955).

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

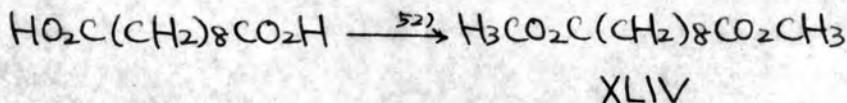
2.2.3 1,13-ツブロムトリテカソ(XXXc)



2.2.4 1,14-ツブロムトトラテカソ(XXXd)



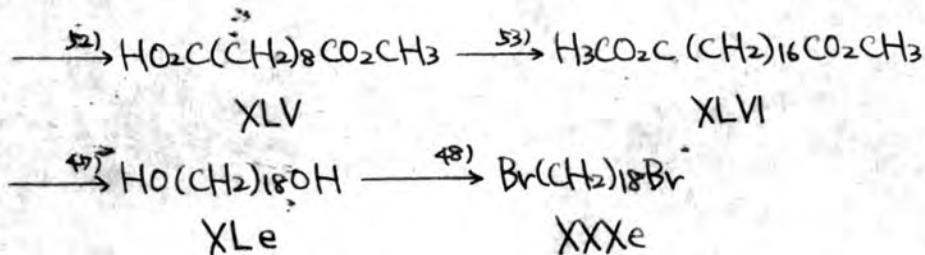
2.2.5 1,18-ツブロムオクタテカソ(XXXe)



50) F. Krafft, R. Seldis, Ber., 33, 3571 (1900); J. Walker, J. S. Lumoden, 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) エ-テル化. 1,1-ジクロロ-2-p-(w-ブロムアルコキシ)

フェニル-2-p-オキシフェニルエチレン (XXXI) の合成

2つの官能性化合物から環状化合物を合成するにはます。

1つの官能基で結合させ次に分子内の環化縮合反応が普通である。この型のエ-テル化は Lütringhaus によくアシ化化合物の合成時に非常に詳細に検討された⁵⁴⁾。この場合も彼の条件を適用して行った。それはエチル-1-ブロム(カリウム)-2-ブロムビスフェニル (XXIX) 2, ブロムアルカン (XXX) 14 の比で反応させたものである。この条件では高収反応生成物の量は少い。生成するモ) エ-テル (XXXI) はいずれも低融点、ワックス状固体である。再結晶による精製が困難なためアミナクロマトグラフィーによって分離したものとみなす。次の反応に用いた。

2.4 環化. 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(p-オキシフェニル)エチレン ポリメチレンエーテル (XXXII) の合成

環状エ-テル化も Lütringhaus の条件で行った。すなばく高度稀釈法を用いイソ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ったものである。表 3 はその結果を示す。

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

54) A. Lütringhaus, Ann., 528, 211 (1937); A. Lütringhaus, K. Ziegler, ibid., 528, 155 (1937); K. Ziegler, A. Lütringhaus, Wohlgerath, 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
d (n=14)	9.0	40	60	89.5 ~ 91.5*
e (n=18)	7.9	30	94	83.1 ~ 84.0
				90.0 ~ 91.0

* 多形

XXXII は "す" 中も Raft 法を用ひ分子量を測定し環状单量体であることを確かめた。反応時間は一定にしないといが鎖が短くなるにつれて分子内環化が起きにくくなることは明白である。

2.5 車位 ビス(4-オキソフェニル)アセチレン ポリメレンエーテル(XXXIII)の合成

車位は原則としてエーテル中、-17 ~ 18°C で 10% 過剰のアセチルナトリウムと 1 時間反応して行った。t = 5°C 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
c (n=13)	75	20	158.5 ~ 159.5*
d (n=14)	90	0	167.3 ~ 168.3
e (n=18)	75	0	118.4 ~ 119.0

* 多形

$n=10$ の場合には車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 混合物として 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 不安定な黒色の結晶で光によると 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ない構造を確認した。

反応条件が完全に等しくはないため 嚢密なことは言えないが 大過剰のブチリルナウムは 反応に影響を持たないことが知られる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 架橋鎖の立体的影響が ハロゲン-金属交換の段階か あるいは 車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 あまり架橋鎖が短く過ぎたため 副反応のみが起つたことは明らかであるが このとき車位が起つたのち 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つたのか、あるいは車位することなく 中間体が副反応に進んだのか $n=12,14$ は 明らかでない。また 回収 XXXII の量が $n=12$ の場合より少いところ この副反応に試薬ブチリルナウム (XXV～XXVI の場合を参照) が与えて出発物 XXXII も廃棄(21%)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を確かめる必要がある。

55) Curtius³⁴⁾ は 中間に存在すべきアロマチックナウムエチレンを捕捉出来るかため 交換反応よりも車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に示す。

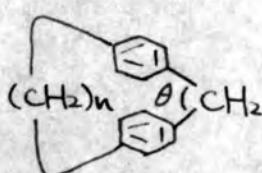
表 5

1,1-ツクロペ-2,2-ビス(*p*-オキシフェニル)エチレン ポリマー/エーテル(XXXII)の
紫外吸収(溶媒:ヘキサン)

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

* インフレクション

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 Cram 3 の $[1,n]1,10$ -ツクロフuran(XLVII, $n \geq 7$)を観察したものと似る⁵⁶⁾。この場合には n が小さくなるほど吸収極大の



XLVII

深色移動は 2,2'ベンゼン環のトランジエン-相互作用とベンゼン環ひずみとて理解された。

XXXII の場合には $n=10$ (XLVII では $n=12$ は相当する) のよりも $\theta > 120^\circ$ であるから⁵⁶⁾

ひずみの影響は無いが、そのわりにツクロペタリデン基との交差共役あるいはエーテル酸素の非共有電子対の影響等が新たな要素といふことを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'*-ツブトキル
フェニレアセチレン(XLVIII)⁵⁾、紫外吸収スペクトルを図5-1に示し、
の吸収極大と吸収強度を表6
に示す。

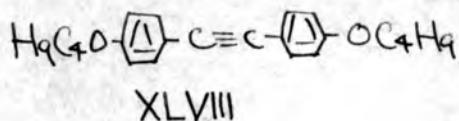


表 6

ビス(*p*-オキシフェニル)アセチレン ホウキ酸エーテル(XXXIII) の紫外吸収
(溶媒: ハキサン)

XXXIII	$\lambda_{\max} (\text{\AA})$		
b (<i>n</i> =12)	298 μm (37,000)	308 μm (31,400)	317 μm (36,900)
c (<i>n</i> =13)	297.5 (42,300)	307 (34,800)	317 (44,300)
d (<i>n</i> =14)	297 (42,300)	306.5 (35,300)	316 (42,600)
e (<i>n</i> =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: ハクロキサン

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
が短くなるときの吸収強度の減少・および 吸収極大の長波長側へ
やすからず移動である。 環形成による吸収強度の増大は *p,p'*-位に
架橋するほどに約2.2%ベンゼン環の同一平面性が増加し、遷移確
率が増したためと考えられ、*n*=13および*n*=14では極大
に達する。一方架橋鎖が短くなるほど吸収極大が長
波長側へ移動(深色移動)し、また*n*=12では吸収強度が減少
(浅色移動)するところは 電子スペクトルに対するいずみの影響とい
うべきではない。

5) 合成法はビスピドラジンの酸化によるもの。データも提供して下さった森本謹氏
に感謝致します。

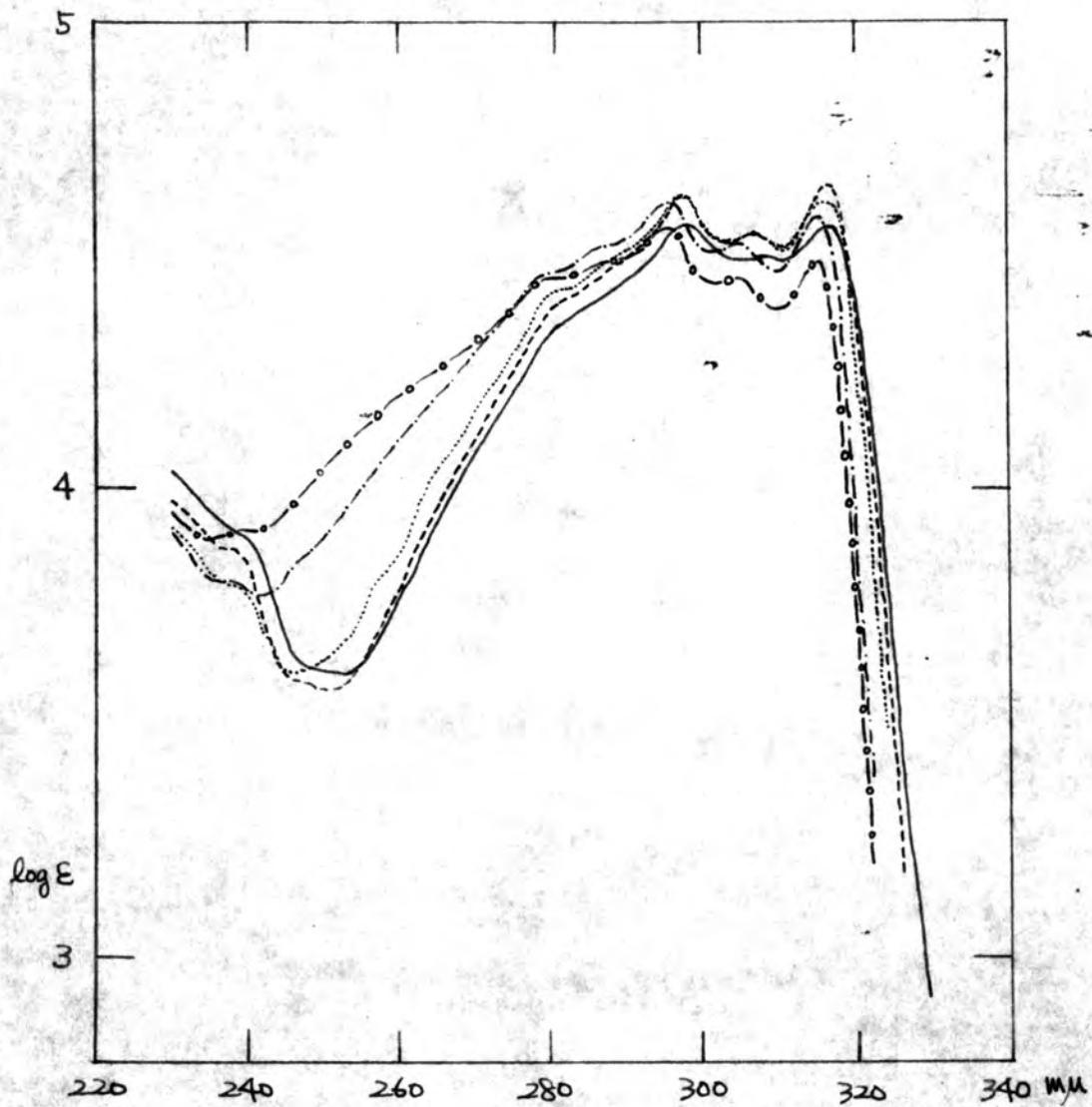


図5. 静止トラン(XXXIII) および非静止トラン(XLVIII) の
紫外吸収スペクトル (溶媒, XXXIII: ハキサン, XLVIII: チロキサン)
 — XXXIII b ($n=12$) ----- XXXIII c ($n=13$)
 - - - XXXIII d ($n=14$) - · - XXXIII e ($n=18$)
 -○- XLVIII

一般に二重結合電子スペクトルにおける立体効果と研究では
来たのは主にビフェニル、アセトフェノンあるいはN,N-ジメチルアリジ
などの中置換体である。二重結合の場合には単結合による結合
は2つの発色団共役に対するねじれ(twisting)の影響か
問題となる。電子スペクトルは基底および励起状態の間の遷
移のあるものであるが、2つの状態のエネルギーに対する立体効果は内
遷となるねじれ結合、結合次数が2つの状態でどう変化するかによく
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ので、オルト効果は
励起状態より大きくなる。励起状態のエネルギー増加は基底状態
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)。

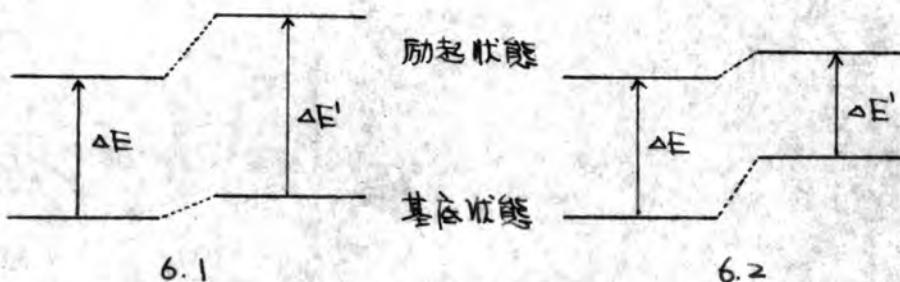


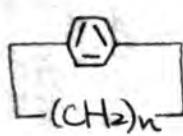
図 6

二重結合に於ける励起状態における結合次数が減少する時は結合に
おけるねじれは基底状態のエネルギーをより増加し($\Delta E > \Delta E'$)、スペク
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
によく影響され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(深色移動)を伴い、深色移動は減少と増加(濃色
移動)の2つの場合がある。

さて XXXIIIにおける はじめは先の 2つの分類とは全く異った

ものである。本来直線あるいは平面であるべき共役系全体は必ずしもねじり（twisting）と伴わない曲げ（bending）である。ベンゼン核は必ずしもこのようなひずみの例といつて Cram⁵⁸⁾ および Allinger⁵⁹⁾ の 1,4-ラジクロファン（IL, n=8 とする合成された）があるが、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。

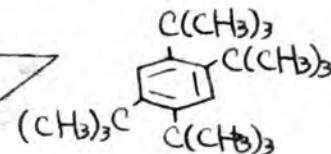
この現象は非平面ベンゼン環の電子状態を分子軌道法で用いて計算すると L₁=83° とベンゼン角が 15° の曲り⁶⁰⁾



IL



IL'

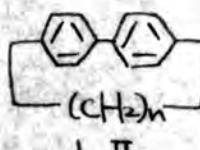


L



L1

(IL, n=9 に相当する, IL', φ=15°) は 15 kcal/mol の共鳴エネルギーを失い、最長波長部の吸収は 9 μm (実測は 6 μm) 淡色移動するといふ。また実測⁶¹⁾ 2~3 μm の深色移動がみられる IL, n=10 および 12 の場合にも 5° の曲りと推定される。ストップトリー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⁾ (L1) における観察された。更に



L II

オレナ効果による基底状態のエネルギー増加のため单纯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. Fraiberg, R.B. Hermann, M.A. Miller, ibid., 85, 1171 (1963).

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

61) B.L. McDonald, 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 Eglinton の "クロテトラデカ-1,3-ツイン (XX, n=10)"⁶³⁾ における、これ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、白田らの $0,0'$ -架橋ツフェニルセチレン (XXXIII) の場合には、二重結合の例とは逆に 吸収極大が短波長側へ移動(浅色移動)し 吸収強度は減りする。³²⁾

以上述べたように、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、共役系が平面からずるような曲り(bending)は必ず吸収強度を減らす⁶³⁾、統合吸収極大の長波長側への移動を引き起こすと考えようと思われる。すなはち定性的には基底状態での共鳴エネルギーの損失の方が励起状態でのそれよりも大きいと考えよりうる。 $412 \text{ P,P}'$ -架橋トラン誘導体 (XXXIII) の場合もこの解釈を適用することが出来、 $n=12$ の場合はトラン共役系が幾つか曲っていることが出来る。 $0,0'$ -架橋ツフェニルセチレン (XXXIII) の場合には架橋基がオルト位にかかるところではひずみはこのベンゼン環を含む平面性を保つことはなく他のものとは異なる。一方でこの平面に垂直な P -軌道共役系の共鳴エネルギーの損失が非常に大きいのである。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推算、言い換れば基底状態と

62) 大阪大学基礎工学部 中崎昌雄教授、山本浩司氏、私信。参考にした
実験データをお知らせ頂いたことを感謝致します。

63) 混入の関係ある吸収強度の大きな不純物に因る、特に吸収強度は
信頼性が薄い。

励起状態の電子構造と分子構造によるより詳細な知識と多くの実験データとか必要である。

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族の 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度である。この吸収帯は非共有電子対を持つ原子が核に直結したときにあらわれるものであるから、短鎖によくエチル酸素が共役に対して不利なように固定されるのである。

芳香族小素の面外変角振動は $n=13, 14, 18$ の $830 \sim 833\text{ cm}^{-1}$ にあらわれるが $n=12$ の場合のみ 842 cm^{-1} にあらわれる。この程度の移動は異常とは言えないがやはりベニゼン核における何らかの変化を示唆すると思われトラン共役系が曲線となる。紫外吸収スペクトルの解釈を支持するものである。ベンゼン核の 1600 cm^{-1} 吸収帯は $n=18$ の 1609 cm^{-1} が $n=11, 12, 13, 14$ の間にあらわれるときには低波数へ移動し $n=12$ のとき 1600 cm^{-1} となる。また $n=12$ のときは全体の吸収が減少するが、このことはがっか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化制限されるためと思われ第一部の XXXIa のときもみられる。

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る。架橋メチレン鎖の35の多くの陽子が同一の化学シグナルを示し高磁場に脱離ビートを作る。(図7. 表7)。

まず多くのメチレン小素が高い δ 値を示すことは二重結合小素がベンゼン環の環電流による誘起磁場のために強く吸収されず δ が大きいことである。長い鎖が短くなるにつれて

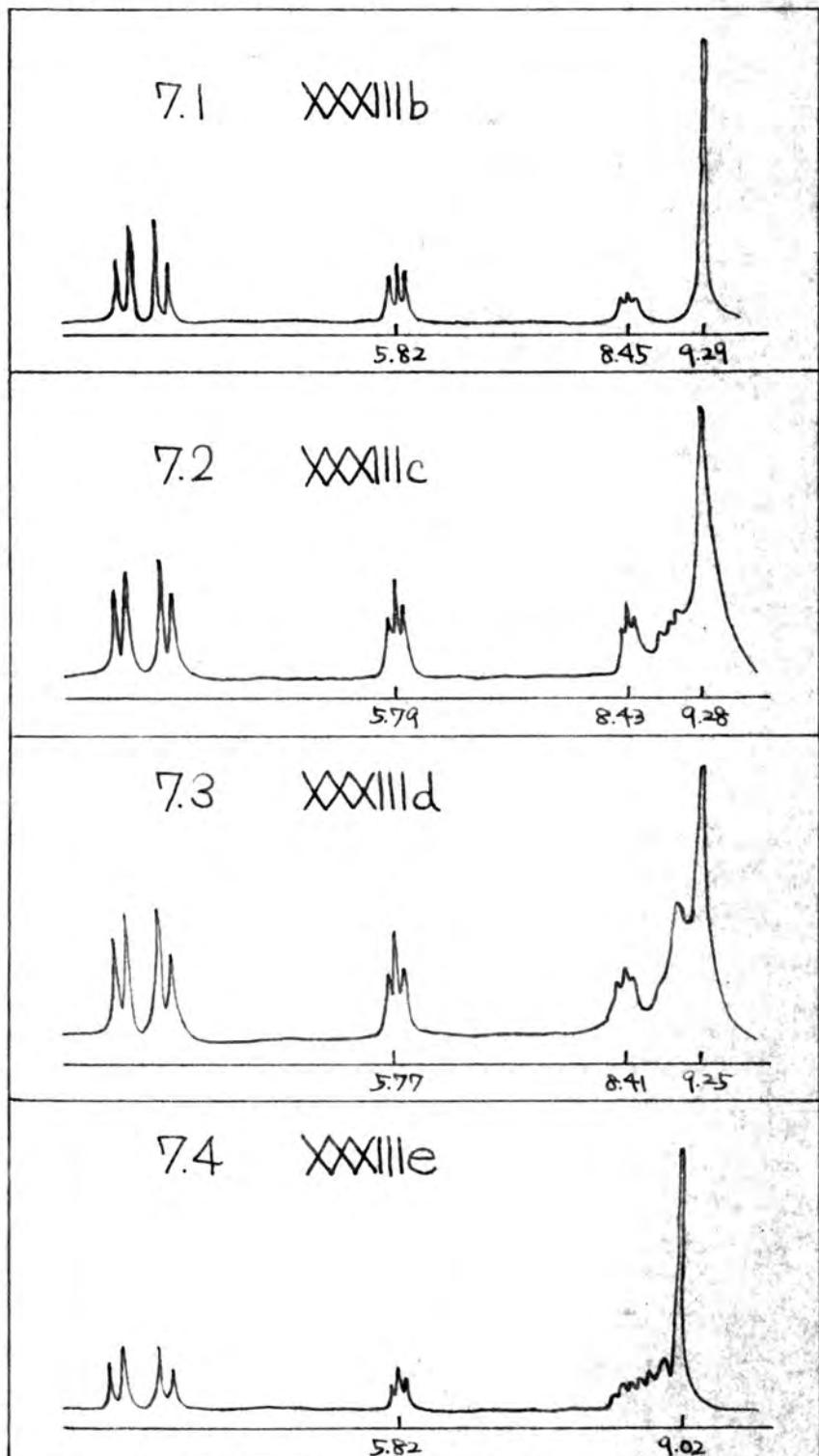


図7 ビス(β-オキシフェニル)アセチレンポリメタリエーテル(XXXIII)の
核磁気共鳴スペクトル(溶媒:四塩化炭素)

表 7

p-ビス(オキソフェニル)アセチレンポリメチレンエーテル(XXXIII)の核磁気共鳴

XXXIII	化學シグナル (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)	5.79(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: =重線, t: =三重線, m: 多重線, 溶媒: 四塩化炭素, テトラメチルアンモニウム内部基準とて.

メチレン水素はベニゼン環に比べてより強くしゃべり、T₁値がより大きくなるのである。同様の現象は Cramらのイミダジクロロフラン(IL)の場合⁶⁴⁾しかしこの場合には水素の位置に応じてしゃべり効果が異なり、逆に異なったT₁値となる。XXXIIIで何故多くの陽子が同一のしゃべりを受けるのか。この疑問に答えるためには各水素の帰属を明確にしなくてはならないが、これはさうした特徴的なXXXIII bのスペクトル(図7.1)が有用である。このスペクトルでは24個のメチレン水素が酸素に隣接するメチレンの水素4個(5.82t, 三重線)と他にも4個の水素(8.45t, 幅の広い三重線)以外は16水素がすべて9.29T₁で共鳴を示し、期間は全く不連続である。

この三重線のスピーンスピーン結合定数が(まことに)(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、必ずしも確かとは言えない。しかしアセチレン結合がベニゼン環とは直角に結合軸の垂直方向に

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

負のしゃへい効果を持つことが知られており、通常のメチレン元素(8.75 τ)より大きい τ 値(8.75 τ)を持つ4個の元素はアセチレン結合に向合ったメチレンの元素とも考ふることが出来る⁶⁵。確かめるために二重共鳴(デカップリング)の方法を用ひ、8.45 τ の陽子で飽和させたところ⁶⁶、5.82 τ の元素が明瞭な一重線となる。 $\tau = 2\pi / \Delta E$ スピニースピン結合を12 τ とすることが明確にあつた⁶⁵。従て8.45 τ の元素は酸素及び2番目のメチレン元素と分り、残りの8つのメチレン鎖、16元素がほとんど等しいしゃへいを受けていることが分った。ベンゼン環の遠隔しゃへいについては詳細な理論的研究がある⁶⁷。ベンゼン環の中心からの水平および垂直距離が分ればしゃへいを計算することも出来⁶⁸。またベンゼン環のまわりの空間に沿うグラフが描かれてもいい⁶⁹(図8)。アセチレン結合については定量的な計算は

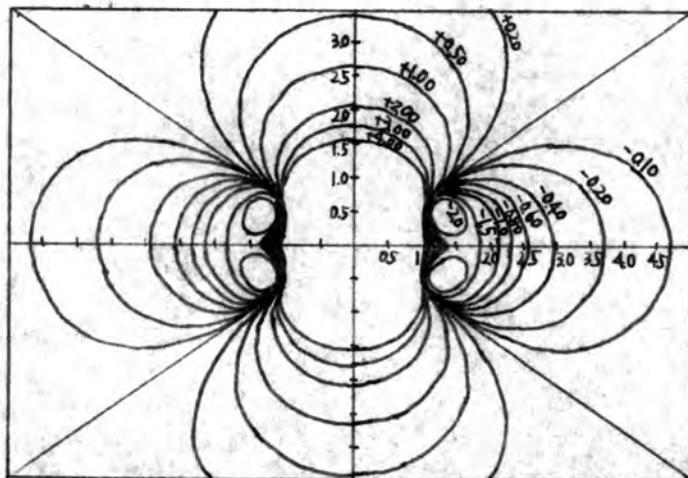


図8. ベンゼン環の遠隔しゃへい。

ベンゼン環は水平にあつて1.12 基素原子は横軸に1.0とし、(基素原)は1.78のとき3にあつる。
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型を用ひ測定した測定値。

66) A. J. Bernstein, W. G. Schneider, J. A. Popple, 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).

出来ないが定性的な考察はなされあり⁽⁶⁸⁾ (図9), 実際 $\pi_{\text{C}} = 0.0'$ - 芥橋 ツ

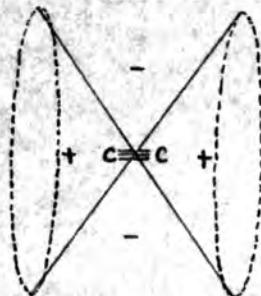


図9. アセチレン結合の遠隔(せへい)効果. (せへいの大さきは対称軸および結合の電気的重心=重心ほど大きい.)

$\pi_{\text{C}} = 1.0$ ツアセチレン (XXXIII) 2 芥橋鍵が短くなるにつれて π_{C} の値は小さくなることが観察される⁽⁶⁹⁾. しかし図8エトランの2つのベンゼン環の位置に置いた加成があることを試みたがアセチレン結合に向か合ったメチレン鍵の中央附近があるべき空間のせ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せへい (= より負の値を示す) ことはないでしまう.

すなはちトラン基のせへい効果を孤立した2つのベンゼン環と一つのアセチレン結合のうちどののせへい効果が合成するときは出来なかつた. これは共役による電子状態の変化を考えれば当然のことである.

しかしトラン基のせ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の方向にあることは中山⁽⁷⁰⁾、山本⁽⁷¹⁾によつて合成された p,p' -芥橋ビフェニル ($\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$) における2種類の $|0.2$ という異常に高い化学ソフトを示す⁽⁶²⁾ところも明るかである. トラン基における向か合った空間にベンゼン環の正のせへい効果とアセチレン結合の負のせへい効果が混ざり合つて偶然にはほとんど均一の磁場を作り上げたのである. しかしこのような複雑な共役系の遠隔せ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) 仁田英三夫, 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したもので立体的構造は両者ほとんど等しいと考えられる.

4 実験の部*

4.1 ピスフェノール部分(XXIX)の合成

4.1.1 1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-オキシフェニル)エタン(XXXIV)の合成

トリクロロアセトアルデヒドの和物(塩酸クロラーキル) 170g (1.03 mol), フェノール 215g (2.26 mol) と 酢酸 200ml と -5°C で 1/2 時間にわたり 濃硫酸 100ml と 酢酸 100ml の混合物を 25 分間かきまぜて滴下した。更に 濃硫酸 250ml を 35 分間 +5°C までの温度で滴下、40°C 附近で 2 時間かきまぜ、冷却して一夜放置した。反応物を氷水 10l 中へありかきまぜて完全に固化させた後吸引沪過、水洗し 50°C で減圧乾燥した。温湯 1-l 500ml に溶かし沪過後ベンゼン 1400ml 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約 90°C で減圧乾燥した。再結晶由来の回収し更に再結晶より得たものを合併して 284.0g (86.8%) の ゆすみに黄色味を帯びた結晶 XXXIV を得た。1:3 の エチル-ベンゼン混合浴媒で再結晶した約 90°C で乾燥すれば mp 200.5~201.5°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%

$C_{14}H_{11}O_2Cl_3$ との計算値 C 52.95%, H 3.49%, Cl 33.49%

4.1.2 1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-オキシフェニル)エタン(XXIX)

9 合成

* 融点はすべて補正なし。赤外吸収スペクトルは日本赤外分光度計 EPI-2型 EATM KBr鉛削法²、紫外吸収スペクトルは日本自記分光度計 EPS-2型² 並² 核磁気共鳴スペクトルは Varian A60型 核磁気共鳴分光器を用ひて測定した。

$3N-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{NaOOC-CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ (1000ml) 中へ XXXIV 158.8g (0.5 mol) を加え 30 分間 遅流後 3l の氷水にかけ 二水濃塩酸
2% 酸性にて。生じた結晶を吸引洗浄、水およびベンゼンで洗い
乾燥 (E95 20% Et_2O) して再結晶、溶媒處理すれど 黄色の
結晶 88.5g (63.0%) が得られた。3回の操作の平均收率は
66.8% であった。更にベンゼンで再結晶した無色結晶は mp
207~211°C (文献値 mp 214~215°C (熱分解)) であった。

分析値 C 59.28%, H 3.63%, Cl 25.79%

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ 計算値 C 59.81%, H 3.59%, Cl 25.22%

4.2 d, L-ブロムアルカン部分 (XXX) の合成

4.2.1 10-クマニン酸エチル (XXXVI) の合成

市販の 10-クマニン酸 499g, 無水エターリー 127.0g, 濃硫酸
68g の混合物を 20 時間 遅流し合成した。ほとんど無色の液
体 522.7g (90.9%). bp_3 108~115°C. n_{D}^{20} 1.43869
(文献値 $\text{bp}_{14.5}$ 131.5°C, n_{D}^{20} 1.4382).

4.2.2 11-ブロムクマニン酸エチル (XXXVII) の合成

XXXVI 350g (1.65 mol) を石油ベンジン (bp 60~70°C)
2l に浴かし冰冷下 2~3 時間に 15% 以上過剰の臭化水素ガスを
通じて。その間に過酸化ベンゾイル 10g をベンゼン 70ml に
溶解して毛細管で滴下し 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。浴媒を留去
後 重素気流中で減圧蒸留し 黄色の XXXVII 446.1g (92.3%)
を得た。 bp_3 152~156.5°C, n_{D}^{20} 1.46277 (文献値 bp_{12}
180~185°C).

4.2.3 11-ドテカソニ酸 (XXXVIII) の合成

(a) 1,1-ブロムウニデカン酸エチル(XXXVII)より

XXXVII 350g (1.19 mol), 粉末アンモニウム塩化物 220g (3.38 mol), ヨウ化カリウム 5g, 硫酸銅-リード物 1g, エチル 1300ml, 1c 400ml の混合物を 8 時間 過流後 小さく 3l にあけ、濃塩酸 200ml を加え 空気を通じ ユニペル素を除いた。ベンゼン 3l で 抽出し 不溶物を 洗過後 小洗 再び 洗過 (T=95℃) 滴媒を 減圧留去した。 残った 黒褐色の油状物 (粗ドリル) は 小、酢酸、濃硫酸 400ml 250ml を加え 2 時間 過流し 冷却後 3l の iBuK にあけ 生成した 黒色の沈殿を 減圧洗過、小洗、乾燥した。
粗ドデカニン酸(XXXVIII) は 約 251g であった。

(b) ブロムキサノンより

ブロムキサノン 50ml, 30% 過酸化水素 50ml の混合物を 冷却にあたし、硫酸第一鉄-リード物 250g と 2N 硫酸 500ml の中へ 適宜冷却 (温度は 15~22℃ まで) しながら 35 分間で 滴下した。 更に 室温で 15 分間 かきませたのち エーテルで 抽出し 小洗、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℃ 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℃ (文献値 mp 129℃ (補正)) が もう 1 個 得た。

分析値 C 62.45%, H 9.50%

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

4.2.4 1,1-ドデカニン酸エチル(XXXIX)の合成

上記(a)の粗 XXXVIII 約 251g 全量を 無水エチル 400ml, トレン 200ml, 濃硫酸 0.9ml とともに 油浴中に 加熱し 沸液 (bp 76~81℃) を 無水炭酸カリウム 164g 上へ 受けた。

共沸液を吸引中過したのち反応液に戻し 再び加熱し bp 83℃ まで共沸させた。 残渣を一度中過、エーテルで洗い、2液を合せ溶媒を減圧留去して95% 減圧蒸留した。 bp_{3,5} 162~173.5℃ (大部分 172.5℃)。 微黄色液体 246.1g (XXXVII 89.72.0%)。 n_D²⁰ 1.44021 (文献値 n_D²⁰ 1.4402)。

4.2.5 1,12-ドテカンジオール(XLb)の合成

(i)素化リチウムアルミニウム 50g (1.32 mol), 無水エーテル 1300 ml をかきませておき XXXIX 241.4g (0.84 mol) を無水エーテル 300 ml に溶かしたものと滴下した。 適当に還流する間に 2時間10分で滴下、更に4時間半還流したのち一夜放置した。 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ちかきませつつ加熱し 大部分のエーテルを留去した。 小浴液を冷却して析出した無色結晶を吸引中過、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-ジブロムドテカン(XXXb)の合成

XLb 202.3g (1 mol) を油浴で加熱し 融かしながら浴温 95~100℃ で 臭化素ガスを30分間激しく通し 然後 105℃ で 50分間、135℃ で 2時間ゆっくり通した。 臭化素ガスは臭素 87 ml (3.4 mol) をテトラリンで滴下して生成したものを利用した。 反応液を熱湯 100 ml で振り、分液、エーテルで洗う。 (0% 硫酸ナトリウム水溶液で洗う)、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 bp₁ 165~167°C, mp 40.5~41.0°C).

4.2.7 1,13-トリデカニ酸ツイエチル (XL1) の合成

ナトリウム 32.9g (1.43 gatom) と無水エタノール 1.5L を
作ったナトリウムエトキシド溶液にマロン酸ツイエチル 243.5g (1.52
mol) を加えさせ、これに 4.2.2 得た XXXVII 390.3g
(1.33 mol) を滴下した。 約3分間で25分間にわたって32°C
加熱を始め 還流すると臭化カリウムの沈殿が始まるが還流
下に残りの XXXVII を30分間に滴下した。 更に44時間還流
したのちエタノールを留去し残渣に水とエーテルを加え分離しエーテル
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チル
が褐色の液体となり得られたがそのまま抽温して 660g の 50%
水酸化カリウムの溶液を少しづつ加えた。 激しい反応があ
まり熱を加え 16時間還流後冷却しきませつて濃硫酸
500ml を加えた。 抽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るといふがそのまま
油浴上で 170°C に70分間に加熱して脱炭酸を行った。
残った褐色液体のトリカルボン酸を無水エタノール 540ml,
トルエン 270ml, 濃硫酸 1.3ml を用ひて 4.2.4 の XXXIX と
同様にエチル化すれば bp_{2.7} 159.0~163.0°C の淡黄色液体
295.8g (XXXVII の 74.0%) が得られ固化した。 (文献値
bp₁₂ 204°C).

4.2.8 1,13-トリデカニオール (XLc) の合成

上の XL 全量 (0.99 mol) を水素化カリウムアリミナム

57.0 g (1.5 mol) を用い 4.2.5 の XLb と同様に還元すると 鮎
固体の XLC が得られ、幾つか温たまゝ次の臭素化に使った。

4.2.9 1,13-ツブロムトリテカン (XXXc) の合成

上記得た XLC 全部を油浴上 135°C に加熱、ときませて
1 小時で出来たドリームを除く 23.3 g は、今度は臭化水素ガスを激しく
30 分間通すと飽和するまで油浴の温度を 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 であった。反応終了後エーテルに溶
かし後処理を行なう。bp₃ 162~164°C のほとんどの無色の液体は直ちに
固化した。収量 20.6 g (XLc による 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) をシアノ化カリウム 130 g
(2.0 mol), エタノール 350 ml, 水 200 ml とともに 20 時間還流
して 12 N 硫酸化カリウム 400 ml を加え蒸気浴上で 72 時間
加熱した。析出乍ら沈殿を一度吸引浄過したのち 4 l の熱水
に溶かしときませつゝ 6 N の塩酸 800 ml を加えた。空気を
通じてシアノ化水素の危険を無くして冷却、沈殿を吸引浄過
後 60~70°C で減圧乾燥した。約 126 g の粗テトラデカン
(XLII) が得られた。

4.2.11 1,14-テトラデカン=酸エチル (XLIII) の合成

上記得た XLII 252 g を無水エタノール 450 ml, トレン
250 ml, 増硫酸 0.9 ml を用い 4.2.4 XXXIX と同様にエチ
ルアルコール中 bp₃ 174~179°C の XLII を 186 g (XXXb による 60%)
得られた。

4.2.12 1,14-テトラデカンソ-1-ル (XLd) の合成

XLIII 186g (0.6 mol) を水素化リチウムアリミニウム 36g (0.94 mol) を用ひ、4.2.5 XLb と同様還元して白色固体XLdを得、幾つか試したところの反応に用いた。

4.2.13 1,14-ジブロムテトラテカン(XXXd)の合成

上記得た XLd 全量(約 140 g)を油浴上 130°C に加熱し 臭素 70 ml を用ひて発生した臭化水素ガスを 6 時間半通した。エーテル抽出のうち炭酸ナトリウムと水で洗い乾燥後蒸留した。bp_{4.5} 160~169°C の XXXd が 122g (XLIII より 57%) 得られた。

4.2.14 1,10-デカン=酸(セバツン酸)モノナトリウム(XLV)の合成

合成

セバツン酸 21.4 g (0.106 mol), フタリル 80 ml, 濃硫酸 8 ml を 2 時間還流後水洗いベンゼンで抽出、水、炭酸ナトリウム再び水洗い後乾燥のうちベンゼンを留去した。得られた粗ジメチレステル(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 18 時間放置した。バリウム塩を吸引しフタリル洗浄のうち固相を 4N 塩酸 100 ml 中へ加え 100 ml のエーテル 2 回抽出、エーテル層を水洗い。エーテルを留去したのち精留すれば 61% の收率で XLV が得られた。mp 37~38°C.

4.2.15 1,18-オクタデカン=酸ジメチル(XLVI)の合成

長さ 1 m 電解用ビーカーに 470 ml の無水メタノール
=中 = 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 12 還流冷却器とされ、またマグネットスターラー-
2 が付せた。12 cm² の白金板を陰極とし 5.3 cm² の
白金板 2 枚を陽極とし陰極の両側には 1.5 cm 間隔に置き

70V 1.4A, 電流を36時間半流し還流して電気分解した。
 終了後 8mlの酢酸を加え酸性としたのちメタノールで減圧留め
 残渣を 1.4gのエーテルに溶かし 炭酸ナトリウム水溶液、水で
 洗い浄過後乾燥した。エーテルを留めたのちメタノールで再
 結晶し、母液を回収したものと合わせて 62g(39%)の XLVI を
 得た。電極の間を 1mmとし 110V 24V 1.2A～
 100V 1.2A の電流で電解すれば 収率は 62%以上だ。mp
 56～57°C (文献値 57～58°C).

4.2.16 1,18-オクタデカンツオール(XLe)の合成

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

4.2.17 1,18-ツブロムオクタデカン(XXXe)の合成

XLe 116g を油浴上 120～135°C に加熱し 水化水素ガス
 を 6時間半通した。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 102g (61%) が得られた。mp 54～58°C.

4.3. モリ-テルル 1,1-ツブロレ-p-(w-ブロムアリコキ)

フェニル-2-p-オキシフェニルエチレン(XXXI)の合成

4.3.1 XXXIa, b, c の合成

無水エタノール 100ml にビスフェノール(XXIX) 12.2g
 (0.0436mol) と 1,10-ツブロムオクタデカン(XXXa) 91.5g (0.279
 mol) を加え 不溶させたのち還流(あき)を 24時間行なった。
 小酸化カリウム 16.2ml (0.0218mol) を 15分間加えた。
 更に 15分間還流したのち pH 5.0 となつた冷却して 300mlの中へかけ
 エーテルで抽出した。エーテル抽出液を水、炭酸ナトリウム

小溶液で洗ったのを乾燥した。 エーテルを留去したのを室温放置
中で ツブロムテカン(XXXa)と蒸留して bp_{3.7} 131~137°C で
80.6 g 取り出し、その残渣を 300 g のアルミクロマトグラフィーにかけた。
XXXa は純度 1.1-ツブロムテカン(1,1-ツブロムテカンキシフェニル)
エーテルと想われる少量の物質が溶出し、そのあとモノエーテル
(XXXIa)が溶出、最後にビスフェノール(XXIX)が溶出した。
粗XXXIa は黄色のワックス状固体で 5.59 g (用いた水酸化
カリウムより計算で 51.3%) 得られたが 再結晶が出来なかったため
再び アルミクロマトグラフィーはほとんど無色の物質を得、次の
反応で用いた (純度の収率 41.2%)。

XXXIc は全く同様に反応で 収率 34.7% であった。
XXXIb は反応後熱時に小火で温めて洗浄を繰り
返し またクロマトグラフィーは小火不使用にてアルミ(活性度はほ
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 XXXId, e の合成

反応は上と同様で行ったが これはツブロムアルカン(XXX)
を高濃度であるので 反応後水にあけて 3.3 固層と石油エーテル
で抽出し 石油エーテルを留去後 蒸留して XXX を回収した。
石油エーテル不溶物はエーテルに溶かし、小管で抽出したエーテル層
を加え 塩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
を合併せしアルミクロマトグラフィーにかけ モノエーテルを得た。
XXXId は 42%, XXXIe は 52% (1.1-ツブロムテカンより
計算) で得られた。

4.4 環化 1,1-ツクロル-2,2-ビス(ρ -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

粉末に付した無水炭酸カリウム 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、かきませつゝ還流 (2 時間) とき、モルエーテル (XXXIa) 4.00 g (0.008 mol) をイソアミルアルコール 250 ml に溶かしたものと高度稀釈法を用ひて 65 時間 2° 滴下した。更に 2 時間 30 分 還流後 冷却、無機物を吸引して、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% ナフタリウム水溶液によせ、小洗後不溶物を吸引し乾燥した。エーテルを留めすれば 黄褐色の液体を得られゆくりと結晶化した。これをアリミナクロマトグラフィー² 精製して淡褐色の XXXIIa 1.31 g (39.1%) を得た。更にアリミナクロマトグラフィーを繰り返しまたヘキサンから再結晶して純品(無色)を得た。次の車載反応は純品を用ひて行った。

他の環状エチレン (XXXII) も同様の操作で得られた。

反応に用ひた 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 (1~112) は表 3 に、また紫外吸収 (1~112) は表 5 に示す。再結晶溶媒、分子量および分子量 (1~112) は次の表 8 に示す。

4.5 車載 ビス(ρ -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	499
		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	石油ベンツン	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。

2無水エーテル30mlに溶かし食塩-10℃ -17~-18℃に冷却し
 おき、ニヒテ塩化アルミニウムを作った0.0561mol/Lの41.14g
 エーテル溶液22ml(1.23mmol)を7分間2~3.5させ滴下した。
 溫度は一時-13℃まで上昇するが、-17~-18℃に戻るまで
 1.5~1時間させた。メタノール2mlを分解後水を
 加え2分液、エーテル層を乾燥した。エーテルを留去して得た
 447mg、無色結晶と40g、アルミナクロマトグラフィーにて
 四塩化炭素溶出部より246mg(48.4%)を回収XXXIIbと
 得られ、ベンゼン溶出部よりXXXIIb 200mg(46.8%)を
 無色の結晶として得られた。また-35℃での反応では

転位トラン(XXXIIIb) 46.4%, 回収エチレン(XXXIIb) 53.4%である。
 他の同族体は2112も全く同様の方法で単位を行った。他の条件
 は2112は本文は、XXXIIIの収率、XXXIIの回収率およびXXXIIIの
 MPは2112は表4は、^{*}非紫外吸収スペクトルは図5と表6は、
 核磁気共鳴スペクトルは2112は図7と表7を示す。分析値
 および分子量は2112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%過酸化ブリル4%と反応させたところ、反応液は黄緑色から濃緑色になり、約1-1.2 mlと加えると直ちに黄色に変った。次に、乾燥後エーテルを留めると、黄緑色の粘稠物となりアルミニクロロトライメチルヘキサン

等いよる結晶化を試みたが、単離されたのは 126 mg (28.9%)。
回収 XXXII α のみで、他は大部分 黄色不定形の固体であった。

終りに本研究を行ふにあたり 終始懇意な御指導を
賜りました 中川正澄教授に厚く御礼申し上げます。
又一部 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 田仲二朗博士、又二部 核磁共鳴スペク
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。
また又二部の実験の一部に御助力をいただいた 片岡瞳雄氏
ならびに 元素分析、赤外吸収スペクトルおよび核磁共鳴
スペクトルの測定をいただいた 諸君に感謝致します。