The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ドミノ熱的ラジカル渡環芳香環化反応による多環式芳香族化合物の合成と生成機構に関する研究
Author(s)	宮脇, 和博
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169130
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ドミノ熱的ラジカル渡環芳香環化反応による
多環式芳香族化合物の合成と生成機構に関する研究

2000

大阪大学産業科学研究所

宮　脇　和　博

目次

第 1 章　序論　1

第 2 章　非共役芳香族ポリイン化合物の合成　11

第 3 章　非共役芳香族ポリイン化合物のドミノ熱的
ラジカル渡環芳香環化反応　31

第 4 章　多環式芳香族化合物の生成機構　69

第 5 章　(R^*-P^*)と(R^*-M^*) の熱平衡 (**160**, **161**)　85

第 6 章　渡環芳香環化反応の応用例　88

まとめ　93

実験項　97

参考文献　179

謝辞

第 1 章　序論

第 1 節　本研究の背景

近年、高度に共役した不飽和炭化水素誘導体が二次元および三次元炭素網目構造を有し、新しい機能材料の前駆体として注目されている。著者の所属する研究室でも二次元炭素網目構造体に興味をもち、T.J.Sworski により提唱された考えを基に(Figure 1-1)[1]、アセチレンおよびクムレン結合を含む新奇な芳香族化合物 (**3**, **4**, **5**, **6**) が合成された(Figure 1-2)[3]。中でも、化合物 **3** に関しては Myers-Saito 型渡環芳香環化反応の誘起と中間に生成されるラジカル中間体の DNA 切断活性が期待された。

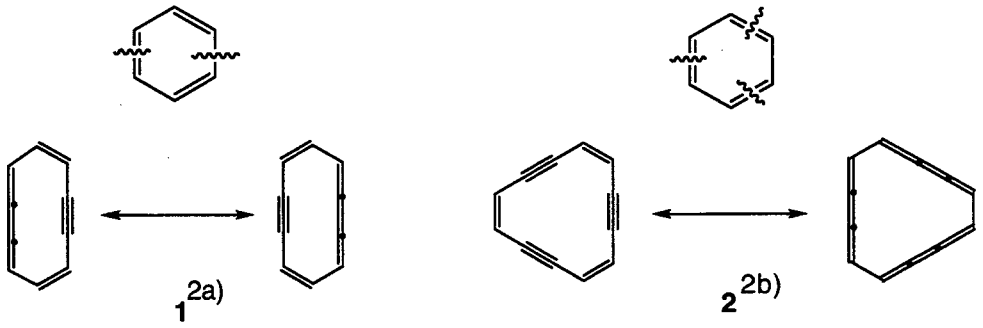


Figure 1 - 1

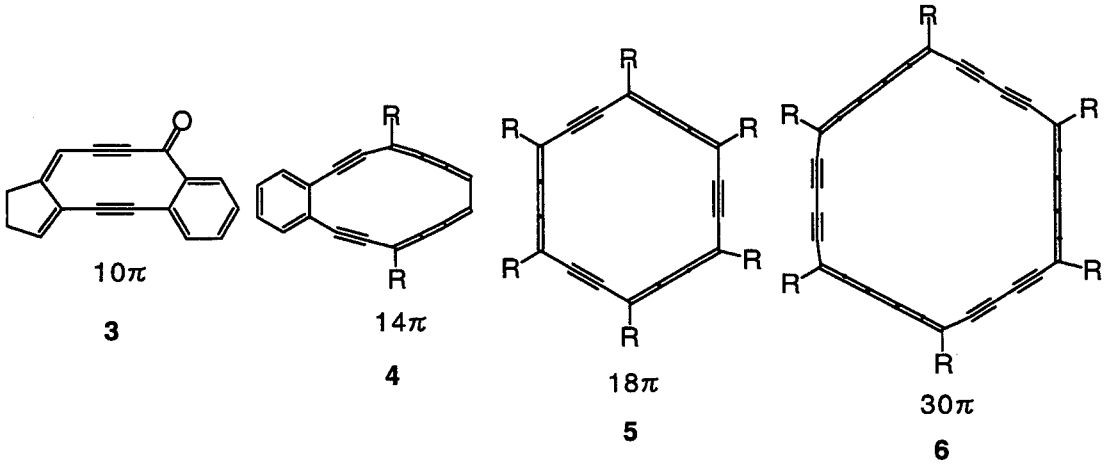
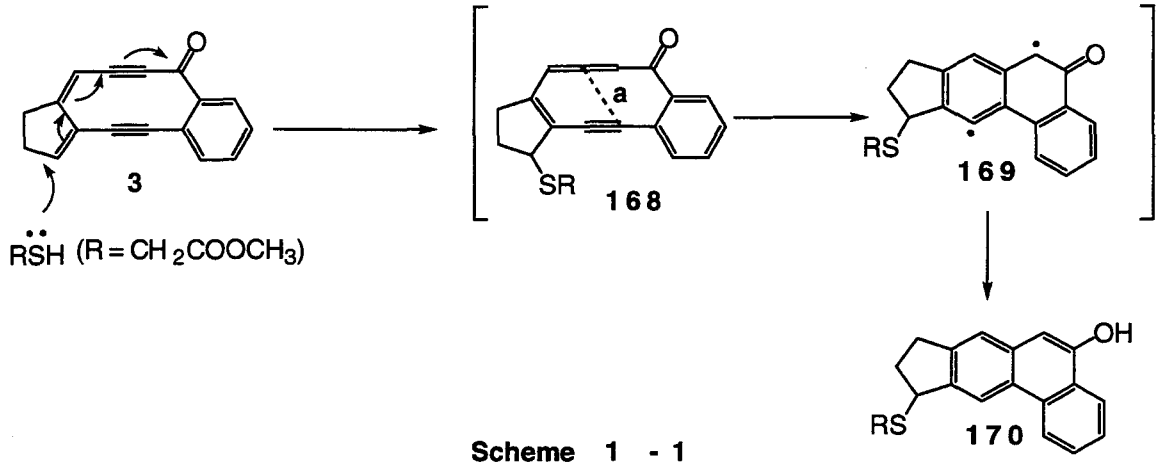


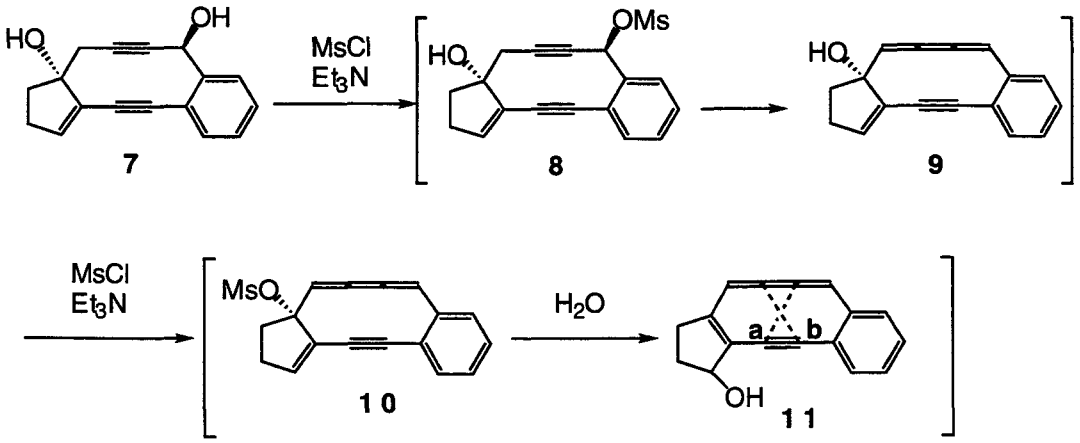
Figure 1 - 2

テトラデヒドロ[10]アヌレンキノメチドを基本骨格とする化合物 **3** は、チオールと速やかに反応して、フェナンスレン誘導体 **170** を与えた。この生成機構として、**3** は、チオールの求核攻撃を受けた後、エンインアレン結合をもつケト体 **168** を生成し、これが渡環芳香環化し、ジラジカル **169** を経由して **170** を与えたと考えられている[3d](Scheme 1-1)。

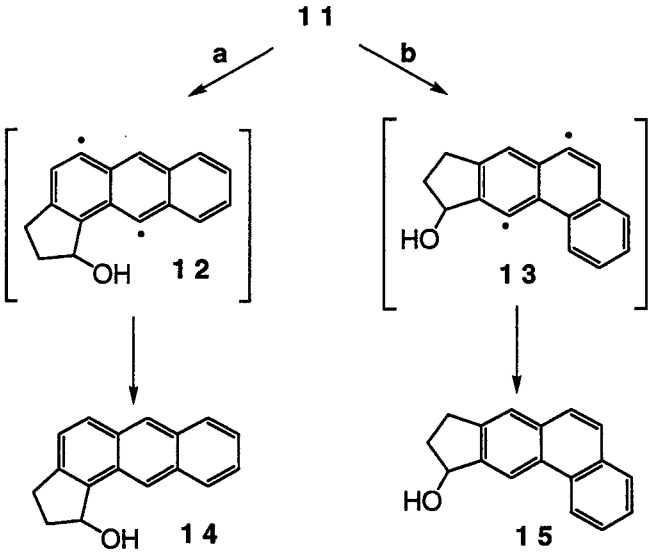


Scheme 1 - 1

また、**3** の合成中間体であるジオール **7** を THF 中、トリエチルアミン (Et_3N) 存在下メタンスルホニルクロリド (MsCl) と反応させた後、水で処理するとアントラセン誘導体 **14** とフェナンスレン誘導体 **15** を得た[3f]。**14** と **15** の生成機構はScheme 1-2 に示されている。**7** の 2 級水酸基がメシル化され、次いでメタンスルホン酸が脱離し、クムレン **9** が生成し、更にメシル化された後、水が **10** を攻撃してテトラデヒドロアヌレン誘導体 **11** を与える。これが点線 **a** で渡環芳香環化すれば、ジラジカル **12** を経てアントラセン誘導体 **14** を、点線 **b** で渡環芳香環化すれば、ジラジカル **13** を経てフェナンスレン誘導体 **15** を与える(Scheme 1-2)。

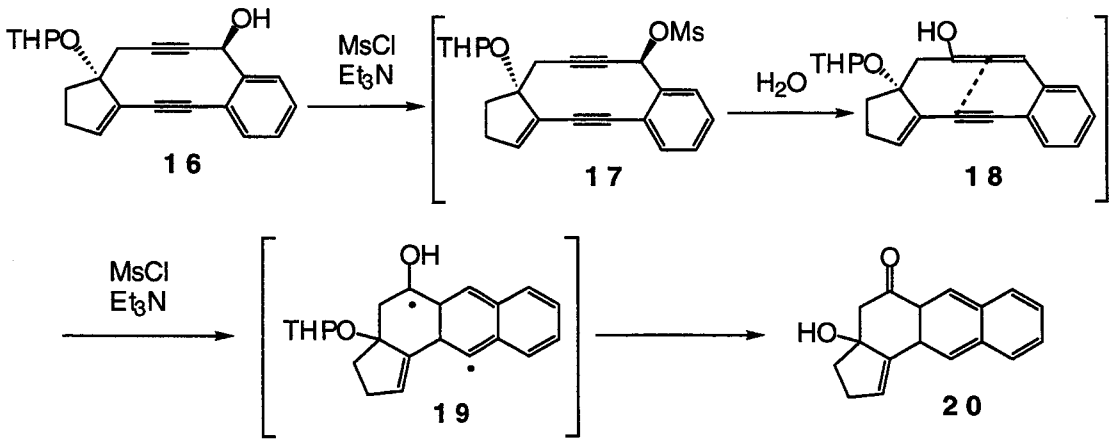


Scheme 1 - 2



Scheme 1 - 2 (continued)

ジオール体**7**の3級アルコールをテトラヒドロピラニル(THP)基で保護した**16**は、**7**と同様な条件下で低収率で渡環芳香環化生成物**20**を与えた。**20**の生成機構としては、**16**の2級水酸基がメシル化された後、反応を水で停止したとき、**17**のC3位を水が攻撃し、エンインアレン中間体**18**を生成した後、α,3-ジデヒドロトルエンジラジカル**19**を経由して**20**を与える[3f] (Scheme 1-3)。



Scheme 1 - 3

化合物 **3**, **7**, **16** にみられる様にこれらエンイン化合物の渡環芳香環化反応は、様々な多環式芳香族化合物の合成を可能にし、有機合成反応の観点から興味深い。また、中間に生成されるラジカル中間体**12**, **13**, **19**, **169** は、DNA 切断活性を有することから[4]、新規な抗腫瘍活性物質への展開も期待される。

筆者は、これら 10 π 系アヌレン誘導体**3** の研究成果を背景に、ラジカル形成と構造の相関を明らかにし、ラジカル形成機能をもつ物質を探索する目的で、まず 10 π 系アヌレン誘導体**21** 及び 14 π 系アヌレン誘導体**22** の合成を計画した[5]。**21** は、**23** に示すジラジカルを、又 **22** は、**24**, **25**, **26** に示すテトララジカルを生成すると期待される(Figure 1-3)。

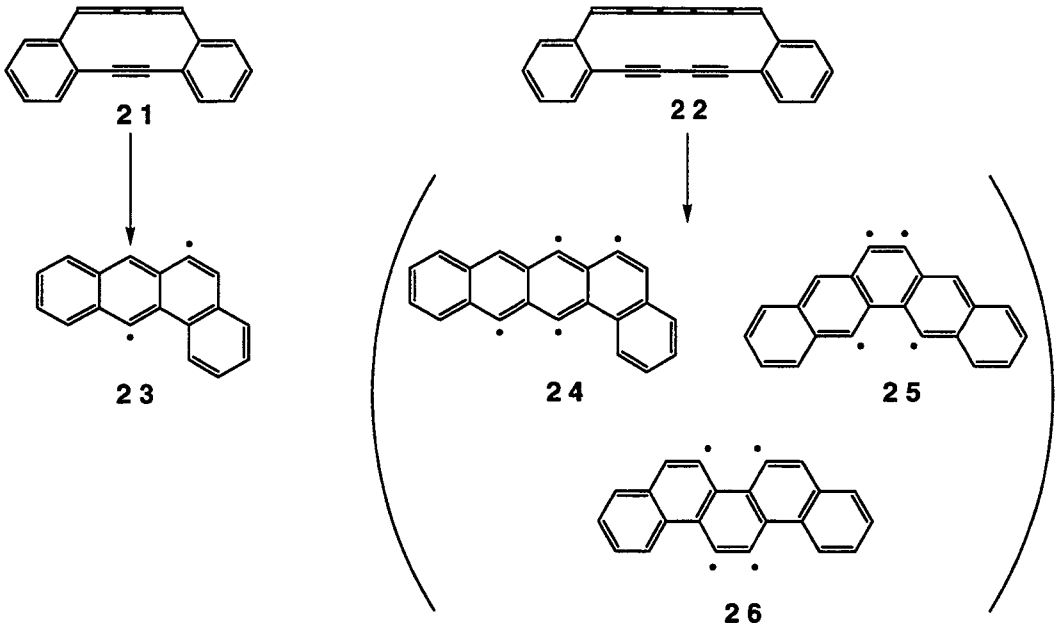
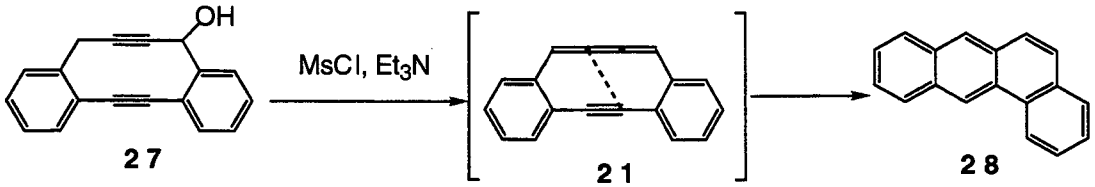


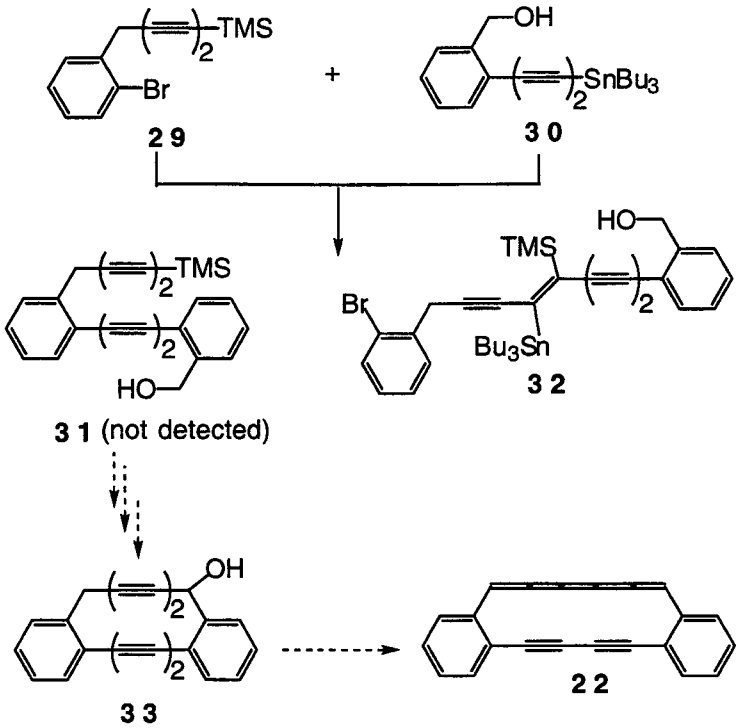
Figure 1 - 3

まず、クムレン体**21** の合成を検討した。化合物 **27** をトリエチルアミン (Et_3N) の存在下、メタンスルホニルクロリド (MsCl) で処理するとクムレン誘導体 **21** を経てベンズ[*a*]アントラセン **28** を得た。この反応では中間体としてジラジカル **23** が生成されている[5](Scheme 1-4)。



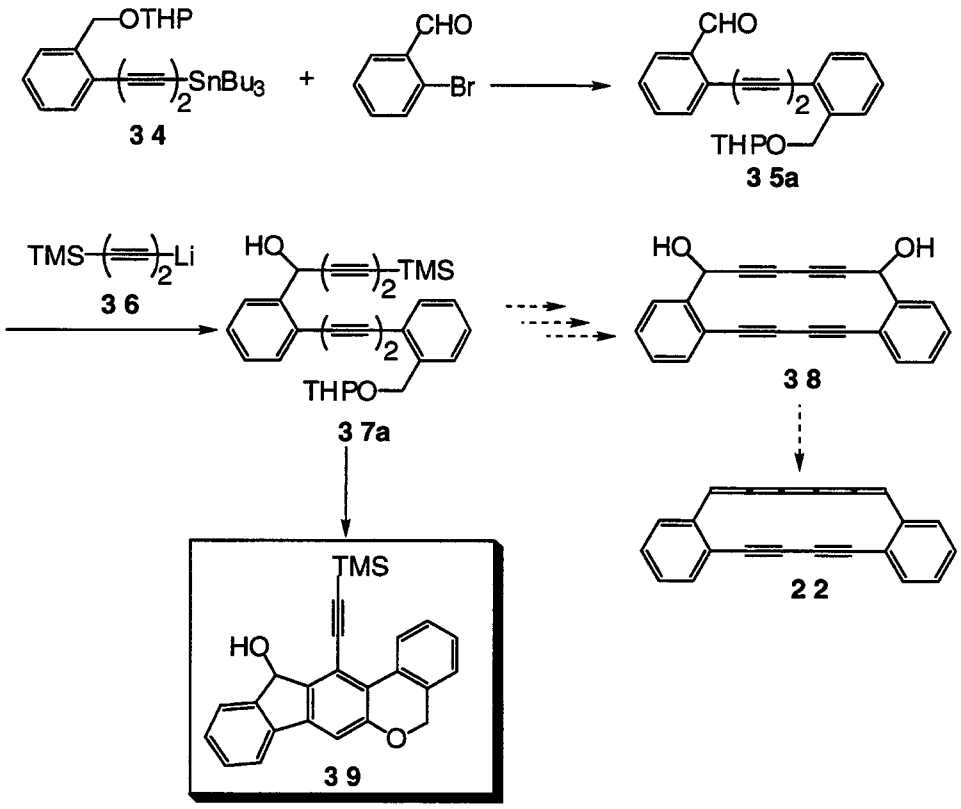
Scheme 1 - 4

次に、クムレン体 **21** と同様の経路で化合物 **22** の合成を検討した。化合物 **22** を合成するために鍵となる トリメチルシリル (TMS) 体 **29** とスズ体 **30** を合成し、これら化合物の Stille カップリング[6] を用いて **31** を得ようとしたが、予想に反して付加体 **32** が得られ、目的とする **31** は得られなかった(Scheme 1-5)。



Scheme 1 - 5

Stille カップリングの条件を種々検討したが、目的とする **31** は得られなかった。そこで、Scheme 1-6 に示す方法で **38** を合成し、$SnCl_2$-HCl を用いる還元的脱水酸基反応[7]によりクムレン体 **22** を合成することを計画した。化合物 **34** と 2-ブロモベンズアルデヒドを Stille カップリングし、カップリング体 **35a** を得、次に **35a** をリチオ体 **36** と反応させると、化合物 **37a** を得た。化合物 **37a** をベンゼン溶媒中、室温で放置しておくと目的の **38** ではなく化合物 **39** を 52% の収率で得た(Scheme 1-6)。

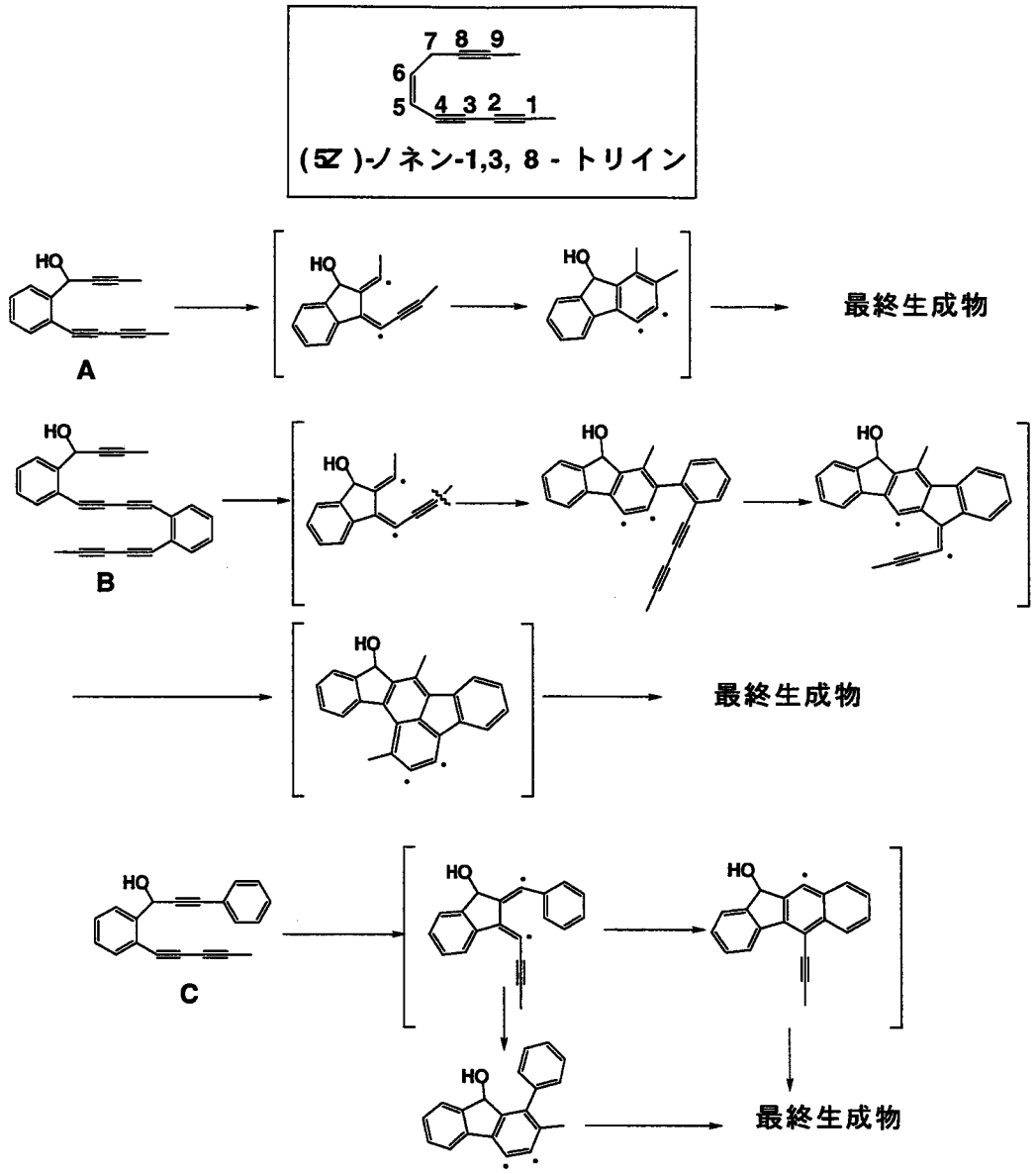


Scheme 1 - 6

この結果から、筆者は、化合物 **37a** はデヒドロ[10]アヌレン誘導体とは異なる反応機構で、ラジカルを形成し、新規な多環式芳香族化合物の合成への展開が期待されることから、化合物 **37a** の渡環芳香環化反応の研究を開始した。

第 2 節　本研究の概要

筆者は、化合物 **3** ような 10 π 系アヌレン誘導体の研究成果を背景に、ラジカル形成能を持つ新規な構造体の探索研究の過程で、非共役 (*Z*)-5-ノネン-1,3,8-トリインを基本骨格とする非共役芳香族トリイン化合物 (**A**, **B**, **C**) が新奇な熱的渡環芳香環化反応を起こし、中間に 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル誘導体を生成しながら、種々の多環式芳香族化合物を与えることを見い出した(Scheme 1-7)。

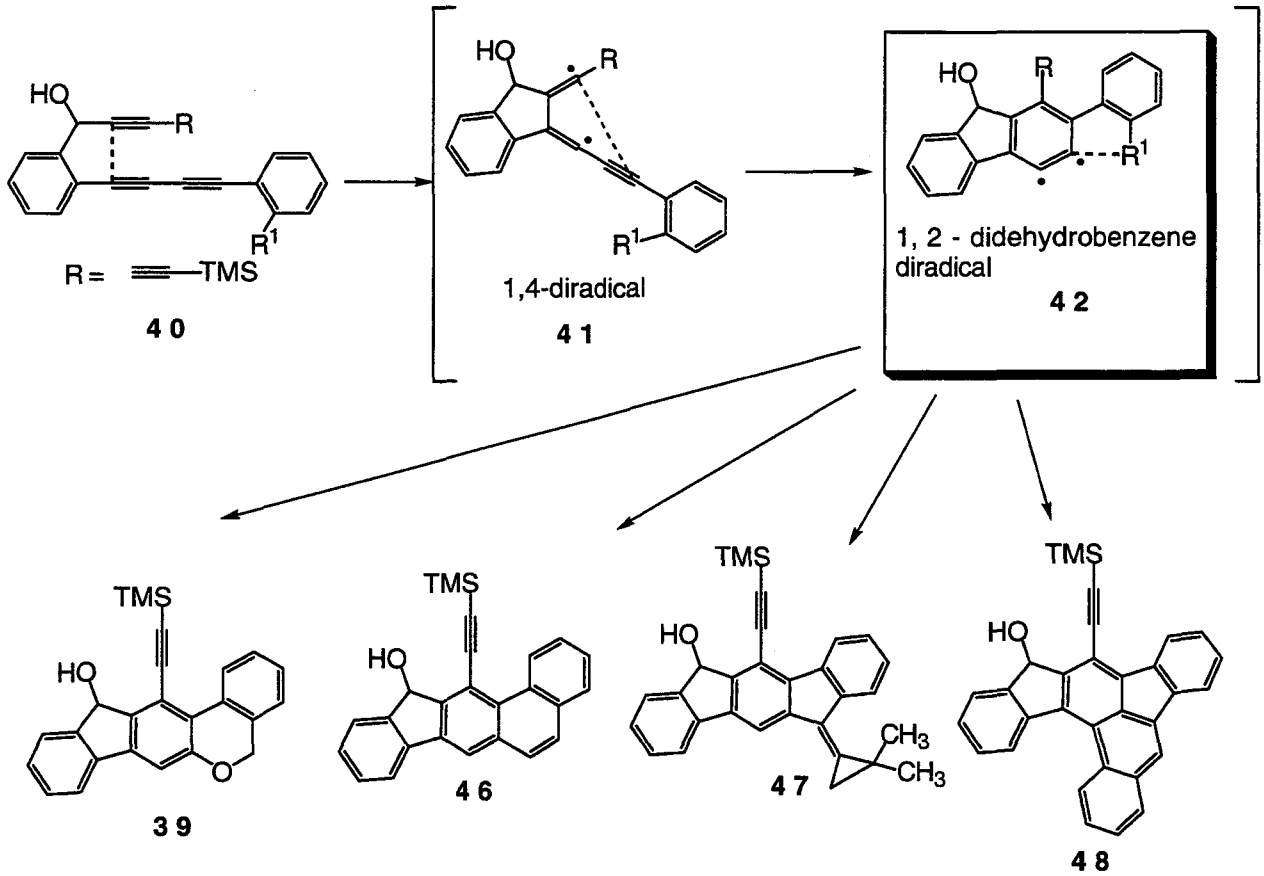


Scheme 1 - 7

筆者は、非共役芳香族テトライン化合物のドミノ熱的ラジカル渡環芳香環化反応によって生成される1,2-ジラジカル中間体の生成とその活性中間体を利用する多環式芳香族化合物の合成に興味をもち、種々の非共役芳香族ポリイン化合物の合成と渡環反応を検討した。

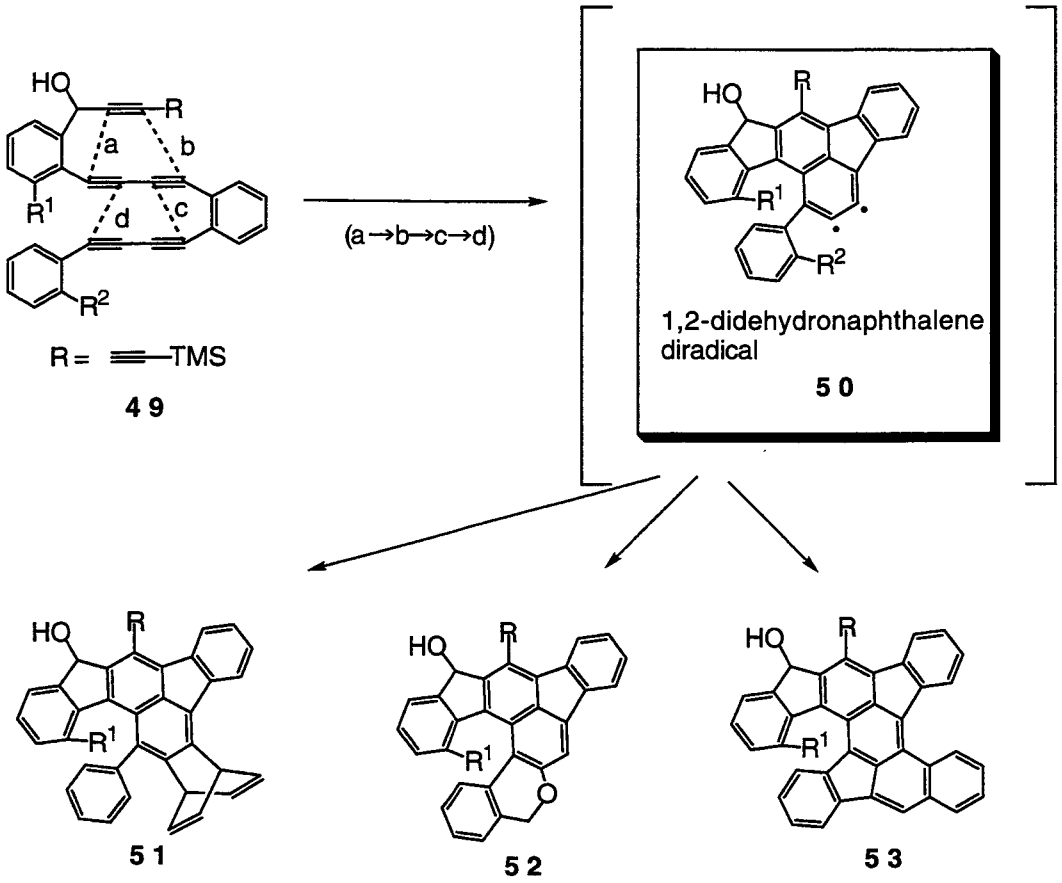
本研究で見い出された1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカルを中間体とする新しい多環式芳香族化合物の合成は以下の様にまとめられる。

非共役芳香族テトライン化合物**40**は、室温で中間体1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル**42**を生成し、これが、インデノールが縮環したイソクロメン、フェナンスレン、フルオレンおよびベンゾ[*b*]フルオランテンのような多環式芳香族化合物(**39**, **46**, **47**, **48**)を与えた(Scheme 1-8)。



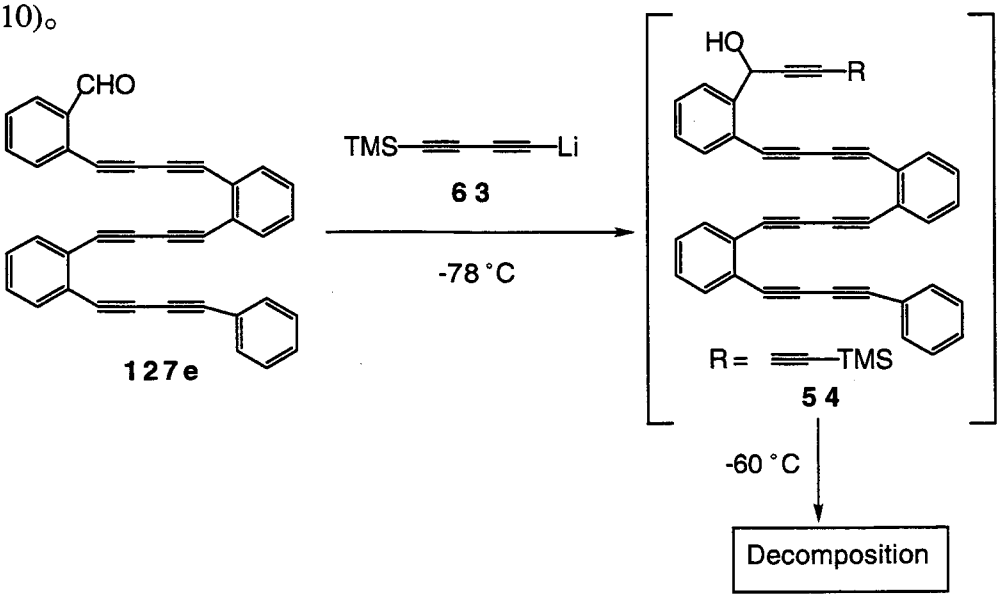
Scheme 1 - 8

非共役芳香族ヘキサイン化合物**49**は、室温で渡環反応を起こし中間体1,2-ジデヒドロナフタレンジラジカル**50**を生成し、これが、インデノールが縮環したフルオランテンおよびベンゾ[*a*]ルビセンのような多環式芳香族化合物(**51**, **52**, **53**)を与えた(Scheme 1-9)。



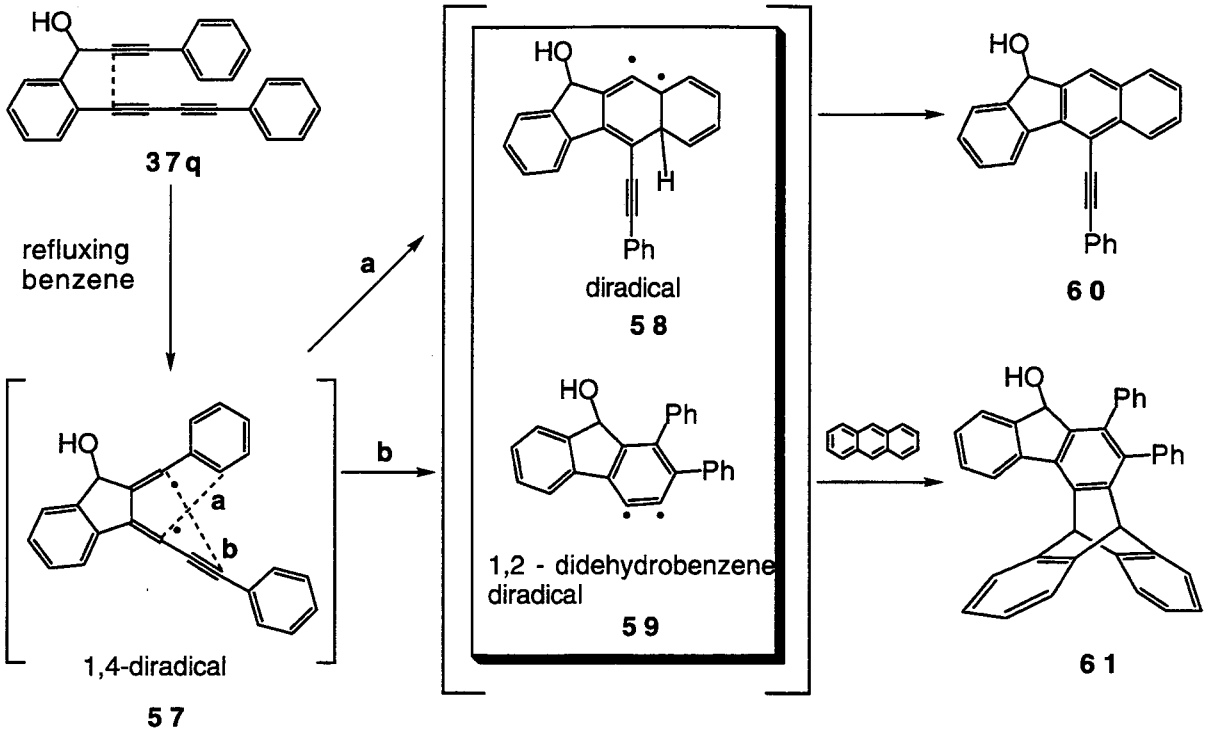
Scheme 1 - 9

しかし、非共役芳香族オクタイン化合物 **54** は、-60°C においても不安定なため単離精製することができなかった。そのため、**54** の渡環反応の検討は断念せざるを得なかった (Scheme 1-10)。



Scheme 1 - 10

非共役芳香族トリイン化合物 **37q** は、80 °C で中間体 ジラジカル **58** や1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **59** を生成し、**58** はベンゾフルオレノール誘導体 **60** を、**59** はフルオレノール誘導体 **61** を与えた (Scheme 1-11)。



Scheme 1 - 11

本論文において

第 2 章では、非共役芳香族ポリイン化合物 (テトライン、トリイン、ペンタイン、ヘキサイン、ヘプタイン、オクタイン) の合成について述べる。

第 3 章では、非共役芳香族ポリイン化合物の渡環芳香環化反応によって生成する1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル、1,2-ジデヒドロナフタレンジラジカル等を利用した多環式芳香族化合物の合成と構造について述べる。

第 4 章では、多環式芳香族化合物の生成機構について述べる。

第 5 章では、[6]ヘリセン誘導体 (**160**, **161**) の熱平衡について述べる。

第 6 章は、本反応の有用性と今後の進展を示す目的で渡環芳香環化反応を利用する包接化合物の合成や中間に生成されるラジカル又はイオン中間体による DNA 切断反応について、共同研究者らの研究結果の一部を付記させていただいた。

第2章 非共役芳香族ポリイン化合物の合成

第1節　非共役芳香族ポリイン化合物(トリイン、テトライン)の合成

第1項　非共役芳香族ポリイン化合物(トリイン、テトライン)の合成設計

化合物**37**はFigure 2-1に示す逆合成法を利用して合成された。**37**は、**35**と**63**の反応によって合成された。化合物**35**は、二つのルート(ルートa, ルートb)で合成された。ルートaでは、スズ体**65**とハロゲン体**66**とのStilleカップリング[6]、ルートbでは、M. Alami, F. Ferriが開発した銅を触媒とする**67**とヨウ素体**68**のクロスカップリング[8]を利用した(Figure 2-1)。

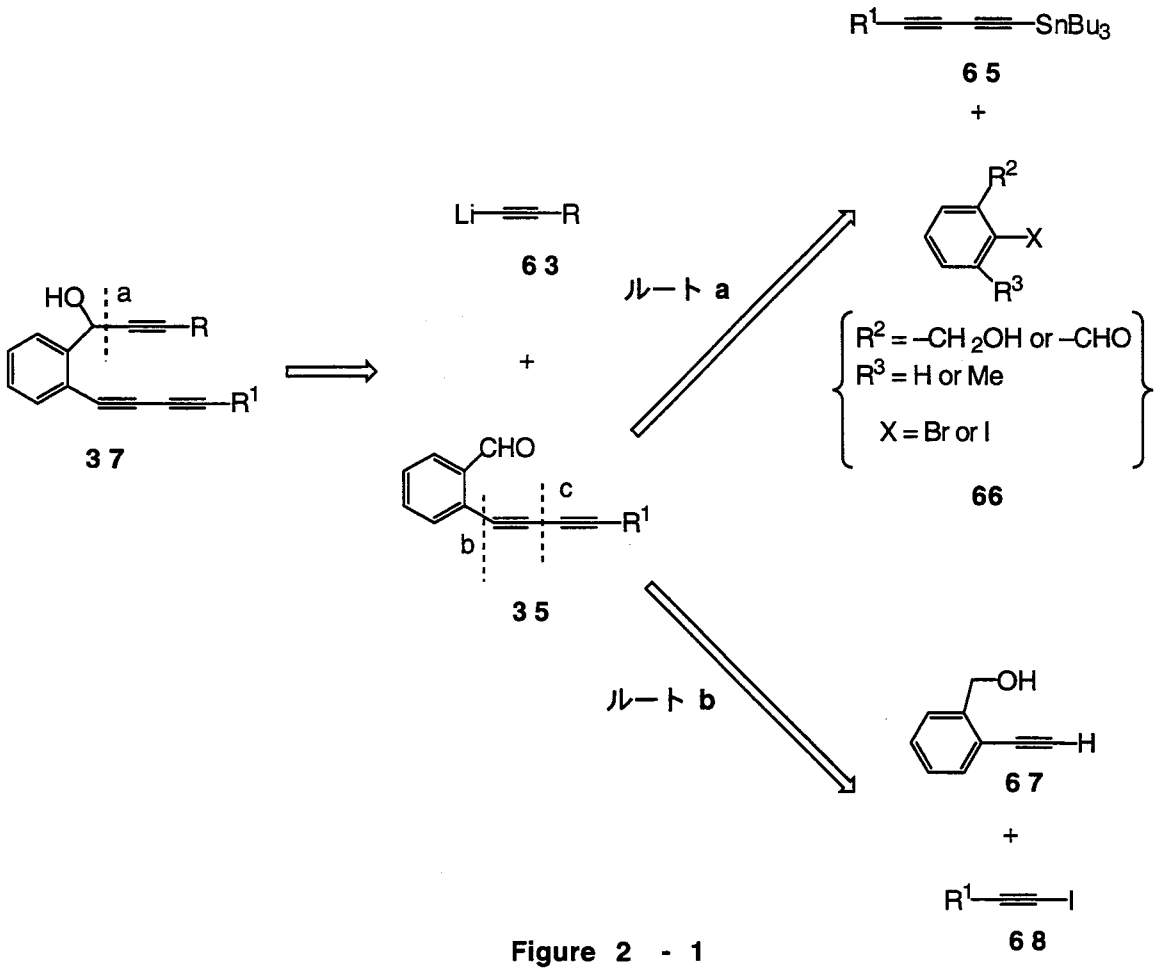


Figure 2 - 1

第2項　非共役芳香族ポリイン化合物(トリイン、テトライン)の合成

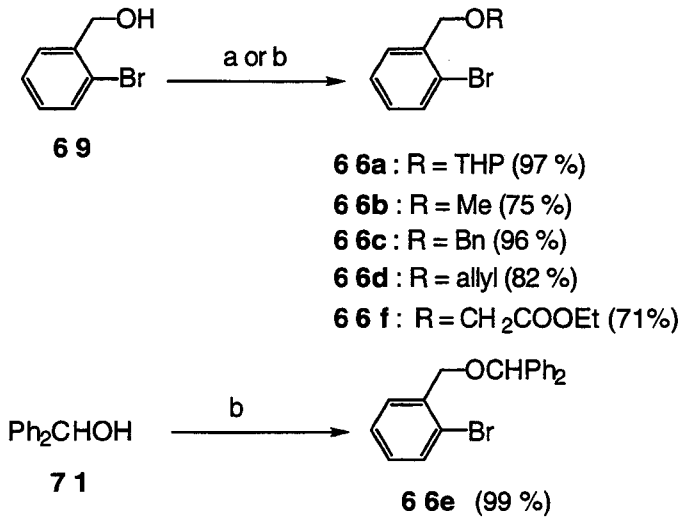
A) ジイン体 **35** の合成

(A・1) Stille カップリング法による合成(ルート a)

ア) ハロゲン体(**66**)の合成

i)エーテル体(**66a-f**)の合成

文献記載の方法[9]により2-ブロモベンジルアルコール **69** を pyridinium p-toluenesulfonate (PPTS) の存在下 dihydropyran (DHP) を用いて水酸基を保護し、THP 体 **66a** を得た。**66b-d**, **66f** は、**69** をNaH, 求電子試薬 (MeI, BnBr, allyl bromide, ethyl bromoacetate) で処理することで得られ、**66e** は、**71** をNaH, 求電子試薬 (2-BrBnBr) で処理することで得られた(Scheme 2-1)。

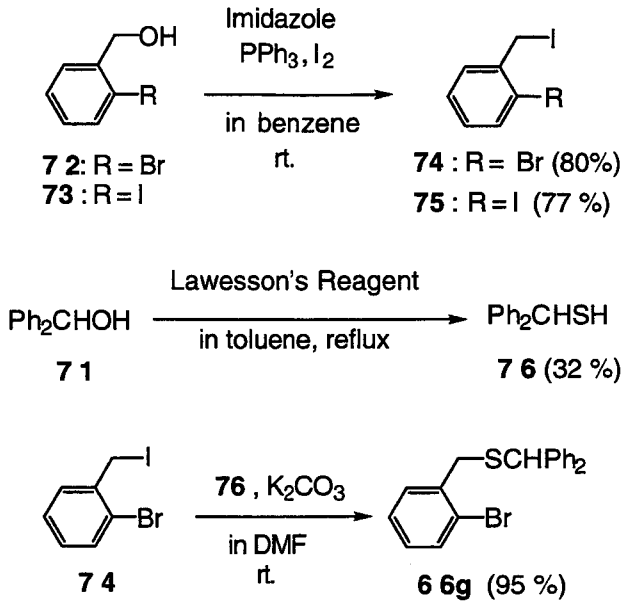


a) DHP, PPTS, CH_2Cl, rt. b) 1) NaH 2) RBr, $[CH_3(CH_2)_3]_4NI$, THF, 0 °C.

Scheme 2-1

ii)チオエーテル体(**66g**)の合成

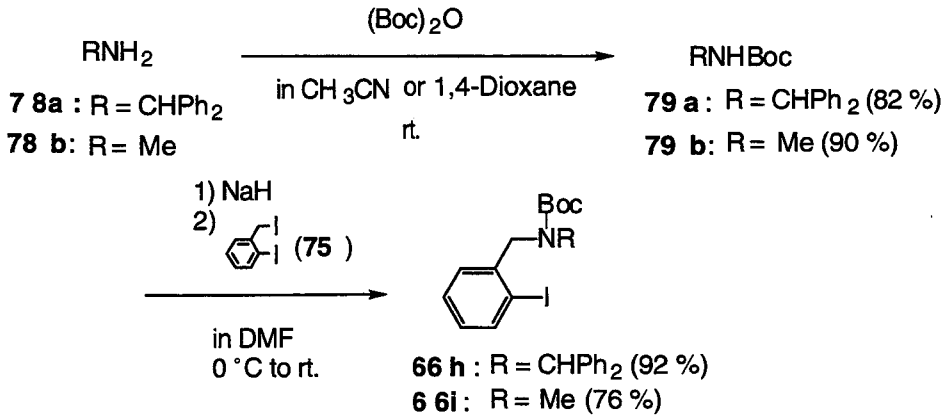
文献記載の方法[10]により、アルコール体(**72**, **73**)から、ヨウ素体(**74**, **75**)が得られた。ベンズヒドロール **71** をLawesson's Reagent によりチオール **76** に変換し[11]、ついで **76** とヨウ素体 **74** を DMF 中 K_2CO_3 で処理してチオエーテル体 **66g** を得た。(Scheme 2-2)



Scheme 2 - 2

iii)アミド体(**66h-i**)の合成

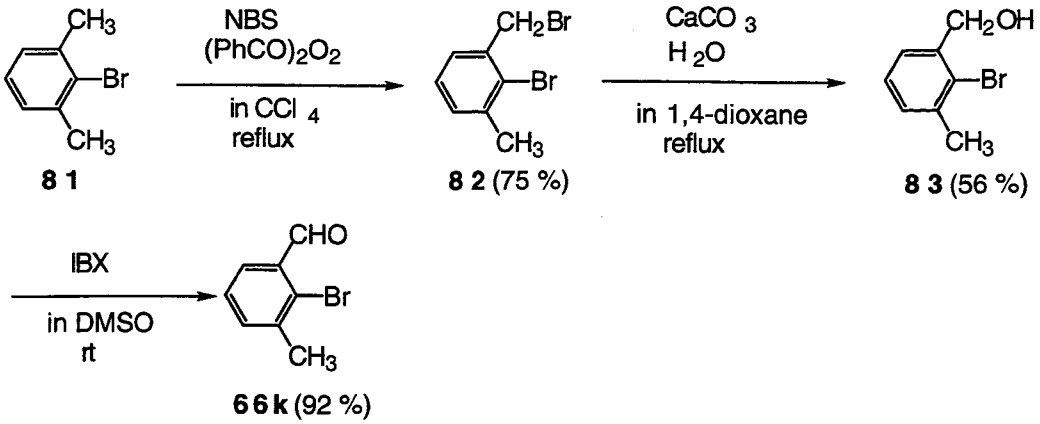
アミン **78a-b** を二炭酸-*t*-ブチル Boc_2O で処理してアミド体 **79a-b** を得、ヨウ化物 **75** と DMF 中 NaH で処理してヨウ素体 **66h-i** を得た (Scheme 2-3)。



Scheme 2 - 3

iv) 2-ブロモ-3-メチルベンズアルデヒド(**66k**)の合成

文献記載の方法[12]により 2-ブロモ-*m*-キシレン **81** を *N*-ブロモスクシンイミド (NBS), $(PhCO)_2O_2$ でブロモ化し、次に $CaCO_3$, H_2O で加水分解[13]することによりアルコール体 **83** を得、これを 1-hydroxy-1,2-benziododxol-3(1H)-one (IBX) で酸化し[14]、アルデヒド体 **66k** を得た(Scheme 2-4)。

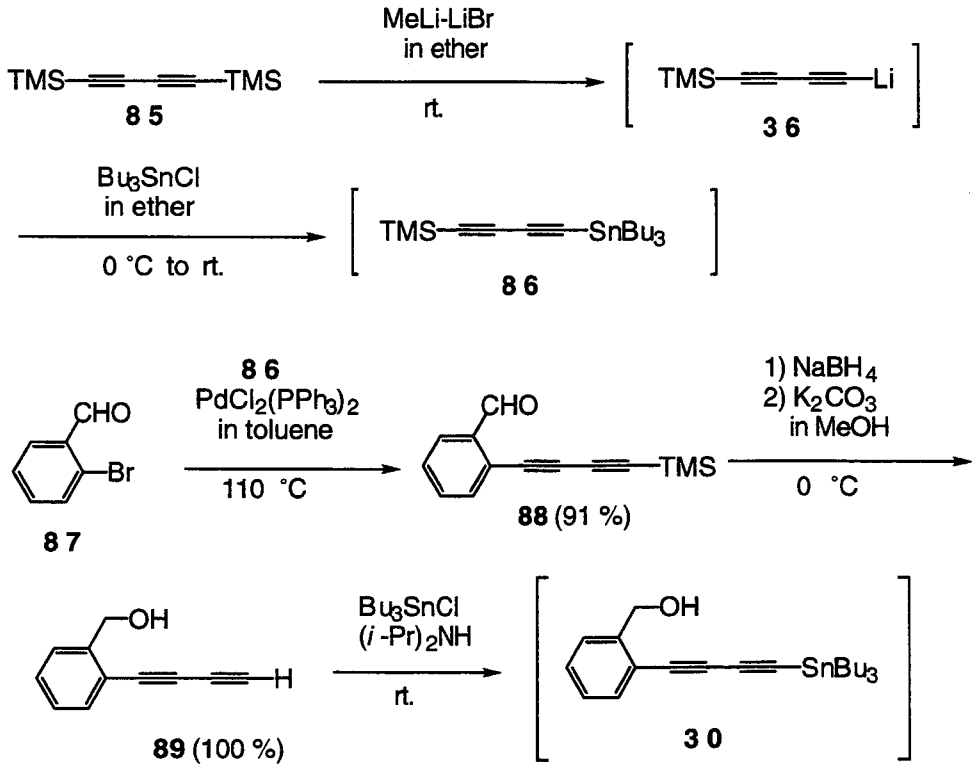


Scheme 2 - 4

イ) スズ体 (**30**, **94**) の合成

i) スズ体 (**30**) の合成

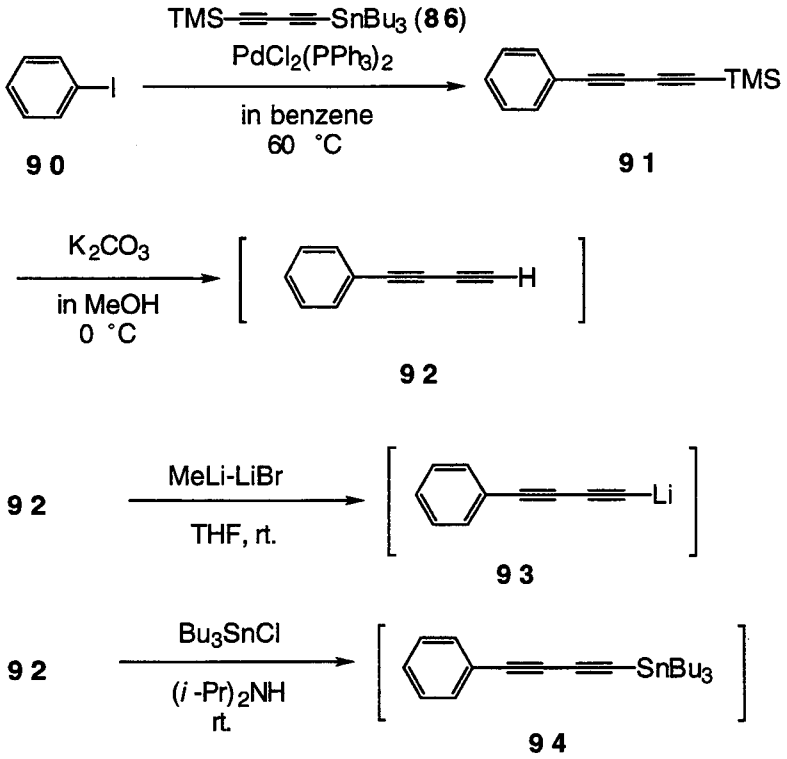
ブタジイン体 **85** を MeLi-LiBr 錯体によりリチオ化[15]し、Bu_3SnCl で 金属交換を行ってスズ体 **86** を得、これを $PdCl_2(PPh_3)_2$ の存在下、2-ブロモベンズアルデヒド **87** と Stille カップリング[6]を行い、カップリング体 **88** を得た。カップリング体 **88** を $NaBH_4$ で還元し、ついで K_2CO_3 で脱シリル化し **89** を得た。続いてジイソプロピルアミン、Bu_3SnCl を用いる M.F.Lappert らの方法[16]により このアセチレン体 **89** からスズ体 **30** を合成し、これを単離生成することなく次の反応に用いた(Scheme 2-5)。



Scheme 2 - 5

ii) スズ体 (**94**) の合成

ヨウ素体 **90** をスズ体 **86** とパラジウム触媒を用いる Stille クロスカップリング反応[6] により **91** を得、これを K_2CO_3 で脱シリル化し **92** を得た。**92** を精製することなく MeLi-LiBr 錯体でリチオ化し、リチオ体 **93** を得た。また、**92** をジイソプロピルアミン、Bu_3SnCl を用いる M.F.Lappert らの方法[16] によりスズ化を行い、スズ体 **94** を得、精製することなく次の反応に用いた (Scheme 2-6)。

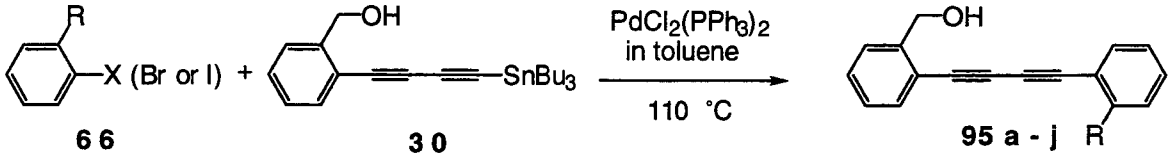


Scheme 2 - 6

ウ) スズ体とハロゲン体の Stille カップリング (route a)

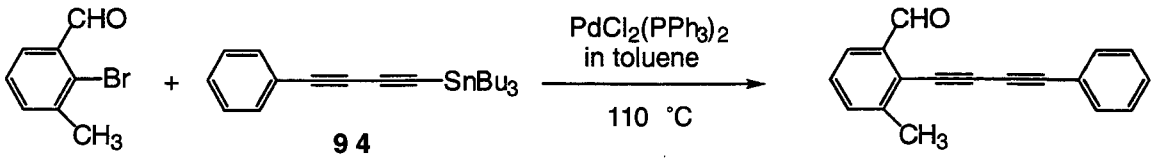
ハロゲン体 **66a-j** とスズ体 **30** の $PdCl_2(PPh_3)_2$ を用いる Stille カップリングによって、化合物 **95a-j** が得られた。化合物 **95a-j** の収率は、Table 2-1 に示した。

Table 2 - 1. 95 の合成



entry	ハロゲン体	R	X	ジイン体	yield (%)
1	**66 a**	$-CH_2OTHP$	Br	**95 a**	41
2	**66b**	$-CH_2OMe$	Br	**95 b**	34
3	**66c**	$-CH_2OBn$	Br	**95 c**	38
4	**66 d**	$-CH_2OAllyl$	Br	**95 d**	29
5	**66 e**	$-CH_2OCHPh_2$	Br	**95 e**	70
6	**66 f**	$-CH_2OCH_2COOEt$	Br	**95 f**	70
7	**66 g**	$-CH_2SCHPh_2$	Br	**95 g**	64
8	**66 h**	$-CH_2N(Boc)CHPh_2$	I	**95 h**	79
9	**66 i**	$-CH_2N(Boc)Me$	I	**95 i**	57
10	**66 j**	$-CH=CH_2$	Br	**95 j**	43

ブロモ体 **66k** とスズ体 **94** のクロスカップリングを先と同様に行い、アルデヒド体 **96** を得た(Scheme 2-7)。



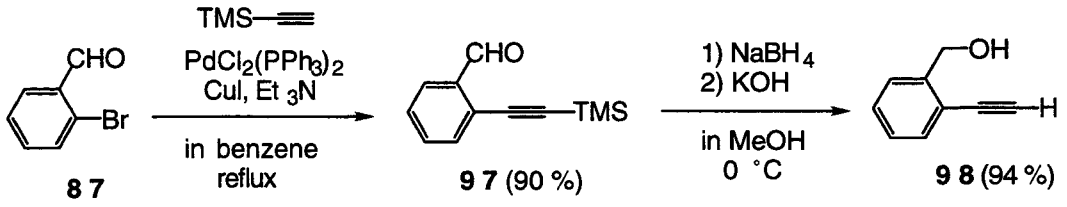
66k **94** **96** (90 %)

Scheme 2 - 7

(A・2) M. Alami, F. Ferri のカップリング法による合成 (ルートb)

ア) 末端アセチレン体の合成

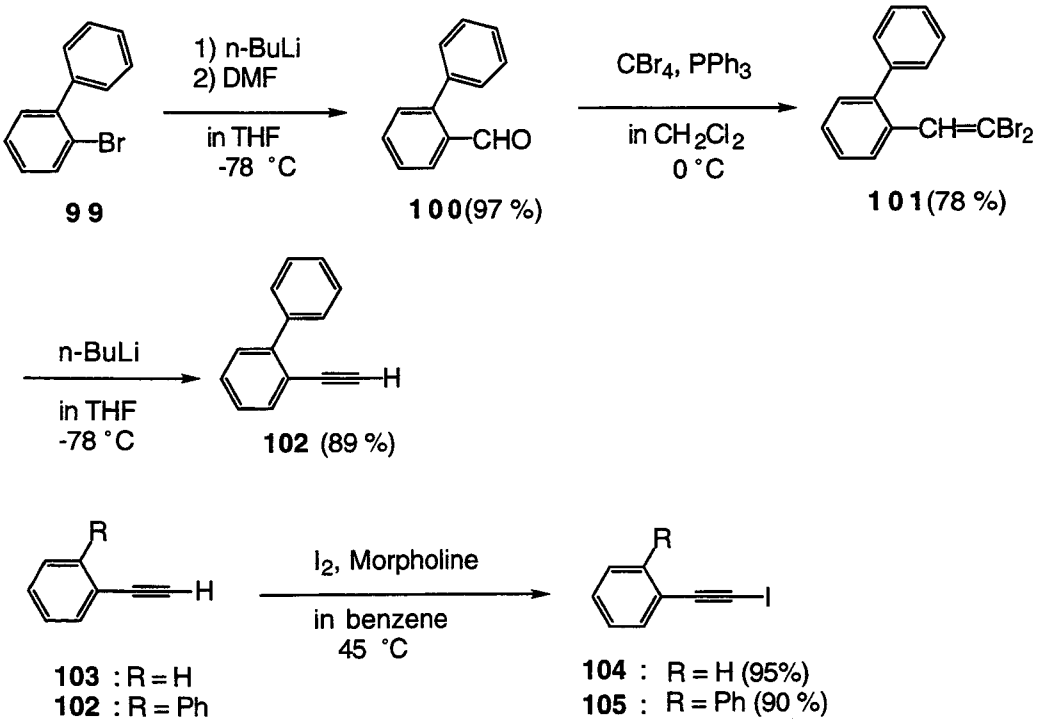
高橋らの方法[17]に従い、2-ブロモベンズアルデヒド **87** とトリメチルシリルアセチレンをパラジウムと銅触媒を用いてクロスカップリングし、**97** を得、次に、$NaBH_4$ でアルデヒドを還元、KOH でトリメチルシリル基を除去し、2-エチニルベンジルアルコール **98** を得た(Scheme 2-8)。



Scheme 2 - 8

イ) ヨウ素体の合成

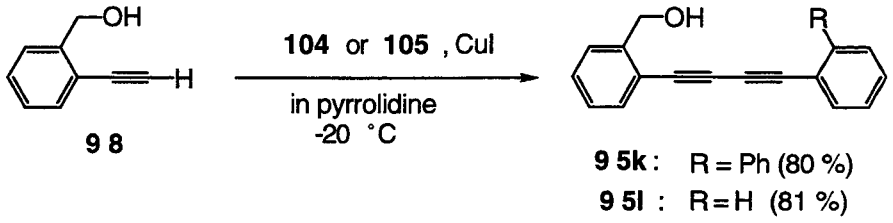
ブロモ体 **99** を n-BuLi とDMF でホルミル化し、得られた **100** を E. J. Corey らの方法[18]によりアルデヒドをアルキンに変換し、**102** が得られた。**102, 103** をヨウ素・モルホリンによりヨウ素化[19]し、**104, 105** が得られた (Scheme 2-9)。



Scheme 2 -9

ウ) 末端アセチレン体とヨウ素体のカップリング

末端アセチレン体 **98** をヨウ素体 **104, 105** と銅触媒を用いるクロスカップリング[8] により、カップリング体 **95k-l** が得られた(Scheme 2-10)。

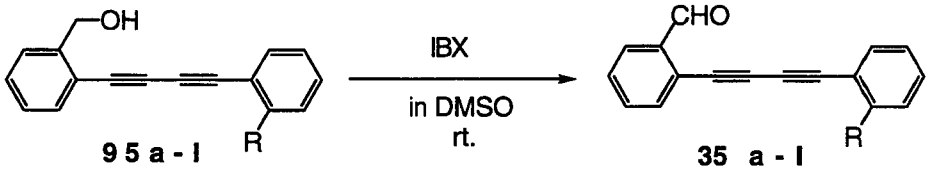


Scheme 2 - 10

(A・3) IBX による酸化

アルコール体 **95a-l** を IBX によって酸化[14]することにより、アルデヒド体 **35a-l** が得られた。化合物 **35a-l** の収率は、Table 2-2 に示した。

Table 2 - 2. 95 から 35 の合成

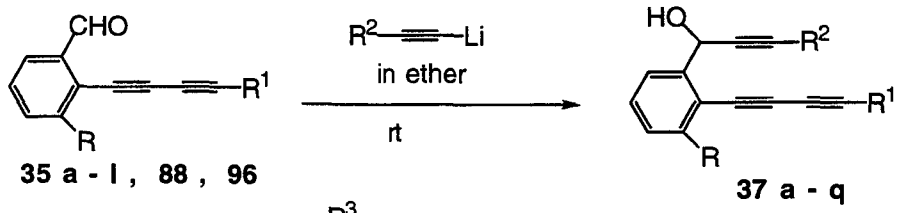


entry	アルコール体	R	yield (%) 生成物	
1	95a	$-CH_2OTHP$	35 a	98
2	95b	$-CH_2OMe$	35b	90
3	95c	$-CH_2OBn$	35c	90
4	95d	$-CH_2OAllyl$	35d	68
5	95e	$-CH_2OCHPh_2$	35e	94
6	95f	$-CH_2OCH_2COOEt$	35f	95
7	95g	$-CH_2SCHPh_2$	35 g	86
8	95h	$-CH_2N(Boc)CHPh_2$	35 h	92
9	95i	$-CH_2N(Boc)Me$	35i	76
10	95j	$-CH{=}CH_2$	35j	87
11	95k	$-Ph$	35k	82
12	95l	$-H$	35l	98

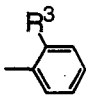
B) ポリイン体(トリイン、テトライン)の合成

次いでリチオ体とアルデヒド体をカップリングさせることによって、非共役芳香族テトライン化合物 **37a-p** と非共役芳香族トリイン化合物 **37q** が得られた。化合物 **37a-q** の収率は、Table 2-3 に示した。非共役芳香族テトライン体 **37a-p** は、室温で渡環反応をおこすので、0 °C 以下で保存された。

Table 2 - 3. ポリイン体 37 の合成



a) **37 a - k** の合成

$R^1 =$ 

entry	アルデヒド体	R	R^3	リチオ体	R^2	生成物	yield (%)
1	35a	H	$-CH_2OTHP$	36	≡—TMS	37a	84
2	35b	H	$-CH_2OMe$	36	≡—TMS	37b	83
3	35c	H	$-CH_2OBn$	36	≡—TMS	37c	95
4	35d	H	$-CH_2OAllyl$	36	≡—TMS	37d	97
5	35e	H	$-CH_2OCHPh_2$	36	≡—TMS	37e	97
6	35f	H	$-CH_2OCH_2COOEt$	36	≡—TMS	37f	95
7	35g	H	$-CH_2SCHPh_2$	36	≡—TMS	37g	68
8	35h	H	$-CH_2N(Boc)CHPh_2$	36	≡—TMS	37h	98
9	35i	H	$-CH_2N(Boc)Me$	36	≡—TMS	37i	80
10	35j	H	$-CH{=}CH_2$	36	≡—TMS	37j	96
11	35k	H	$-Ph$	36	≡—TMS	37k	92

b) **37 l - q** の合成

entry	アルデヒド体	R	R^1	リチオ体	R^2	生成物	yield (%)
12	35l	H	Ph	36	≡—TMS	37l	86
13	88	H	TMS	36	≡—TMS	37m	90
14	88	H	TMS	93	≡—Ph	37n	43
15	35l	H	Ph	93	≡—Ph	37o	75
16	96	Me	Ph	93	≡—Ph	37p	90
17	35l	H	Ph	121d	Ph	37q	89

第2節　非共役芳香族ペンタイン化合物 **110** の合成

第2節および第3節でテトライン (**110, 125, 126**) の合成について述べる。

第1項　非共役芳香族ペンタイン化合物 **110** の合成設計

化合物 **110a-d** は、リチオ体**36** とアルデヒド体**111a-d** の反応により合成された。化合物 **111a-d** は、スズ体**114a-d** とハロゲン体 **112, 113** の Stille カップリング[6]により合成された。化合物 (**112, 113**) は、M. Alami, F. Ferri が開発した銅を触媒とするアセチレン体 **67** とヨウ素体 **115** のクロスカップリング法[8]により合成された(Figure 2-2)。

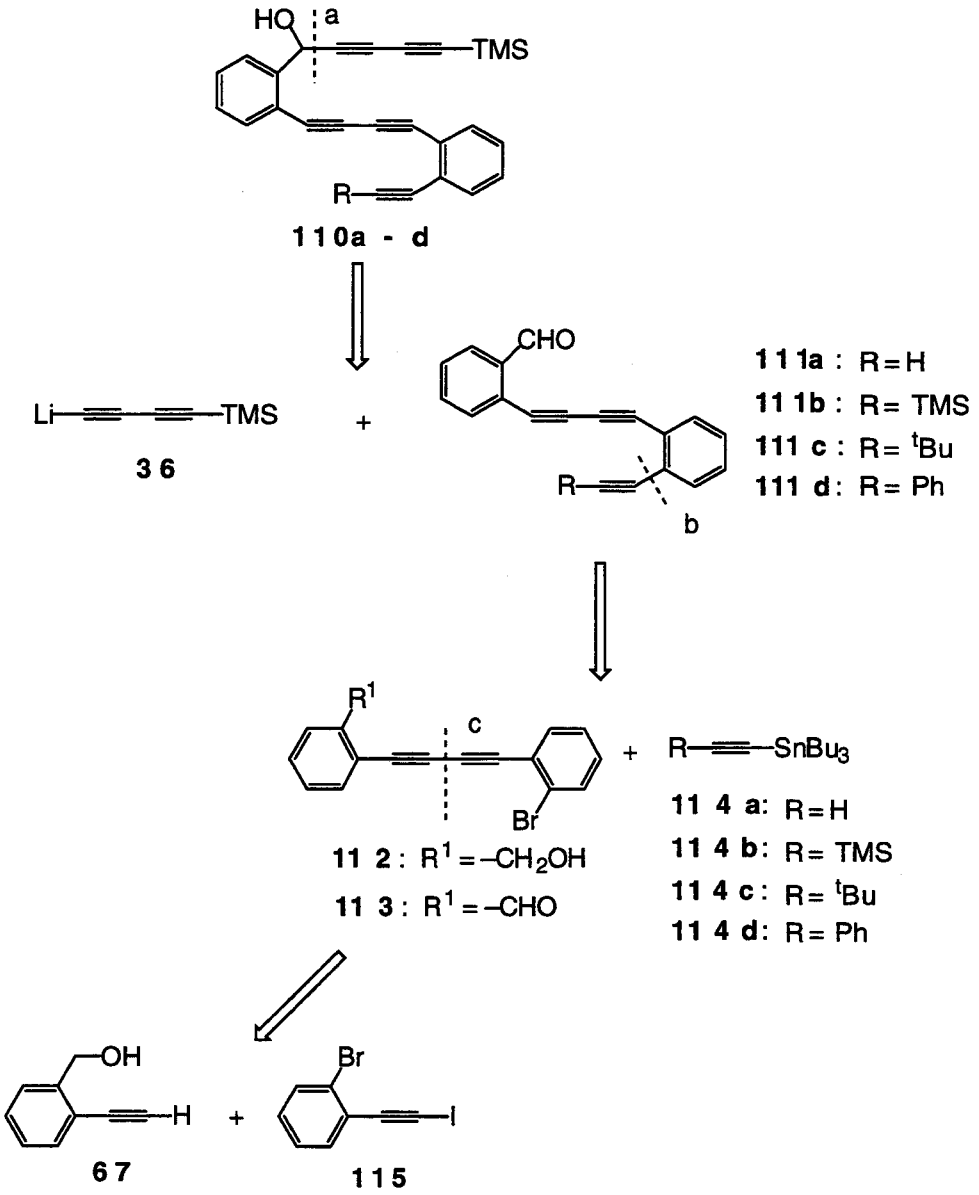


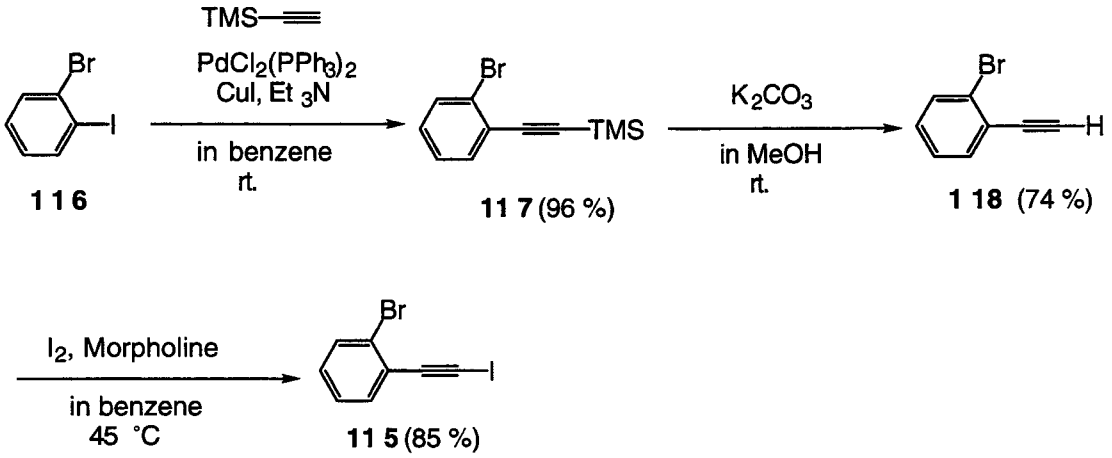
Figure 2 - 2

第２項　非共役芳香族ペンタイン化合物の合成

A) ジイン体**112**, **113**の合成

(A・1)ヨウ素体**115**の合成

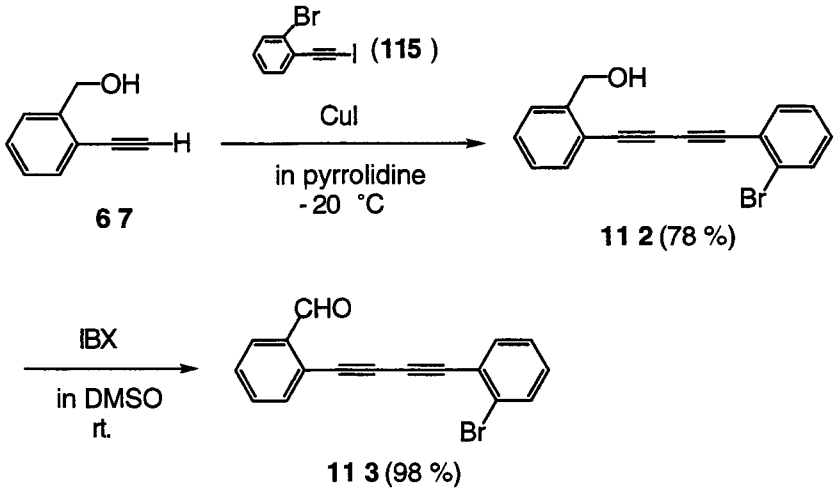
2-ヨードブロモベンゼン**116**とトリメチルシリルアセチレンを高橋らの方法[17]に従い、室温でクロスカップリングし**117**を得、次に、K_2CO_3, MeOHでトリメチルシリル基を除去し、2-ブロモエチニルベンゼン**118**とし、ついでヨウ素・モルホリンでアセチレン末端をヨウ素化[19]し、ヨウ素体**115**を得た(Scheme 2-11)。



Scheme 2 - 11

(A・2)ジイン体**112**, **113**の合成

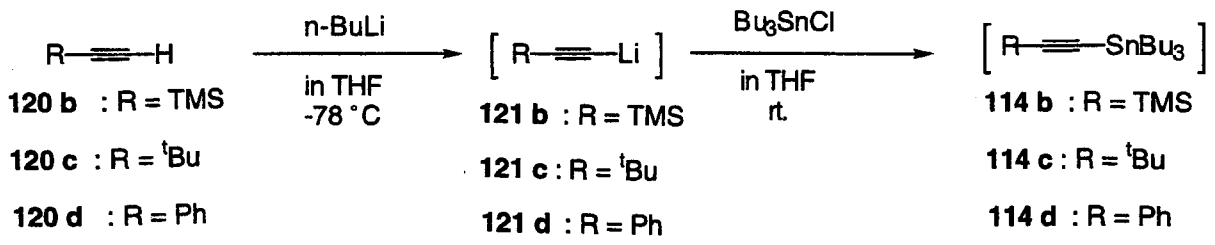
2-エチニルベンジルアルコール**67**とヨウ素体**115**を銅触媒を用いたクロスカップリング[8]により、カップリング体**112**とし、ついでIBXで酸化[14]しアルデヒド体**113**を得た(Scheme 2-12)。



Scheme 2 - 12

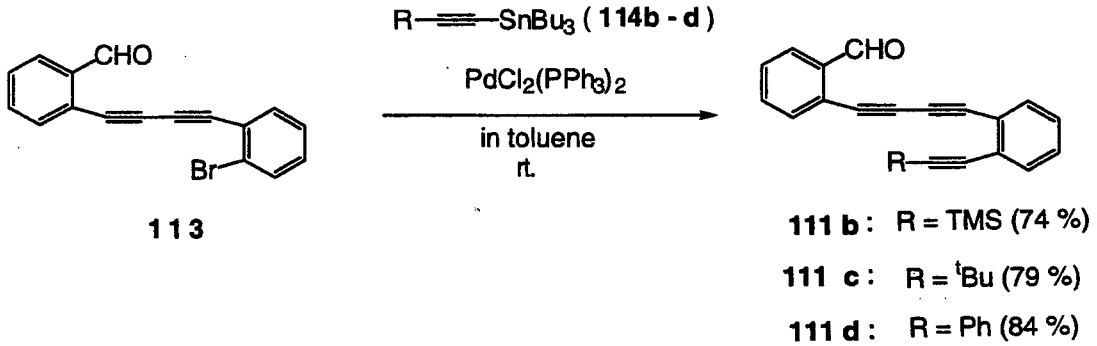
B) トリイン体 **111a-d** の合成

末端アセチレン体 **120b-d** を n-BuLi でリチオ化、続いて Bu_3SnCl でスズ化し、スズ体 **114b-d** を得た。スズ体 **114b-d** を精製することなくブロモ体 **113** との反応に用いた(Scheme 2-13)。



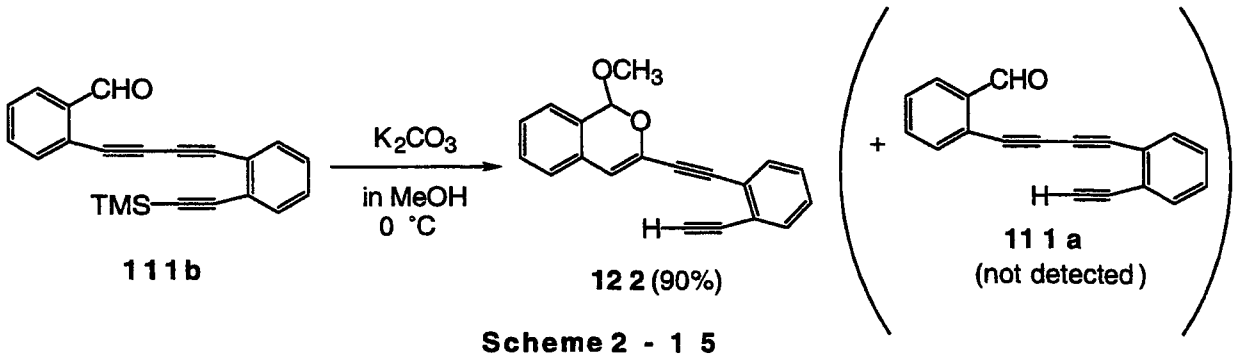
Scheme 2 - 13

ブロモ体 **113** とスズ体 **114b-d** の Stille カップリング[6]により、カップリング化合物 **111b-d** が得られた(Scheme 2-14)。



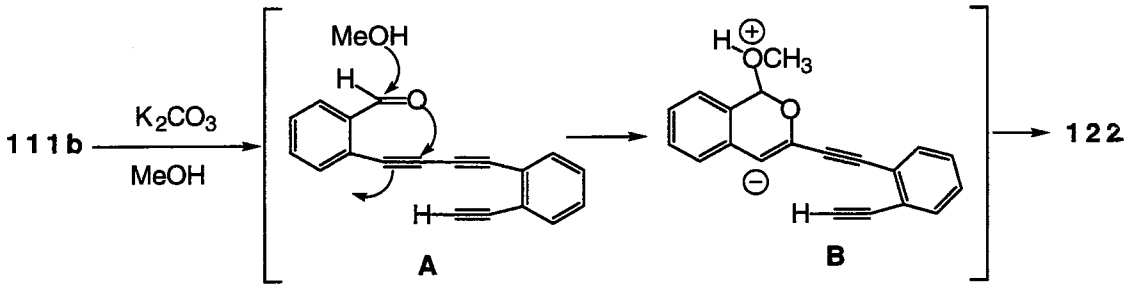
Scheme 2 - 14

アセチレン誘導体 **111a** を得る目的で、**111b** をメタノール溶媒中 K_2CO_3 により脱シリル化を試みたが、目的物 **111a** は得られず、ベンゾピラン化合物 **122** が高収率で得られた(Scheme 2-15)。



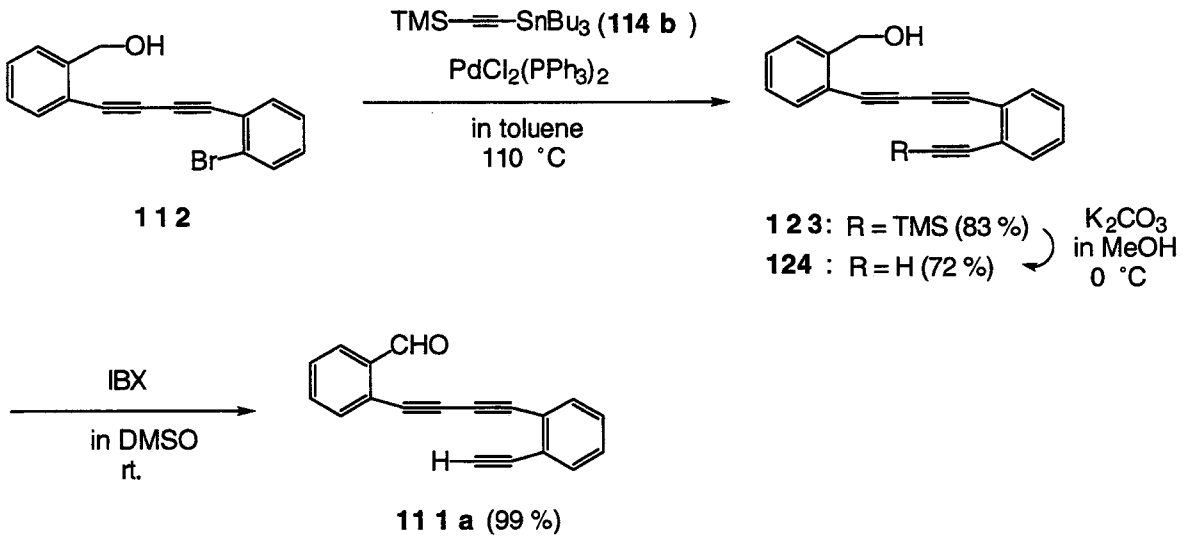
Scheme 2 - 15

ベンゾピラン化合物 **122** の生成は次の様に考えている(Scheme 2-16)。求核試薬であるメタノールがカルボニル基を攻撃し、中間体 **B** を経て化合物 **122** を与える。



Scheme 2 - 16

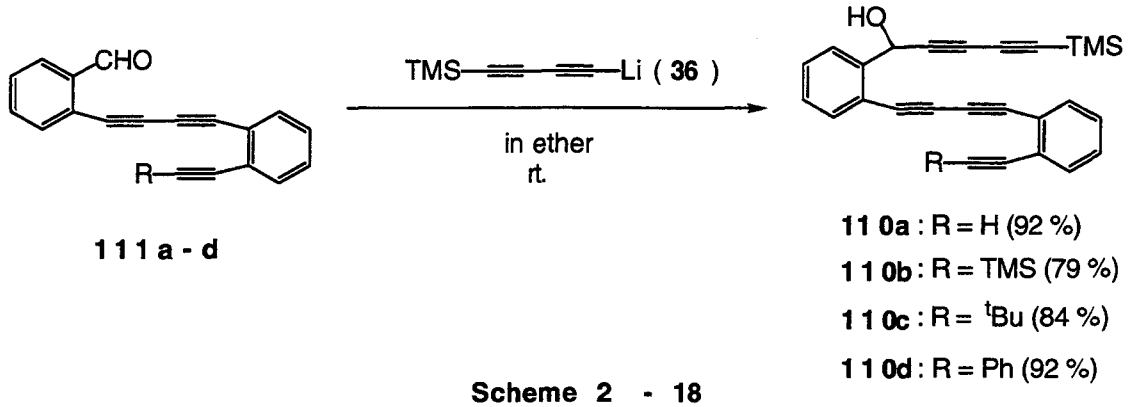
このため、**111a** はアルコール体 **123** を脱シリル化し、ついで IBX 酸化することにより合成された。**112** と **114b** の Stille クロスカップリングにより得られた化合物 **123** を、K_2CO_3 で脱シリル化し、ついで IBX 酸化により **111a** を得た(Scheme 2-17)。



Scheme 2 - 17

C) ペンタイン体 **110a-d** の合成

リチオ体 **36** とアルデヒド体 **111a-d** をエーテル溶媒中室温で処理し、ポリイン誘導体 **110a-d** を得た。ポリイン誘導体 **110a-d** は、室温で渡環反応をおこすので、0 °C 以下で保存された(Scheme 2-18)。



Scheme 2 - 18

第3節　非共役芳香属ポリイン化合物(ヘキサイン、ヘプタイン、オクタイン)の合成

第1項　非共役芳香属ポリイン化合物(ヘキサイン、ヘプタイン、オクタイン)の合成設計

化合物 **125a-e, 126b-d** は、リチオ体 **63** とアルデヒド体(**127a-e, 128b-d**)の反応により合成された。アルデヒド体(**127a-e, 128b-d**)は、M. Alami, F. Ferri が開発した銅を触媒とするアセチレン体(**124, 129**)とヨウ素体(**104-105, 143-145**)とのクロスカップリング法[8]により合成された(Figure 2-3)。

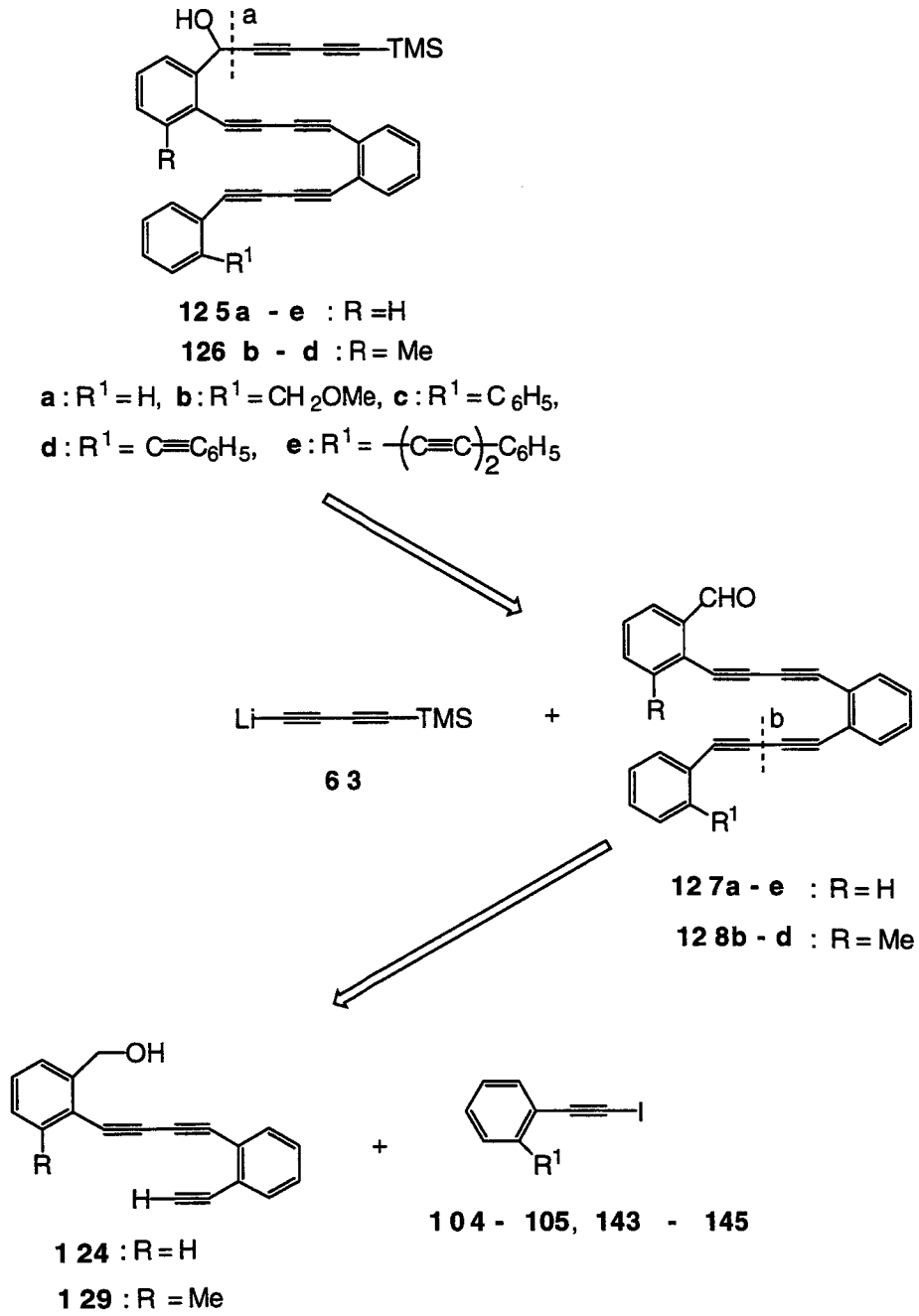
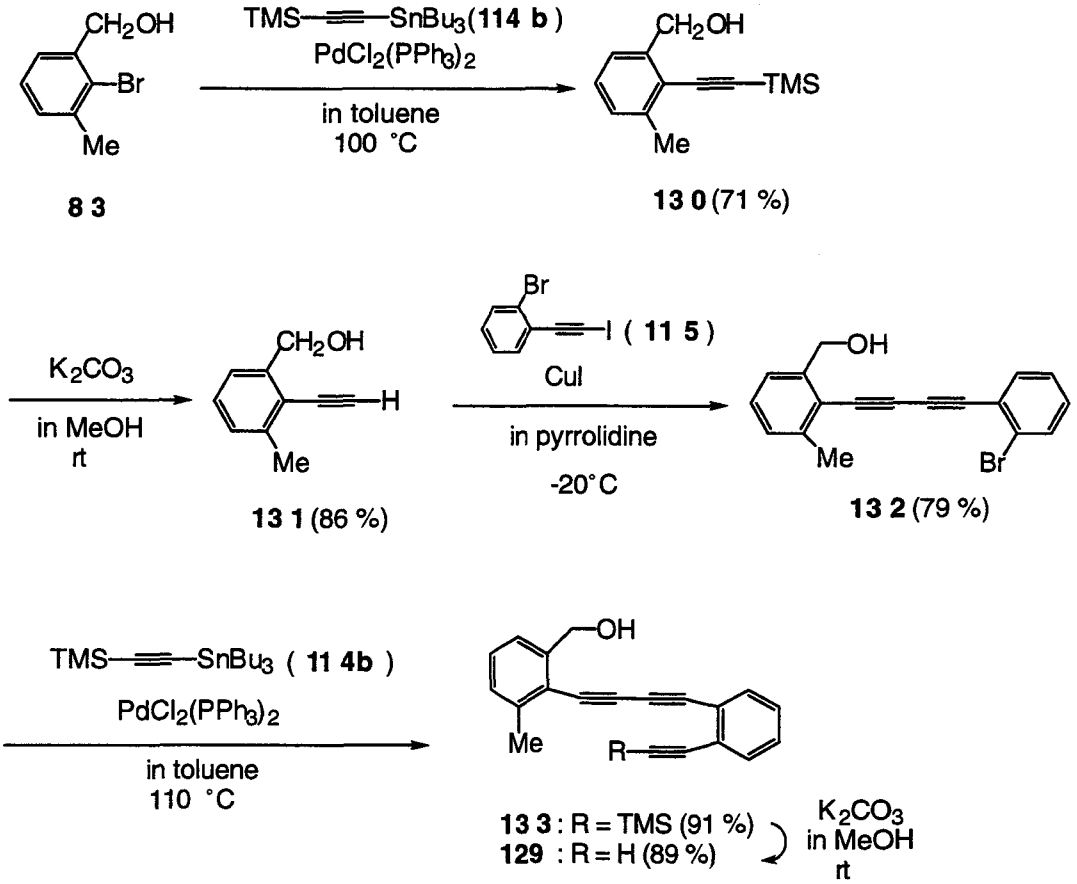


Figure 2-3

第2項　非共役芳香属ポリイン化合物(ヘキサイン、ヘプタイン、オクタイン)の合成

A)アセチレン体 **129** の合成

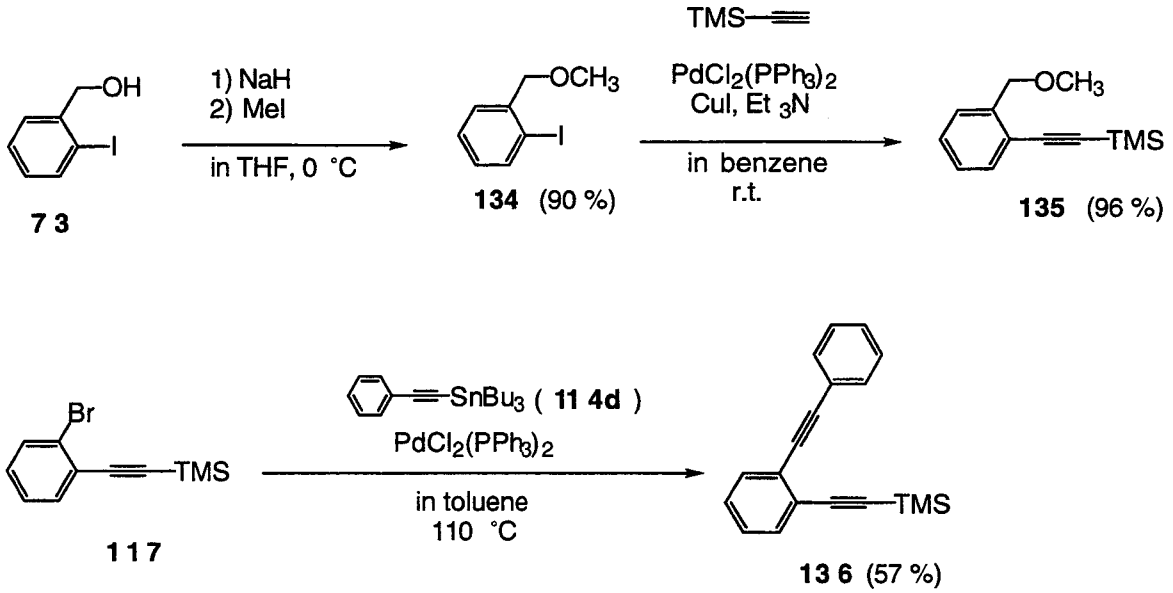
アルコール体 **83** をスズ体 **114b** とパラジウム触媒存在下にクロスカップリングさせ、ついでK_2CO_3で脱シリル化し、アセチレン **131** を得た。銅触媒を用いて **131** とヨウ素体 **115** のクロスカップリングにより **132** を得、次にパラジウム触媒を用いて **114b** との Stille カップリングをおこない **133** を得、ついで K_2CO_3 で脱シリル化することにより **129** を得た (Scheme 2-19)。



Scheme 2 - 19

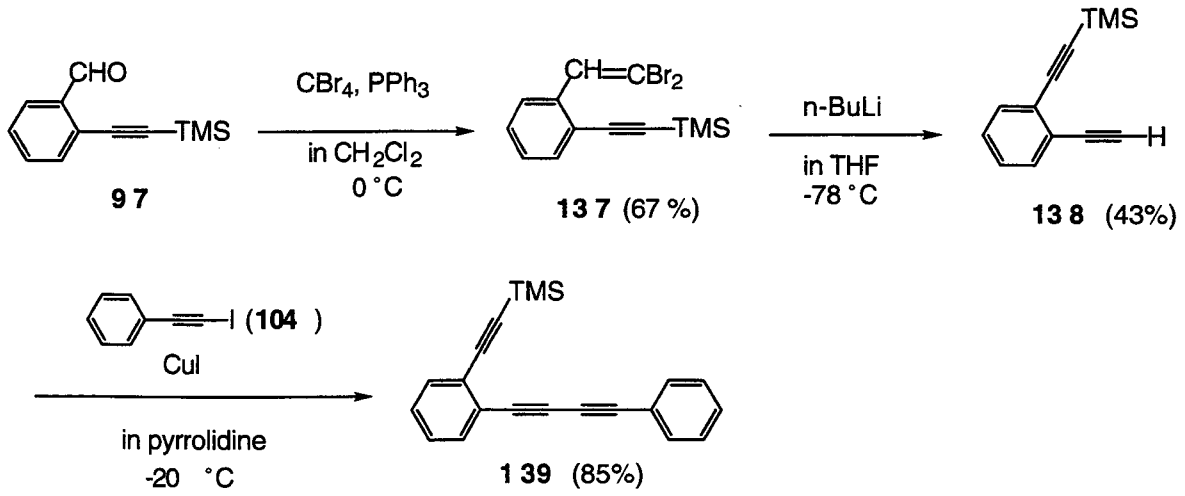
B) ヨウ素体 **143-145** の合成

アルコール体 **73** を NaH, CH_3I で処理しエーテル体 **134** を得、ついでパラジウム触媒存在下にトリメチルシリルアセチレンとクロスカップリングをおこない、**135** を得た。ブロモ体 **117** をスズ体 **114d** と Stille カップリングし、カップリング体 **136** が得られた(Scheme 2-20)。



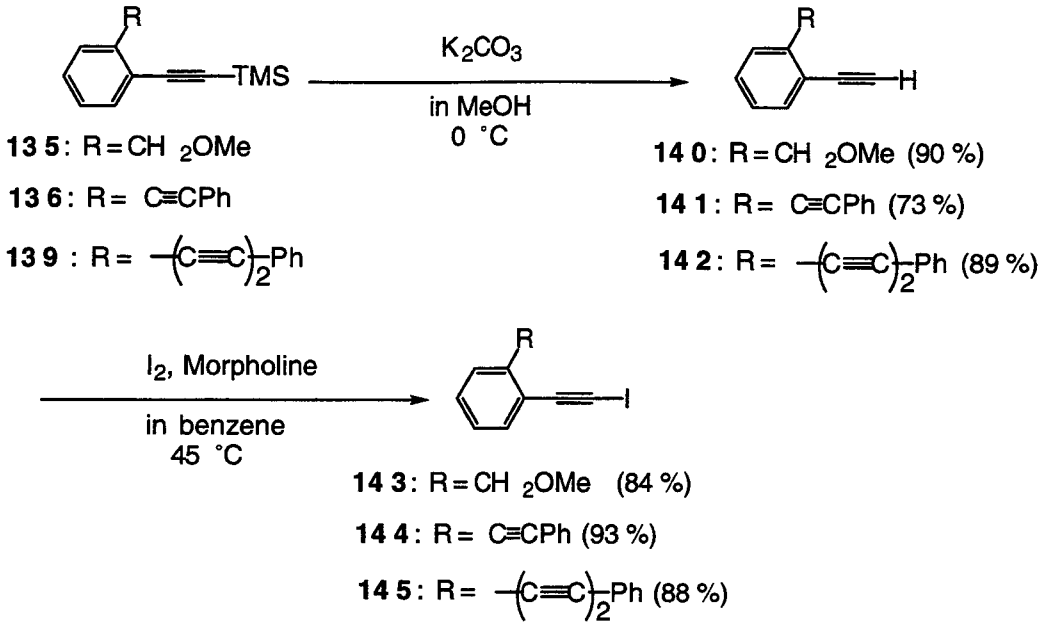
Scheme 2 - 20

化合物 **97** を E. J. Corey らの方法[189]によりアルデヒドをアルキンに変換し **138** を得た。銅触媒存在下、アセチレン **138** とヨウ素体 **104** とのクロスカップリングは、**139** を与えた(Scheme 2-21)。



Scheme 2 - 21

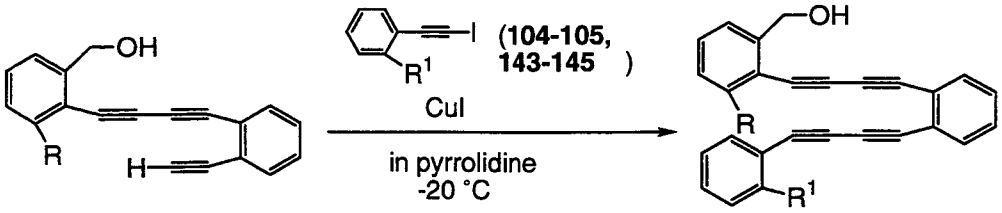
TMS 体 (**135, 136, 139**) を、K_2CO_3 で脱シリル化し、ついでヨウ素・モルホリンによりヨウ素化[19]して、ヨウ素体 (**143, 144, 145**) を得た(Scheme 2-22)。



Scheme 2 - 22

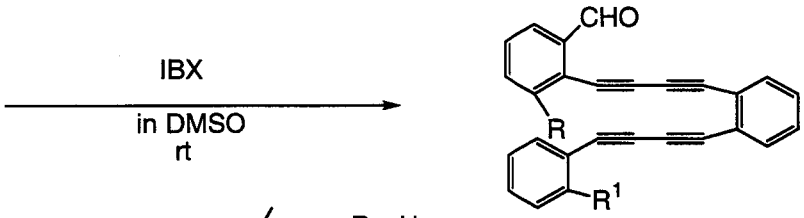
C)非共役芳香族ポリイン化合物 (ヘキサイン、ヘプタイン) の合成

アセチレン体 (**124, 129**) をヨウ素体 (**104-105, 143-145**) と銅触媒を用いてクロスカップリングをおこない、カップリング体 (**146a-e, 147b-c**) を得た。これを IBX 酸化し、ついでリチオ体 **63** とのカップリングにより非共役芳香族ポリイン体 (**125a-d, 126b-c**) が得られた。非共役芳香族ポリイン体 (**125a-d, 126b-c**) は、室温で渡環反応をおこすので、0 °C 以下で保存された(Scheme 2-23)。

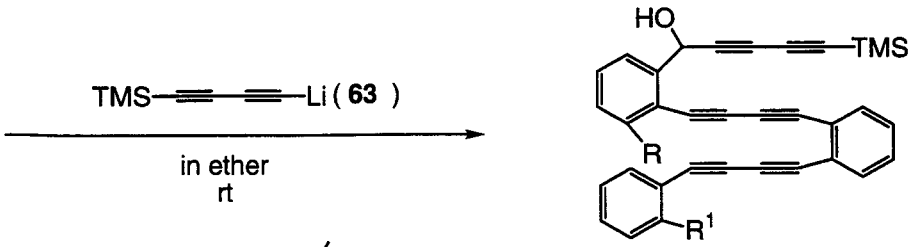


12 4 : R = H
12 9 : R = Me

R = H	R = Me
146 a : R^1 = H (77 %)	**147 b** : R^1 = CH_2OMe (78 %)
146 b : R^1 = CH_2OMe (96 %)	**147 c** : R^1 = Ph (66 %)
146 c : R^1 = Ph (67 %)	**147 d** : R^1 = C≡CPh(84 %)
146 d : R^1 = C≡CPh (75 %)	
146 e : R^1 = $-(C{\equiv}C)_2-Ph$ (77 %)	



R = H	R = Me
127 a : R^1 = H (96 %)	**128 b** : R^1 = CH_2OMe (95 %)
127 b : R^1 = CH_2OMe (98 %)	**128 c** : R^1 = Ph (95 %)
127 c : R^1 = Ph (94 %)	**128 d** : R^1 = C≡CPh (95 %)
127 d : R^1 = C≡CPh (90 %)	
127 e : R^1 = $-(C{\equiv}C)_2-Ph$ (95 %)	

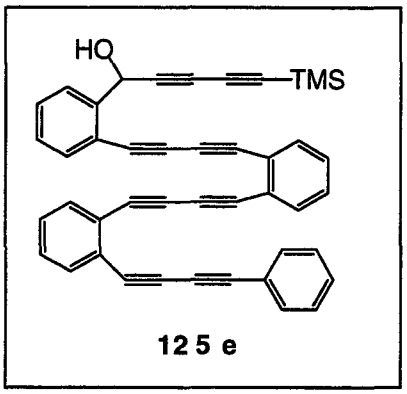


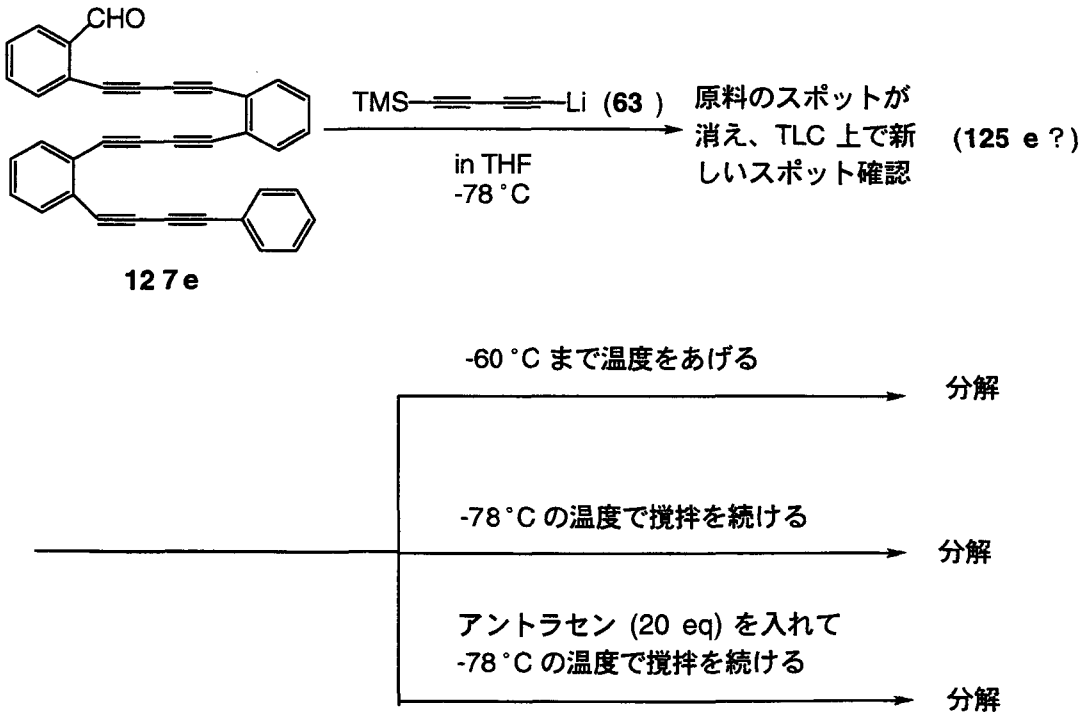
R = H	R = Me
125 a : R^1 = H (93 %)	**126 b** : R^1 = CH_2OMe (82 %)
125 b : R^1 = CH_2OMe (77 %)	**126 c** : R^1 = Ph (89 %)
125 c : R^1 = Ph (78 %)	**126 d** : R^1 = C≡CPh(93 %)
125 d : R^1 = C≡CPh (76 %)	

Scheme 2 - 23

D)非共役芳香族オクタイン化合物の合成検討

オクタイン誘導体 **125e** を合成するために、アルデヒド体 **127e** を THF 溶媒中、-78 °C でリチオ体 **63** と反応させた。リチオ体 **63** を加えるとすぐに TLC 上で化合物 **125e** に相当する新しいスポットが確認できた。しかし、-60 °C まで昇温するとこの新しいスポットが消え、他に新しいスポットが確認できなかったことから、新しい生成物が完全分解したと考えられる。そこで、反応混合物を-78 °C で 10 時間撹拌したところ、同様の分解がみられ、新しい生成物は確認されなかった。オクタイン化合物 **125e** の生成を確認することができず、これ以上の検討を断念した (Scheme 2-24)。

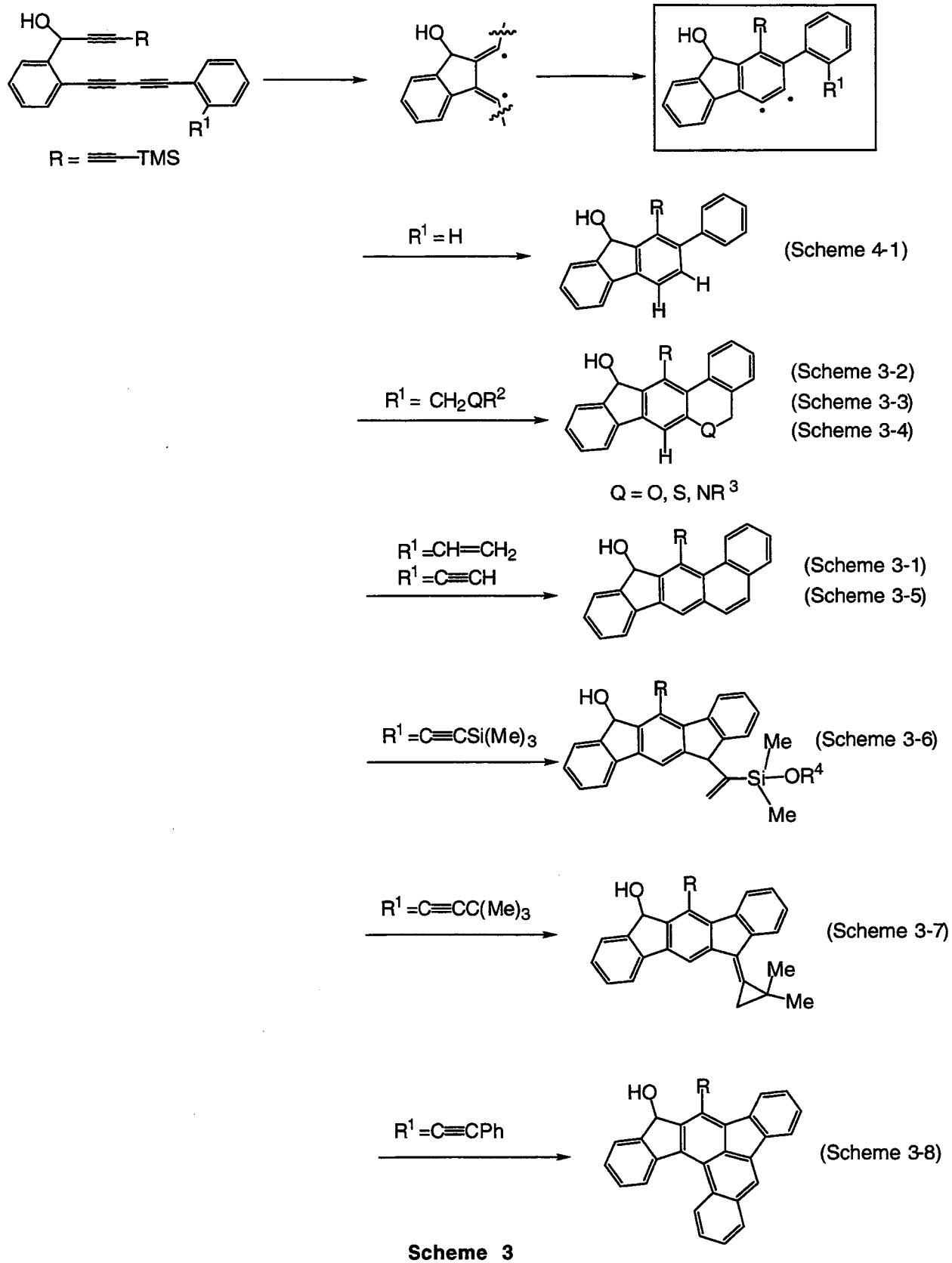




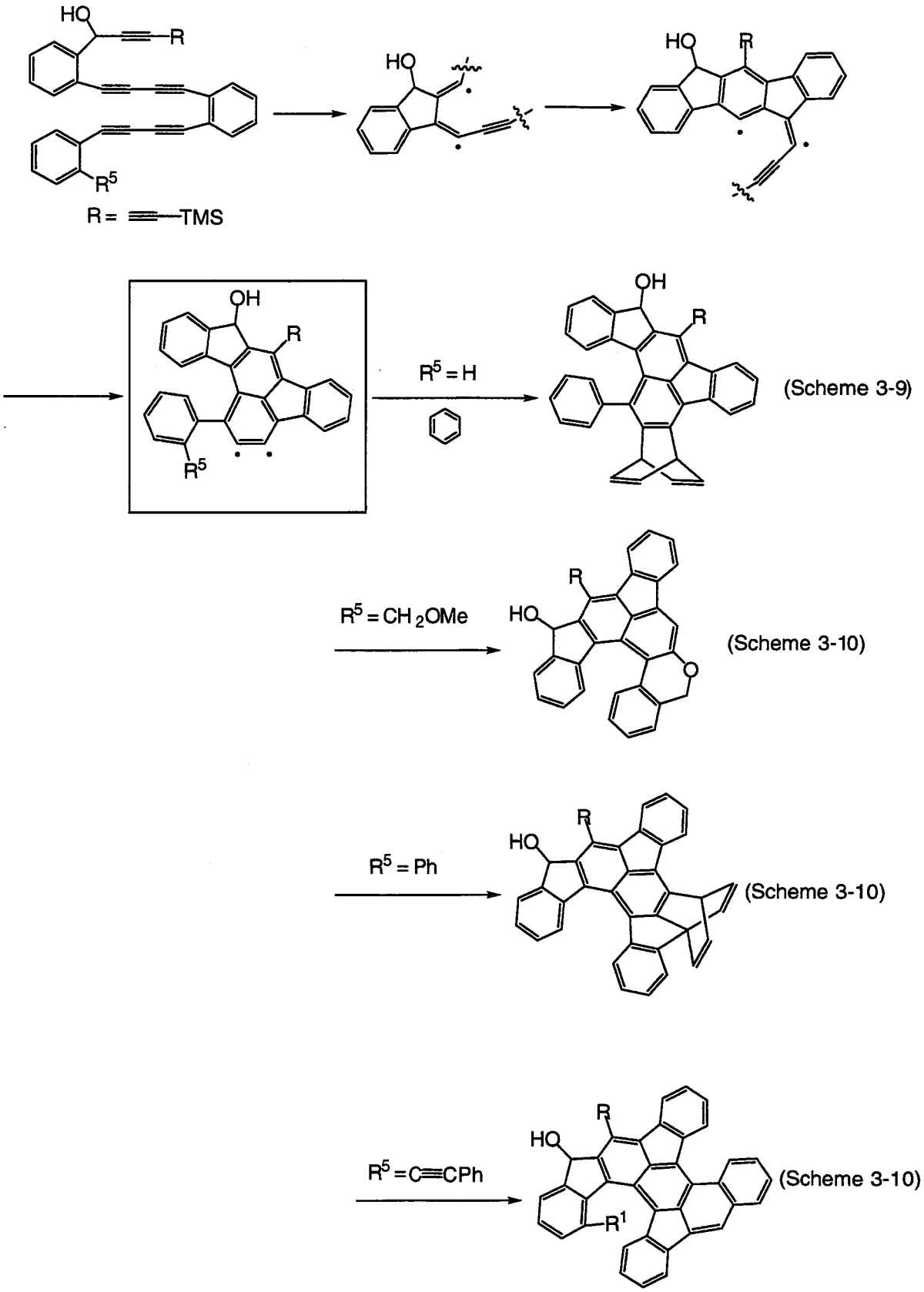
Scheme 2 - 24

第 3 章　非共役芳香族ポリイン化合物のドミノ熱的渡環芳香環化反応

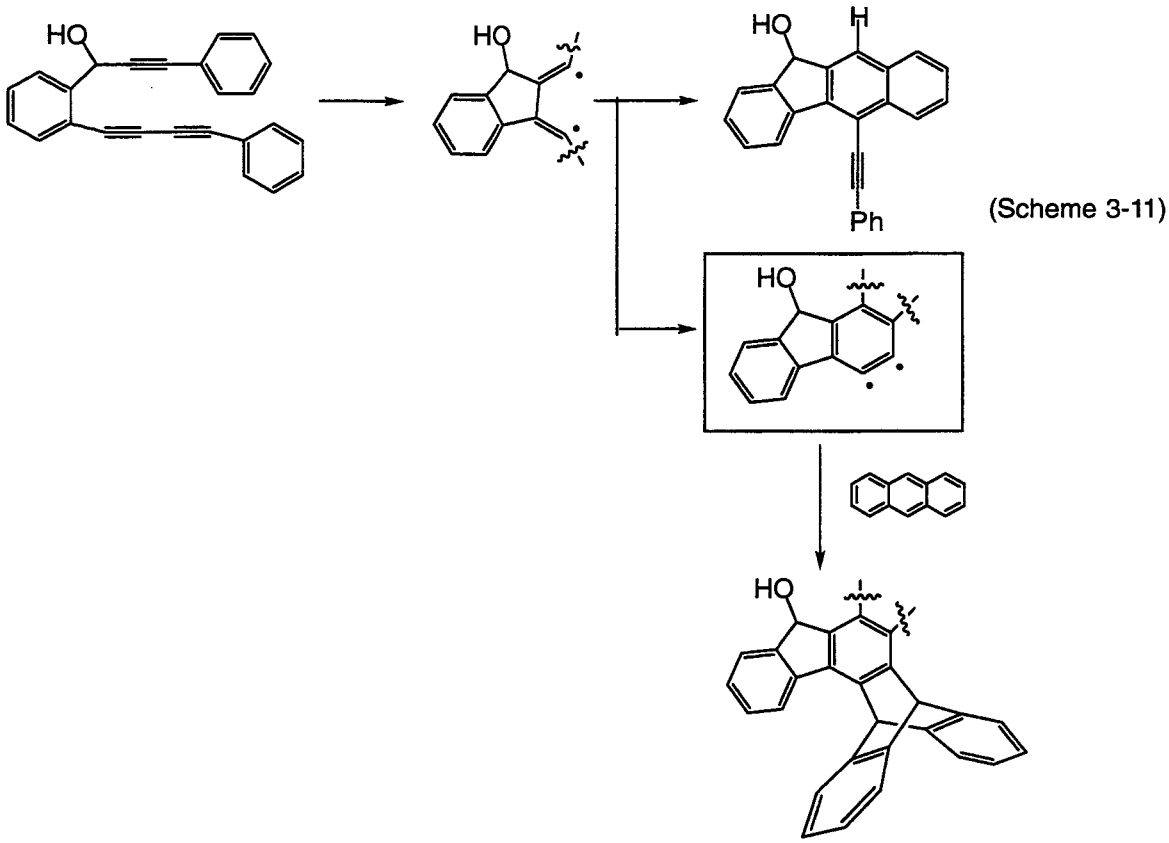
本章で述べる熱的ラジカル渡環反応の概要を Scheme 3 に示した。この渡環芳香環化反応はいずれも 1,2-ベンザイン中間体を生成しながら反応は位置選択的に進行した。



Scheme 3



Scheme 3 (continued)

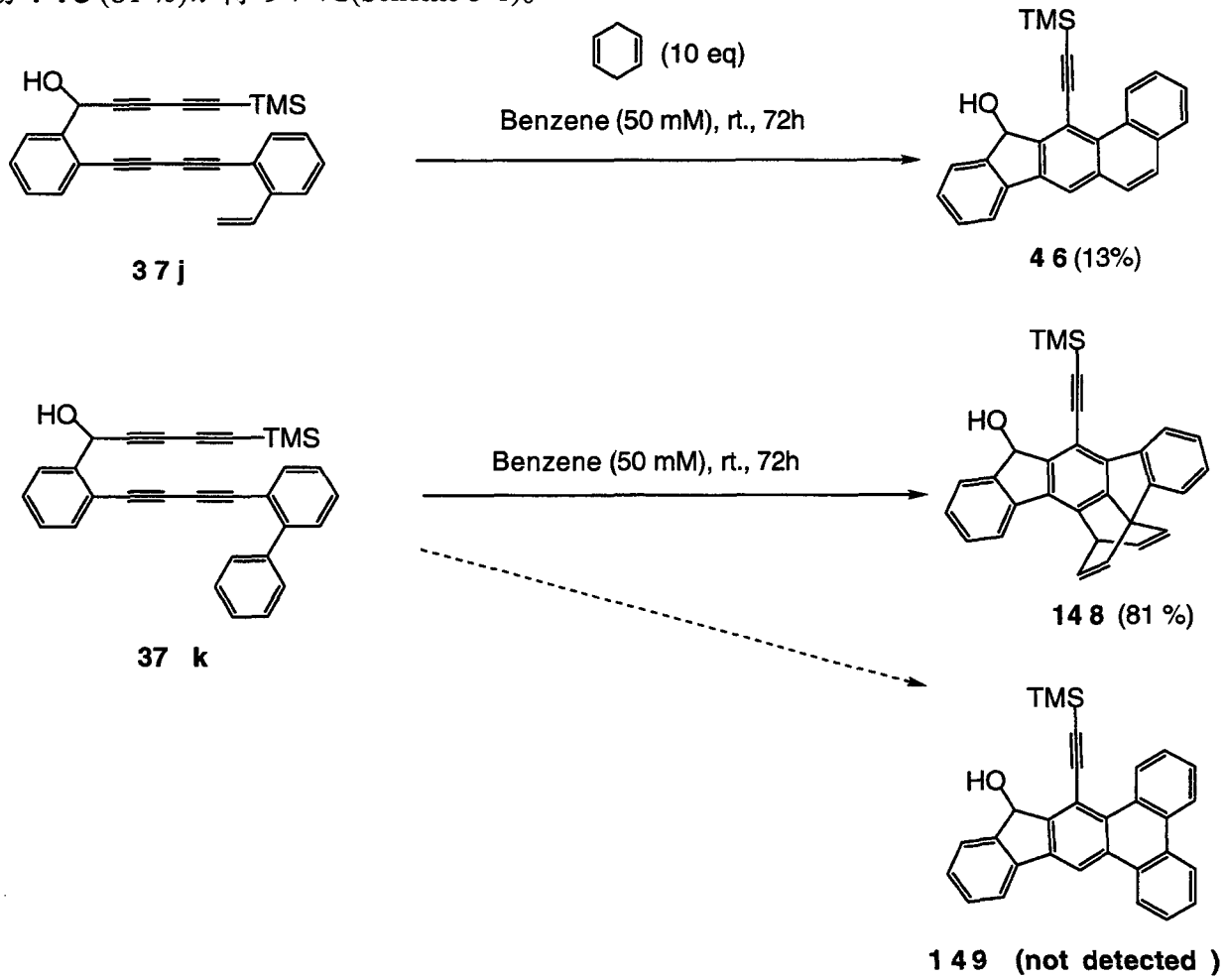


Scheme 3 (continued)

第 1 節　非共役芳香族テトライン化合物の渡環芳香環化反応

第 1 項　化合物 **37j**, **37k** の渡環芳香環化反応

非共役芳香族テトライン化合物 **37j** を 10 当量の 1,4-シクロヘキサジエン存在下ベンゼン溶媒中 (50 mM)、室温に放置したところ、環化反応が起こり、フェナンスレン誘導体 **46** (13 %) が得られた。テトライン化合物 **37j** の環化反応の結果から、つぎにビニル基をフェニル基に置換したテトライン化合物 **37k** の環化反応を試みた。化合物 **37k** をベンゼン溶媒中 (50 mM) 、室温で反応させたところ、化合物 **149** ではなく、架橋化合物 **148** (81 %)が得られた(Scheme 3-1)。

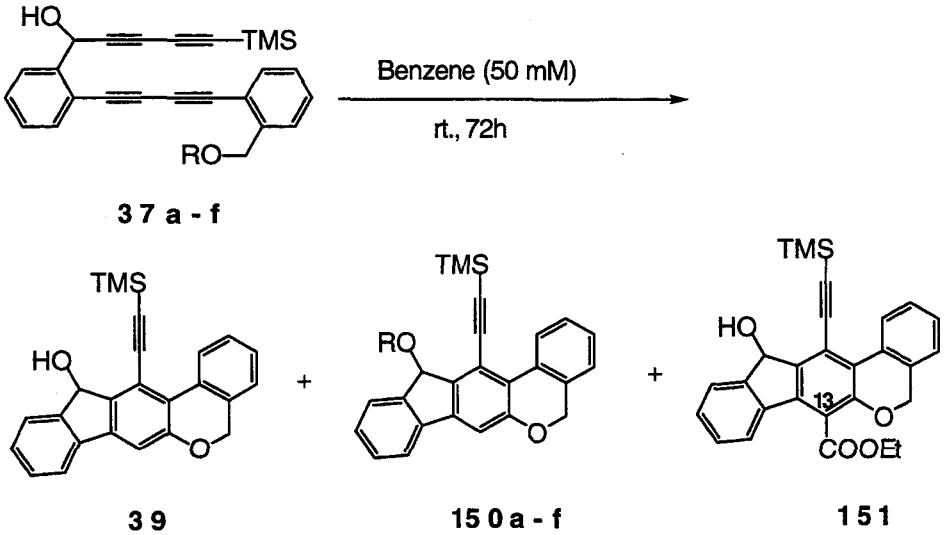


Scheme 3 - 1

第2項　化合物 **37a-i** の渡環芳香環化反応

A) ベンゾイソクロメン誘導体の生成

アルキルオキシメチル基をもつテトライン **37a-f** をベンゼン溶媒中 (50 mM)、室温で撹拌することによりインデノール環の縮合した benzo[*c*]2*H*-isochromene 誘導体 (**39** と **150a-f**) が得られた(Scheme 3-2)。しかし、化合物 **37f** の渡環反応では、**39** と **150f** 以外に、13 位にエステル基の導入された化合物 **151** が得られた。また、化合物 **37e** の反応では、5% の低収率でベンゾフェノンが生成された。このことはジフェニルメチルラジカルの生成を示唆している。収率は、Table 3-1 に示した。



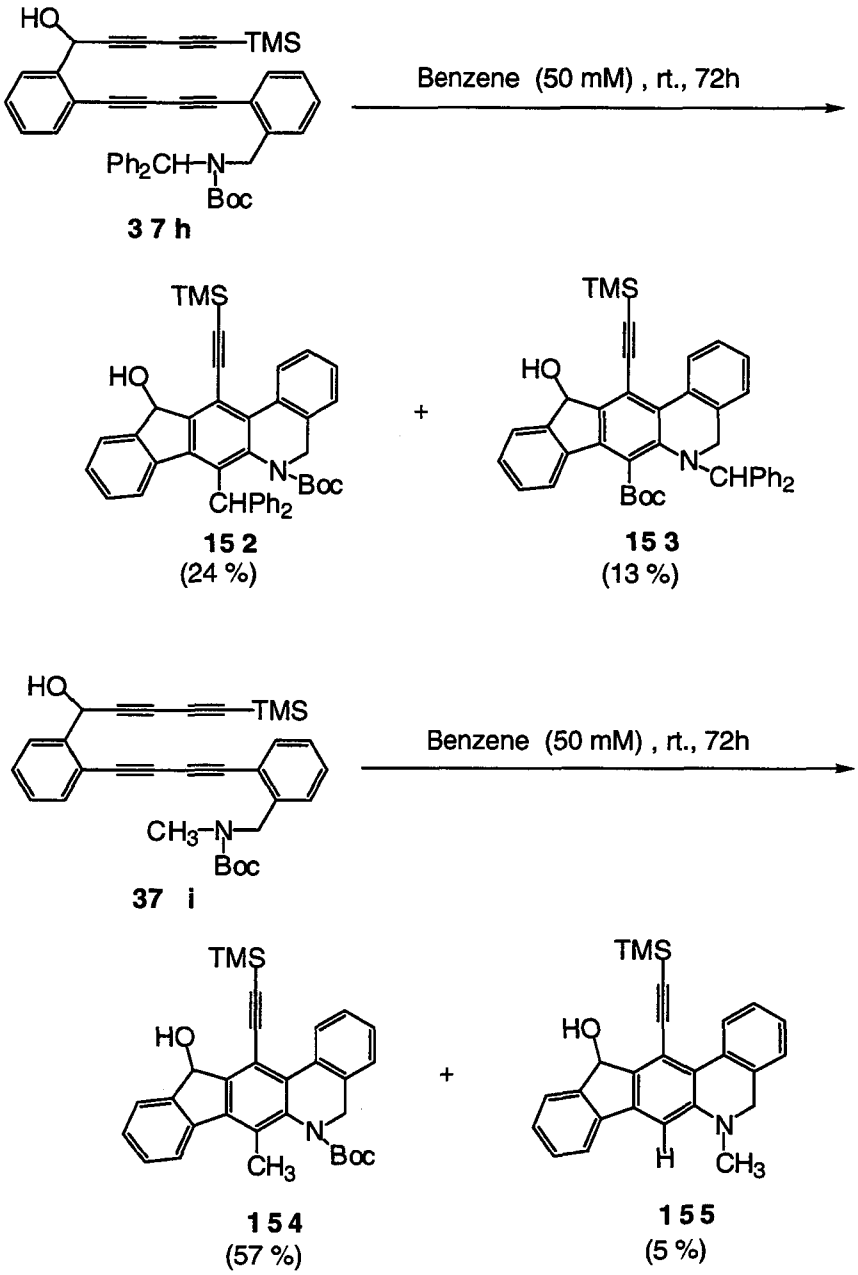
Scheme 3 - 2

Table 3 - 1

entry	テトライン	R	生成物： yield (%)					
1	**37a**	THP	**39**	55	———		———	
2	**37b**	Me	**39**	51	**150 b**	40	———	
3	**37c**	Bn	**39**	57	**150 c**	9.2	———	
4	**37d**	allyl	**39**	70	**150 d**	9.6	———	
5	**37e**	$CHPh_2$	**39**	47	**150 e**	12	**Benzophenone**	5
6	**37f**	CH_2COOEt	**39**	19	**150 f**	23	**151**	6

B) 5,6*H*-ジデヒドロフェナンスリジンの生成

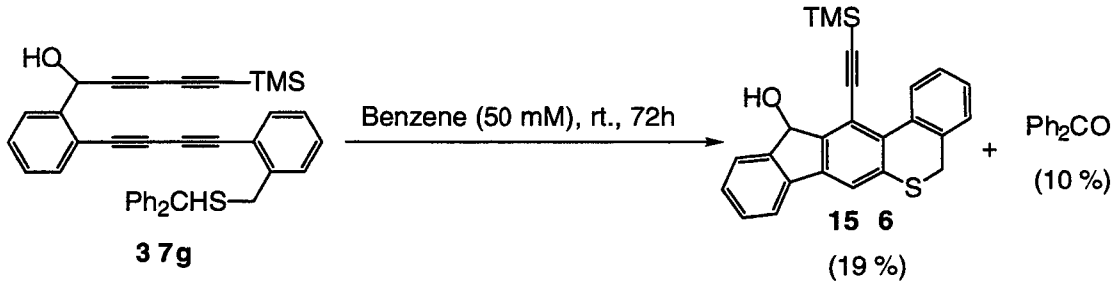
アルキルオキシメチル基の代わりに Boc で保護されたアルキルアミノメチル基をもつテトライン **37h** をベンゼン溶媒中 (50 mM) に室温で反応させたところ、インデノール環の縮合した 5,6-dihydrophenanthridine 誘導体(**152** (24 %) と **153** (13 %)) が得られた。また、ジフェニルメチルをメチルに置換した **37i** の反応では、**154** (57 %) と**155** (5 %) が得られた(Scheme 3-3)。



Scheme 3 - 3

C) 6H-ジベンゾ[*c*, *e*]チインの生成

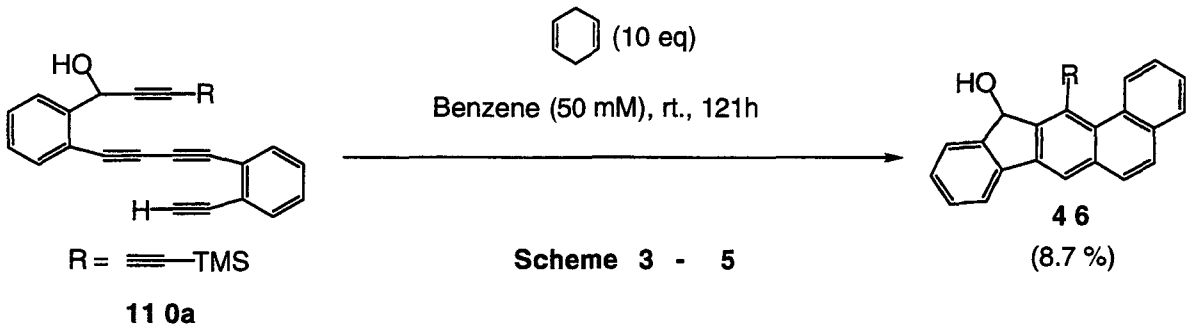
アルキルオキシメチル基の代わりにジフェニルメチルチオメチル基をもつテトライン **37g** をベンゼン溶媒中 (50 mM)、室温で反応させたところ、インデノール環の縮合した 6*H*-dibenzo[*c*,*e*]thiin 誘導体**156** (19 %) とベンゾフェノン (10 %) が得られた(Scheme 3-4)。



Scheme 3 - 4

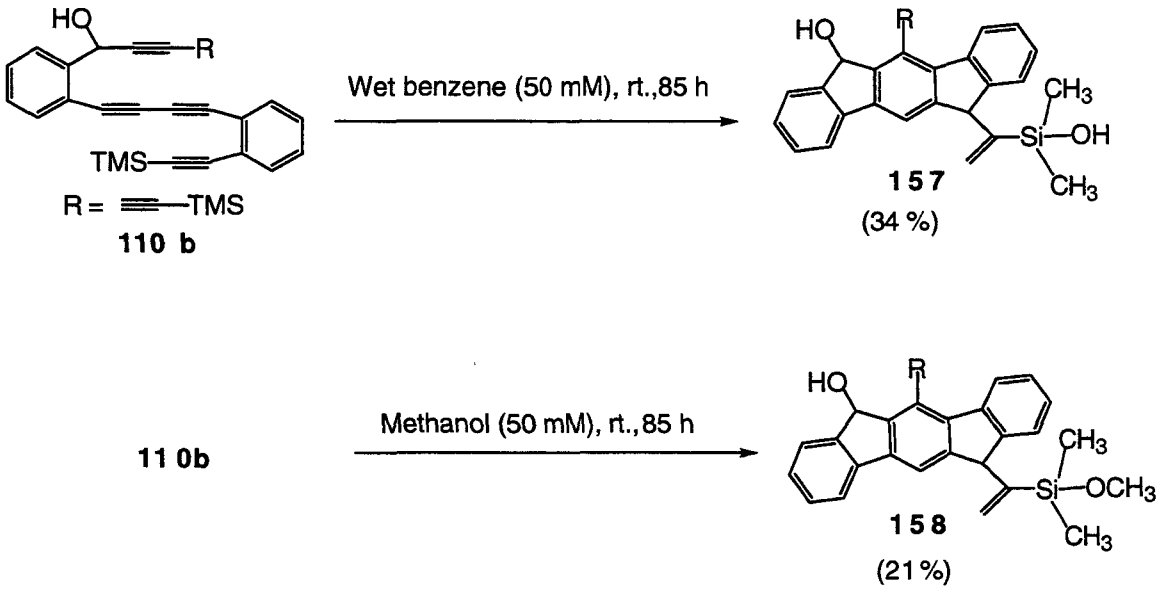
第3項　化合物**110a-d**の渡環芳香環化反応

ペンタイン化合物**110a**をシクロヘキサジエン(10 eq.)存在下、ベンゼン溶媒中、室温で121時間反応をさせたところ、フェナンスレン誘導体**46** (8.7 %)が得られた(Scheme 3-5)。



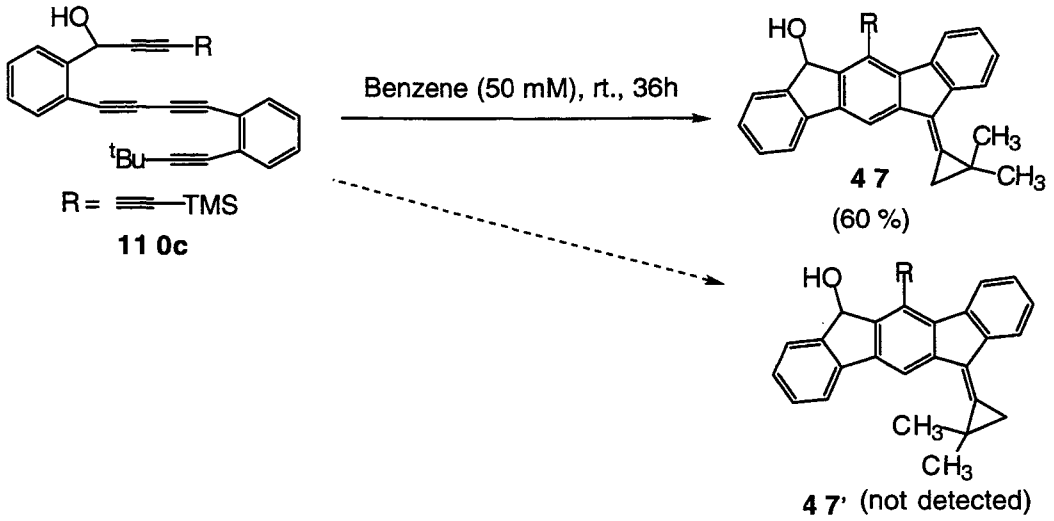
Scheme 3 - 5

ペンタイン化合物**110b**を含水ベンゼン溶媒中(50 mM)、室温で85時間反応させたところ、シラノール誘導体**157** (34 %)が得られた。また、メタノール溶媒中(50 mM)同様に反応させたところエーテル体**158** (21 %)が得られた。他方、無水条件下で反応を行うために、4Å のモレキュラーシーブ存在下、無水ベンゼン溶媒中(50 mM)で反応をさせたところ、シラノール誘導体は得られなかった。また、TLC上には、他の新しいスポットも見られず、渡環反応生成物は生成されなかった(Scheme 3-6)。この理由として、無水条件下では分解反応が優先して起こったと考えた。



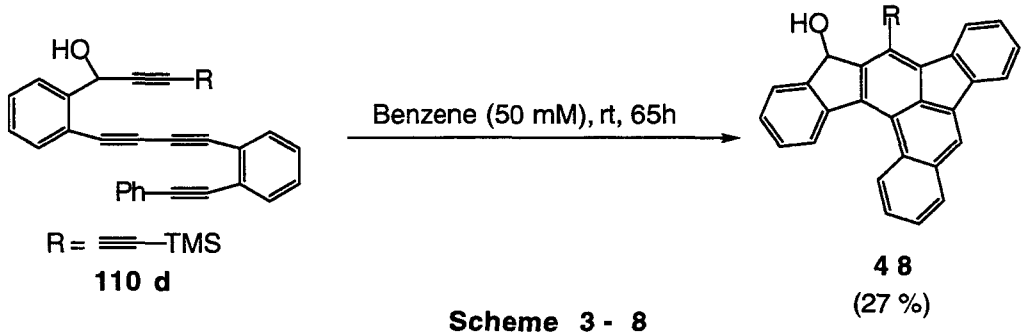
Scheme 3 - 6

ペンタイン化合物 **110c** をベンゼン (50 mM) 溶媒中、室温で 36 時間反応させたところ、一種類のシクロプロパン誘導体 **47** が 60% の収率で得られ、**47** の立体異性体である **47'** の生成はみとめられなかった。このことはシクロプロパン環の生成が立体選択的に進行していることを示唆している(Scheme 3-7)。



Scheme 3-7

ペンタイン化合物 **110d** をベンゼン (50 mM) 溶媒中室温で 65 時間反応させたところベンゾ[*b*]フルオランテン誘導体 **48** が 27 % の収率で得られた(Scheme 3-8)。

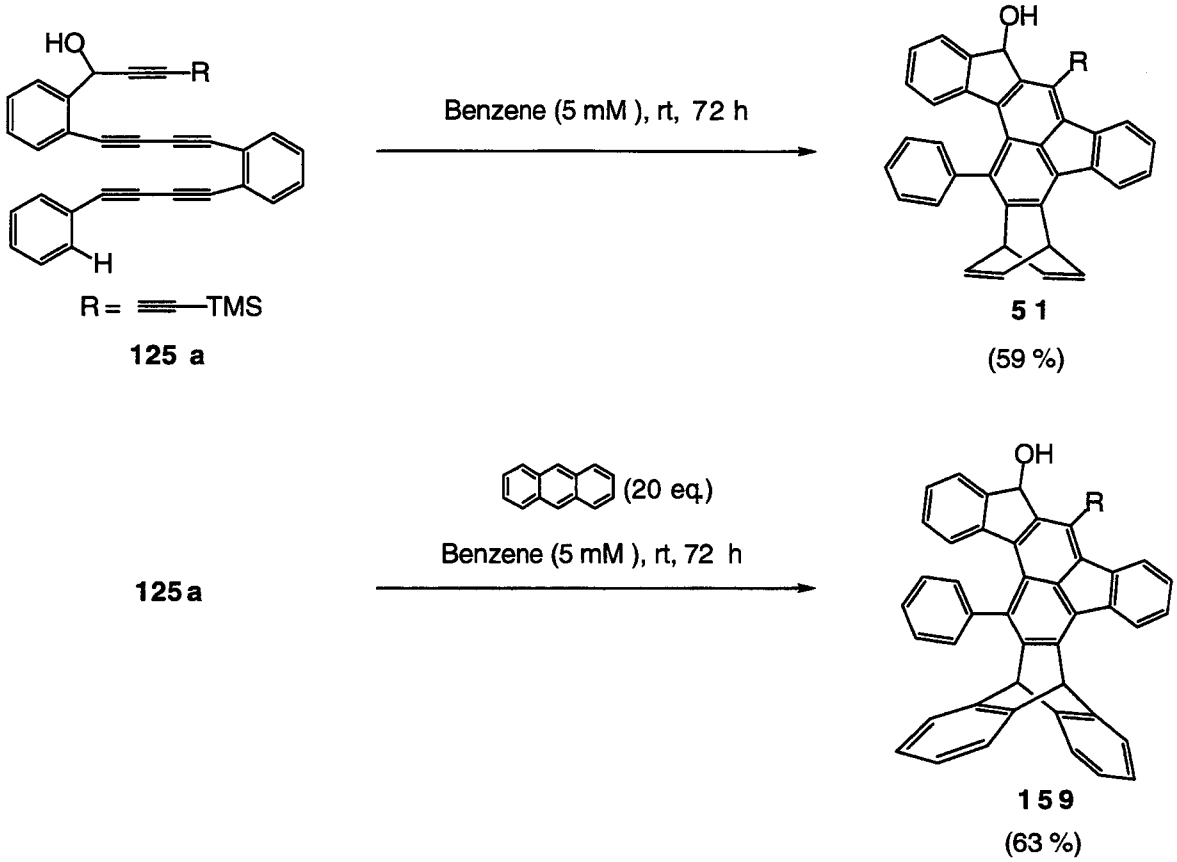


Scheme 3-8

第２節　非共役芳香族ヘキサイン化合物の渡環芳香環化反応

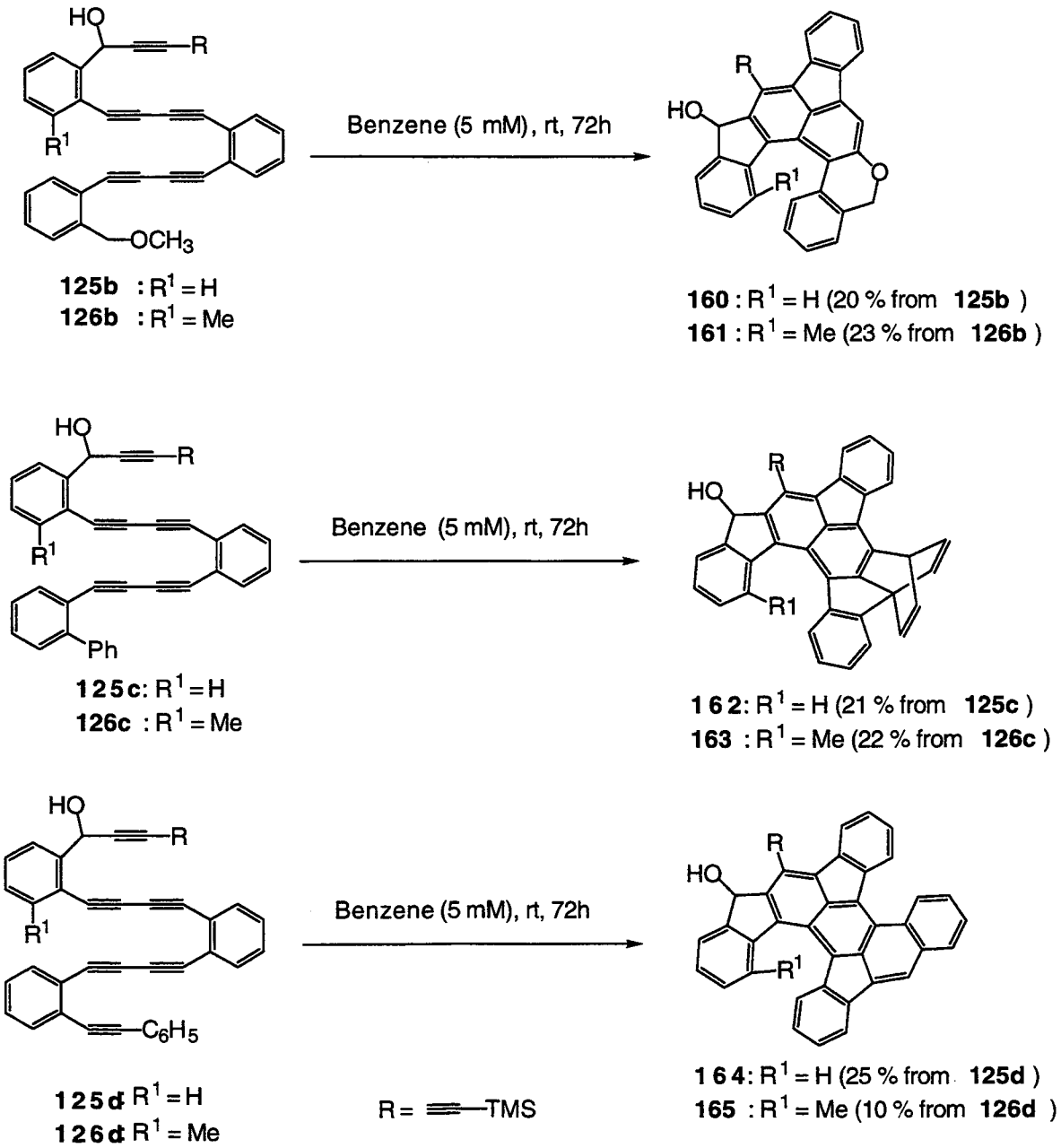
○非共役芳香族ヘキサイン化合物 **125a-d, 126b-d** の渡環芳香環化反応

非共役芳香族ヘキサイン化合物 **125a** をベンゼン溶媒中 (5 mM)、室温で反応させたところベンゼン付加体 **51** が 59% の収率で、またアントラセン (20 eq.) 存在下に反応させたところアントラセン付加体 **159** が 63% の収率で得られた(Scheme 3-9)。



Scheme 3 - 9

非共役芳香族ヘキサイン化合物 **125b-c**、非共役芳香族ヘプタイン化合物 **125d** をベンゼン溶媒中 (5 mM) 室温で反応させたところ、それぞれ化合物 **160** (20%), **162** (21%), **164** (25%) を得た。メチル基を導入した非共役ヘキサイン化合物 **126b-c** 、非共役ヘプタイン化合物 **126d** をベンゼン溶媒中 (5 mM)、室温で環化反応させたところ、メチル基の導入された化合物 **161** (23 %), **163** (22%), **165** (10%) がそれぞれ得られた (Scheme 3-10)。化合物 **160-165** はヘリカル構造をもっており、これら化合物の熱平衡に関する結果は、第 5 章で述べる。

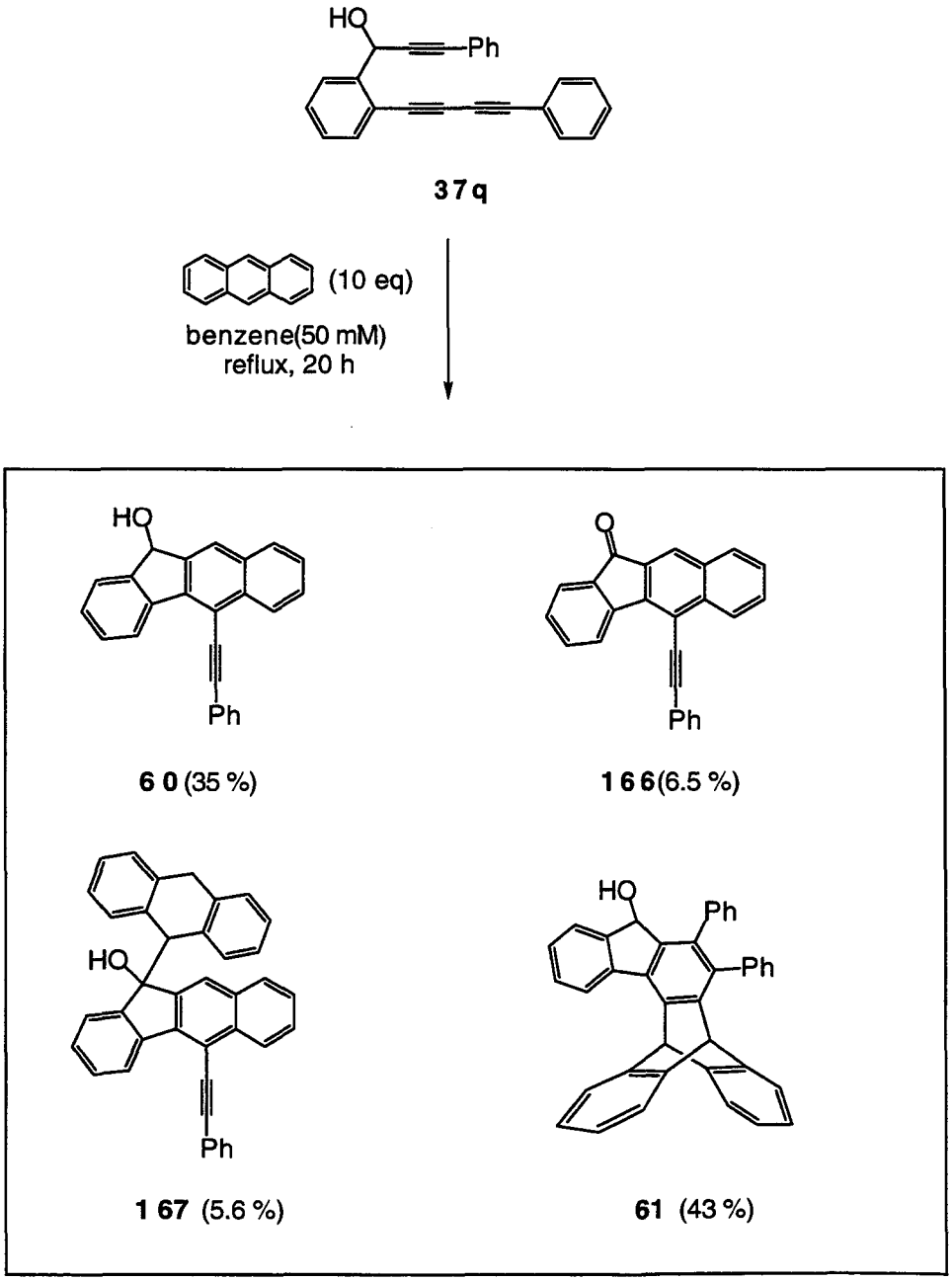


Scheme 3 - 10

第3節　非共役芳香族トリイン化合物の渡環芳香環化反応

第1項　ベンゾフルオレノール化合物の生成

化合物 **37q** をアントラセン (10 eq) 存在下、ベンゼン溶媒中 20 時間加熱還流すると、ベンゾフルオレノール誘導体 **60** (35 %)、ベンゾフルオレノン誘導体 **166** (6.5 %)に加えアントラセンと反応した **167** (5.6 %) 及びフルオレノール誘導体 **61** (43 %)が得られた(Scheme 3-11)。



Scheme 3 - 11

第4節　多環式芳香族化合物の構造決定

本章で得られた多環式芳香族化合物の構造は、元素分析、^{1}H- および ^{13}C-NMR、電子スペクトルデータをもとに決定された。**39**, **51**, **157** の構造は、良好な単結晶が得られたので X 線結晶構造解析により確認された。

○化合物 **39** の構造決定

質量分析と元素分析により分子式 $C_{25}H_{22}OSi$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料 **37a** と比べて、sp 炭素のシグナルが 8 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のピークが 12 本から 18 本に増加していることが観察された。この結果は、3 つの三重結合が 3 つの二重結合に変化したことを示している。

^{1}H-NMR スペクトル (p 44 参照) から、

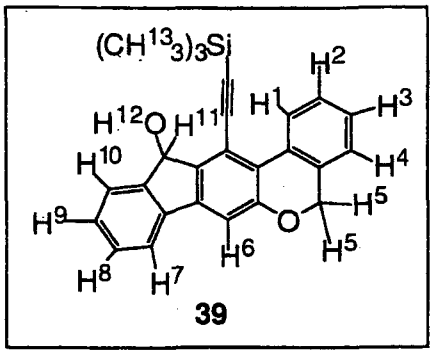
1) 原料 **37a** の置換基 $-CH_2OTHP$の THP 基のシグナルが消失している。5.05 ppm および 5.04 ppm のダブレットシグナルはピラン環を形成するメチレンに相当し、AB 型の吸収として観察された。このことから、3 つの三重結合がベンゼン環を形成し、形成されたベンゼン環との間でピラン環が形成されたと考えられる。

2) 8.77 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

3) 7.30 ppm (s, 1H) の シングレットピークは、H^6 に相当する。

また、NOE 差測定 と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-1)。

また、化合物 **39** の単結晶が得られたので、その構造は X 線結晶構造解析により確認された(Figure 3-2)。



NOE 差測定

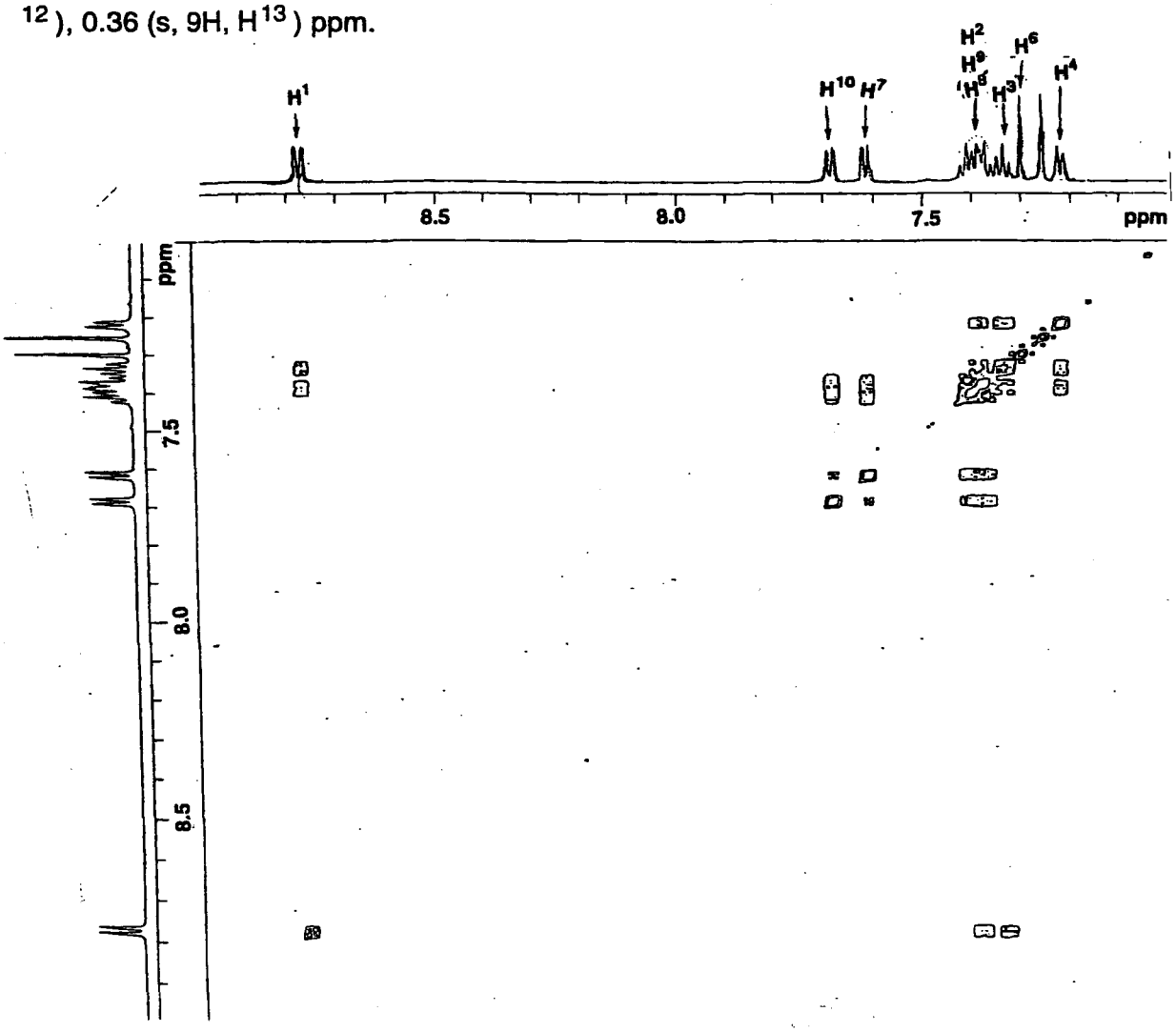
$H^{11} \longleftrightarrow H^{10}, H^{12}$

$H^{5} \longleftrightarrow H^{4}$

$H^{4} \longleftrightarrow H^{3}, H^{5}$

^{1}H-NMR spectra data of 39

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ8.77 (d, 1H, J = 7.8Hz, H^1), 7.69 (d, 1H, J = 7.3Hz, H^{10}), 7.62 (d, 1H, J= 6.8Hz, H^7), 7.43-7.35 (m, 3H, H^8, H^9, H^2), 7.34 (td, 1H, J = 7.6, 1.2Hz, H^3), 7.30 (s, 1H, H^6), 7.22 (d, 1H, J = 7.1Hz, H^4), 5.84 (d, 1H, J= 3.3Hz, H^{11}), 5.05 (d, 1H, J = 12.9Hz, H^5), 5.04 (d, 1H, J= 12.9Hz, H^5), 3.38 (d, 1H, J = 3.4Hz, H^{12}), 0.36 (s, 9H, H^{13}) ppm.

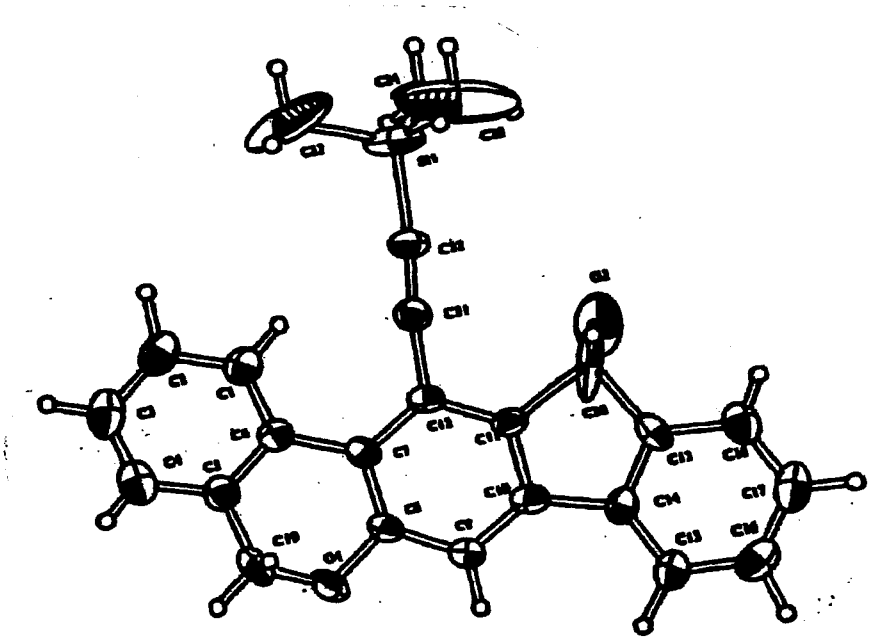


39 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 1

○X線結晶構造解析

化合物 **39** を塩化メチレン-ヘキサンから再結晶して得られた単結晶 (0.50×0.35×0.13 mm) をガラスキャピラリー中につけ、回折 X 線強度の測定は理学製四軸型単結晶自動 X 線回折装置 Rigaku AFC5Rを用いグラファイトで単結晶化した Mo-K α 線 (λ = 0.71069 Å) で行った。35.20°<2 θ <39.81° の範囲の 24 個の反射を使い最小二乗法で格子定数の精密化を行ったあとに 5°<2 θ <60.0° の範囲を 21 ±1 °C、ω -2 θ 走査法 { $\Delta\omega$ = (1.00 + 0.30tan θ)°}、走査速度 16.0/min で測定した。構造解析には独立な 5502 個の反射のうち観測された 1661 個 (Fo>3.0 σ ⁞ Fo ⁞) の反射データーを用い、まず、直接法で初期解を得、非水素原子についてはさらに異方性温度因子を用いて精密化を行った後、フルマトリックス最小二乗法により構造を精密化した。水素原子は計算により適当な位置においた。最終 R 値は R = 0.094 (Rw = 0.095) であった。以下に ORTEP 図を示す (Figure 3-2)。



Crystal Color, Habit	yellow prismatic crystal	Space group	C2/c (#15)
Crystal Dimesion s	0.50X0.35X0.13 mm	Z value	8
Crystal System	Monoclinic	D_{calc}	1.218 g / cm^3
Lattice Parameters		R; Rw	0.094; 0.095

a = 33.367(2) Å β = 105.045(7)°
b = 6.419(5) Å V = 4170(2) Å^3
c = 20.164(2) Å

Figure 3 - 2 The ORTEP drawing of **39**

○化合物 **46** の構造決定

質量分析と元素分析により分子式 $C_{26}H_{22}OSi$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料 **37j** と比べて、sp 炭素のシグナルが 8 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 14 本から 20 本に増加していることが観察された。この結果は、3 つの三重結合が 3 つの二重結合に変化したことを示している。

^{1}H-NMR スペクトル (p47 参照) から、

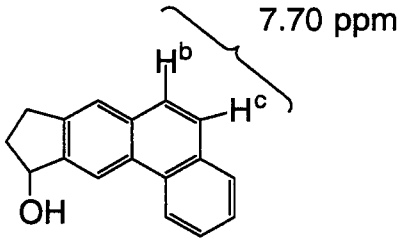
1) 10.40-10.36 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

2) 8.12 ppm と7.78 ppm にそれぞれ 1H と 2H に相当するシングレットシグナルが観測された。これらのシグナルについては、当研究室の松本義則博士に合成されたフェナンスレン誘導体 **15** の H^b, H^c が、7.70 ppm に 2H-シングレットとして観測されていることから、2H のシングレットは H^5, H^6 に、また 1H-シングレットは H^7 に同定した。

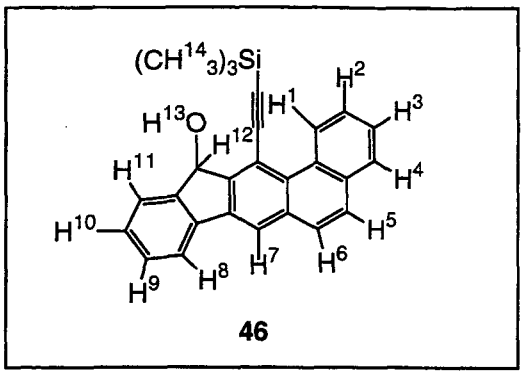
NOE 差測定 と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルから、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-3)。

電子スペクトルは、フェナンスレンの電子スペクトルと非常によく一致した (Figure 3-4)。

これらのデータをもとに化合物の構造を **46** と決定した。



15



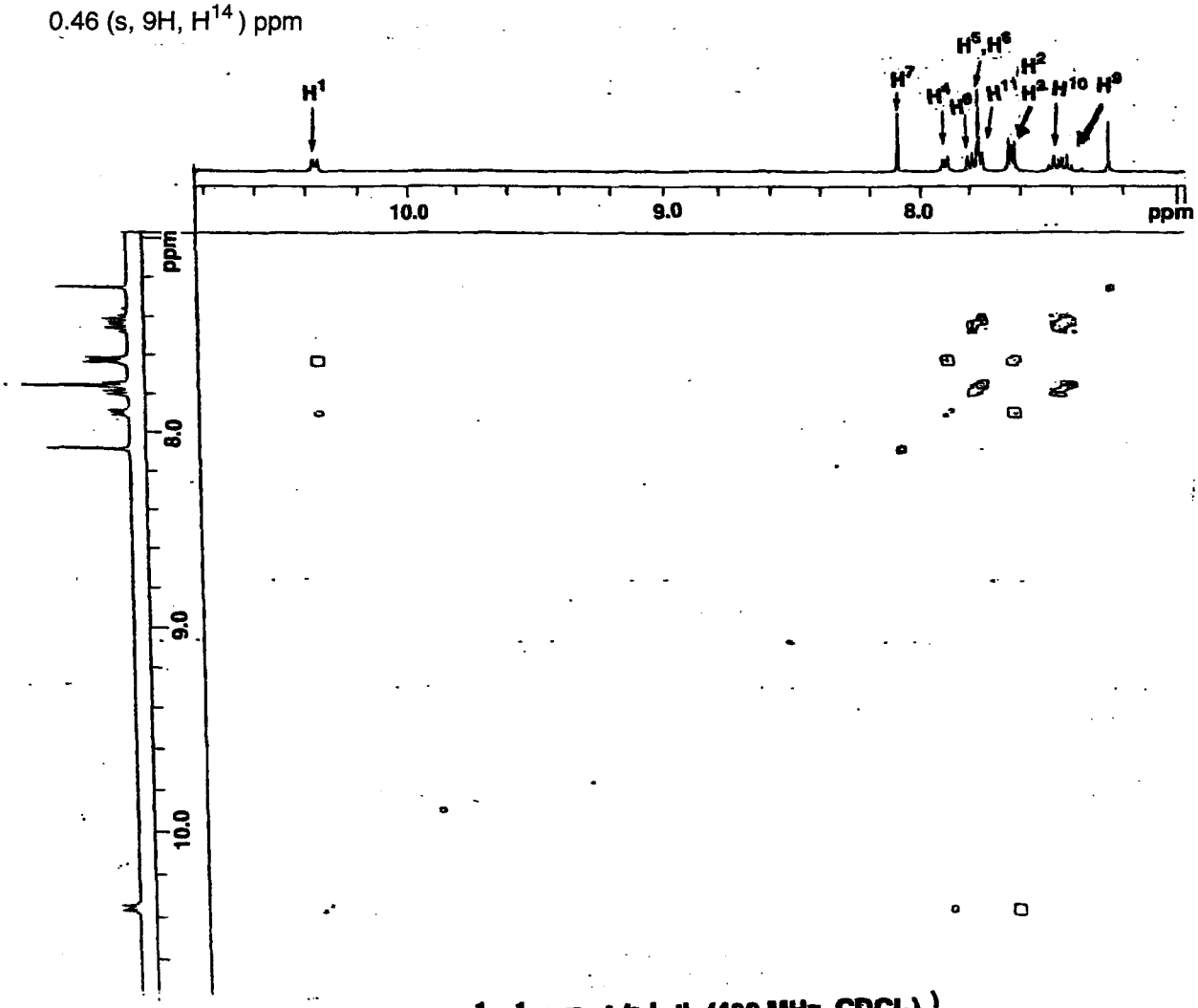
NOE 差測定

$H^7 \longleftrightarrow H^6, H^8$

$H^5 \longleftrightarrow H^4$

^{1}H-NMR spectra data of 46

^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 10.40-10.36 (m, 1H, H^1), 8.12 (s, 1H, H^7), 7.94-7.89 (m, 1H, H^4), 7.81 (d, 1H, J = 7.1Hz, H^8), 7.78 (s, 2H, H^5 and H^6), 7.76 (d, 1H, J = 7.3Hz, H^{11}), 7.66-7.62 (m, 2H, H^2 and H^3), 7.47 (td, 1H, J = 7.3, 1.0Hz, H^{10}), 7.42 (td, 1H, J = 7.3, 1.2Hz, H^9), 6.05 (d, 1H, J =2.7Hz, H^{12}), 3.86 (d, 1H, J = 2.9Hz, H^{13}), 0.46 (s, 9H, H^{14}) ppm



46 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 3

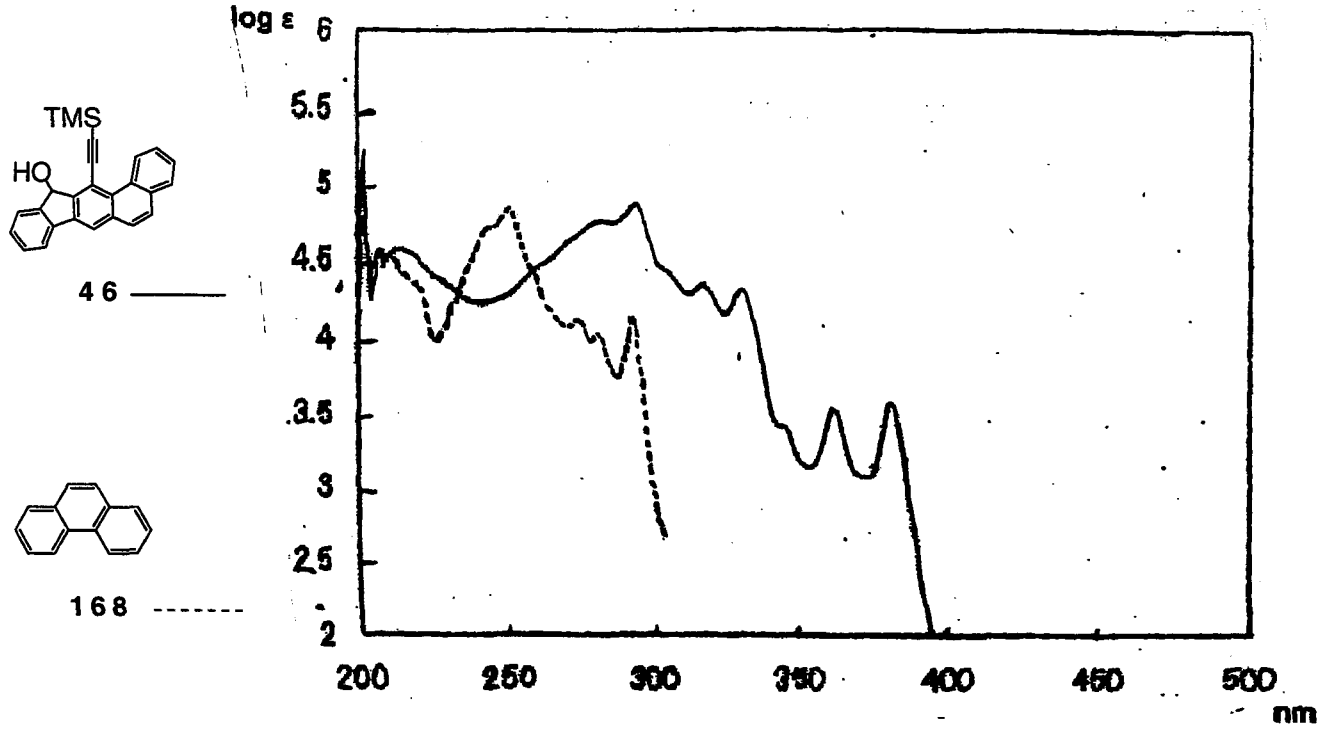


Figure 3-4　生成物 46 とフェナンスレン 168 の電子スペクトル (CH_3CN)

○化合物 **47** の構造決定

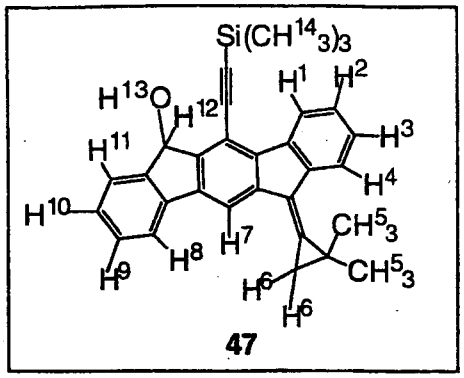
化合物 **47** は、質量分析と元素分析により $C_{30}H_{28}OSi$ の分子式をもつことがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料 **110c** と比べて、sp 炭素のシグナルが 10 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 12 本から 20 本に増加していることが観察された。この結果は、４つの三重結合が４つの二重結合に変化したことを示している。また、sp^3 炭素のシグナルが４本から５本に増加したことがわかった。

^{1}H-NMR スペクトル (p49 参照) から、

1) 原料のテトライン化合物 **110c** の ^{t}Bu 基の 9H のシグナルが消失し、新たに1.65 ppm に 2H, 1.49 ppm に 6H のシグナルが出現した。この 1.65ppm の 2H シングレットはシクロプロパン環の水素 H^6 に相当する。このことは ^{t}Bu 基の 3 つのメチル基のうちの 1 つが反応に関与したことを示している。2) 8.53-8.51 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。3) 8.04 ppm の 1H のシングレットシグナルは H^7 に相当する。NOE 差測定と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い (Figure 3-5)、NOE 差測定で H^7 と H^6 の間に相関が観られた。

以上のデーターから化合物 **47** の構造を決定した。



NOE 差測定

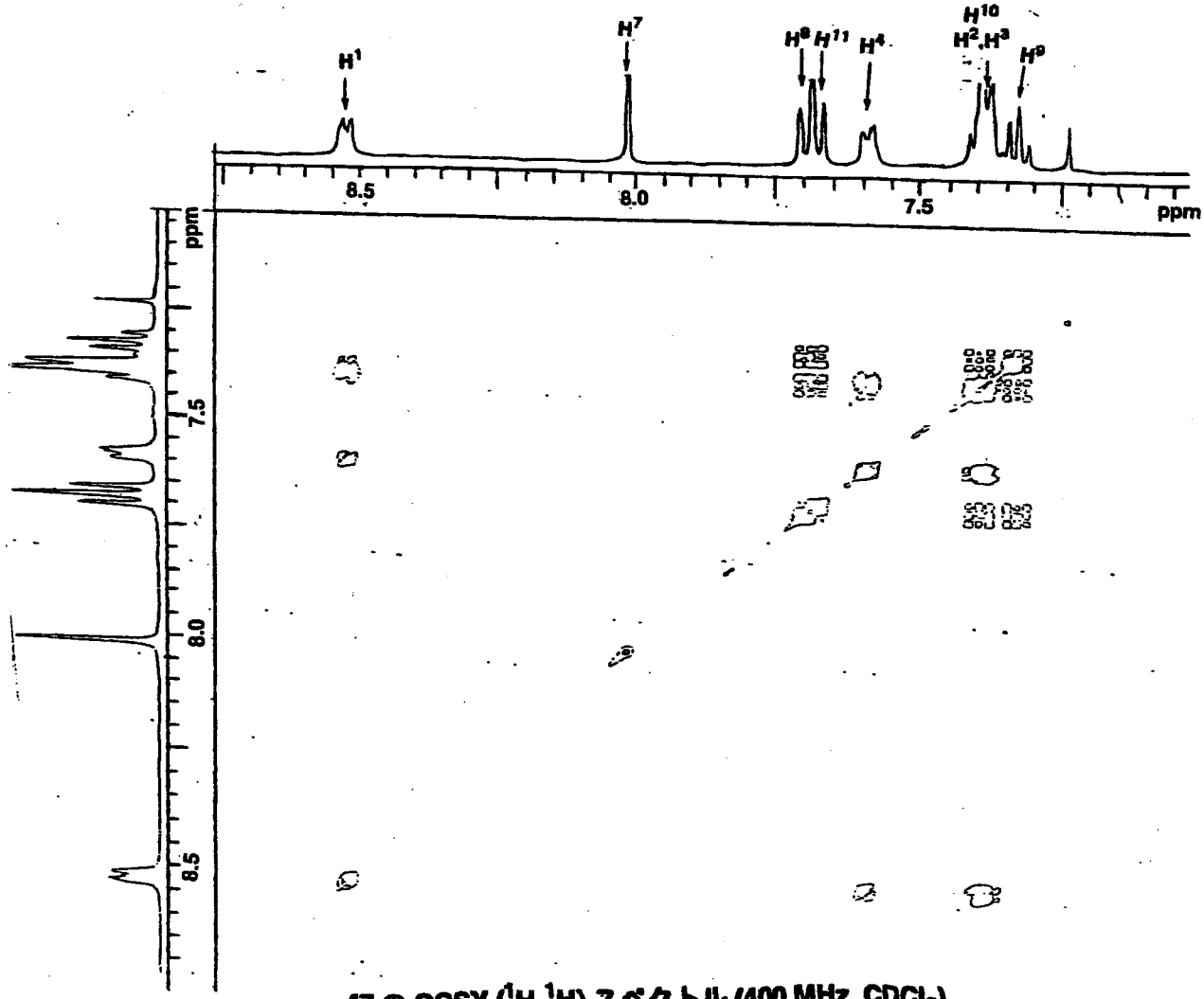
$H^7 \longleftrightarrow H^6, H^8$

$H^5 \longleftrightarrow H^4$

$H^6 \longleftrightarrow H^7$

^{1}H-NMR spectra data of 47

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8,53-8.51 (m, 1H, H^1), 8.04 (s, 1H, H^7), 7.73 (d, 1H, J = 7.3, H^8), 7.69 (d, 1H, J = 7.3, H^{11}), 7.61-7.58 (m, 1H, H^4), 7.44-7.38 (m, 3H, H^2, H^3, H^{10}), 7.35 (t, 1H, J = 7.4Hz, H^9), 5.91 (d, 1H, J = 3.7 Hz, H^{12}), 3.22 (d, 1H, J = 3.7Hz, H^{13}), 1.65 (s, 2H, H^6), 1.49(s, 3H, H^5), 0.43 (s, 9H, H^{14}) ppm.



47 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

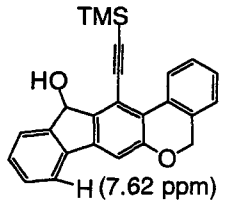
Figure 3 - 5

○化合物 **48** の構造決定

質量分析と元素分析により分子式 $C_{32}H_{24}OSi$ であることがわかった。

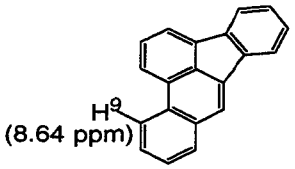
^{13}C-NMR スペクトルから、原料 **110d** と比べて、sp 炭素のシグナルが 10 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 18 本から 26 本に増加していることが観察された。この結果は、4 つの三重結合が 4 つの二重結合に変化したこと、すなわちフェニルエチニル基も反応に関与したことが示された。

^{1}H-NMR スペクトル (p 51 参照) から、1) 低磁場に観察された 8.37-8.31 ppm のシグナルの 2H のうち、1 Hはアセチレンの反遮蔽領域を受けている H^1 に相当し、もう一つの1H はH^{10} に相当する。H^{10} はフェナンスレンによる異方性効果を受け、化合物 **39** の相当するプロトンの化学シフト (7.62 ppm) よりも低磁場シフトすると考えられる。



39

2) ベンゾ[*b*]フルオランテンの H^9 の水素は 8.64 ppm に観察されることから、9.01-8.99 ppm の シグナルは H^9 に同定した。ベンゾ[*b*]フルオランテンの H^9 の化学シフトに比べて、約 0.3 ppm も低磁場にシフトしているのは ベンゼン環 **A** の反遮蔽効果による。



Benzo[*b*]fluoranthene

4) 7.98 ppm に観察される1H のシングレットピークは、H^5 に相当する 。

NOE 差測定 と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-7)。電子スペクトルでは、ベンゾ[*b*]フルオランテンの電子スペクトルと類似している (Figure 3-6)。これらのデータから化合物 **48** の構造を決定した。

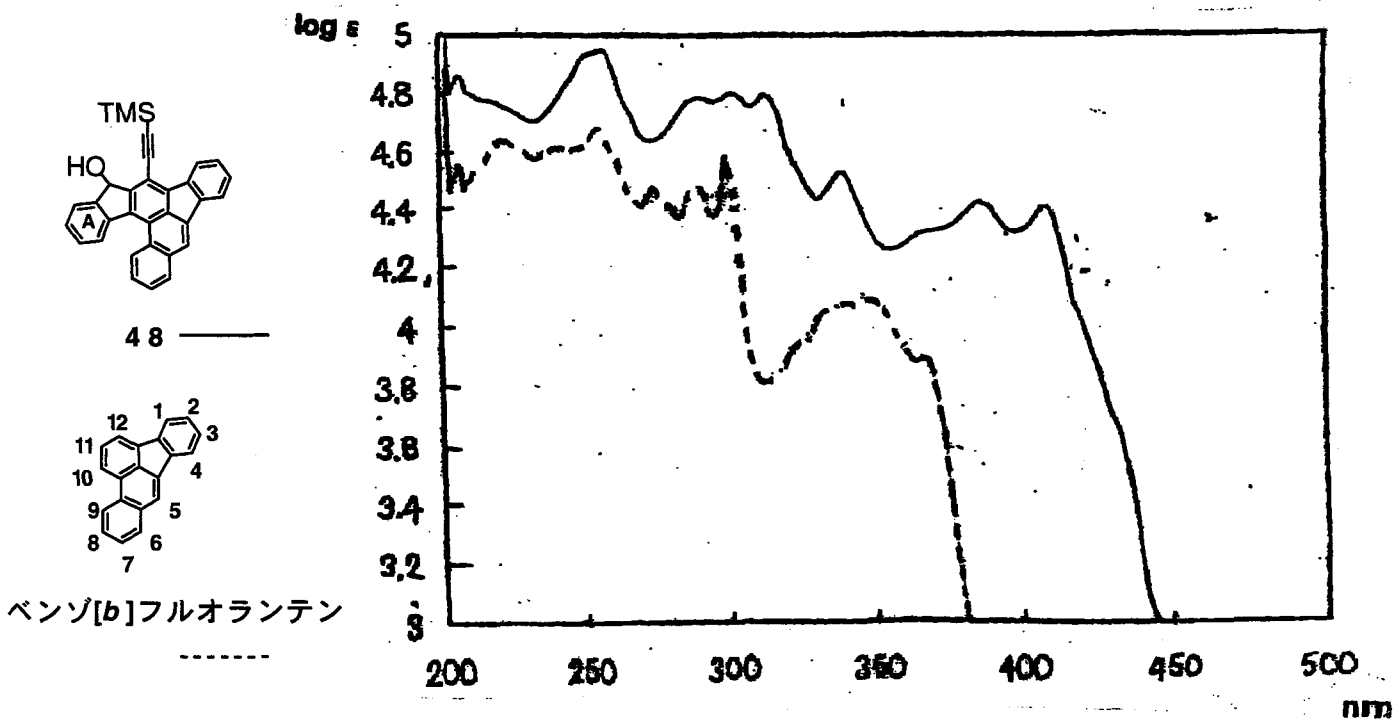
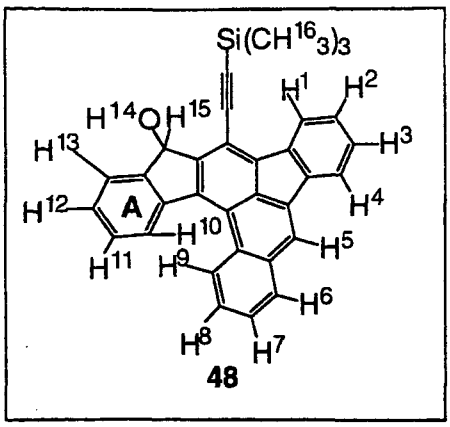


Figure 3 - 6. 生成物 48とベンゾ[*b*]フルオランテンの電子スペクトル (CH_3CN)



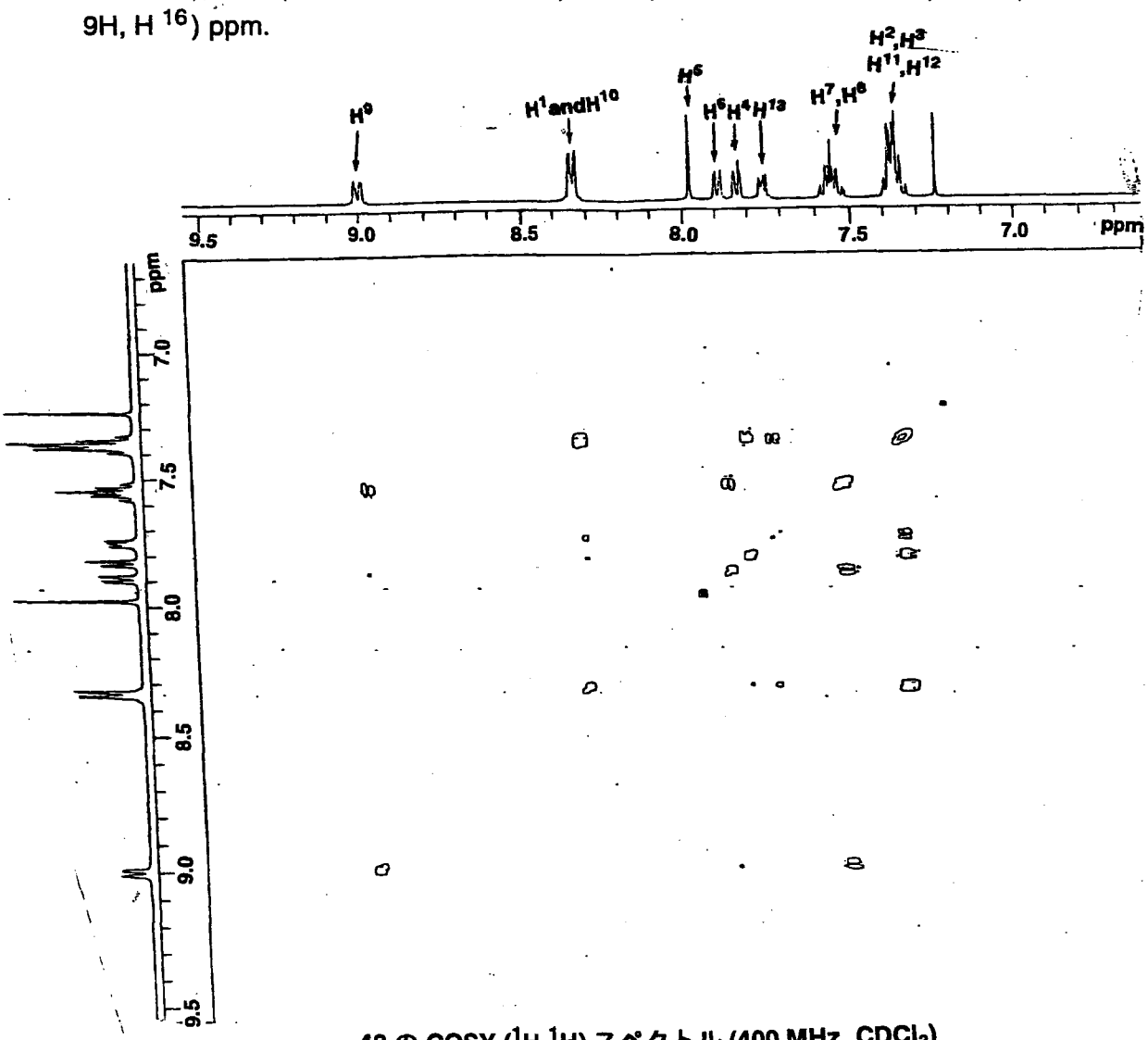
NOE 差測定

$H^5 \longleftrightarrow H^4, H^6$

$H^{15} \longleftrightarrow H^{13}$

^{1}H-NMR spectra data of 48

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 9.01-8.99 (m, 1H, H^9), 8.37-8.31 (m, 2H, H^1 and H^{10}), 7.98 (s, 1H, H^5), 7.90-7.88 (m, 1H, H^6), 7.84-7.80 (m, 1H, H^4), 7.77-7.73 (m, 1H, H^{13}), 7.58-7.51 (m, 2H, H^7 and H^8), 7.40-7.33 (m, 4H, H^2, H^3, H^{11} and H^{12}), 5.92 (d, 1H, J= 1.7 Hz, H^{15}), 3.53 (d, 1H, J= 2.9Hz, H^{14}), 0.46 (s, 9H, H^{16}) ppm.



48 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 7

○化合物 **51** の構造決定

質量分析と元素分析により分子式が $C_{39}H_{30}OSi$ であった。この分子式は原料のヘキサイン **125a** (分子式$C_{33}H_{24}OSi$) にベンゼン (分子式 C_6H_6) を足したものと一致した。

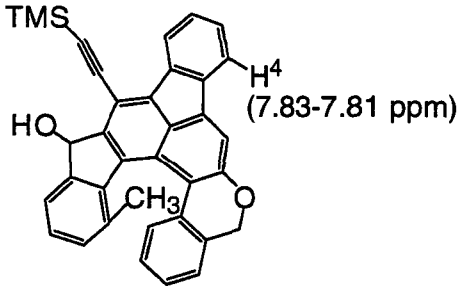
^{13}C-NMR スペクトルから、原料のヘキサイン **125a** に比べて、sp 炭素のシグナルが 12 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 18 本から 32 本に増加し、また sp^3 炭素のシグナルが 2 本から 4 本に増加していることがわかった。

^{1}H-NMR スペクトル (P 53 参照) から、

1) 8.54 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

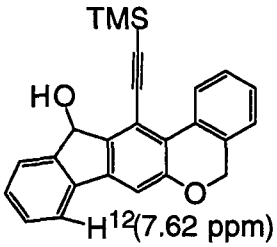
2) 5.17 ppm と 5.96 ppm のシグナルは、それぞれ橋頭位のプロトン H^8、H^5 に相当する。H^8 (5.17 ppm) は、フェニル基により遮蔽効果を受けて、H^5 (5.96 ppm) に比べて大きく高磁場にシフトしている。

3) 芳香族領域の 8.28 ppm のシグナルは、H^4 に相当する。H^4 は、橋頭位のプロトン H^5 との立体圧縮効果により、化合物 (R*-P*)-**161** の相当するプロトン H^4(7.83-7.81 ppm) に比べて大きく低磁場にシフトしている。



(R*-P*)- **161**

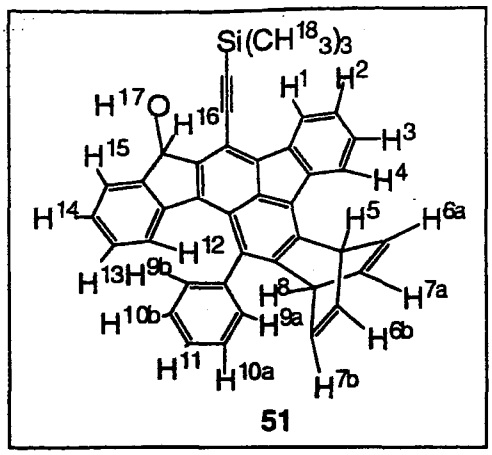
4) 5.60 ppm のシグナルは、H^{12} に相当する。H^{12} は、フェニル基により遮蔽を受けて化合物 **39** の相当するプロトン H^{12}(7.62 ppm) に比べて大きく高磁場にシフトしている。



39

NOE 差測定と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-8)。

また化合物 **51** の構造は単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析により確認された (Figure 3-9)。



NOE 差測定

$H^1 \longleftrightarrow H^2$

$H^{16} \longleftrightarrow H^{15}$

$H^8 \longleftrightarrow H^{7a}, H^{7b}, H^{9a}, H^{9b}$

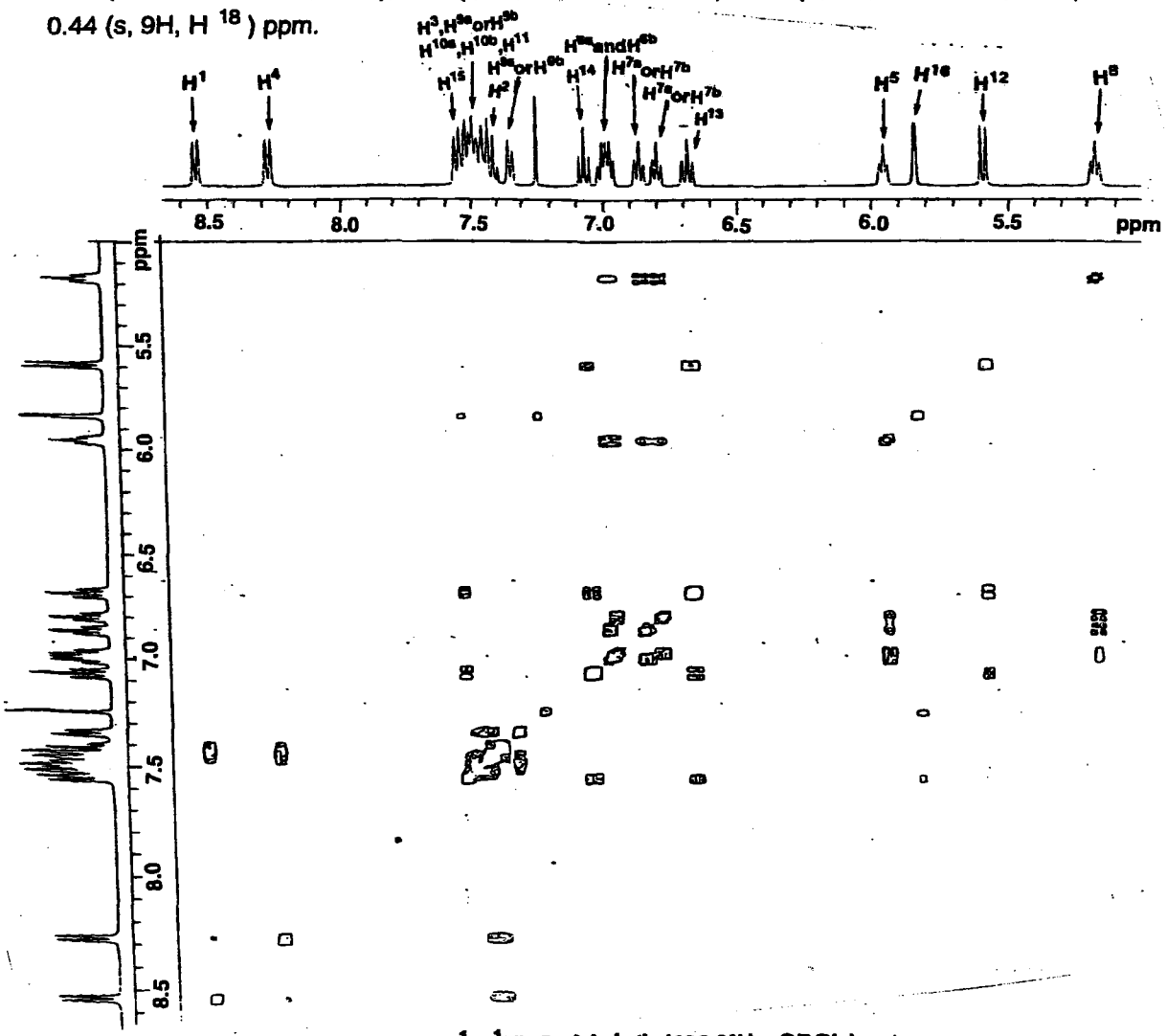
$H^4 \longleftrightarrow H^3, H^5$

$H^{12} \longleftrightarrow H^{13}$

$H^5 \longleftrightarrow H^4, H^{6a}, H^{6b}$

^{1}H-NMR spectra data of 51

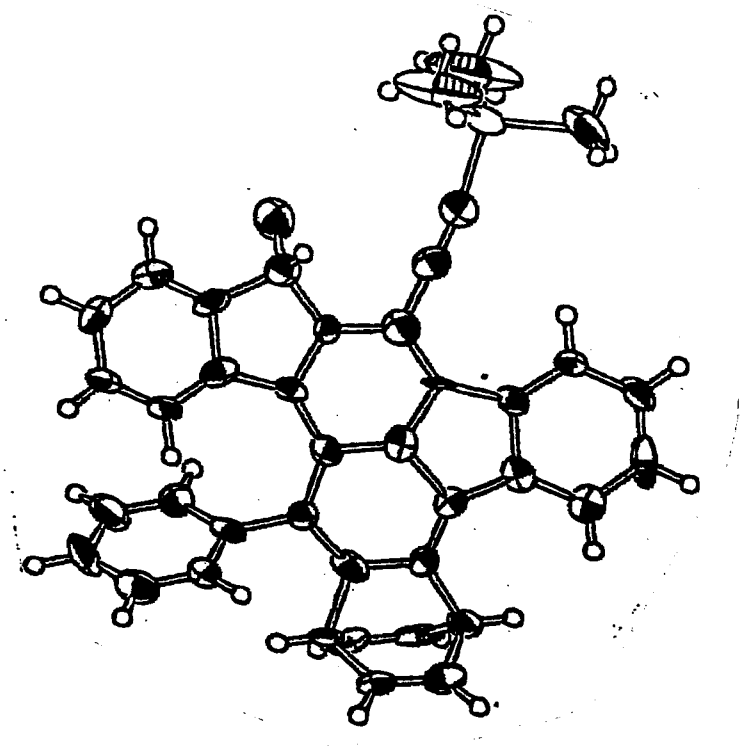
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.54 (d, 1H, J = 7.6, H^1), 8.28 (d, 1H, J = 7.1, H^4), 7.56 (d, 1H, J = 7.6, H^{15}), 7.52-7.44 (m, 5H, H^3, H^{9a} or H^{9b}, H^{10a}, H^{10b}, H^{11}), 7.41 (td, 1H, J = 7.6, 1.0, H^2), 7.34 (d, 1H, J = 7.3, H^{9a} or H^{9b}), 7.07 (t, 1H, J = 7.5, H^{14}), 7.02-6.96 (m, 2H, H^{6a}, H^{6b}), 6.87 (t, 1H, J = 6.1Hz, H^{7a} or H^{7b}), 6.80 (t, 1H, J = 6.1Hz, H^{7a} or H^{7b}), 6.68 (t, 1H, J = 7.8Hz, H^{13}), 5.96 (t, 1H, J = 5.9 Hz, H^5), 5.84 (d, 1H, J = 3.2Hz, H^{16}), 5.60 (d, 1H, J = 8.1Hz, H^{12}), 5.17 (t, 1H, J = 6.1Hz, H^8), 3.56 (d, 1H, J = 3.4Hz, H^{17}), 0.44 (s, 9H, H^{18}) ppm.



51 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 8

化合物 **51** をベンゼンから再結晶して得られた単結晶 (0.43×0.63×0.20 mm) をガラスキャピラリー上につけ、回折 X 線強度の測定はRigaku RAXIS-Ⅳ を用いグラファイトで単結晶化した Mo-Kα 線 (λ = 0.71069 Å) で行った。.構造解析には独立な 7257 個の反射のうち観測された 3368 個 (Fo>3.0σ ⁞Fo⁞) の反射データーを用い、まず、直接法で初期解を得、非水素原子についてはさらに異方性温度因子を用いて精密化を行った後、フルマトリックス最小二乗法により構造を精密化した。水素原子は計算により適当な位置においた。最終 R 値は R = 0.073 (Rw = 0.082) であった。以下にORTEP図を示す (Figure 3-9)。



Crystal Color, Habit	yellow prismatic crystal	Space group	$P2_1/a$ (no. 14)
Crystal Dimesion s	0.43X0.63X0.20 mm	Z value	4
Crystal System	Monoclinic	D_{calc}	1.187 g / cm^3
Lattice Parameters		R; Rw	0.073; 0.082

a = 11.559(7) Å β = 91.537(9)°
b = 19.125(4)Å V = 3540(1)Å^3
c = 16.021(4)Å

Figure 3 - 9 The ORTEP drawing of **51**

○化合物 **148** の構造決定

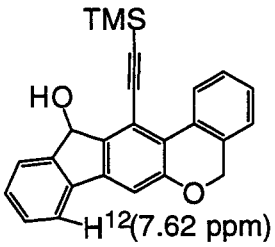
質量分析と元素分析により分子式 $C_{30}H_{24}OSi$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料のヘキサイン **37k** に比べて、sp 炭素のシグナルが 8 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 18 本から 22 本に増加した。また sp^3 炭素のシグナルが 2 本から 4 本に増加し、DEPT 測定により増えた二つの sp^3 炭素のうち一つは 4 級炭素であることが確認できた。

^{1}H-NMR スペクトル (p 56 参照) から、

1) 8.26 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

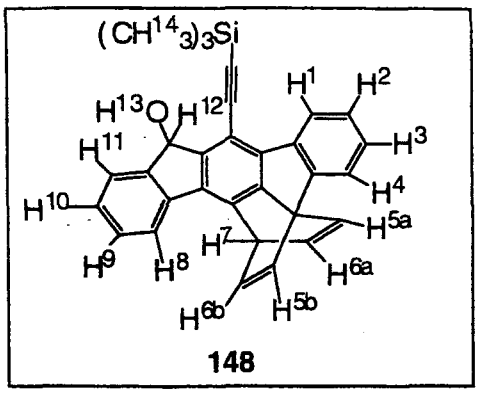
2) 5.78 ppm のシグナルは橋頭位のプロトン H^7 に相当する。また 7.97 ppm のシグナルは H^8 に相当する。プロトン H^8 の化学シフトは、橋頭位のプロトン H^7 との立体圧縮効果により、化合物 **39** の相当するプロトン H^{12} (7.62 ppm) よりも、0.35 ppm も低磁場にシフトしている。



39

NOE 差測定と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-10)。

以上のデータから、化合物の構造を **148** と決定した。



NOE 差測定

$H^7 \longleftrightarrow H^8, H^{6a}$ and H^{6b}

H^{5a} and $H^{5b} \longleftrightarrow H^4, H^{6a}$ and H^{6b}

H^{6a} and $H^{6b} \longleftrightarrow H^7, H^{5a}$ and H^{5b}

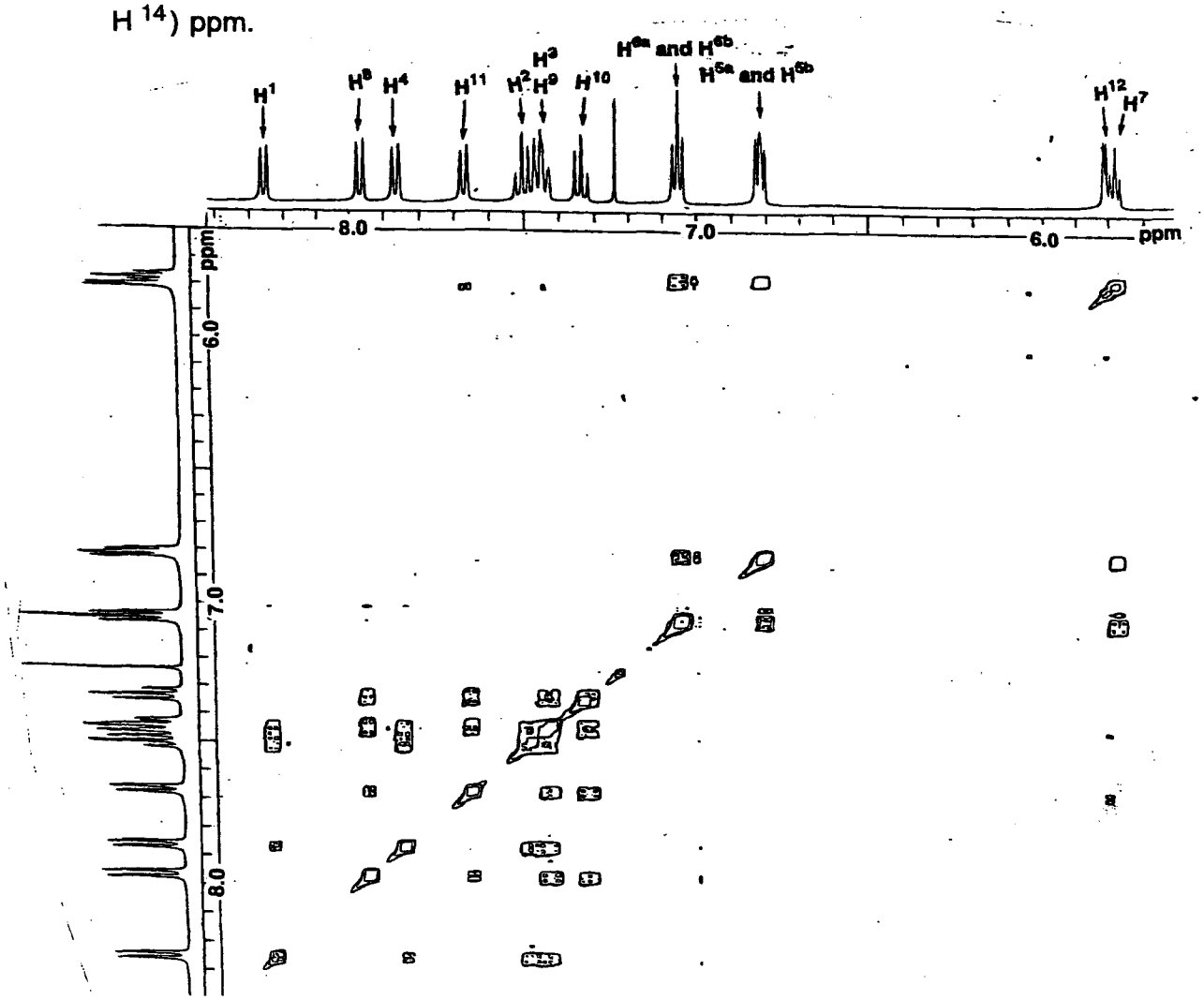
$H^{10} \longleftrightarrow H^{11}, H^9$

$H^1 \longleftrightarrow H^2$

$H^8 \longleftrightarrow H^9, H^7$

^{1}H-NMR spectra data of 148

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.26 (d, 1H, J = 7.3Hz, H^1), 7.97 (d, 1H, J = 7.6Hz, H^8), 7.87 (d, 1H, J = 6.8Hz, H^4), 7.67 (d, 1H, J = 6.8Hz, H^{11}), 7.50 (td, 1H, J = 7.6, 1.2Hz, H^2), 7.47-7.43 (m, 2H, H^3 and H^9), 7.34 (t, 1H, J = 7.1Hz, H^{10}), 7.05 (t, 2H, J = 6.0Hz, H^{6a} and H^{6b}), 6.82 (t, 2H, J = 5.4Hz, H^{5a} and H^{5b}), 5.81 (d, 1H, J = 3.4Hz, H^{12}), 5.78 (t, 1H, J = 5.6Hz, H^7), 3.21 (d, 1H, J = 3.7Hz, H^{13}), 0.38 (s, 9H, H^{14}) ppm.



148 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)
Figure 3 - 10

○**152** と **153** の構造決定

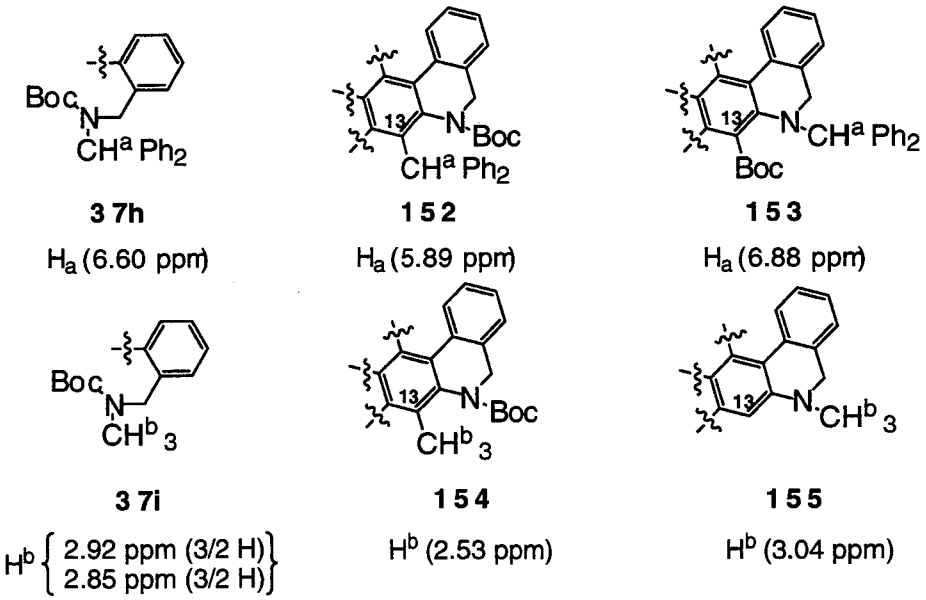
この２つ構造は化合物 **39** のスペクトルデータと比較して決定した。

152 と **153** の構造決定は、ジフェニルメチルのメチンプロトン (H^a) の化学シフトをもとに行った。ジフェニルメチルのメチンプロトン (H^a) の化学シフトが 5.89 ppm である化合物を**152** に、6.88 ppm である化合物を**153** に同定した。

152 のメチンプロトンH^aの化学シフト(5.89 ppm) が原料 **37h** のメチンプロトンH^aの化学シフト(6.60 ppm) に比べて高磁場に約 0.7 ppmもシフトしている。これは、**152** のジフェニルメチル基 が窒素原子に結合していないため、窒素原子による誘起効果の影響をうけないためである。**152** のジフェニルメチル基と異なり、**153** のジフェニルメチル基は窒素原子に結合しているため、**153** のメチンプロトンH^aの化学シフト (6.88 ppm) は、原料 **37h** のメチンプロトンH^aの化学シフト (6.60 ppm) と変わらなかった (Figure 3-11)。

○**154** と **155** の構造決定

154 および **155** の構造は、**152** と **153** の構造決定に準じて行った。この異性体の区別は、先と同様にメチルのプロトン (H^b) の化学シフトをもとに行った。**154** において、メチル基が 13 位に結合し、Boc 基は窒素原子に結合していると同定した。**154** のメチルプロトン H^b の化学シフト(2.53 ppm) が原料 **37i** のメチルプロトン H^bの化学シフト((2.92 ppm (3/2H), 2.85 (3/2H)) に比べて高磁場に約 0.4 ppmもシフトしている。これは、**154** のメチル基 が窒素原子に結合していないため、窒素原子による誘起効果の影響をうけないためである。**154** のメチル基と異なり、**155** のメチル基は窒素原子に結合しているため、**155** の H^b の化学シフトは、原料 **37i** の H^b の化学シフトとほとんど変わらなかった (Figure 3-11)。



^{1}H-NMR spectra data of **37 h- i** , **152-155** ($CDCl_3$, 400MHz)

Figure 3 - 11

○化合物 **157** の構造決定

化合物 **157** は、(5S* - 11S*)-**157** と (5S* - 11R*)-**157** のジアステレオマー混合物からなり、二つの立体異性体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することができた。

(5S* - 11R*)-**157** の構造は、各種スペクトルデータから、行った。

質量分析と元素分析により分子式 $C_{29}H_{30}O_2Si_2$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料 **110b** と比べて、sp 炭素のシグナルが 10 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 12 本から 20 本に増加し、また sp^3 炭素のシグナルが 3 本から 5 本に増加していることがわかった。

^{1}H-NMR スペクトル (p59 参照) から、

1) 8.55 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

2)芳香族領域にある 7.67 ppm の1H のシングレットシグナルは、H^9 に相当する。

3) 原料のテトライン化合物 **110b** の 二つの TMS 基のシグナルのうち一つが消失し、新たに -0.31 ppm に 3H, -0.34 ppm に 3H のシグナルが出現した。

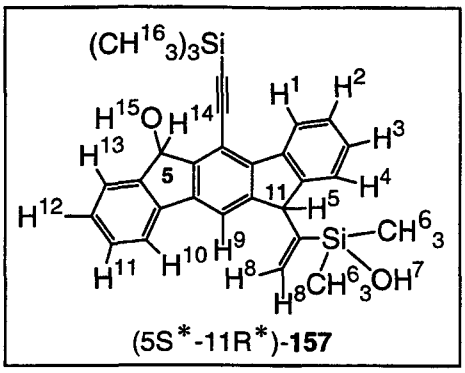
4) 4.64 ppm の 1H のシングレットシグナルが、H^5 に相当する。

5) 5.89 ppm に 2H のダブレットシグナル (結合定数は、J = 2.7Hz で、ジェミナルースピン結合定数に相当する) があり、H^8 に相当する。

6) 0.88 ppm にシングレットシグナルがあり、水酸基の水素 H^7 に相当する。水酸基は、ケイ素原子に結合しているため、H^7 の化学シフトは高磁場に観察される。

NOE 差測定 と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-12)。

これらデータから、化合物 (5S* - 11R*)-**157** の構造を推定した。最終的に、(5S* - 11S*)-**157** の構造は単結晶が得られたので X 線結晶構造解析より確認された(Figure 3-13)。(5S* - 11R*)-**157** の構造は、(5S* - 11S*)-**157** のデータとの比較により決定された。



NOE 差測定

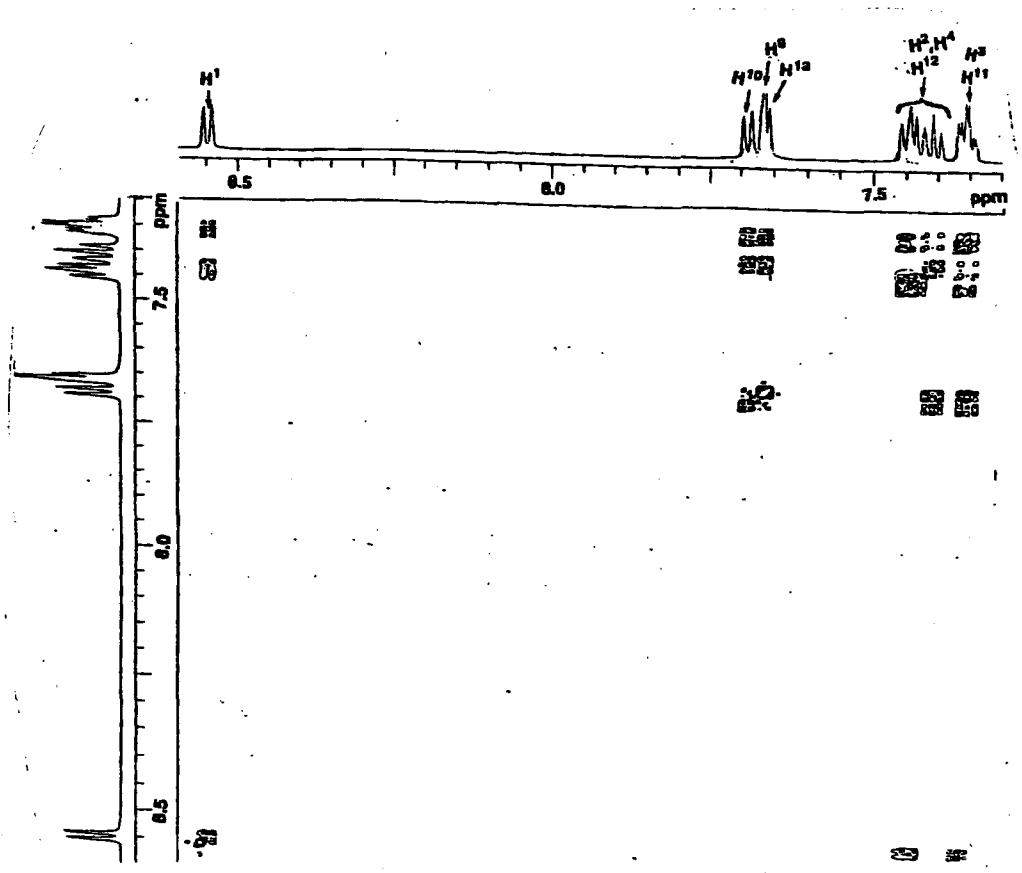
$H^5 \longleftrightarrow H^4, H^9$

$H^1 \longleftrightarrow H^2$

$H^{10} \longleftrightarrow H^{11}, H^8, H^9$

^{1}H-NMR spectra data of (5S* - 11R*) - 157

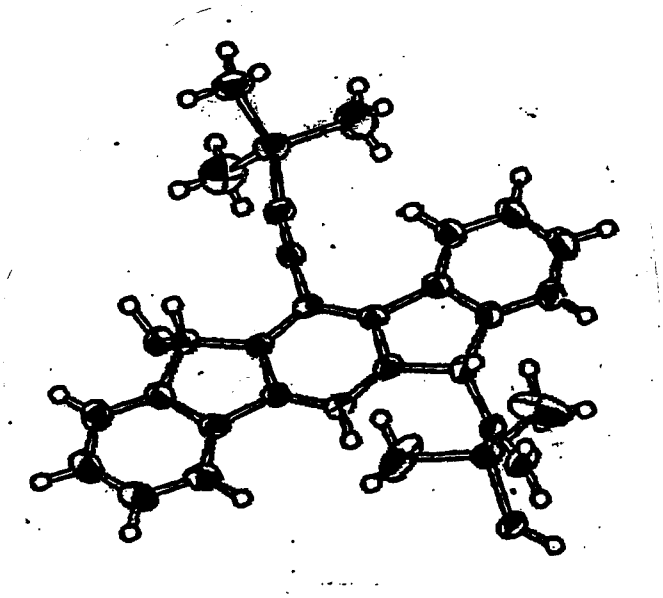
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.55 (d, 1H, J = 7.6Hz, H ^{1}), 7.69 (d, 1H, J = 7.3Hz, H ^{10}), 7.67 (s, 1H, H ^{9}), 7.66 (d, 1H, J = 7.1Hz, H ^{13}), 7.46-7.39 (m, 3H, H ^{2}, H ^{4}, H ^{12}), 7.38-7.33 (m, 2H, H ^{11}, H ^{3}), 6.22 (d, 1H, J = 2.7Hz, H ^{14}), 5.89 (d, 2H, J = 2.7Hz, H ^{8}), 4.64 (s, 1H, H ^{5}), 3.21 (d, 1H, J = 3.7Hz, H ^{15}), 0.88 (s, 1H, H ^{7}), 0.43 (s, 9H, H ^{16}), -0.31 (s, 3H, H ^{3}), -0.34 (s, 3H, H ^{3}) ppm.



(5S*-11R*)-157 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 12

化合物 (5S*-11S*)-**157** をトルエンから再結晶して得られた単結晶 (0.35×0.43×0.35 mm) をガラスキャピラリー中につけ、回折 X 線強度の測定は理学製四軸型単結晶自動 X 線回折装置 Rigaku AFC5Rを用いグラファイトで単結晶化した Mo-K α 線 (λ = 0.71069 Å) で行った。.27.27°<2 θ <29.92° の範囲の 13 個の反射を使い最小二乗法で格子定数の精密化を行ったあとに 5°<2 θ <55.0° の範囲を -75±1 °C、ω -2 θ 走査法 { $\Delta\omega$ = (1.05 + 0.30tan θ)°}、走査速度 8.0/min で測定した。構造解析には独立な 7195 個の反射のうち観測された4770 個 (Fo>3.0 σ ⁞Fo⁞) の反射データーを用い、まず、直接法で初期解を得、非水素原子についてはさらに異方性温度因子を用いて精密化を行った後、フルマトリックス最小二乗法により構造を精密化した。水素原子は計算により適当な位置においた。最終 R 値は R = 0.062 (Rw = 0.069) であった。以下に ORTEP 図を示す (Figure 3-13)。



Crystal Color, Habit	colorless prismatic crystal	Space group	P-1 (no. 2)
Crystal Dimesion s	0.35X0.43X0.35 mm	Z value	2
Crystal System	Triclinic	D_{calc}	1.879 g / cm^3
Lattice Parameters		R; Rw	0.062; 0.069
a = 11.554(6) Å	α =98.21(3)°		
b = 13.058(4) Å	β = 100.28(4)°		
c = 11.087(5) Å	γ = 95.12(3)°		
	V = 1617(1) Å^3		

Figure 3 - 13 The ORTEP drawing of (5S*-11S*)- **157**

○化合物 (R*-P*)-**161** の構造決定

質量分析と元素分析により分子式 $C_{36}H_{28}O_2Si$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料のヘキサイン **126b** と比べて、sp 炭素のシグナルが 12 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 18 本から 28 本に増加し、また sp^3 炭素のシグナルが 4 本から 3 本に減少したことが示された。

^{1}H-NMR スペクトル (P62 参照) から、

1) 原料のヘキサイン **126b** の置換基 $-CH_2OCH_3$ のメチル基のピークが消失している。5.35 ppm および 5.08 ppm のダブレットシグナルはピラン環を形成するメチレンに相当し、AB 型の吸収として観察された。このことから、6 つの三重結合がナフタレン環を形成し、形成されたナフタレン環との間でピラン環が形成されたと考えられる。

2) 8.37-8.35 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

3) 7.63 ppm の 1H のシングレットシグナルは、H^5 に相当する。

4) 1.74 ppm のシグナルは、メチル基の水素 H^{11} に相当する。(R*-P*)-**161** のメチル基はベンゼン環 **A** の遮蔽効果の影響をうけるため、原料のヘキサイン **126b** のメチル基の化学シフト(2.50 ppm) に比べて、高磁場にシフトしている。この高磁場シフトは、(R*-P*)-**161** がらせん構造をとっていることを示唆している。

NOE 差測定と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-15)。電子スペクトルは、化合物 **51** の電子スペクトルと非常によく一致した (Figure 3-14)。これらのデータから、化合物 (R*-P*)-**161** の構造を決定した。

化合物 **160** と (R*-M*)-**161** は、化合物 (R*-P*)-**161** の各種スペクトルデータと比較することで決定した。

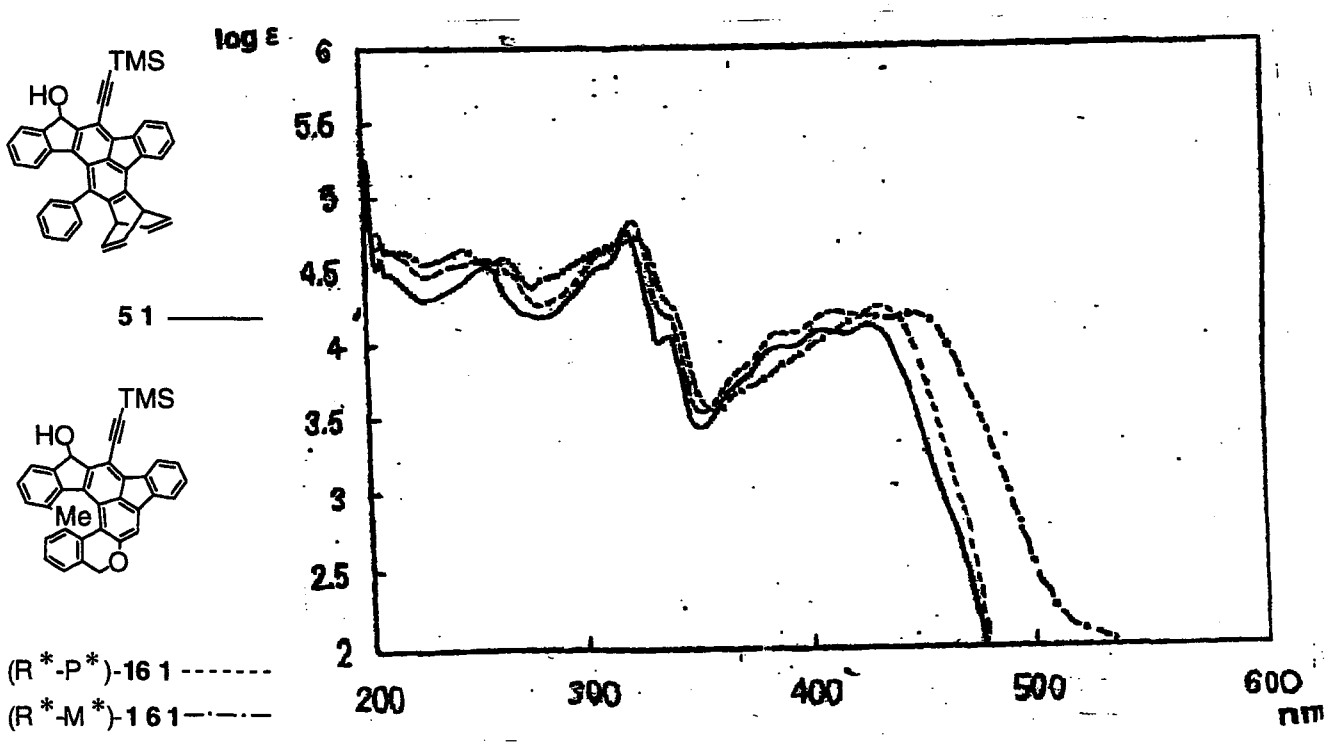
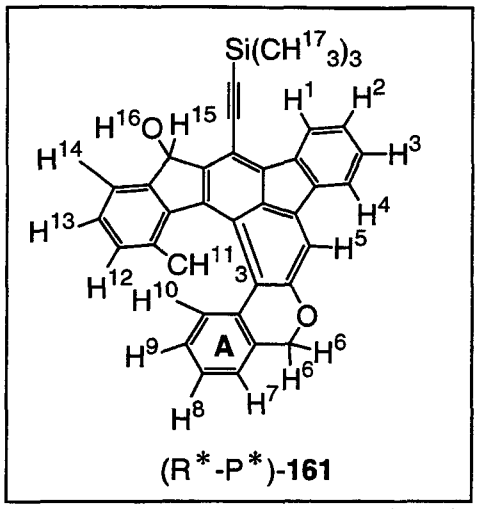


Figure 3-14. 生成物 (51, 161) の電子スペクトル (CH_3CN)



(R*-P*)-161

NOE 差測定

$H^5 \longleftrightarrow H^4$

$H^{15} \longleftrightarrow H^{14}$

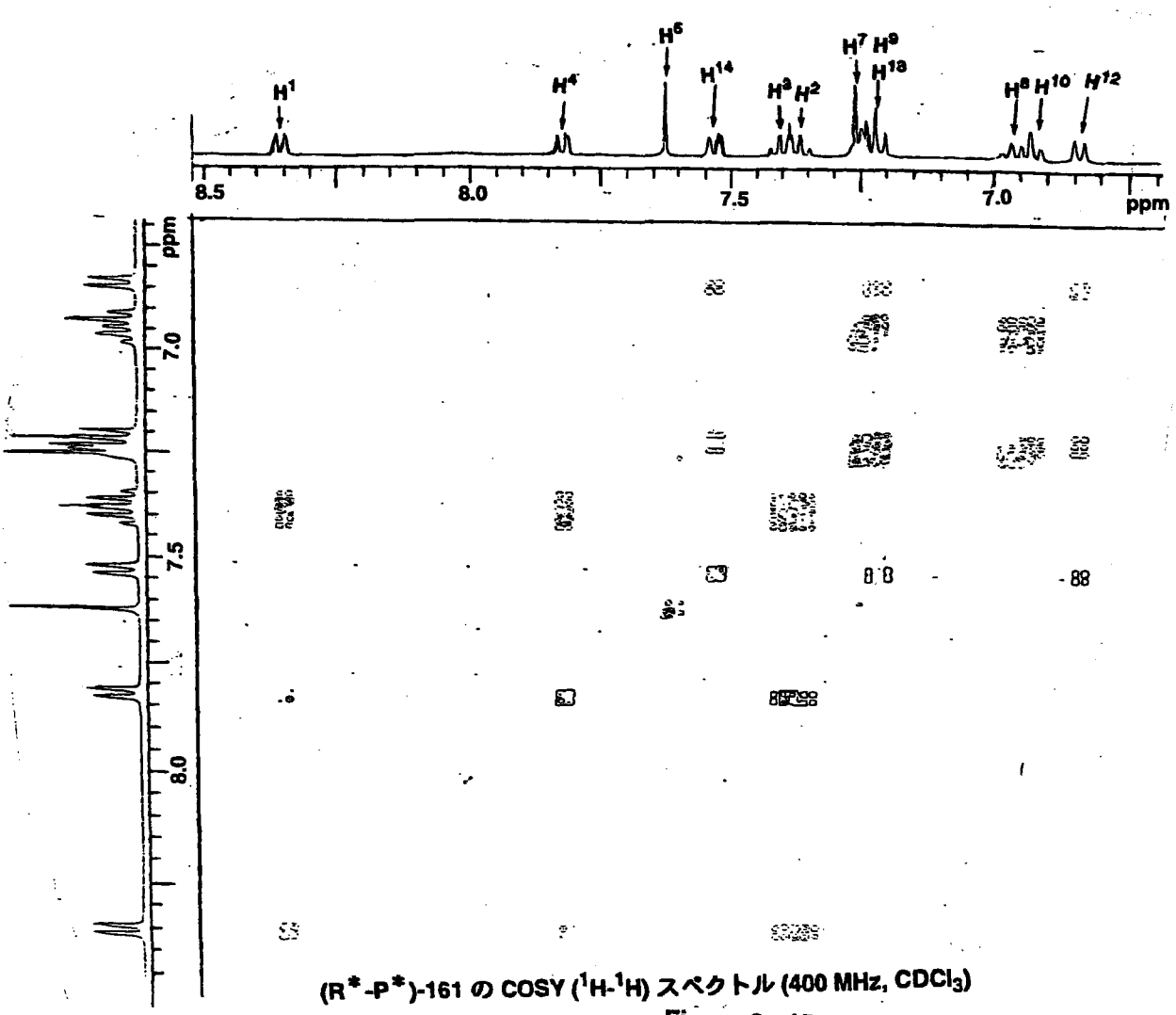
$H^6 \longleftrightarrow H^7$

$H^{11} \longleftrightarrow H^{10}, H^{12}$

$H^8 \longleftrightarrow H^9, H^7$

^{1}H-NMR spectra data of (R*- P*)-161

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.37-8.35 (d-like, 1H, H ^{1}), 7.83-7.81 (d-like, 1H, H ^{4}), 7.63 (s, 1H, H ^{5}), 7.53 (d, 1H, J = 7.1Hz, H ^{14}), 7.41 (td, 1H, J = 7.3, 1.2Hz, H ^{3}), 7.37 (td, 1H, J = 7.3, 1.2Hz, H ^{2}), 7.25 (d-like, 1H, H ^{7}),7.22 (td, 2H, J = 7.6, 1.5, H ^{9} and H ^{13}), 6.97 (td, 1H, J = 7.8, 1.2, H ^{8}), 6.92 (d, 1H, J = 7.3, H ^{10}), 6.84 (d, 1H, J = 7.1Hz, H ^{12}), 6.18 (d, 1H, J = 2.9 Hz, H ^{15}), 5.35 (d, 1H, J = 12.0 Hz, H ^{6}), 5.08 (d, 1H, J = 12.0 Hz, H ^{6}), 3.81 (d, 1H, J = 2.9 Hz, H ^{16}), 1.74 (s, 3H, H ^{11}), 0.45 (s, 9H, H ^{17}) ppm.



(R*-P*)-161 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 15

○化合物 (R*-P*)-**163** の構造決定

質量分析と元素分析により分子式 $C_{40}H_{30}OSi$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料のヘキサイン **126c** と比べて、sp 炭素のシグナルが 12 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 24 本から 32 本に増加し、また sp^3 炭素のシグナルが 3 本から 5 本に増加したことが示された。

^{1}H-NMR スペクトル (p64 参照) を見ると、

1) 8.44-8.43 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。 2) 5.89-5.86 ppm のシグナルは、橋頭位のプロトン H^5 に相当する。3) 芳香族領域の 8.13-8.11 ppm のシグナルは H^4 に相当する。化合物 (R*-P*)-**163** のプロトン H^4 (8.13-8.11ppm) が化合物 (R*-P*)-**161** の相当するプロトン (7.83-7.81 ppm) より 0.33 ppm も低磁場にでるのは、橋頭位のプロトン H^5 による立体圧縮効果のためである。4) 2.20 ppm のシグナルは、メチル基の水素 H^{11} に相当する。(R*-P*)-**163** のメチル基はベンゼン環 **A** の遮蔽効果の影響をうけるため、原料のヘキサイン **126c** のメチル基の化学シフト(2.50 ppm) に比べて、高磁場にシフトしている。この結果は、(R*-P*)-**163** がらせん構造をとっていることを示唆している。

NOE 差測定 と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-17)。

電子スペクトルは、化合物 **51** の電子スペクトルと非常によく一致した (Figure 3-16) 。これらのデータから、化合物の構造を (R*-P*)-**163** と決定した。

化合物 **162** と (R*-M*)-**163** は、化合物 (R*-P*)-**163** の各種スペクトルデーターと比較することで決定した。

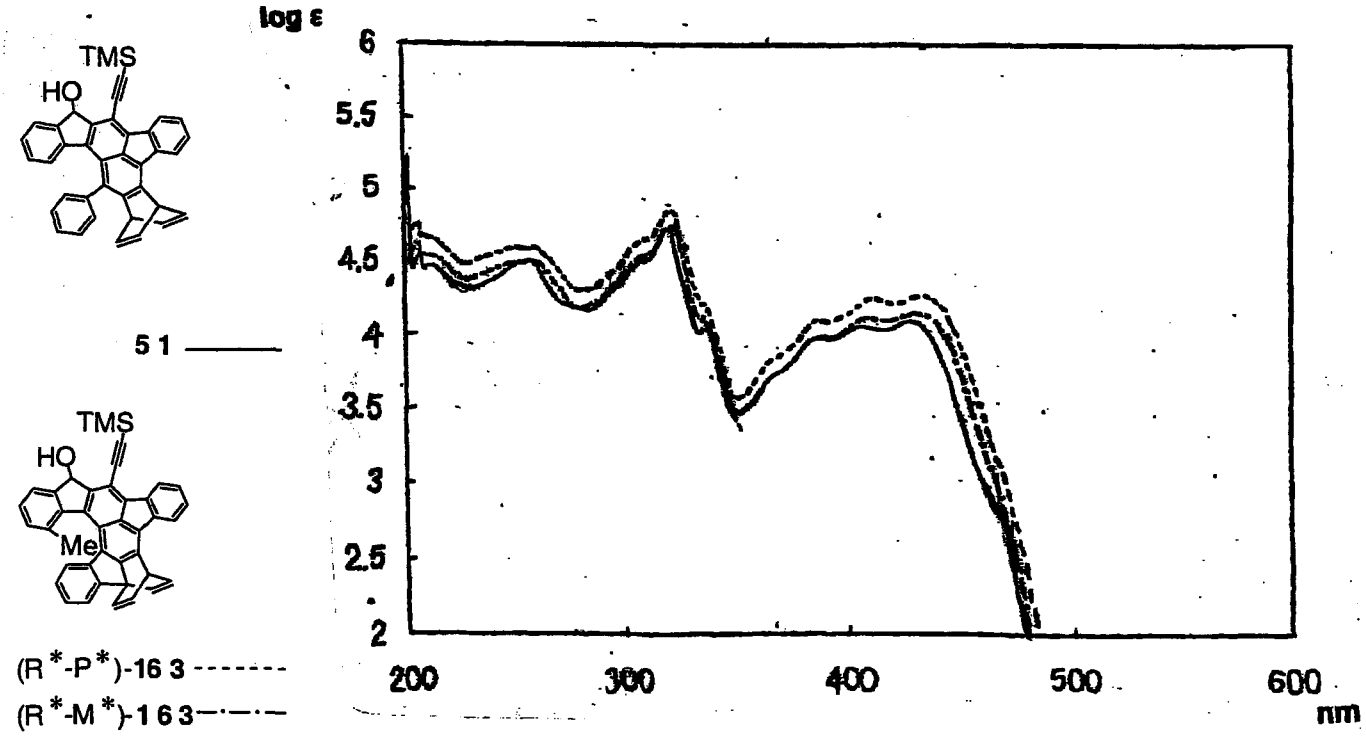
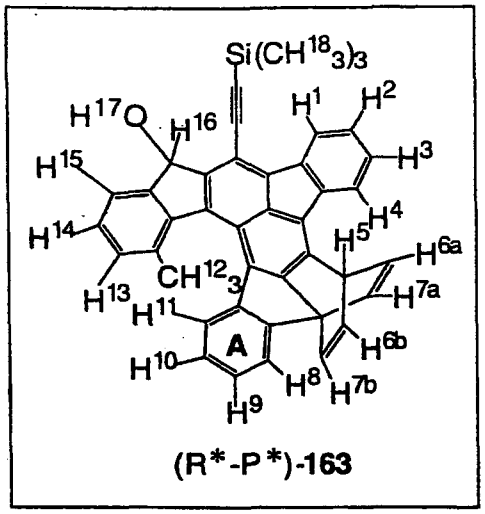


Figure 3-16. 生成物 (51, 163) の電子スペクトル (CH_3CN)



NOE 差測定

$H^5 \longleftrightarrow H^4, H^{6a}, H^{6b}$

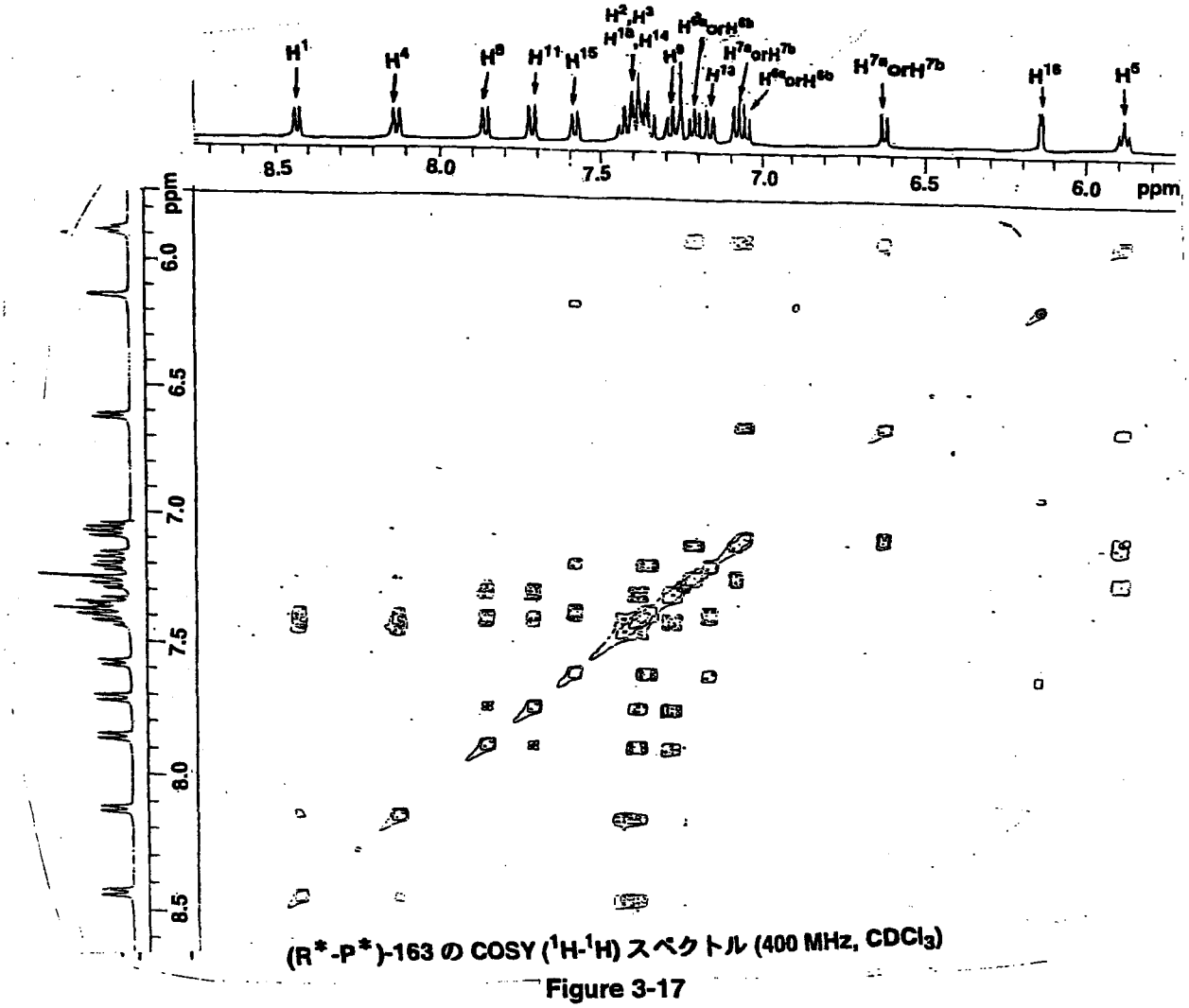
$H^{12} \longleftrightarrow H^{11}, H^{13}$

$H^{16} \longleftrightarrow H^{15}, H^{17}$

$H^8 \longleftrightarrow H^{7a}, H^{7b}, H^9$

^{1}H-NMR spectra data of (R*-P*)-163

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.44-8.43 (m, 1H, H^1), 8.13-8.11 (m, 1H, H^4), 7.85 (d, 1H, J = 7.1Hz, H^8), 7.71 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H^{11}), 7.58 (d, 1H, J = 7.1Hz, H^{15}), 7.44-7.33 (m, 4H, H^2, H^3, H^{10}, H^{14}), 7.27 (td, 1H, J = 7.6, 1.2 Hz, H^9), 7.20 (t-like, 1H, H^{6a} or H^{6b}), 7.16 (d, 1H, J = 7.8 Hz, H^{13}), 7.07 (dd, 1H, J = 6.8, 1.2 Hz, H^{7a} or H^{7b}), 7.05 (t, 1H, J = 6.3 Hz, H^{6a} or H^{6b}), 6.61 (dd, 1H, J = 6.6, 1.2 Hz, H^{7a} or H^{7b}), 6.14 (d, 1H, J = 2.7Hz, H^{16}), 5.89-5.86 (m, 1H, H^5), 3.85 (d, 1H, J = 2.7 Hz, H^{17}), 2.20 (s, 3H, H^{12}), 0.43 (s, 9H, H^{18}) ppm.



(R*-P*)-163 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3-17

○化合物 (R*-P*)-**165** の構造決定

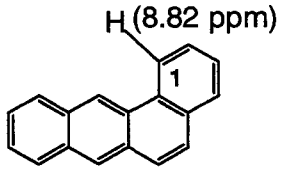
質量分析と元素分析により分子式 $C_{43}H_{30}OSi$ であることがわかった。

^{13}C-NMR スペクトルから、原料のヘキサイン **126d** と比べて、sp 炭素のシグナルが 14 本から 2 本に減少し、sp^2 炭素のシグナルが 24 本から 36 本に増加したことが示された。

^{1}H-NMR スペクトル (p66 参照) を見ると、

1) 8.55 ppm のシグナルは、H^1 に相当する。H^1 は、アセチレンの反遮蔽効果を受けているために低磁場に観察された。

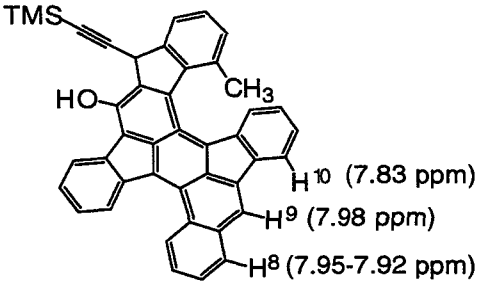
2) 9.10-9.07 ppm のシグナルは、H^5 に相当する。ベンズ[*a*]アンスラセンの 1 位のプロトンの化学シフトは 8.82 ppm で、(R*-P*)-**165** のH^5 の化学シフトがベンズ[*a*]アンスラセンに比べて約 0.3 ppm も低磁場にシフトしているのは、近傍にあるベンゼン環 **A** による反遮蔽効果によると考えられる。



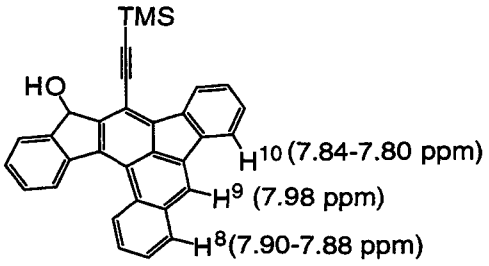
Benz[*a*]anthracene

3) 8.60 ppm のシグナルは、H^4 に相当する。化合物 (R*-P*)-**161** の H^4 (7.83-7.81 ppm) と比べて約 0.8 ppm も低磁場にシフトしているのは、近くに存在しているベンゼン環 **B** の反遮蔽領域に存在しているからである。

4) 7.95-7.92ppm, 7.98 ppm, 7.83 ppm の三つのシグナルは、それぞれ H^8, H^9, H^{10} に相当する。化合物 (R*-P*)-**165** の H^8, H^9, H^{10} は、それぞれ化合物 **48** のプロトン H^8, H^9, H^{10} に対応する。化合物 **48** のプロトン H^8, H^9, H^{10} の化学シフトは、それぞれ7.90-7.88 ppm,7.98 ppm, 7.84-7.80 ppm である。この結果から、化合物 (R*-P*)-**165** にベンゾ[*b*]フルオランテン骨格が含まれていることを示している。



(R*-P*)-165



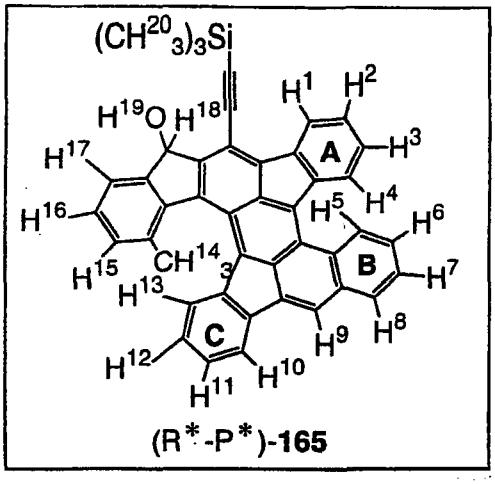
48

5) 2.16 ppm のシグナルは、メチル基の水素 H^{14} に相当する。(R*-P*)-**165** のメチル基はベンゼン環 **C** の遮蔽効果の影響をうけるため、原料のヘキサイン **126d** のメチル基の化学シフト(2.50 ppm) に比べて、高磁場にシフトしている。この結果は、(R*-P*)-**165** がらせん構造をとっていることを示唆している。

NOE 差測定と COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトルを行い、^{1}H-NMR の帰属をおこなった (Figure 3-18)。

これらのデータから、化合物の構造を (R*-P*)-**165** と決定した。

化合物 **164** と (R*-M*)-**165** は、化合物 (R*-P*)-**165** の各種スペクトルデータと比較することで決定した。



NOE 差測定

$H^1 \longleftrightarrow H^2$

$H^{10} \longleftrightarrow H^9, H^{11}$

$H^{18} \longleftrightarrow H^{17}$

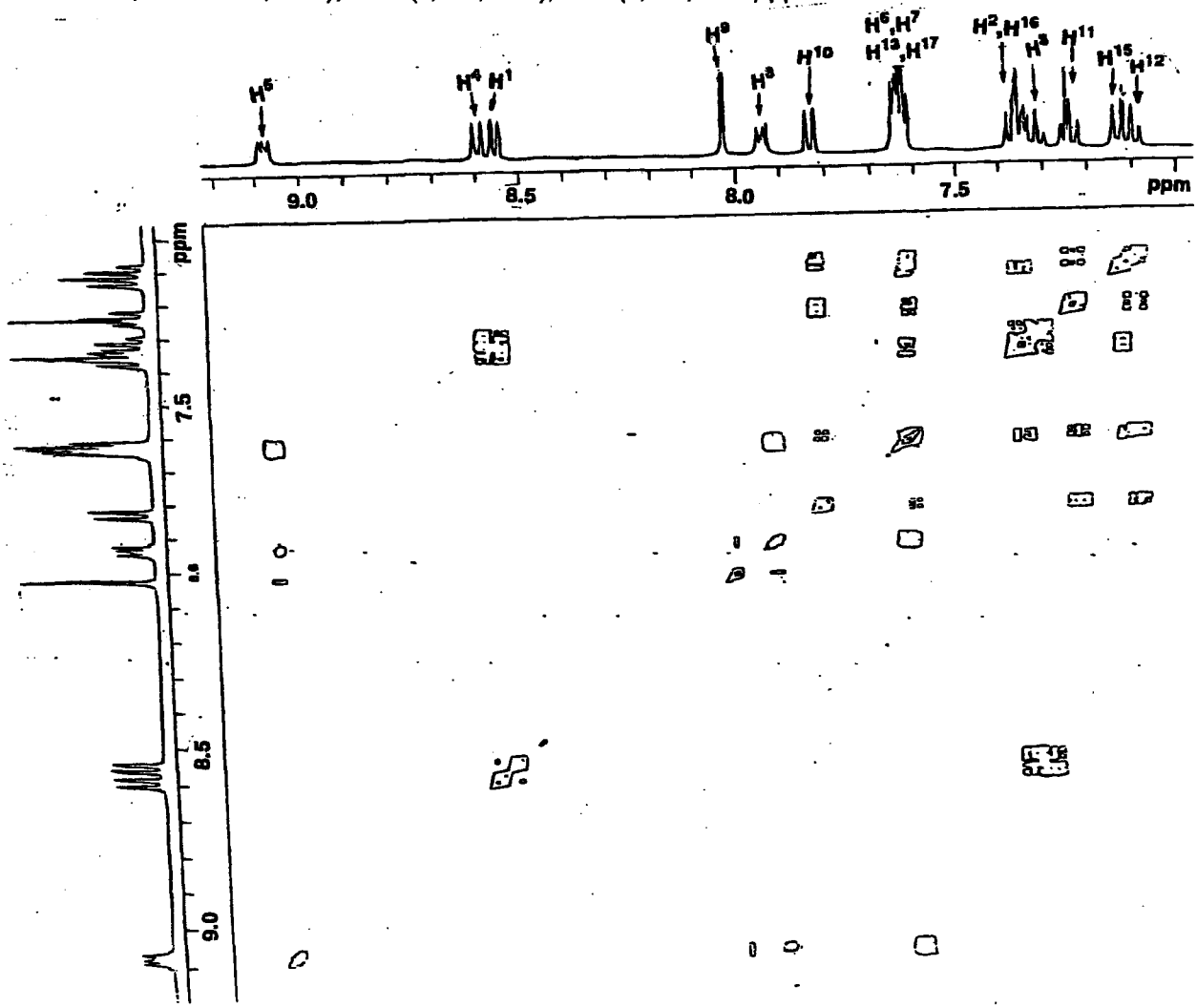
$H^9 \longleftrightarrow H^8, H^{10}$

$H^4 \longleftrightarrow H^5, H^3$

$H^{14} \longleftrightarrow H^{13}, H^{15}$

^{1}H-NMR spectra data of (R*-P*)-165

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.10-9.07 (m, 1H, H^5), 8.60 (d, 1H, J = 7.6Hz, H^4), 8.55 (d, 1H, J = 7.1Hz, H^1), 7.98 (s, 1H, H^9), 7.95-7.92 (m, 1H, H^8), 7.83 (d, 1H, J = 7.6Hz, H^{10}), 7.69-7.61 (m, 4H, H^6, H^7, H^{13}, H^{17}), 7.38-7.34 (m, 2H, H^2 and H^{16}), 7.31 (td, 1H, J = 7.6, 1.2Hz, H^3), 7.24 (td, 1H, J = 7.6, 0.7Hz, H^{11}), 7.13 (d, 1H, J = 7.6Hz, H^{15}), 7.10 (td, 1H, J = 7.3, 0.7Hz, H^{12}), 6.22 (d, 1H, J = 2.7 Hz, H^{18}), 3.81 (d, 1H, J = 2.7Hz, H^{19}), 2.16 (s, 3H, H^{14}), 0.47 (s, 9H, H^{20}) ppm.

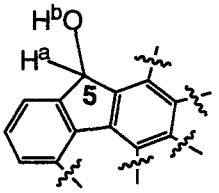


(R*-P*)-165 の COSY (^{1}H-^{1}H) スペクトル (400 MHz, $CDCl_3$)

Figure 3 - 18

化合物(**160**, **161**, **162**, **163**, **164** および **165**)は、(R*-P*)と(R*-M*)のジアステレオマー混合物であり、化合物(**160**, **161**, **163** および **165**)は、フラッシュシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いることで(R*-P*)と(R*-M*)のジアステレオマーを分離することができた。高い R_f 値をもち、^{1}H-NMR における H^a と H^b のシグナルが化合物 **51** の H^a と H^b と比べて低磁場にあるジアステレオマーの相対配置を(R*-P*)に、低い R_f 値もち、^{1}H-NMR における H^b のシグナルが化合物 **51** の H^b と比べて高磁場にあるジアステレオマーの相対配置を(R*-M*)と決めた。Table 3-2 に R_f 値と H^a, H^b の化学シフトを示した。

Table 3-2 Physicochemical properties.



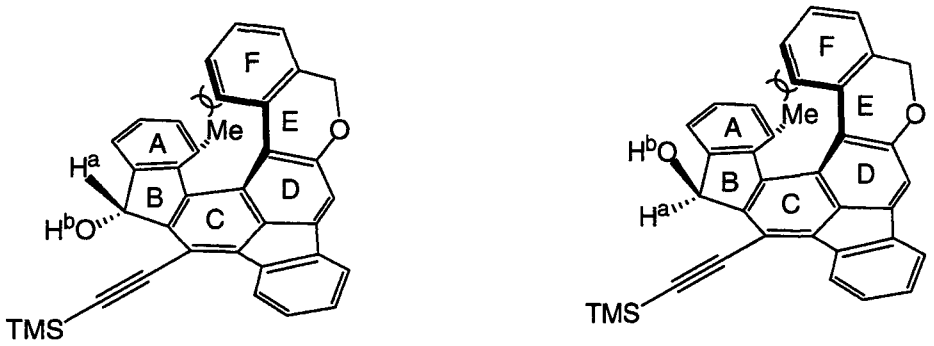
Compound	^{1}H-NMR spectra (CDCl$_3$) H^a (δ, ppm)	OH^b (δ, ppm)	R_f c)
51	5.84	3.56	0.51
(R*-P*)-**160**	6.21	3.78	0.61
(R*-M*)-**160**	5.77	3.21	0.47
(R*-P*)-**161**	6.18	3.81	0.43
(R*-M*)-**161**	5.83	3.21	0.38
(R*-P*)-**162** a)	6.22 b)	3.84 b)	0.57
(R*-M*)-**162** a)	5.80 b)	3.05 b)	0.57
(R*-P*)-**163**	6.14	3.85	0.58
(R*-M*)-**163**	5.80	2.95	0.40
(R*-P*)-**164** a)	6.22 b)	3.72 b)	0.60
(R*-M*)-**164** a)	5.78 b)	3.18 b)	0.60
(R*-P*)-**165**	6.23	3.82	0.55
(R*-M*)-**165**	5.84	3.16	0.43

a) Two diastereomers were not separated by chromatographic methods.
b) ^{1}H-NMR data were measured as a diastereomixture.
c) R_f values were determined on silica gel (eluted with benzene).

○化合物の相対配置 (R^*-P^*, R^*-M^*)の決定

化合物 (R^*-P^*)-**161** と (R^*-M^*)-**161** の相対配置を ^{1}H-NMR スペクトルを用いて決めた。化合物 (R^*-P^*)-**161** と (R^*-M^*)-**161** の ^{1}HNMR スペクトルは、H^a と H^b 以外は、シグナルの状況が似ている。そして、化合物 (R^*-P^*)-**161** の H^a と H^b は、化合物 **51** の相当するプロトンと比べて低磁場にでているが、化合物 (R^*-M^*)-**161** の H^b は、化合物 **51** の相当するプロトンと比べて高磁場にでている(Table 3-2)。これは、環 **A**、環 **B**、環 **C** と環 **D** が同一平面にあり、メチル基とぶつかるために環 **F** がその平面からずれている構造をとっていると考えられる。そのときに、化合物 (R^*-P^*)-**161** のH^a は平面から遠ざかる方向にでて、OH^b は平面上にあると考えられる。このため、H^b はアセチレンの反遮蔽領域にあり低磁場にシフトしていると考えた。それとは異なり、化合物 (R^*-M^*)-**161** のH^a は平面上にあり、OH^b は平面から遠ざかる方向にでていると考えられる。このため、OH^b はアセチレンの反遮蔽領域から離れるため高磁場にシフトしていると考えられる。このことから、化合物 (R^*-P^*)-**161** と化合物 (R^*-M^*)-**161** の相対配置を決定した。

同様にして、化合物 (R^*-P^*)-**160**, (R^*-P^*)-**162**, (R^*-P^*)-**163**, (R^*-P^*)-**164** および (R^*-P^*)-**165** の相対配置を、化合物 (R^*-M^*)-**160**, (R^*-M^*)-**162**, (R^*-M^*)-**163**, (R^*-M^*)-**164** および (R^*-M^*)-**165** の相対配置をそれぞれ決定した(Figure3-19)。



(R^*-P^*)- **161**　　(R^*-M^*)-**161**

Figure 3 - 19

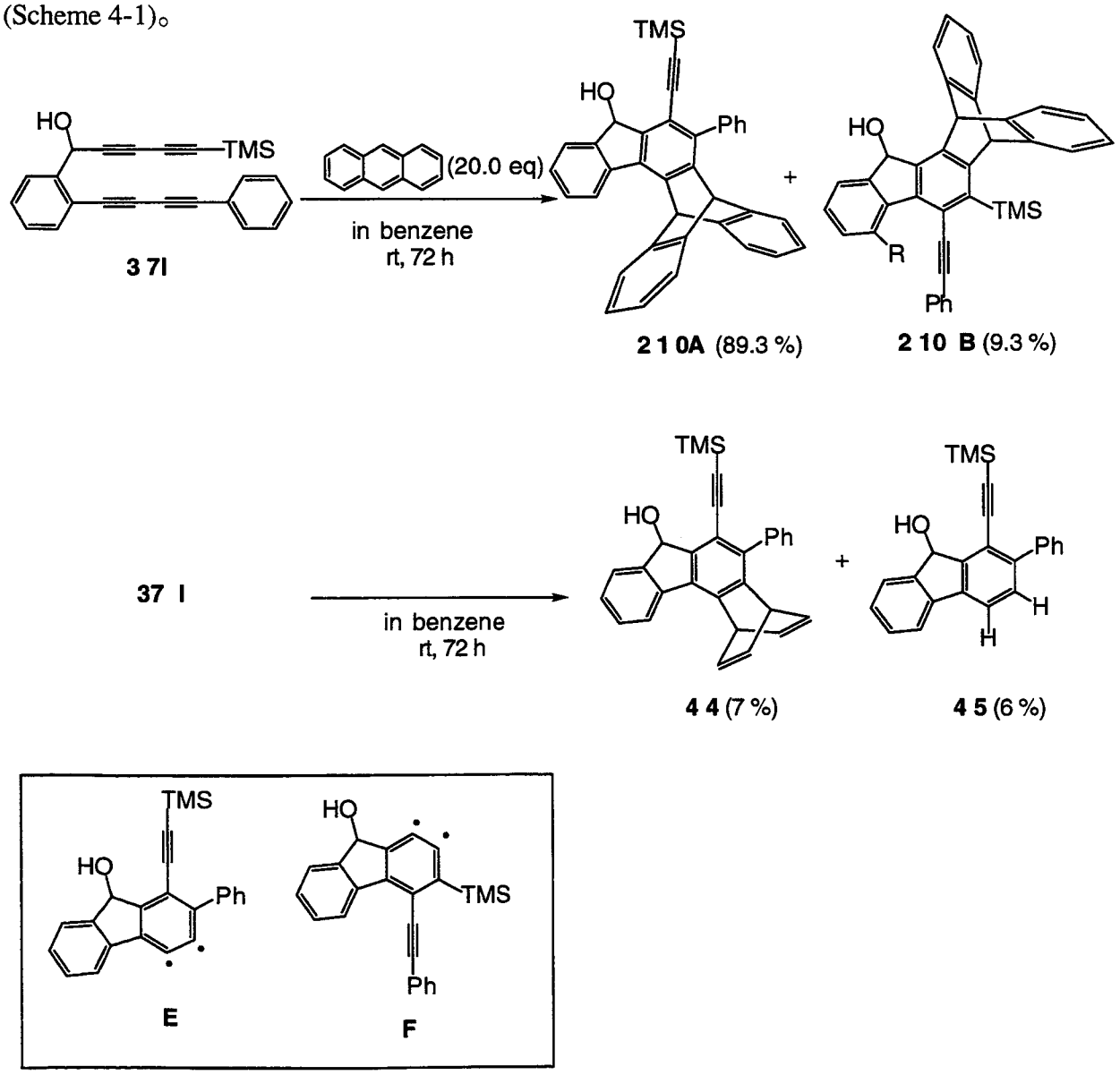
第４章　多環式芳香族化合物の生成機構

第１節　非共役芳香族テトラインの渡環芳香環化反応機構

○中間体 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **E**, **F** の捕捉と生成物の配向

中間に生成されるジラジカルを捕捉する目的で、非共役芳香族テトライン化合物 **37l** をベンゼン溶媒中 (50 mM)、アントラセン (20 eq.) 存在下、室温で反応させたところ、架橋化合物 **210A** (89.3 %) と **210B** (9.3 %) が得られた。

一方、非共役芳香族テトライン化合物 **37l** をアントラセンを加えないでベンゼン溶媒中 (50 mM)、室温で反応させたところ、**45** (6 %) と **44** (7 %) が低収率で得られた。**210B** に相当する環化体が得られなかったのは収率が低いためと思われる。これらの結果から、1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル中間体 **E**, **F** の存在を示すことができた (Scheme 4-1)。

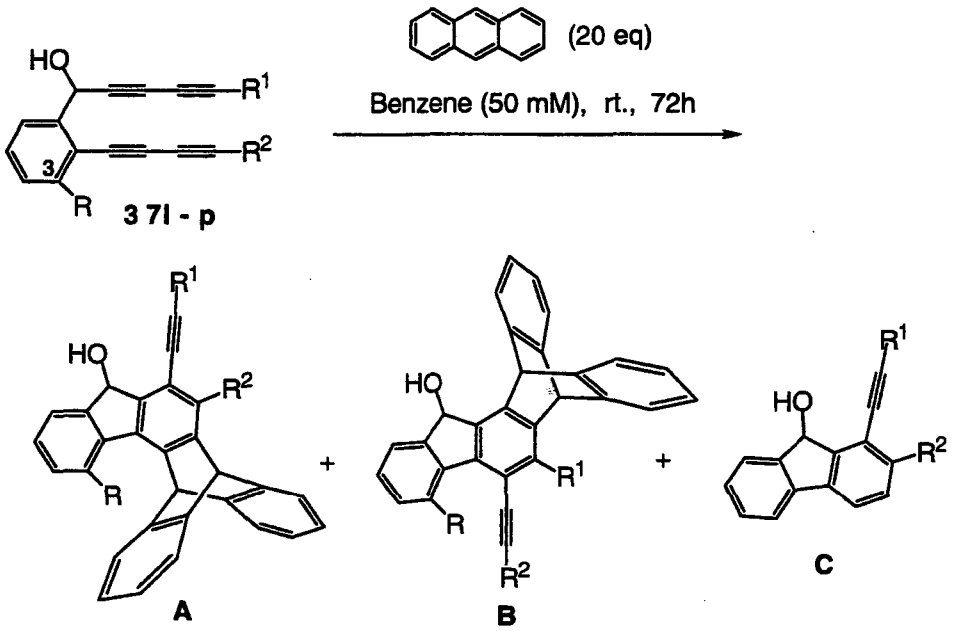


Scheme 4 - 1

渡環反応の立体選択性を明らかにするために二つの末端アセチレン炭素上の置換基を変換して渡環反応を行い、架橋化合物 **A** と **B** の生成比を調べた。結果を Table 4-1 に示した。すなわち、

- **37o** と **37p** の渡環反応生成物の生成比 (**A**:**B**) を比較するとベンゼン環の 3 位のメチル基は **A** の生成を優位にする。
- **37m** の渡環反応では低収率 (27.8 %) ながら **A** が優先して生成されている。
- **37l, 37n, 37o** では、**A** を主生成物とし、**B** を副生成する。

Table 4 - 1. 37 l - p の環化反応



entry	テトライン	R	R^1	R^2	yield (%)* 生成物 A		生成物 B		生成物 C		生成比 A : B
1	**37 l**	H	TMS	Ph	**210A**	89.3	**210B**	9.3	———		9.6 : 1
2	**37 m**	H	TMS	TMS	**211A**	27.8	**211B**	0	**211C**	3	1 : 0
3	**37 n**	H	Ph	TMS	**212A**	47.3	**212B**	28.6	———		1.7 : 1
4	**37 o**	H	Ph	Ph	**213A**	65.4	**213B**	20.7	———		3.2 : 1
5	**37 p**	Me	Ph	Ph	**214A**	81	**214B**	0	———		1 : 0

* isolated yield

化合物 **37p** (R = CH_3, R^1 = Ph, R^2 = Ph) および化合物 **37l** (R = H, R^1 = TMS, R^2 = Ph) の反応において、**A** が優先的に得られたことは、テトライン誘導体の末端アセチレン炭素上の置換基 R 又は R^1 がより大きくなればなるほど、1,2-ジラジカル中間体 **F** に比べて1,2-ジラジカル中間体 **E** が優先的に生成されるためと考えられる(Scheme 4-2)。

1,2-ジラジカル中間体 **E** が優先的に生成される理由として、

1) 立体的にかさ高い TMS 基のために、1,4-ジラジカル中間体の C6 のラジカルが三重結合の C1 に付加反応しにくい。

2) ベンゼン環の 3 位のプロトン (またはメチル基) とフェニルエチニル基の C7-C8 の三重結合の間に立体反発がある。

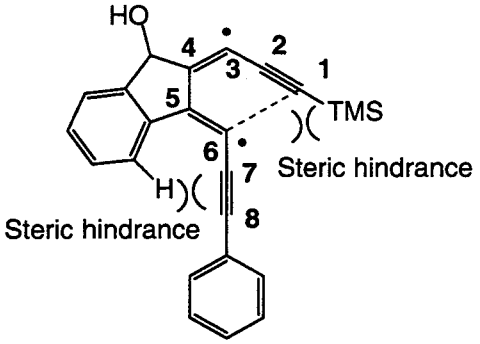
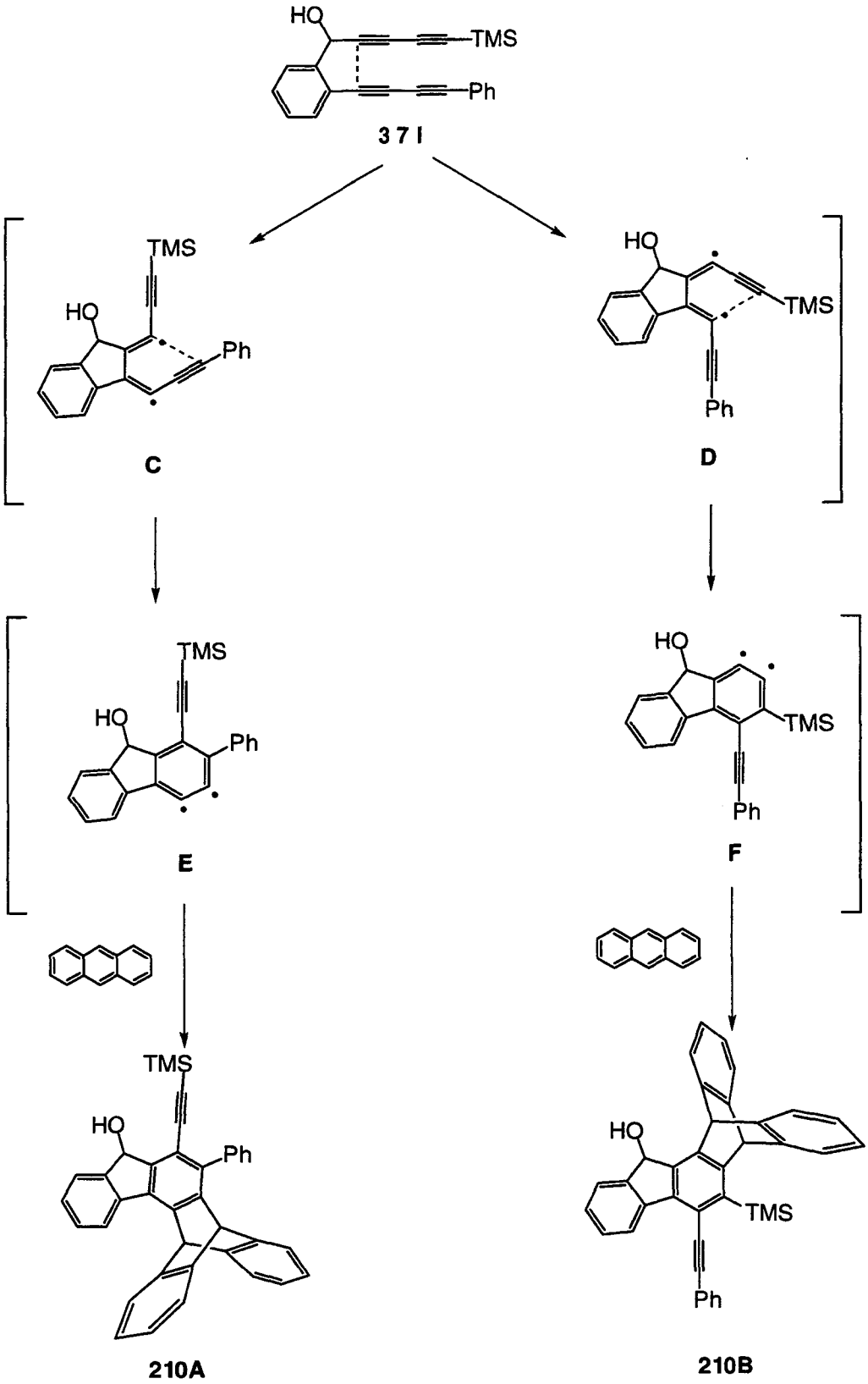


Figure 4-1

を挙げることができる(Figure 4-1)。

37 の渡環反応の生成機構を Scheme 4-2 にまとめた。

テトライン誘導体**37l** は渡環反応の最初の段階で、1,4-ジラジカル **C**, **D** を形成する。ついで芳香環化反応により 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル中間体 **E**, **F** を与える。1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **E**, **F** はアントラセンと Diels-Alder 反応しそれぞれ **210A**, **210B** を与える。


HO
TMS
Ph
371
TMS
HO
Ph
C
HO
TMS
Ph
D
TMS
HO
Ph
E
HO
TMS
Ph
F
TMS
HO
Ph
210A
HO
TMS
Ph
210B

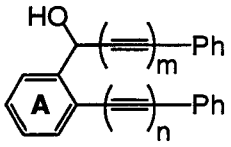
Scheme 4 - 2

○三重結合の数およびベンゼン環 **A** の変換と反応性について

渡環反応の反応性と構造の相関を調べた。

三重結合の数と反応性の関係を調べた[22](Table 4-2a)。非共役芳香族トリイン化合物 **180b, 180c** の渡環芳香環化反応は室温では進行しなかったが、ベンゼン溶媒中 80 °C で加熱還流すると反応が進行した。また、非共役芳香族ジイン化合物 **180d** を、ベンゼン溶媒中で還流しても反応は進行せず、トルエン溶媒中で 110 °C で還流すると反応が進行した。このことにより、化合物の相対的反応性は、ジイン体 **180d** ＜トリイン体 **180b, 180c**＜テトライン体 **180a** の順になり、三重結合の数と反応性との間に相関が見られた。

Table 4 - 2a



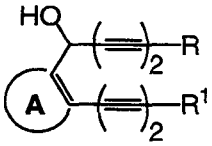
	反応条件
180 a (m = 2, n =2)	Benzene, 25 °C, 72 h
180 b (m = 1, n = 2)	Benzene, 80 °C, 37 h
180 c (m = 2, n = 1)	Benzene, 80 °C, 20 h
180 d (m = 1, n = 1)	Toluene, 110 °C, 140 h

この理由は、次のように考える。ブタジインは、エチンに比べて、HOMO エネルギーが増し、LUMO エネルギーが減少する[47]。すなわち、ブタジインは、エチンに比べて反応性が高い。故にブタジインを２つもつテトライン体 **180a** は、ブタジインを1つもつトリイン体 **180b, 180c** に比べて、反応性が高くなり、同様にブタジインを1つもつトリイン体 **180b, 180c** は、ブタジインをもたないジイン体 **180d** に比べて、反応性が高くなる。

ベンゼン環Aの効果を明らかにするために他の環誘導体の渡環反応を調べた[23](Table 4-2b)。

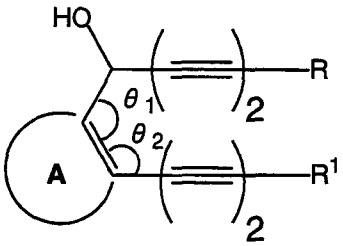
化合物 **181, 182a** はベンゼン溶媒中、室温では反応が進行しなかったが、80 °C で還流すると反応が進行した。しかし、化合物 **182b** は、キシレン溶媒中で還流しても反応は進行しなかった。また、化合物 **182c** をさらに高温条件であるアニソール溶媒中で還流しても反応は進行しなかった。このことにより、環 A と渡環反応の相対的反応性は、**182b, 182c** ＜ **181, 182a**＜ **180a** の順になり、環 A が反応性に強く影響することがわかった。,

Table 4 - 2b



		反応条件
181: A =		80 °C, 66h, benzene
182 a - c: A =	**182 a** (Q = S)	80 °C, 42h, benzene
	182 b (Q = O)	140 °C, 3days, xylene (no reaction)
	182 c (Q = NCH_3)	150 °C, 6h, anisole (no reaction)

この反応性の差異は、アセチレン差間の距離に関係すると考えられる。すなわち、6員環が5員環になることにより、θ_1やθ_2が大きくなり、2つのアセチレン鎖が、反応を起こすのに必要なコンホメーションをとるのに不利になると考えられる。Figure 4-2に基本骨格である、ベンゼン、シクロペンテン、チオフェン、ピロール、フランの構造を示す。シクロペンテン、チオフェンのθ_1やθ_2はベンゼンのものに比べ大きく、ピロール、フランではさらに大きなθ_1やθ_2の値をとっている[48]。



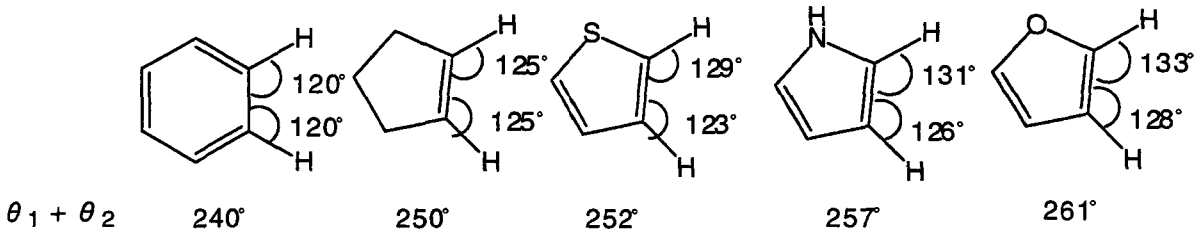
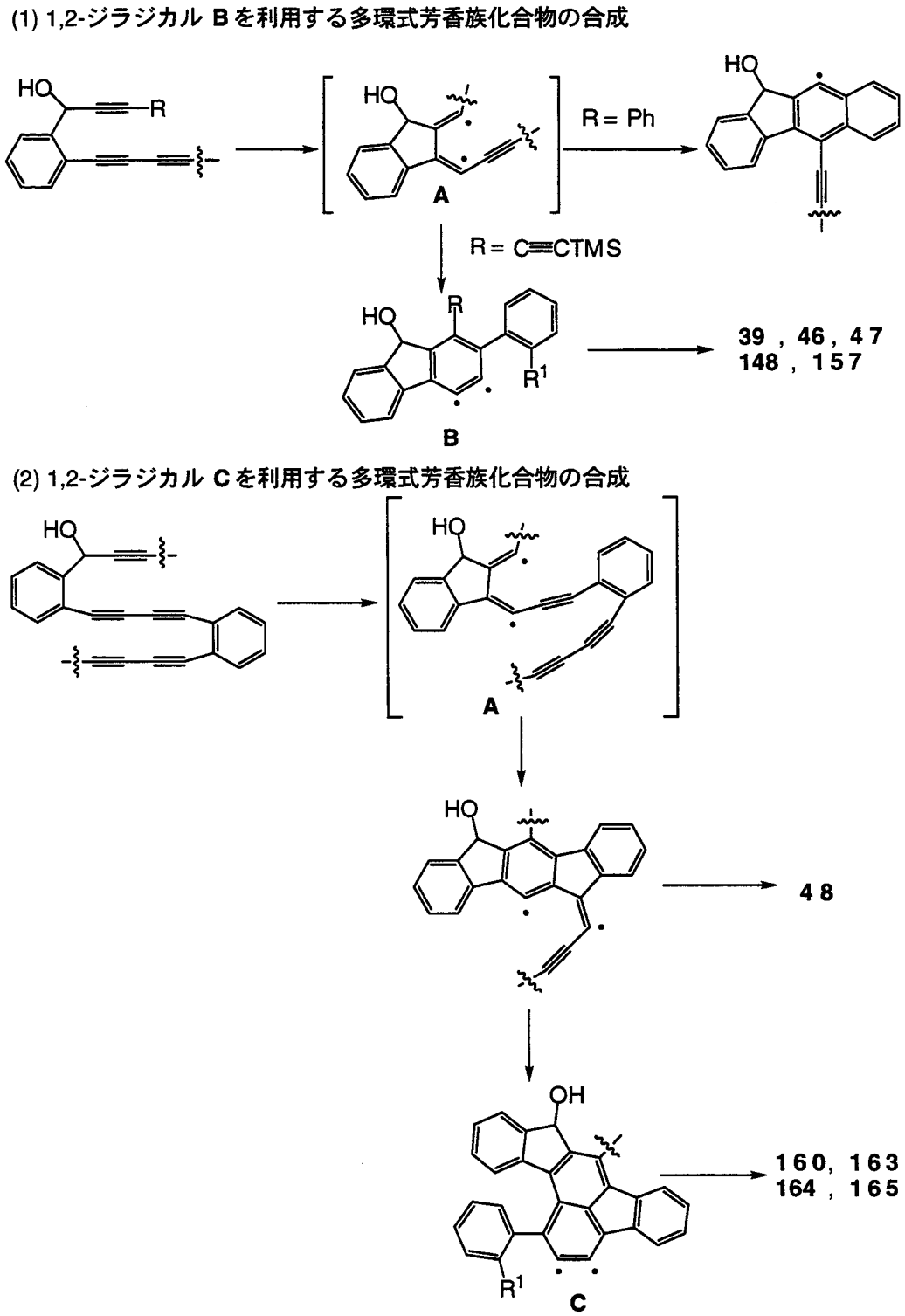


Figure 4 - 2

第２節　多環式芳香族化合物の生成機構

本研究において示された渡環芳香環化反応は基本的に Scheme 4-3 に示されるラジカルを経由して位置選択的に進行する。



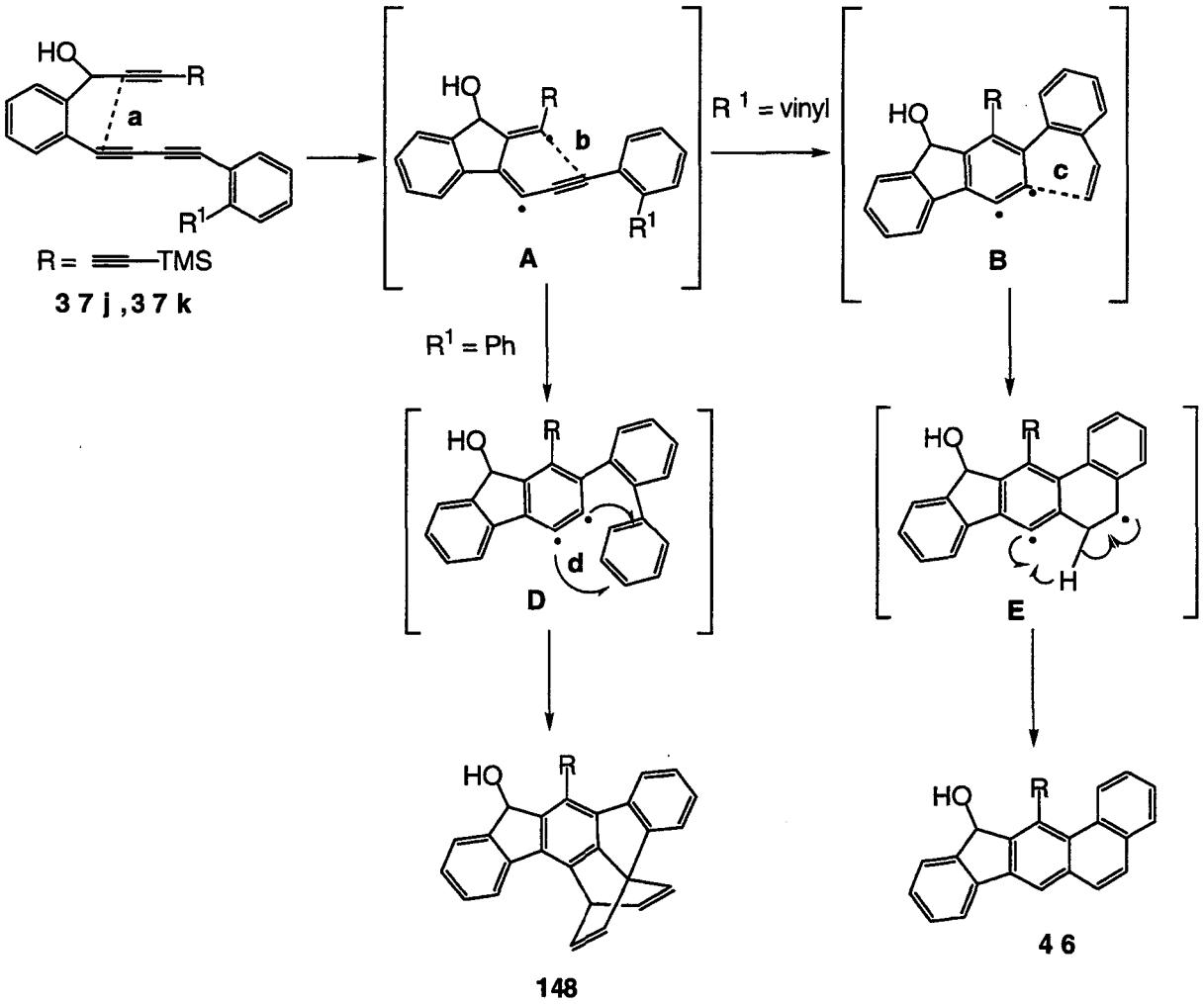
Scheme 4 - 3

反応の最初の段階で、まずジラジカル中間 **A** が形成され、アセチレン結合を介して 1,2- ベンザインタイプのジラジカル **B**, **C** を生成して、最終生成物に誘導される。以下の各節において個別に反応機構を示す。

A) 化合物 **46, 148** の生成機構

非共役芳香族テトライン化合物 **37j** は、ラジカル渡環芳香環化反応によってジラジカル **A** を形成し、ついで 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **B** を生成する。このラジカル **B** はビニル基と反応し、ジラジカル **E** を経てフェナンスレン誘導体 **46** を与える。

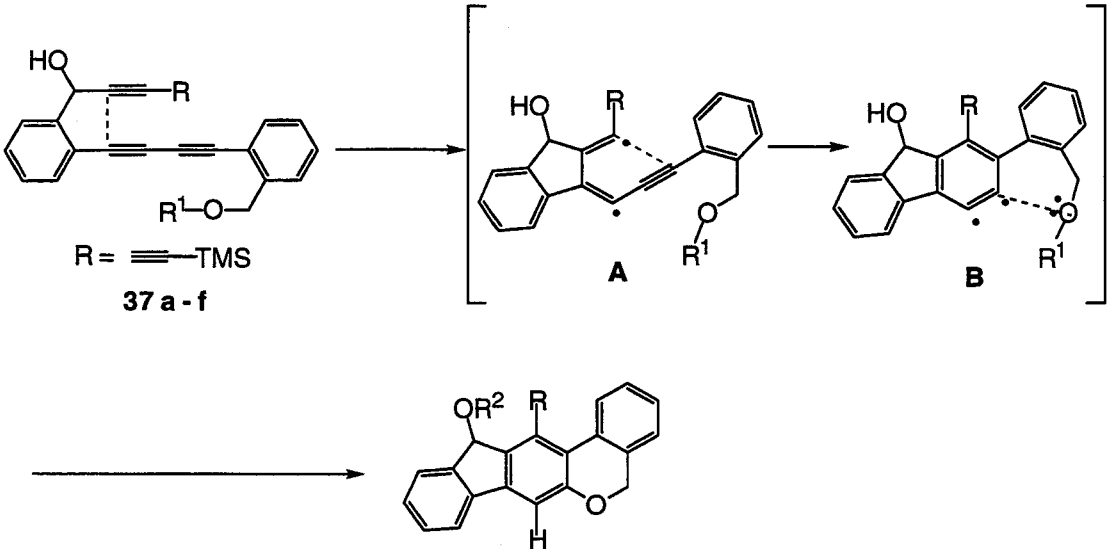
非共役芳香族テトライン化合物 **37k** の渡環芳香環化反応によって生成した1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **D** はフェニル基との分子内 Diels-Alder 反応により、**148** を与える(Scheme 4-4)。



Scheme 4 - 4

B-1) 化合物 **39, 150a-f** の生成機構

非共役芳香族テトライン化合物 **37a-f** は、ジラジカル中間体 **A** を形成し、ついで 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **B** を生成し、置換基とのアヌレーションにより、多環式芳香族化合物を与える。ジラジカル **B** から **39** および **150b-f** の生成過程で生成される活性反応種 (R^1) の構造は現在のところ明らかになっていない (Scheme 4-5) 。



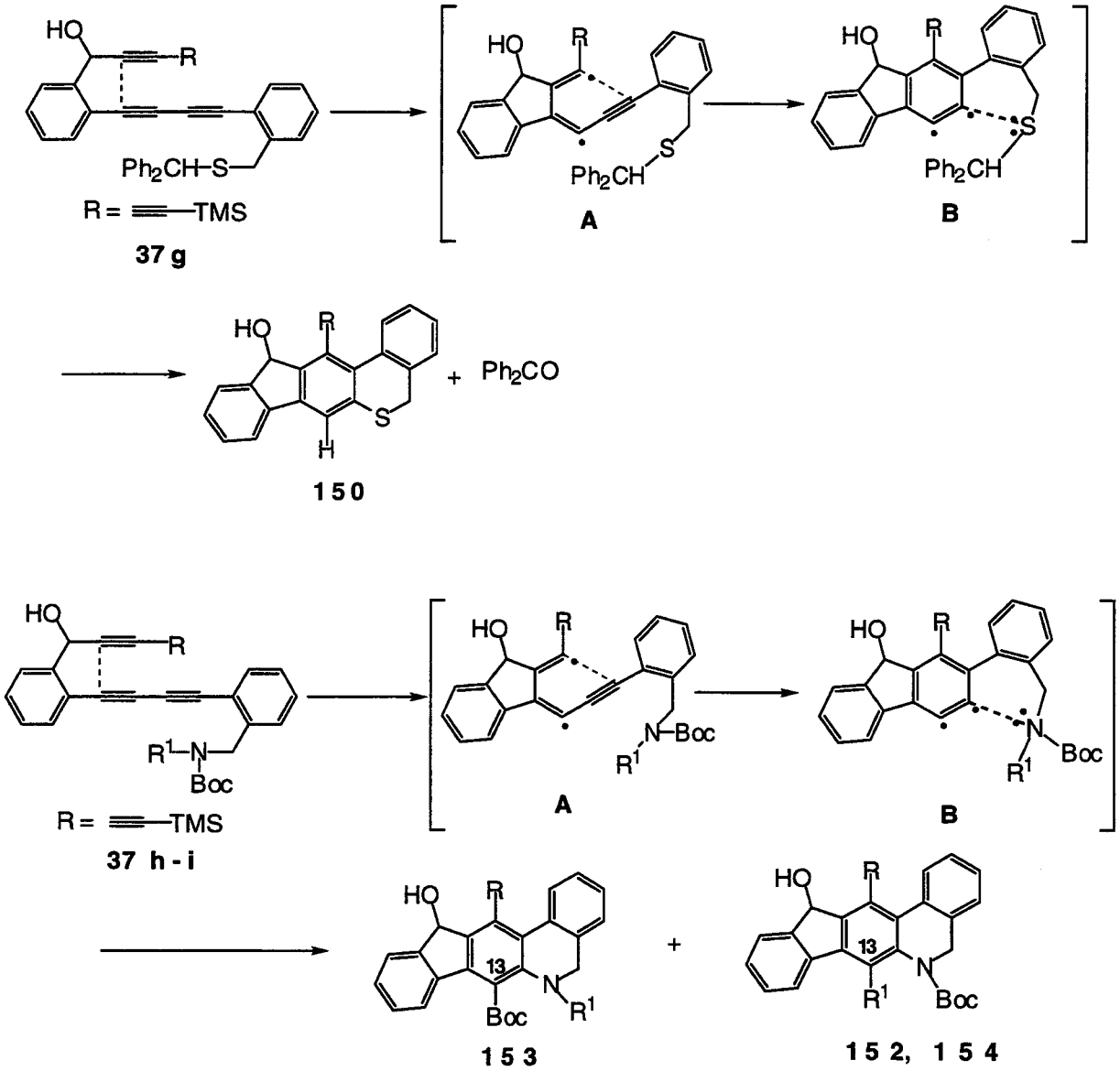
39 : R^2 = H

150b - f : $R^2 = R^1$

Scheme 4 - 5

B-2) 化合物 **150, 152, 153, 154** の生成機構

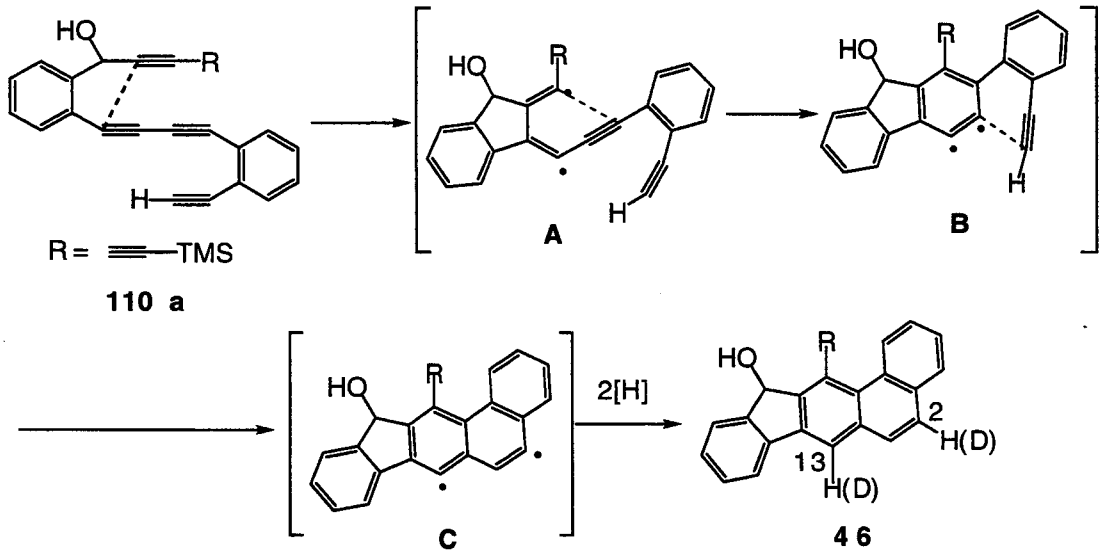
非共役芳香族テトライン化合物 **37g-i** の反応機構は、B-1) に示されるのと同様の機構で進行する。(Scheme 4-6)。



Scheme 4 - 6

C-1) 化合物 **46** の生成機構

非共役ペンタイン化合物 **110a** を、2-propanol-d_8 (10 eq)を含むベンゼン (50 mM) 溶媒中 反応させたところ、2 位と 13 位が重水素化された (^{1}H-NMR スペクトルによって 55% 以上重水素化されていることを確認) フェナンスレン誘導体を得た。このことから、非共役ペンタイン化合物 **110a** は、渡環芳香環化反応により 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル中間体 **B** を生成し、これがエチニル基とラジカル付加反応し、1,4 - ジラジカル中間体 **C** を与え、1,4 - ジラジカル中間体 **C** は水素供与体から、水素を引き抜いてフェナンスレン誘導体 **46** を与える (Scheme 4-7) 。



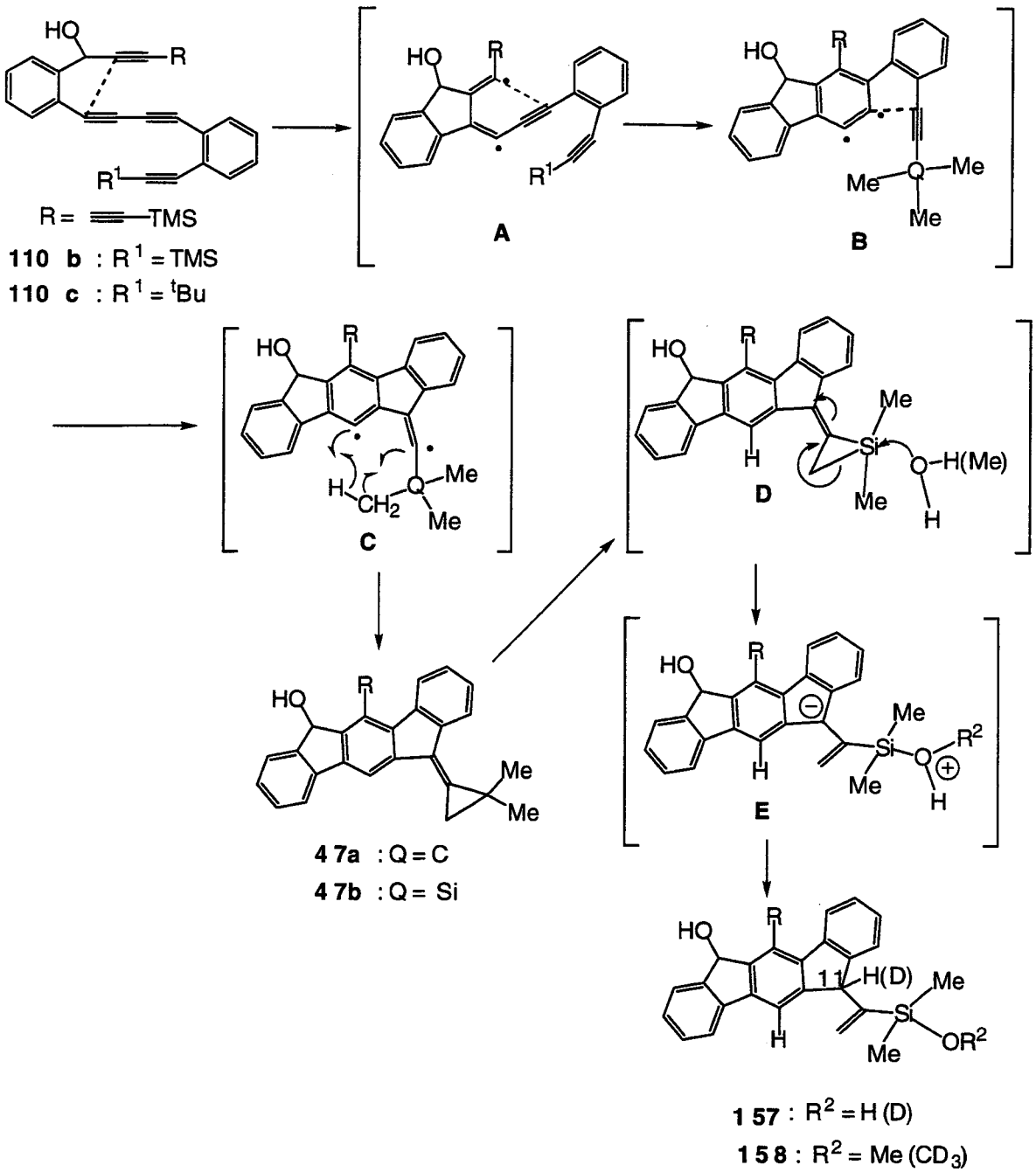
Scheme 4 - 7

C-2) 化合物 **47** と **157**(**158**) の生成機構

非共役芳香族ペンタイン化合物 **110b** を D_2O を含むベンゼン (50 mM) 中または 重メタノール中で反応させると 11 位が重水素化されたシラノール誘導体 **157** やシラエーテル誘導体 **158** を得た。

47a のシクロプロパン環の立体は、NOE 差実験から明らかにされた。非共役ペンタイン化合物 **110c** の渡環芳香環化反応は、位置選択的に進行している。

以上のことから、**110b** および **110c** の渡環芳香環化反応では、1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル中間体 **B** が生成され、中間体 **B** は、TMS—≡ 又は ^{t}Bu—≡ のエチニル基とラジカル付加反応して、1,4- ジラジカル中間体 **C** を与える。**C** は、メチル基から水素を引き抜き、シクロプロパン環を形成し **47** を与える。シリルシクロプロパン環は求核剤と反応して中間に **E** を生成しながら最終生成物 **157** および **158** を与える (Scheme 4-8)。

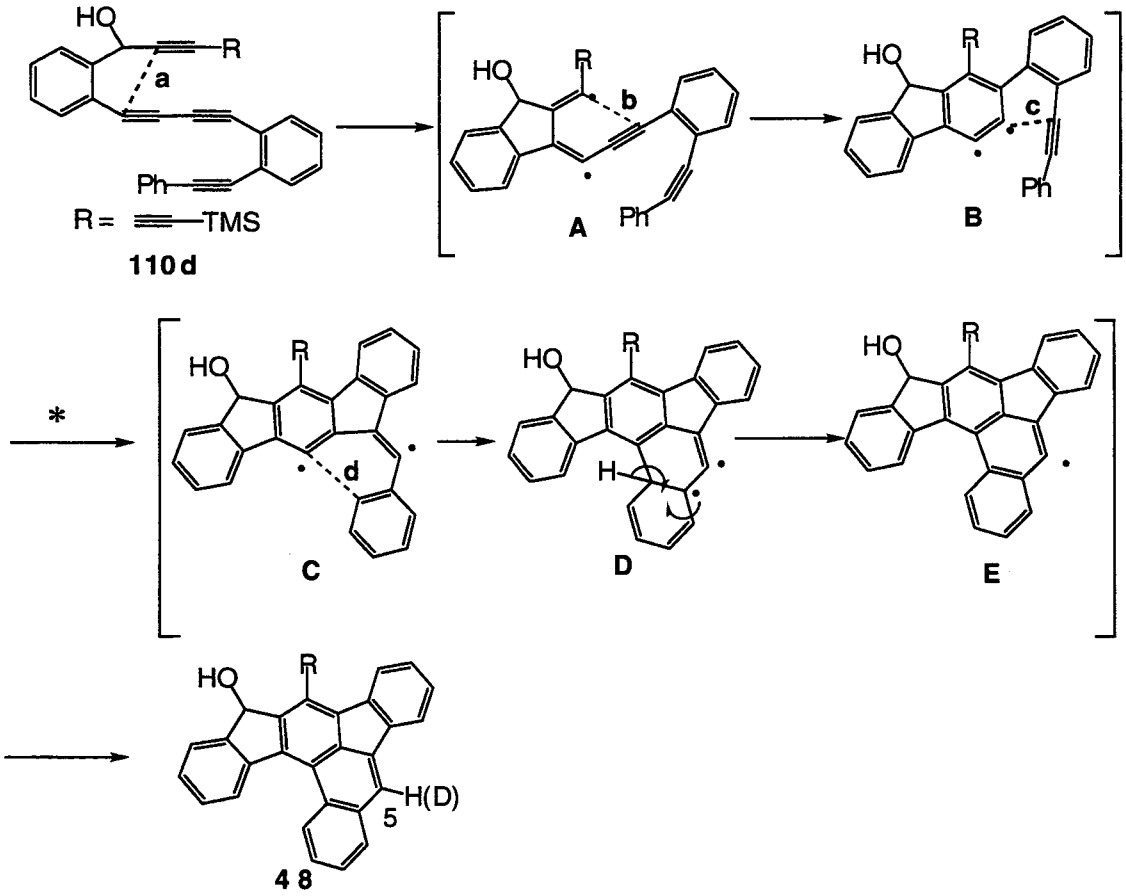

HO
R
R1
R = TMS
110 b : R1 = TMS
110 c : R1 = tBu
A
B
C
D
E
Me
Si
O-H(Me)
H
CH2
47a : Q = C
47b : Q = Si
R2
H(D)
OR2
157 : R2 = H (D)
158 : R2 = Me (CD3)

Scheme 4 - 8

C-3) 化合物 **48** の渡環芳香環化反応機構

非共役芳香族ペンタイン化合物 **110d** を、2-propanol-d_8 (10 eq)を含むベンゼン (50 mM) 溶媒中 反応させると、5 位が重水素化された (^{1}H-NMR スペクトルによって 85% 以上重水素化されていることを確認) ベンゾ[*b*]フルオランテン誘導体が得られた。1,2-ベンジンとフェニルエチニル基の反応は、S. F. Dyke (1966 年)と M. Stiles (1962 年) により既に報告されている[20]。

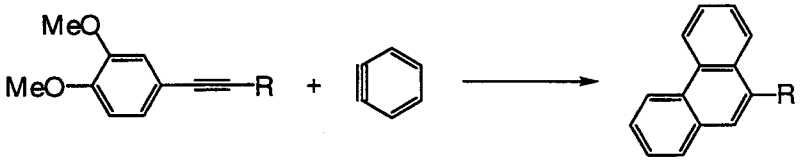
以上のことから、反応機構を次のように考えた。渡環芳香環化反応によって生成した 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **B** とフェニルアセチレンがラジカル付加反応し1,4 - ジラジカル中間体 **C** を与え、これが中間体 **D**, **E** を経て **48** を与える(Scheme 4-9) 。



Scheme 4 - 9

---

* S. F. Dyke et al., *Tetrahedron*, **22**, 2515-2521 (1966).



C-4) 中間体 **190** の C1-C6 環化反応と C2-C6 環化反応

1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカルと三重結合の付加反応において、置換基 R^1 が H のときは、C1-C6 環化反応をし、置換基 R^1 が TMS 基、^{t}Bu 基および Ph 基のときはC1-C6 環化反応より C2-C6 環化反応が優先的に進行した。この点に関して、次のように考えた[21] (Figure 4-3)。

1) 置換基 R^1 が H のときは、endo ラジカル **191** は exo ラジカル **192** よりも安定であるため C1-C6 環化反応が優先的に進行する。
2) TMS 基、^{t}Bu 基のようなかさ高い置換基の場合は、立体障害のためにC2-C6 環化反応が優先的に進行する。
3) Ph 基の場合は、アルケニルラジカルを安定化するためにC2-C6 環化反応が優先的に進行する。

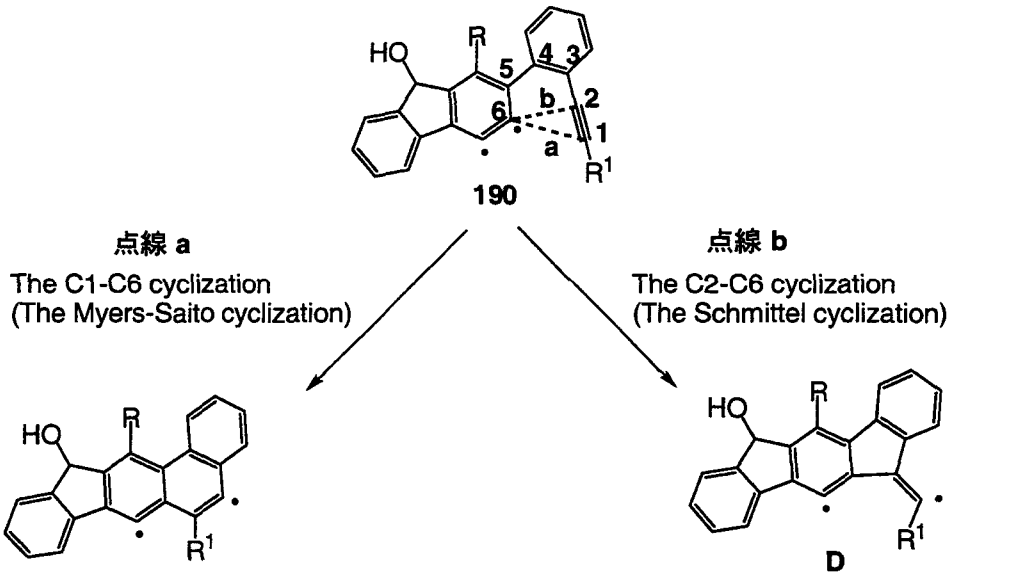
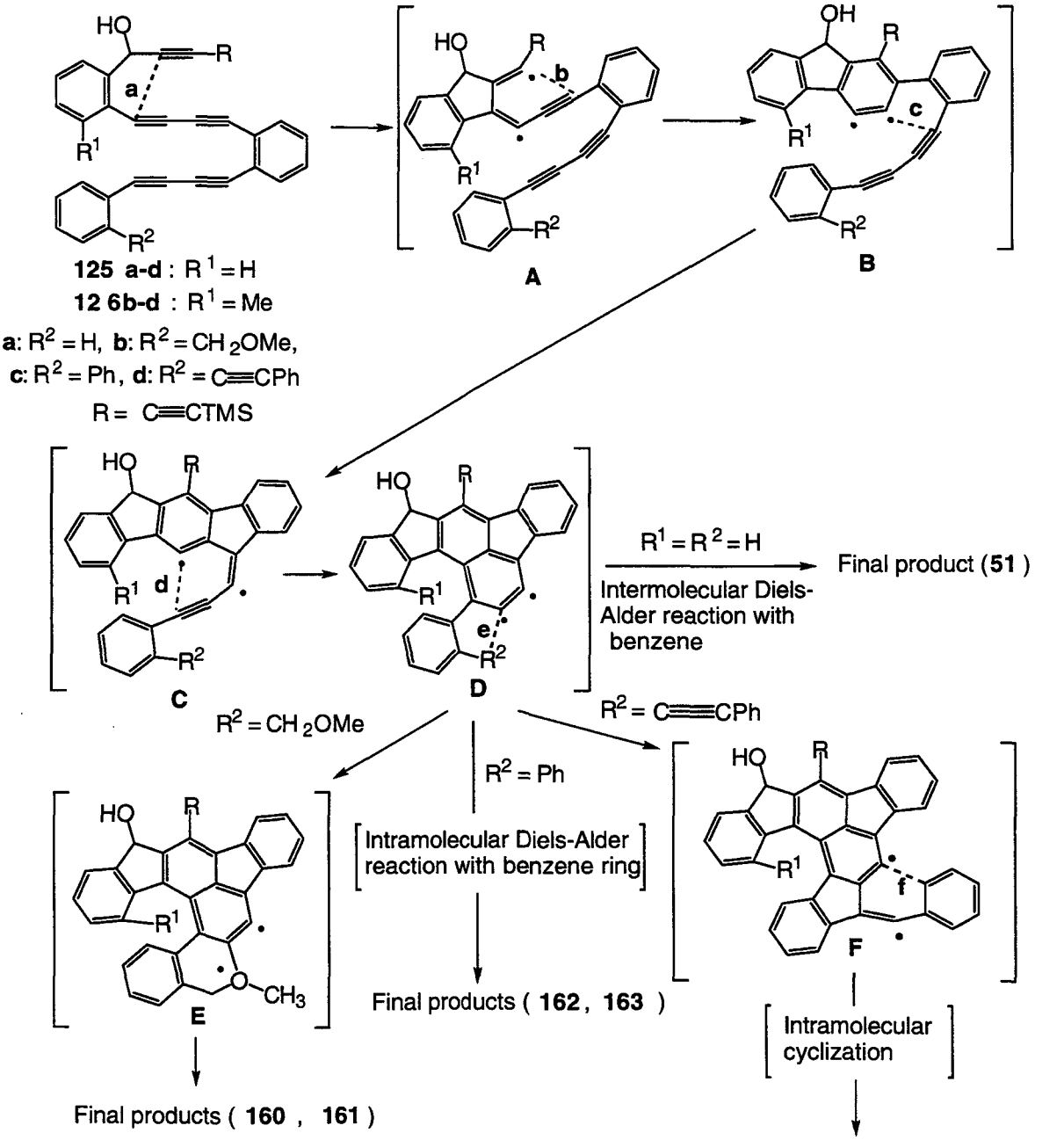


Figure 4 -3

D) 化合物 **51, 160-165** の生成機構

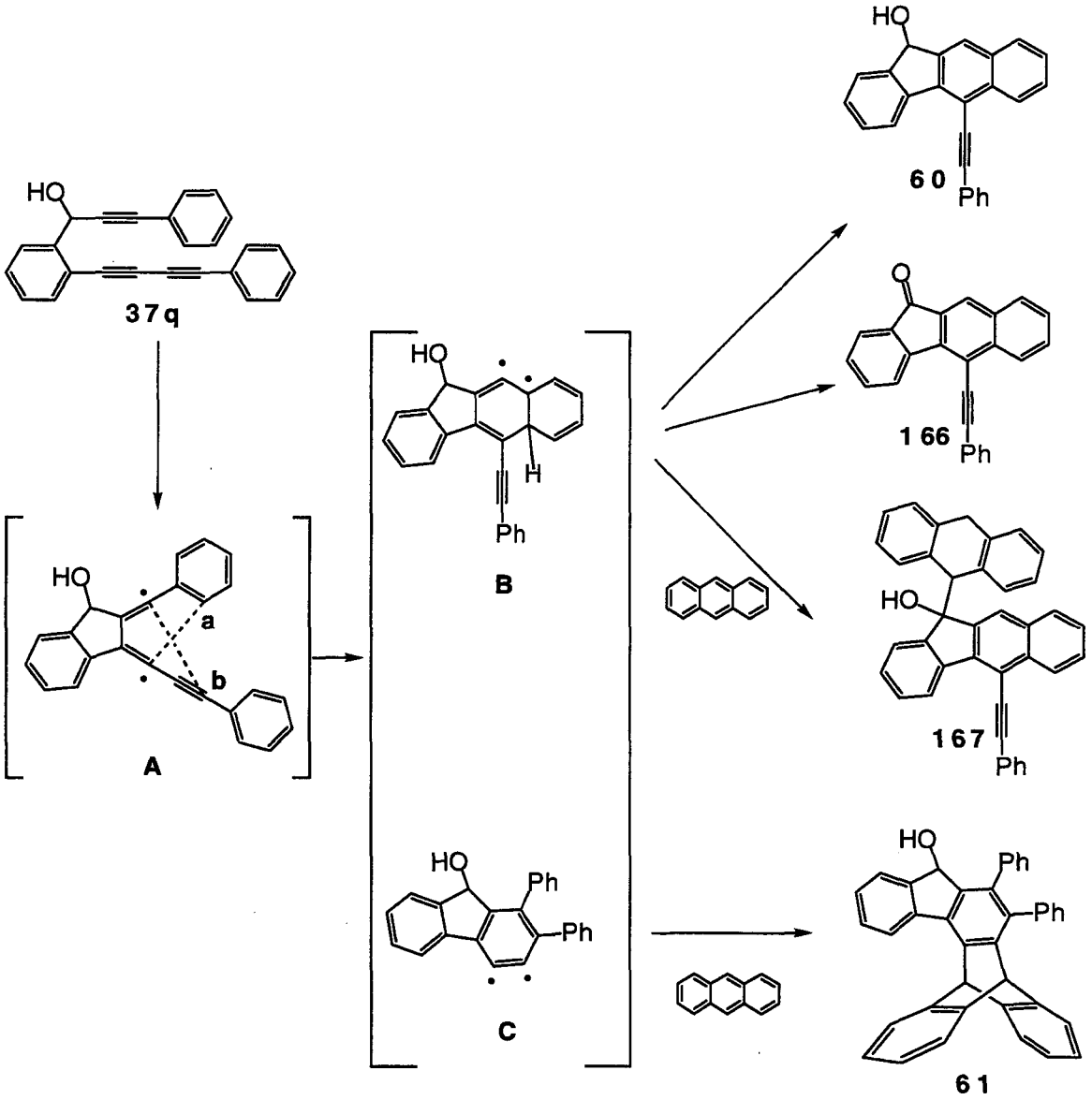
渡環芳香環化反応 により、1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル中間体 **B** を生成し、これが、ラジカルアクセプターであるフェニルブタジイニル基と反応し、**C** を経由して1,2-ジデヒドロナフタレンジラジカル **D** を生成する。最後に、**D** とベンゼンとの分子間Diels-Alder 反応により化合物 **51** を、フェニル基との分子内Diels-Alder 反応により化合物 **162, 163** を、メトキシメチル基とのアヌレーションにより **160, 161** を、フェニルエチニル基とのアヌレーションにより **164, 165** を与える(Scheme 4-10)。



Scheme 4 - 10

E) 化合物 **51, 160-165** の生成機構

非共役芳香族トリイン体 **37q** は、渡環反応により、中間体である 1,4-ジラジカル **A** を生成し、点線 **a** で芳香環化反応すればジラジカル中間体 **B** を経て化合物 **60, 166, 167** を与える。点線 **b** で芳香環化反応すれば 1,2-ジデヒドロベンゼンビラジカル中間体 **C** を経て、化合物 **61** を与える(Scheme 4-11)。



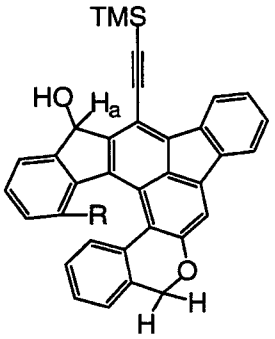
Scheme 4 - 11

^{1}H-NMR スペクトルを用いて、重ブロモベンゼン溶媒中の化合物 (**160, 161**) の(R*-P*)-ジアステレオマーと(R*-M*)-ジアステレオマー の熱平衡 を検討した。(R*-P*)-ジアステレオマー と (R*-M*)-ジアステレオマー の変換速度定数と半減期を求めた[24]。

○化合物 **160** の平衡速度定数と半減期

400 MHz の ^{1}H-NMR を用いて化合物 (R*-P*)-**160**の減少と化合物 (R*-M*)-**160** の増加を観察することにした。そこで、化合物 (R*-P*)-**160** と内部標準物質 (ベンジルエーテル) を入れた重ブロモベンゼン溶液 (1.4 g / l) をつくり、これを8 本の NMR チューブにわけた後、45 °C に保ったオイルバスで加温した。ある時間 (0, 91, 176, 275, 474, 629, 1390 分) にオイルバスからチューブを取出して氷浴で冷却し、それぞれの ^{1}HNMR を室温で測定した。ベンジルエーテルのメチレンプロトンの積分値を 1 とし、化合物 (R*-P*)-**160** の H_a の積分値と化合物 (R*-M*)-**160** の H_a の積分値を求めた。その結果を Table 5-1 に示した。

Table　5 - 1



(R*-P*)-**160** $\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ (R*-M*)-**160**

$x_e / a_0 \cdot \ln x_e / (x_e - x) = k_1 \cdot t$ (**eq 1**)

$k_1 \cdot (a_0 - x_e) = k_{-1} \cdot x_e$ (**eq 2**)

$t_{1/2} = (x_e / a_0) \cdot \ln 2 / k_1$ (**eq 3**)

t: 反応時間

a_0: (R*-P*)-**160**の初期濃度 (0.34)

x: 時刻 t で存在する (R*-M*)-**160** の濃度

x_e: 平衡にある (R*-M*)-**160** の濃度 (0.12)

t (min)	0	91	176	275	474	629	∞
(R*-P*)-**160** の H_a の積分値	0.34	0.29	0.26	0.23	0.22	0.22	0.21
(R*-M*)-**160** の H_a の積分値	0	0.05	0.08	0.10	0.12	0.12	0.12

次に、H_a の積分値を化合物濃度とし、$a_0 = 0.34$, $x_e = 0.12$ とした。 (R*-P*)-**160** から (R*-M*)-**160** への速度定数 k_1 を (eq 1) から、 (R*-M*)-**160** から (R*-P*)-**160** への速度定数 k_{-1} を (eq 2) から、半減期 $t_{1/2}$ を (eq 3) から求めた。結果は、各時間の k_1 の平均値から $k_1 = 3.7 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ ($t_{1/2} = 110$ min), $k_{-1} = 6.8 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ ($t_{1/2} = 60$ min) となった(Table 5-2)。

Table 5 - 2

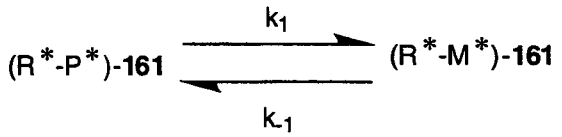
t (min)	0	91	176	275	474	629	∞
x ($mol \cdot l^{-1}$)	0	0.05	0.08	0.10	0.12	0.12	0.12
$x_e - x$ ($mol \cdot l^{-1}$)	0.12	0.07	0.04	0.02	0	0	0
$x_e / a_0 \cdot \ln x_e / (x_e - x)$	-	0.19	0.39	0.63	-	-	-
k_1 (s^{-1})	-	3.5×10^{-5}	3.7×10^{-5}	3.8×10^{-5}	-	-	-

○化合物 **161** の平衡速度定数と半減期

400 MHz の ^{1}HNMR を用いて化合物 (R*-P*)-**161** の減少と化合物 (R*-M*)-**161** の増加を観察することにした。そこで、化合物 (R*-P*)-**161** と内部標準物質 (ベンジルエーテル) を入れた重ブロモベンゼン溶液 (1.4 g / l) をつくり、これを8 本の NMR チューブにわけた後、125 °C に保ったオイルバスで加温した。ある時間 (0, 77, 180, 273, 404, 585, 720, 1320 分) にオイルバスからチューブを取出して氷浴で冷却し、それぞれの ^{1}HNMR を室温で測定した。

ベンジルエーテルのメチレンプロトンの積分値を 1 とし、化合物 (R*-P*)-**161** の H_a の積分値と化合物 (R*-M*)-**161** の H_a の積分値を求めた。その結果を Table 5-3 に示した。

Table 5 - 3



t (min)	0	77	180	273	404	585	720	∞
(R*-P*)-161 の H_a の積分値	0.36	0.33	0.27	0.23	0.21	0.19	0.18	0.17
(R*-M*)-161 の H_a の積分値	0	0.05	0.08	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17

次に、H_a の積分値を化合物濃度とし、$a_0 = 0.36$, $x_e = 0.17$ とした。(R*-P*)-**161** から (R*-M*)-**161** への速度定数 k_1 を (eq 1) から、(R*-M*)-**161** から (R*-P*)-**161** への速度定数 k_{-1} を (eq 2) から、半減期 $t_{1/2}$ を (eq 3) から求めた。結果は、各時間の k_1 の平均値から $k_1 = 2.0 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ ($t_{1/2}$ = 164 min), $k_{-1} = 2.2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ ($t_{1/2}$ = 149 min) となった (Table 5-4)。

Table 5 - 4

t (min)	0	77	180	273	404	585	720	∞
x ($mol \cdot l^{-1}$)	0	0.05	0.08	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17
$x_e - x$ ($mol \cdot l^{-1}$)	0.17	0.12	0.09	0.04	0.03	0.02	0.01	0
$x_e / a_0 \cdot \ln x_e / (x_e - x)$	-	0.17	0.30	0.68	0.82	1.0	1.3	-
k_1 (s^{-1})	-	2.2×10^{-3}	1.7×10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.9×10^{-3}	-

平衡速度定数の結果から、(R*-P*) は、(R*-M*) に比べて熱力学的に安定であることがわかった (Figure 5-1)。

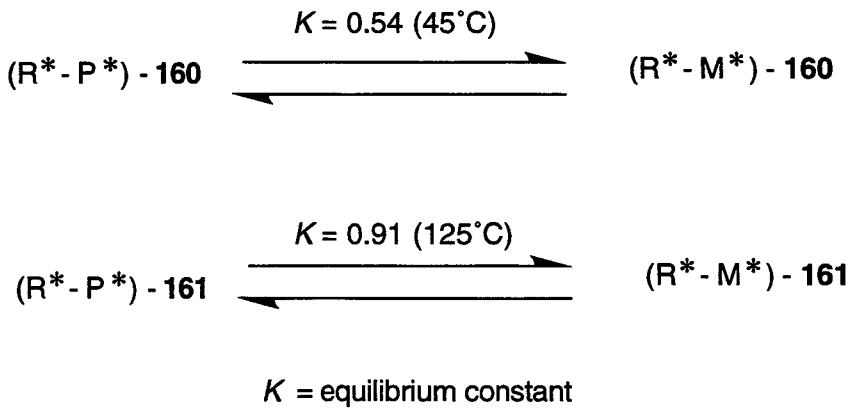


Figure 5 - 1

また 500W の水銀灯 を用いて同様に検討したが、光平衡は起きなかった。

第 6 章　渡環芳香環化反応の応用

非共役芳香族ポリイン化合物の渡環芳香環化反応を利用すると包接分子の合成やDNA切断にも適用できることが、末広、櫻井、菅根らにより明らかにされたので、あわせて付記する。

第 1 節 包接分子の合成

ホスト分子とゲスト分子の間に水素結合の様な配位結合的な相互作用があり、かさ高い置換基をもつ。これによりホスト-ホスト間の水素結合を抑制すると同時に、格子内に分子間空洞の形成を容易にする。このような化合物は 1968 年に戸田ら[25]により発見された‘車輪車軸型’の分子 **200** の発見に始まり、以降広く研究がなされ現在ではビナフチル構造をした化合物 **201**[26] や‘屋根型’の構造をした包接化合物 **202a-b**[27] も見い出されている(Figure 6-1)。

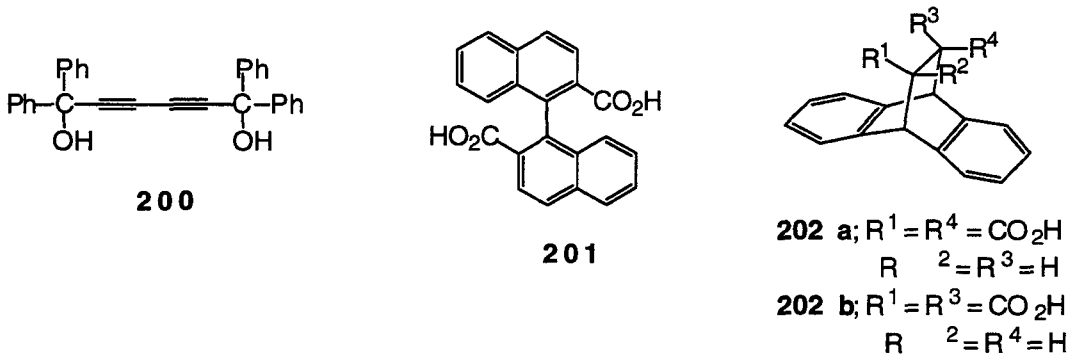
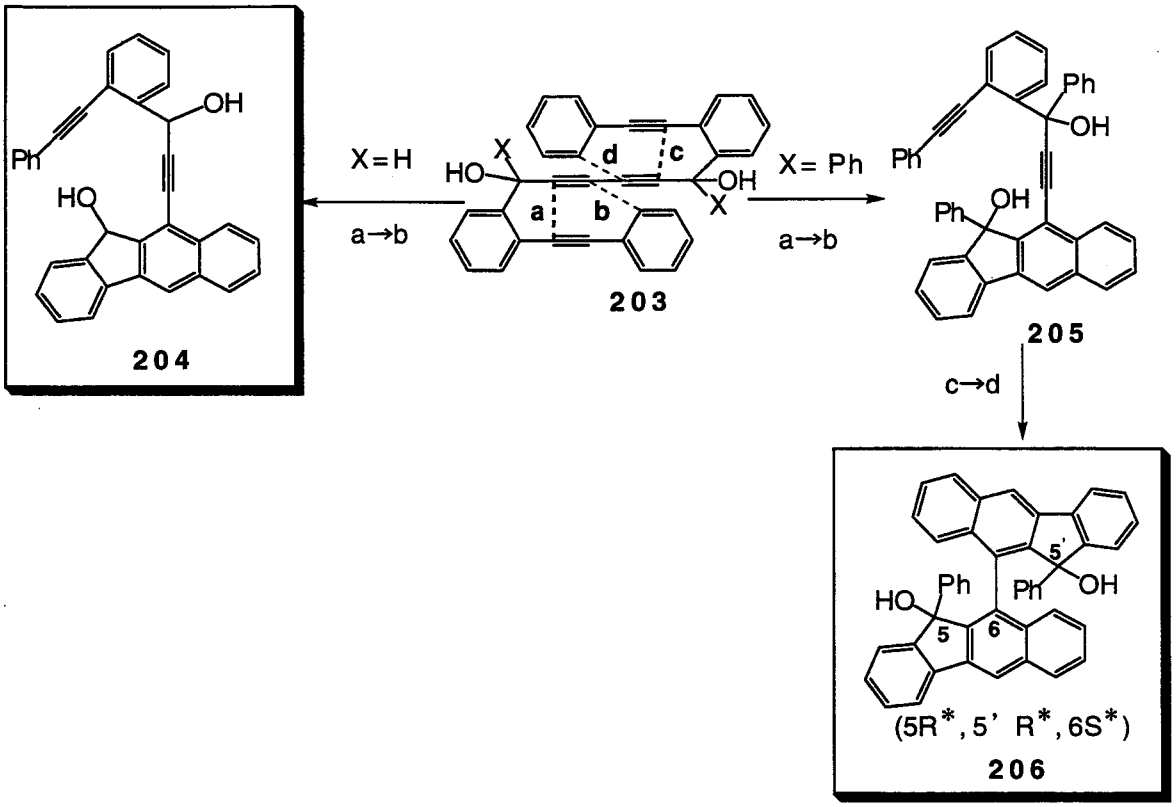


Figure 6 - 1

末広は、**203** の渡環芳香環化反応により合成されたベンゾフルオレノール誘導体の包接能について検討し、**204** が数種の極性物質と 1 対 1 の包接物質を形成すること、ビスベンゾフルオレノール **206** がさらに広範囲の化合物と包接結晶を形成することを明らかにした[28](Scheme 6-1, Table 6-1)。



Scheme 6 - 1

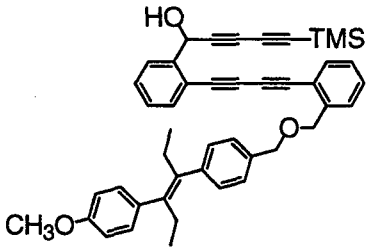
Table 6 - 1. Crystalline Inclusion Compounds

guest compd	host **204**	compd **206**
DMF	1:1[a]	2:1
DMSO	1:1	2:1
pyridine	1:1	2:1
Et_3N	1:1	1:1
CH_2Cl_2	–	1:1
acetone	1:1	2:1
2-butanone	1:1	
acetophenone	–	2:1
cyclopentanone	1:1	
cyclohexanone	–	2:1
benzophenone		1:2
benzaldehyde		2:1

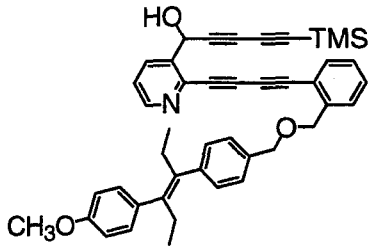
[a] Guest : host stoichiometry
Determined by ^{1}HNMR integration

第2節　DNA切断活性への応用

櫻井は、抗腫瘍化合物の創製を目的に、エストロゲン受容体アゴニストであるジエチルスチルベストロールの部分構造をもつ芳香族性非共役エンテトライン誘導体**207**及び**208**を合成し、DNA切断活性について検討した[30]。



207



208

○芳香族性非共役エンテトライン誘導体**207**及び**208**の切断活性の評価

ジエチルスチルベストロール構造をもつテトライン誘導体**207**及び**208**のDNA切断活性をスーパーコイル状プラスミドDNAのフォーム変化を指標として評価した。通常プラスミドDNAは環状二本鎖DNAがさらにねじれたスーパーコイル状の高次構造(form Ⅰ)をとっている。このform ⅠDNAの一本鎖のどこかが切断されると、蓄えられていたひずみが解消され、切れ目の入った環状DNA (form Ⅱ)となる。さらに最初の切断位置の近傍で相補鎖が切断されると、直鎖状 DNA (form Ⅲ)となる。従って、非常に高い感度で切断反応が検出できるので、種々の化合物のDNA切断活性を調べることができる。これらDNAの形状の違いはアガロースゲル電気泳動における泳動距離の違いとして観測される[29](Figure 6-2)。

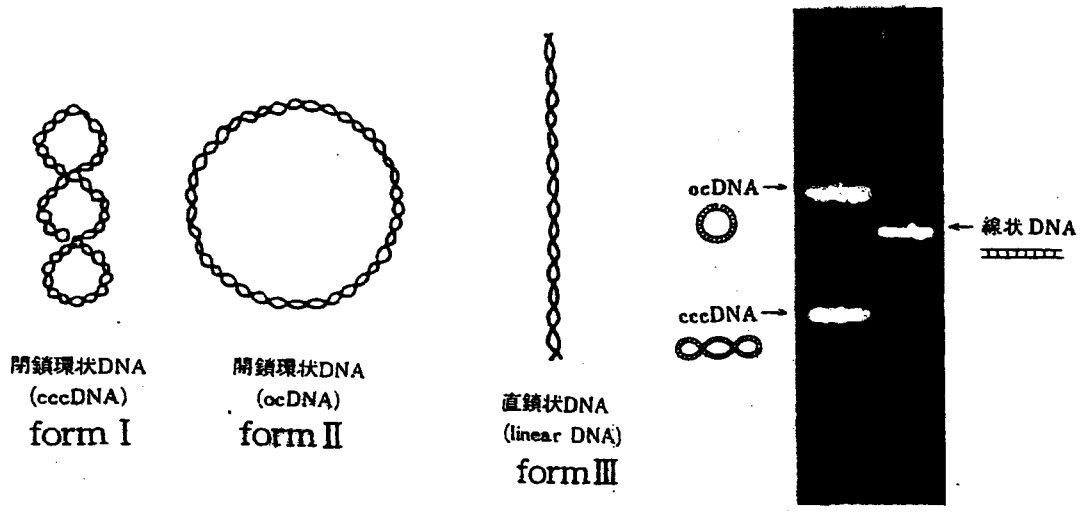
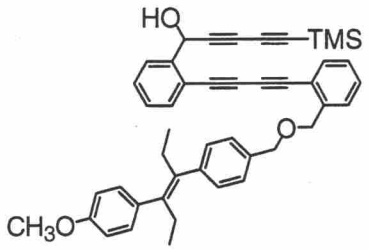


Figure 6-2　二本鎖DNAの3種の形態及びその未変性アガロースゲル中での移動度

○DNA 切断活性に対するテトライン誘導体 **207** 及び **208** の濃度効果

種々の濃度に調整したテトライン誘導体 **207** の DMSO 溶液を Bluescript II KS$^+$ プラスミド DNA の pH 5.0 Tris-acetate 緩衝溶液に加え、37 °C で 24 時間インキュベーションした。反応液をエタノール沈殿した後、エチジウムブロイドを含む 0.7 % アガロースゲルで電気泳動を行い、UV 照射下で DNA のバンドを撮影した。その結果 **208** は 1000 μM の濃度で活性を示した。一方、ピリジン環を導入した **208** は 500 μM の濃度で活性を示した。両化合物ともに、form I 及び form II が減少するという DNA 切断のパターンがよく一致している。**207** は 2000 μM の濃度で、**208** は 500 μM の濃度でform I 及び form II の量が大変薄くなっているが、これは DNA の完全分解と考えられ、ウエル上に見えるバンドは DNA の細分化の痕跡であると思われる。DNA 切断に高濃度を要している原因としては、活性種の特定が出来ていないため、詳細はわからないが、一つには、基質の緩衝溶液に対する溶解性の低さが関与していると考えられる。本実験で **208** が **207** に比べて活性がおよそ 2 倍向上した結果は、基質の溶解性が DNA 切断活性に関与していることを示唆し大変興味がもたれる(Figure 6-3, Figure 6-4)。



207

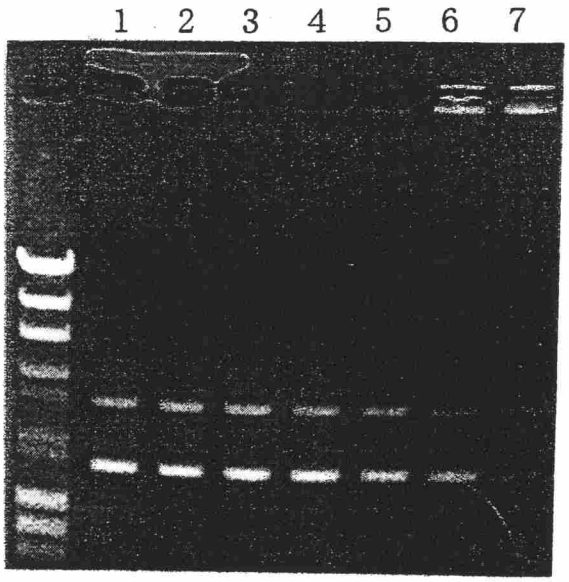
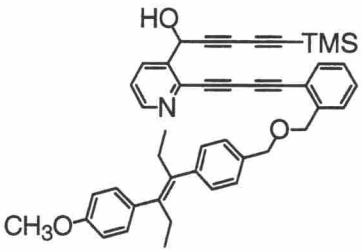


Fig. 6-3 Bluescript II KS$^+$ form DNA (2961b.p., 16.5 μg) was incubated for 24h at 37 °C in the presence of various concentration of **207** in 10 % DMSO in buffer (Tris-acetate, pH 5.0, 50 mM) and analyzed by electrophoresis (0.7 % agarose gel, ethidium bromide stain). Lane 1, DNA alone; lane 2, 10 μM; lane 3, 50 μM; lane 4, 100 μM; lane 5, 500 μM; lane 6, 1000 μM; lane 7, 2000 μM.



208

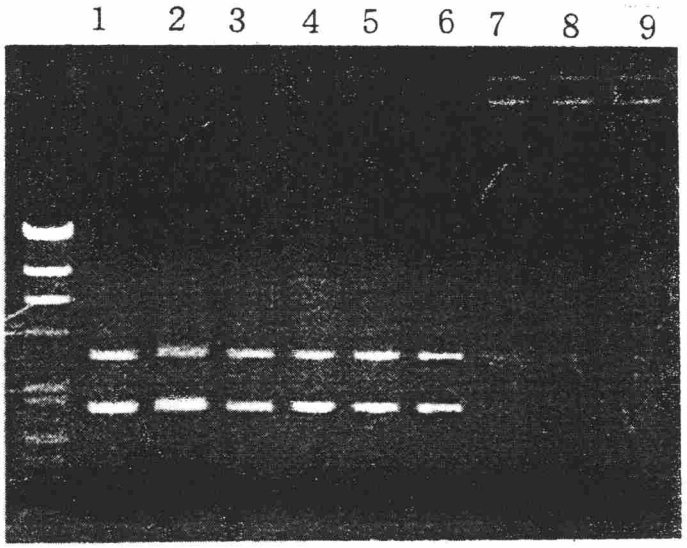


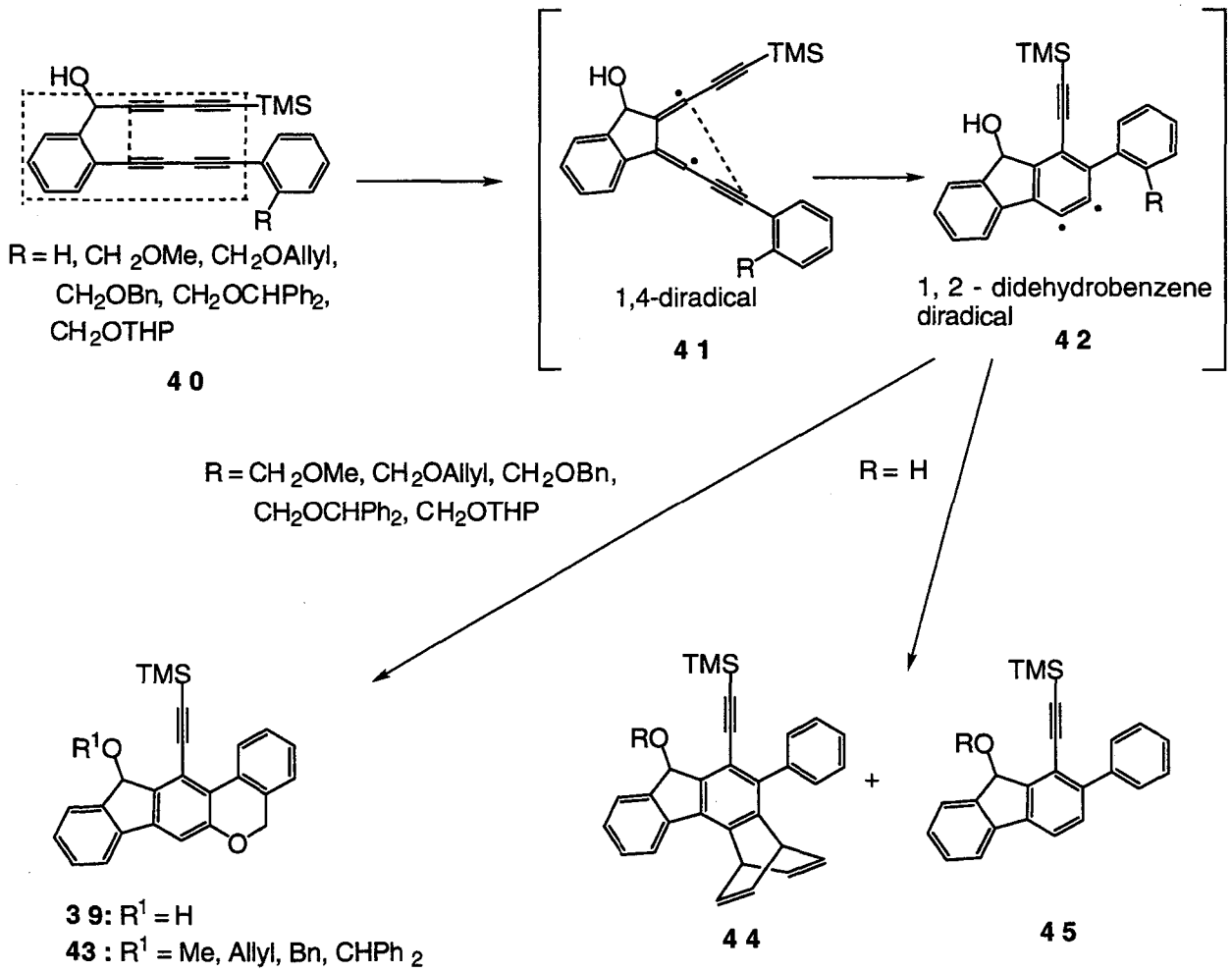
Fig. 6-4 Bluescript II KS$^+$ form DNA (2961b.p., 16.5 μg) was incubated for 24h at 37 °C in the presence of various concentration of **208** in 10 % DMSO in buffer (Tris-acetate, pH 5.0, 50 mM) and analyzed by electrophoresis (0.7 % agarose gel, ethidium bromide stain). Lane 1, DNA alone; lane 2, 1 μM; lane 3, 5 μM; lane 4, 10 μM; lane 5, 50 μM; lane 6, 100 μM; lane 7, 500 μM; lane 8, 1000 μM; lane 9, 2000 μM.

この様に本研究で見い出されたテトライン誘導体の渡環反応が有機合成および生物活性物質として利用可能であることが明らかにされた。

まとめ

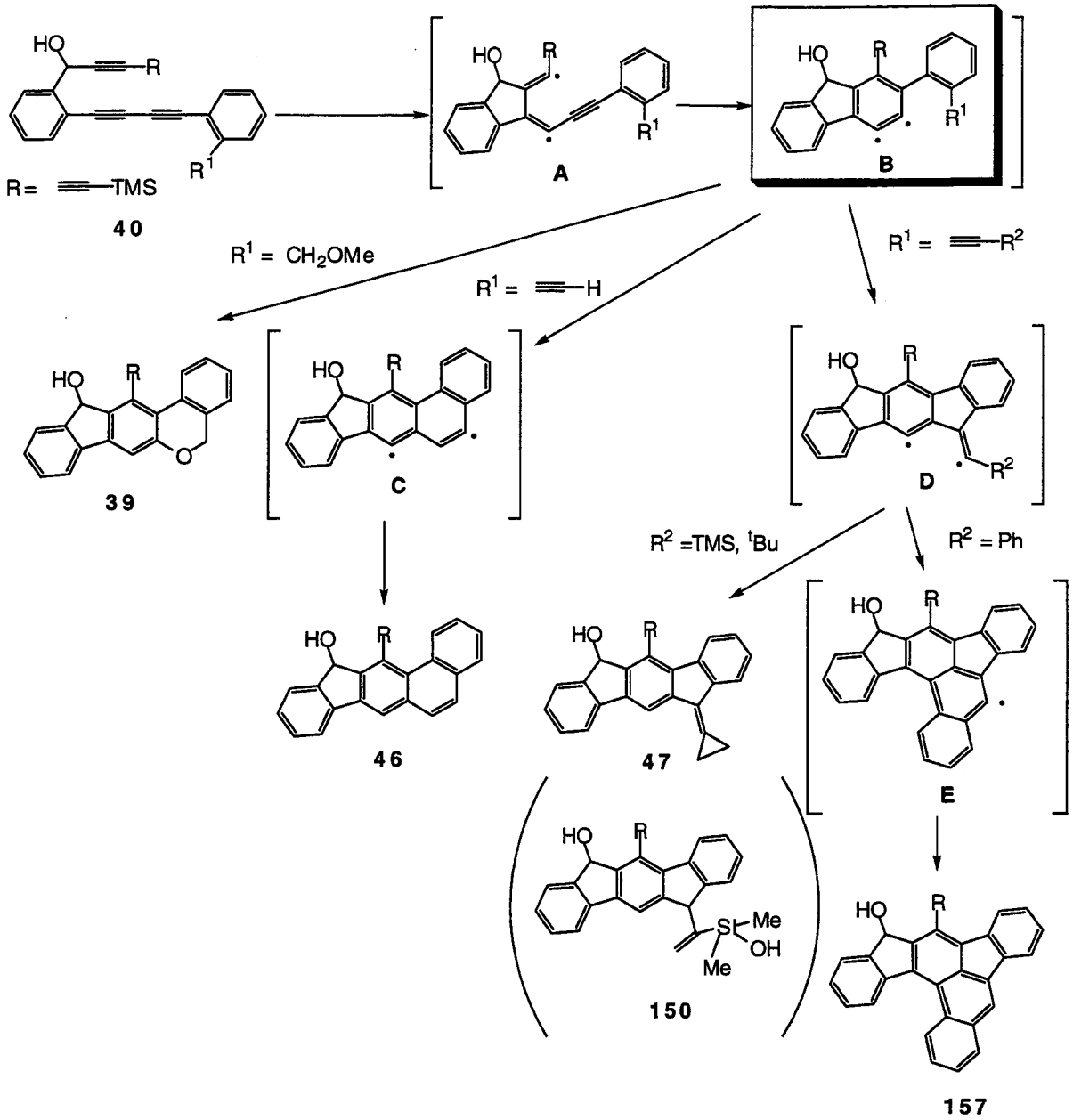
以上、筆者の研究をまとめると次のようになる。

1) 非共役(Z)-5-ウンデセン-1,3,8,10-テトライン骨格を有する化合物 **40** が、25 °C で渡環反応を起こし、まずインデノール-1,4- ジメチレンジラジカル **41** を生成し、ついで 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **42** を経由して多環式芳香族化合物 **39**, **43**, **44**, **45** を与えることを見い出した。この反応は Bergman 反応やMyers-Saito 反応とは異なる新しいタイプの渡環反応である。

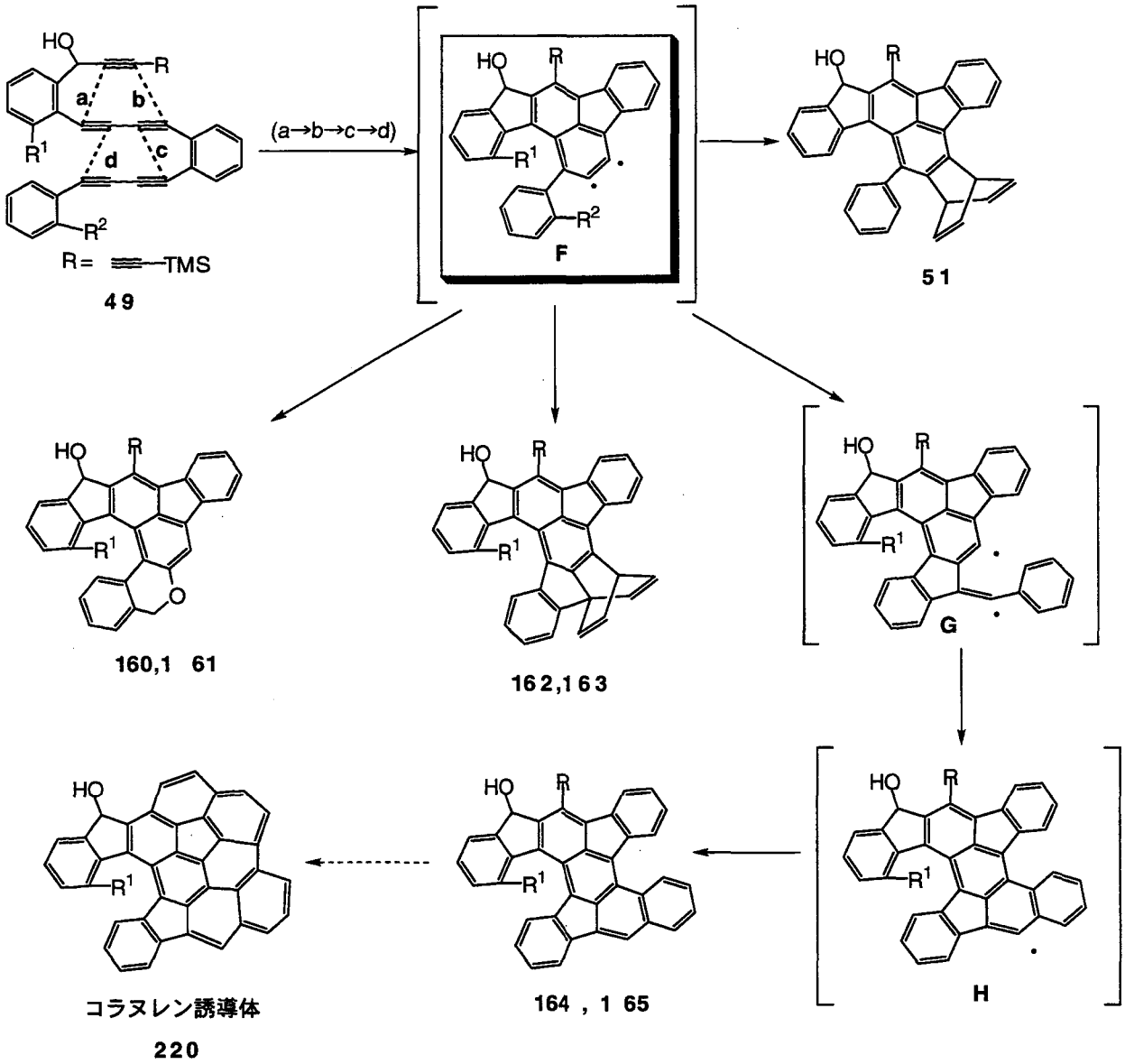


Scheme 1 - 7

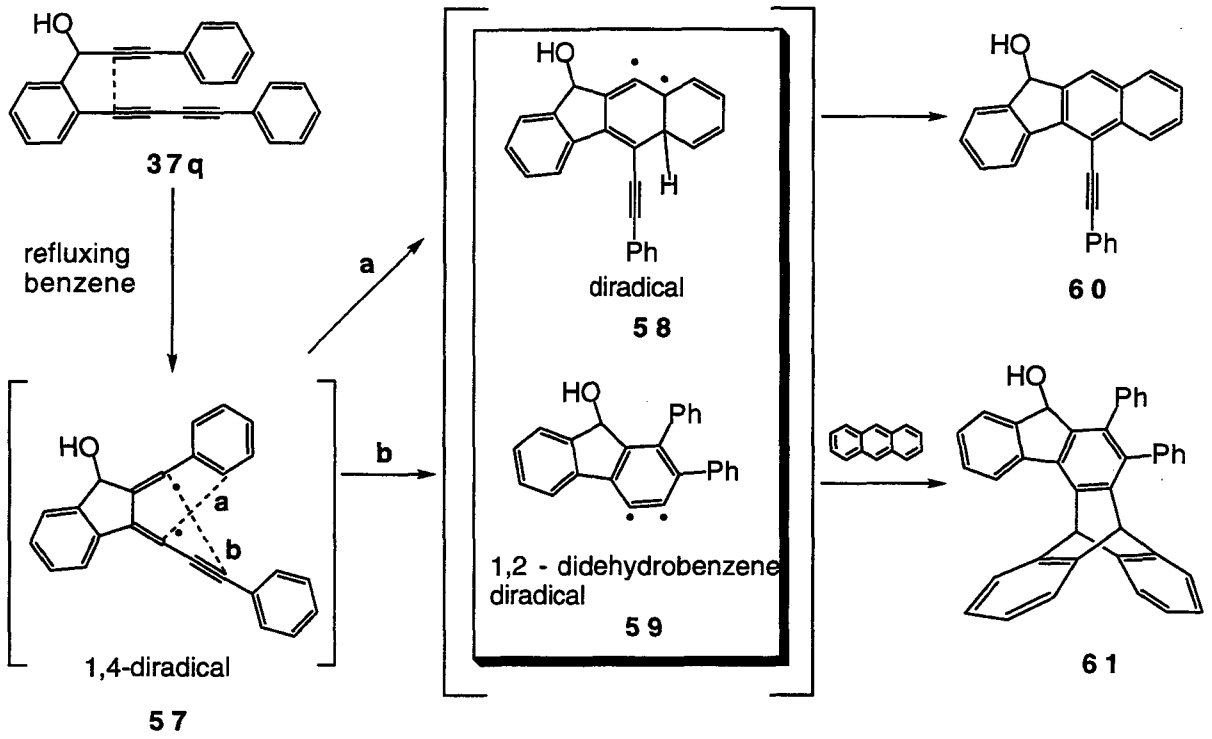
2) 非共役芳香族テトライン化合物 **40** の渡環芳香環化反応によって 1,2-ジデヒドロベンゼンジラジカル **B** を利用することでインデノールが縮合した種々の多環式芳香族化合物 **39**, **46**, **47**, **150** 及び **157** の合成を可能にした。



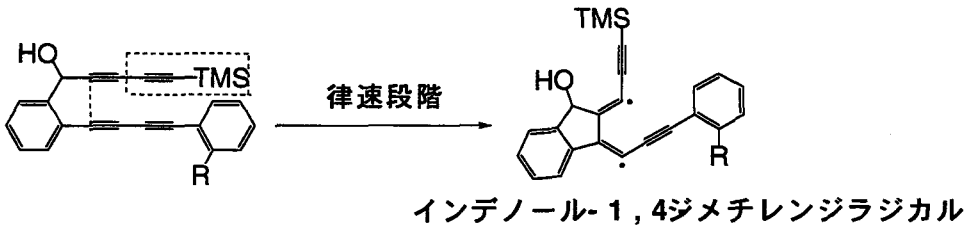
3) 非共役芳香族ヘキサイン化合物 **49** の渡環芳香環化反応によって生成する1,2-ジデヒドロナフタレンジラジカル **F** を利用することでインデノールが縮合した種々の多環式芳香族化合物 **51, 160, 161, 162, 163, 164** 及び **165** を与えることを見い出した。多環式芳香族化合物 **160, 161, 162, 163, 164** 及び **165** は、ヘリカル構造をもち、(R^*-P^*) 体と (R^*-M^*) 体の熱平衡を生じる。とりわけ、**164, 165** の骨格は、コラヌレンの前駆体になる可能性があり、C_{60} 合成との関連からも興味がもたれる。


HO
R
a
b
c
d
R1
R2
R= TMS
49
(a→b→c→d)
F
51
160,161
162,163
G
H
164，165
コラヌレン誘導体
220

4) 非共役芳香族トリイン化合物 **37q** の渡環芳香環化反応は、ベンゾフルオレノール骨格を与えることを見い出した。



5) この反応の律速段階はインデノール-1,4-ジメチレンジラジカル生成の過程にありC≡CTMS基は反応開始に重要な官能基として役立っている。



6) 本渡環芳香環化反応を利用して、新奇な包接分子の合成や中間に生成される活性反応種による DNA 切断などに成功しており、本反応の今後の展開に期待される。

実験項

合成反応の実験は特に断らないかぎりすべて磁気撹拌子を備えたフラスコ内でおこなった。アルゴン雰囲気下と明記していない反応については、水溶液中の反応を除き塩化カルシウム管をつけて水分の侵入をふせいだ。溶媒および試薬は特に断らない限り市販品を精製せずに使用した。精製必要時には文献にしたがっておこなった。本研究で使用した測定機器は以下の通りである。

融点(未補正)	Gallenkamp 微量融点測定装置
質量スペクトル	JEOL JMS-DX300
	JEOL JMS600
^{1}H, ^{13}C-NMR	JEOL JNM-LA400(400MHz for ^{1}H, 100MHz for ^{13}C)
IR	日立 260-30 型赤外分光光度計
UV	日立 U-3210 型可視紫外分光光度計
元素分析	PERKIN ELMER 240C
X 線結晶構造解析	Rigaku AFC-5R, Rigaku AFC-7R, Rigaku RAXIS-Ⅳ

NMR の測定にはテトラメチルシランを内部標準物質としておこなった。通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーや反応には Silica gel 60 (70-270 mesh ASTM, Merck) を使用し、フラッシュカラムクロマトグラフィーには Silica gel 60 (230-400 mesh ASTM, Merck) を使用した。

テトライン化合物 **37a-p**、ペンタイン化合物 **110a-d**、ヘキサイン化合物 **125a-c**, **126b-c** およびヘプタイン化合物 **125d**, **126d** は、室温で渡環芳香環化反応がおこるため、元素分析を行う純度まで精製することはできなかった。そのため、スペクトルデータは、NMR、IR、MASS のみ記述した。

state (HPLC) と記述してあるのは、再結晶ができなくて、高速液体クロマトグラフィーを用いて精製し、真空ラインで溶媒をとりのぞいたときの結晶状態をあらわす。

非共役芳香族ポリイン化合物 (トリイン、テトライン) の合成

ハロゲン体 **66a-f** の合成

Tetrahydropyranyl ether[31] **66a**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた100ml の三つ口フラスコに、2-ブロモベンジルアルコール **69** (2.0 g, 10.7 mmol)、塩化メチレン (40 ml) を加えた。この塩化メチレン溶液に、DHP (2.9 ml, 32.1 mmol), PPTS (550 mg, 1.07 mmol) を加え室温で撹拌した。30 分間後、水を加えてベンゼンで 3 回抽出し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗って、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、THP 体 **66a** (2.8 g, 97 %)を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.51(d, J = 8.1Hz, 2H), 7.29 (td, J = 7.6, 0.73Hz, 2H), 7.11 (td, J = 8.1, 1.2Hz, 2H), 4.82 (d, J = 13.4Hz, 1H), 4.77 (t, J = 3.4Hz, 1H), 4.58 (t, J = 13.4Hz, 1H), 3.94-3.88 (m, 1H), 3.58-3.53 (m, 1H), 1.92-1.51 (m, 6H).

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 137.7, 132.3, 128.9, 128.6, 128.2, 127.2, 122.6, 98.2, 68.4, 62.0, 30.4, 25.3, 19.2 ppm.

o -Bromobenzyl Methyl Ether[32] **66b**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた100ml の三つ口フラスコに、2-ブロモベンジルアルコール **69** (3.0 g, 16 mmol) を加えアルゴン置換をした後、無水THF (60 ml)を加え、氷浴により 0 °C に冷却した。純度 60 % のNaH (705 mg, 17.6 mmol) を少しずつ加え、氷浴で激しく撹拌した。30 分後, CH_3I (1.1 ml, 17.6 mmol)を加えて室温で 30 分間撹拌した。反応終了後、水を加え、ベンゼンで三回抽出し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順に洗って、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、メチル体 **66b** (2.4 g, 75 %) を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52 (td, J = 7.8, 1.1Hz, 2H), 7.45 (dd, J = 7.6, 1.5Hz, 1H), 7.30 (td, J = 7.3, 0.98Hz, 1H), 7.13 (td, J = 8.1, 1.7Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.45 (s, 1H).

^{13}C-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 137.5, 132.4, 128.9, 128.8, 127.3, 122.6, 73.8, 58.5 ppm.

(*o* -Bromobenzyl) benzyl Ether[33] **66c**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた100ml の三つ口フラスコに、2-ブロモベンジルアルコール (3.0 g, 16.0 mmol) を加えアルゴン置換をした後、無水THF (60 ml)を加え、氷浴により 0 °C に冷却した。純度 60 % の

NaH (705 mg, 17.6 mmol) を少しずつ加え、氷浴で激しく撹拌した。30 分後, ベンジルブロミド (2.1 ml, 17.6 mmol)、少量のテトラ-n-ブチルアンモニウムヨーダイド (TBNI) を加えて室温で30 分間撹拌した。反応終了後、水を加え、ベンゼンで三回抽出し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順に洗って、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン = 1 :1 により流出）により生成物を分離精製して、ベンジル体 **66c** (4.25 g, 96 %) を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55-7.52 (m, 2H), 7.42-7.28 (m, 6H), 7.17-6.92 (m, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.64 (s, 2H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 137.9, 137.5, 132.4, 129.0, 128.8, 128.3, 127.6, 127.3, 122.6, 72.6, 71.4 ppm.

1-bromo-2-[(2-propenyloxy)methyl]benzene[34] **66d**

66c の合成方法に従い、**66d** は、アリルブロミド (2.0 ml, 23.5 mmol), NaH (941 mg, 23.5 mmol), TBNI (触媒量) および 2-ブロモベンジルアルコール **69** (4.0 g, 21.4 mmol)を用いて、無水THF (80 ml) 溶媒中 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン = 1 :1 により流出）により分離精製して、3.98 g (82 %) 得られた。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54-7.49 (m, 2H), 7.33-7.29 (m, 1H), 7.16-7.12 (m, 1H), 4.96 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 4.82 (t, J = 3.7 Hz, 1H), 4.71 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 6.05-5.92 (m, 1H), 5.35 (ddd-like, J = 9.2, 2.4, Ca1～2 Hz, 1H), 5.23 (ddd-like, J = 11.6, Ca2～3, Ca1～2 Hz, 1H), 4.59 (s, 2H), 4.08 (dt-like, J = 5.6, Ca1～2 Hz, 2H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 137.7, 134.5, 132.5, 129.0, 128.8, 127.4, 122.6, 117.3, 71.7, 71.4 ppm.

(2-Bromobenzyl) diphenylmethyl Ether **66e**

66c の合成方法に従い、**66e** は、Benzhydrol **71** (3.0 g, 16.3 mmol), NaH (720 mg, 17.9 mmol), TBNI (触媒量) および 2-ブロモベンジルブロミド (4.5 g, 17.9 mmol)を用いて、無水THF (60 ml) 溶媒中 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン = 1 :2 により流出）により分離精製して、5.50 g (99 %) 得られた。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.73-7.71 (m, 1H), 7.64-7.62 (m, 1H), 7.54-7.46 (m, 4H), 7.45-7.42 (m, 4H), 7.40-7.35 (m, 2H), 7.26-7.22 (m, 1H), 5.63 (s, 1H), 4.72 (s, 2H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 141.9, 137.8, 132.4, 129.1, 128.8, 128.4, 127.5, 127.3, 127.1, 122.6, 83.3, 70.2 ppm.

MS (FAB) m/z 375 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{20}H_{17}OBr$: C, 68.00; H, 4.85; Br, 22.62. Found: C, 67.74; H, 4.85; Br, 22.38.

ethyl 2-(2-bromophenyl)acetate **66f**

66c の合成方法に従い、**66f** は、エチルブロモアセテート (1.2 ml, 10.3 mmol), NaH (341 mg, 8.5 mmol), TBNI (a little) および 2-ブロモベンジルアルコール **69** (2.3 g, 8.5 mmol)を用いて、無水THF (80 ml) 溶媒中 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル : ヘキサン = 5 :1 により流出）により分離精製して、1.6 g (71 %) 得られた。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.81 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.99 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.24 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.18 (s, 2H), 1.30 (t, J = 7.3 Hz, 3H) ppm.

ハロゲン体 (**66g**) の合成

o -iodobenzyl iodide[35] **75**

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けた 300 ml の一口フラスコに、**73** (3g, 13 mmol) とベンゼン(120 ml) を入れた。室温で、イミダゾール(2.2 g, 32mmol)、トリフェニルホスフィン(8.4 g, 32 mmol)、ヨウ素 (6.5 g, 26 mmol) の順に加え、室温で 3 時間激しく撹拌した。水を加え、超音波で、結晶を細かくし、セライト濾過をした。これをベンゼンで三回抽出し有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して **75** (3.4 g, 77 %)を得た。

state : colorless solid

mp 70.5-73.0 °C (lit[35] mp. 72 °C)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.81 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.29 (td, J = 7.6, 1.2Hz, 2H), 6.93 (td, J = 7.6, 1.5Hz, 1H), 4.55 (s, 2H) ppm.

o -Bromobenzyl iodide[36] **74**

74 は、**72** を出発原料とし、**75** と同様の方法により合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して得られた。

yield 80 %

state : colorless needles (hexane)

mp 40.6-40.9 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 (dd, J = 8.1, 1.2 Hz, 1H), 7.44 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.26 (td, J = 6.6, 1.2Hz, 2H), 7.13 (td, J = 8.1, 1.7Hz, 1H), 4.55 (s, 2H) ppm.

Diphenylmethanethiol[37] **76**

文献記載の方法に従って、磁気撹拌子およびアルゴン風船付き三方コックを取り付けたジムロート冷却管を、300 ml の三口フラスコに取付け、そこにベンズヒドロール (10 g,

54 mmol) および Lawesson's Reagent (22 g, 54 mmol) を入れ、トルエンを加えた。フラスコを脱気、アルゴン置換した後、撹拌しながら、オイルバスで 0.5 時間還流した。室温まで冷却した後、溶媒を減圧下留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン = 1 : 4 により流出）により分離そして、減圧蒸留により青い液体としてチオール **76** (3.5 g, 32 %) を得た。

state : blue liguid

bp 111 °C (0.15 mmHg) (lit[37] bp.140 °C (1.5 mmHg))

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 7.31 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.23 (t, J = 7.2Hz, 2H), 5.45 (d, J = 5.1Hz, 1H), 2.27 (d, J = 5.1Hz, 1H) ppm.

(*o* -Bromobenzyl) diphenylmethyl sulfide **66g**

塩化カルシウム管を取り付けた 100 ml の一口フラスコに、室温で **76** (1.5 g, 7.5 mmol), DMF (10 ml) 、K_2CO_3 (1.0 g, 7.5 mmol)および 2-ブロモベンジルヨーダイド **74** (2.0 g, 6.8 mmol)を順に加え、激しく撹拌した。2 時間後、水を加えた。これをエーテルで三回抽出し、有機層を合わせて、飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗って無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、チオエーテル体 **66g** (2.4g, 95 %)を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 7.55-7.52 (m, 1H), 7.42-7.40 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 4H), 7.25-7.15 (m, 4H), 7.10-7.06 (m, 1H), 5.09 (s, 1H), 3.69 (s, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 140.9, 137.4, 133.1, 130.7, 128.6, 128.5, 128.3, 127.2, 124.7 ppm.

MS (FAB) m/z 391 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{20}H_{17}SBr$: C, 65.04; H, 4.64; S, 8.68; Br, 21.64. Found: C, 65.29; H, 4.53; S, 8.47; Br, 21.91.

ハロゲン体 (**66h-i**)の合成

N-(tert-Butyloxycarbonyl)methylamine[38] **79b**

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けた 200 ml の一口フラスコに、ジオキサン (50 ml) を入れた。室温で、40 %のメチルアミン水溶液 **78b** (3.8 g, 48.3 mmol)、二炭酸ジ-t-ブチル (11.1 ml, 48.3 mmol) の順に加え、激しく撹拌した。16 時間後、水を加え、エーテルで 3 回抽出した後、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：酢酸エチル＝2 : 1により流出）により分離精製してアミド体 **79b** (5.9 g, 90 %) を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.47 (brs, 1H), 2.73 (d, J = 4.9 Hz, 3H), 1.45 (s, 9 H) ppm.

N-(tert-Butyloxycarbonyl)diphenylmethylamine **79a**

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けた 100 ml の一口フラスコに、アセトニトリル (30 ml) を入れた。室温で、アミノジフェニルメタン **78a** (1.4 ml, 16 mmol)、二炭酸ジ-t-ブチル (2.1 ml, 18 mmol) の順に加え、激しく撹拌した。5 時間後、水を加え、エーテルで 3 回抽出した後、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製してアミド体 **79a** (3.8 g, 82 %) を得た。

state : colorless needles (benzene-hexane)

mp 113.8-114.4 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.34-7.30 (m, 4H), 7.27-7.24 (m, 1H), 5.92 (brs, 1H), 5.17 (brs, 1H), 1.44 (brs, 1H) ppm.

MS (FAB) m/z 306 [$(M+Na)^+$].

IR (KBr) ν : 3375, 1694 cm^{-1}

Anal. Calcd for $C_{18}H_{21}O_2N$: C, 76.30; H, 7.47; N, 4.94. Found: C, 76.18; H, 7.52; N, 4.94.

N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-methyl(2-iodobenzyl)amine **66i**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 50ml の三つ口フラスコに、^{t}BocNHMe **79b** (100 mg, 0.75 mmol)を加え、アルゴン置換をし、無水 DMF (5 ml) を加え、氷浴で 0 °Cに冷却し、NaH (30 mg, 0.75 mmol) を加え、激しく撹拌した。30 分後、2-ヨードベンジルヨージド **75** (308 mg, 0.90 mmol) を 1 時間かけて 加えた。加え終わった後すぐに、氷浴を外し、激しく撹拌した。2.5 時間後、水を加えエーテルで 3 回抽出した後、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル＝5 : 1により流出）により分離精製してアミド体 **66i** (198 mg, 76 %)を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.81 (dd, J = 7.8, 1.0, 1H), 7.31 (t, J = 7.8, 1H), 7.13 (d, J = 7.6, 1H), 6.94 (t, J = 7.3, 1H), 4.44 (s, 2H), 2.86 (s, 3H), 1.45 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 155.2, 139.4, 139.0, 128.3, 128.0, 127.8, 127.0, 79.1, 56.9, 34.0, 28.0 ppm.

IR (KBr) ν : 1682 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 466 [$(M)^+$].

Anal. Calcd for $C_{13}H_{18}O_2NI$: C, 44.97; H, 5.23; N, 4.03; I, 36.55. Found: C, 45.13; H, 5.02; N, 4.05; I, 36.61.

N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-diphenylmethyl(2-iodobenzyl)amine **66h**

66h は、**66i** の合成方法に従い、2-ヨードベンジルヨージド **75** (1.4 g, 4.2 mmol) と

^{t}BocNHCHPh$_2$ **79a** (1.0 g, 3.5 mmol) および NaH (0.14 g, 3.5 mmol) を用いて、無水 DMF (10 ml) 溶媒中室温で18 時間反応することにより合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン＝1：1により流出）により分離精製してアミド体 **66h** (1.6 g, 92 %) を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 7.59 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.25-7.17 (m, 10H), 7.07 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.75 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.57 (brs, 1H), 4.48 (s, 2H), 1.34 (s, 9H). ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.0, 140.2, 139.8, 138.6, 128.7, 128.2, 127.8, 127.6, 127.4, 127.2, 97.1, 80.4, 64.0, 54.2, 28.2 ppm.

IR (KBr) ν : 1690 cm^{-1}

MS (EI) m/z 499 (M^+).

HRMS Calcd for $C_{25}H_{26}O_2NI$: 499.1009. Found: 499.0985.

ハロゲン体 (**66k**)の合成

2-bromo-3-(bromomethyl)toluene **82**

82 は、文献記載の方法[39]に従って合成した。

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けたジムロート冷却管を、300 ml の一口フラスコに取付け、そこに2-ブロモ-m-キシレン **81** (25.0 g, 135 mmol)、NBS (25.3 g, 142 mmol)、$(PhCO)_2O_2$ (96 mg)、および CCl_4 (70 ml)を加え、3 時間還流した。反応終了後オイルバスを外し室温まで冷まし、セライト濾過した。溶媒を減圧下留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンで流出）により生成物を分離精製して、**82** (26.7 g, 75 %) を得た。

state : colorless oil (lit[39]. pale yellow oil)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.29 (t, J = 4.6, 1H), 7.19 (d, J = 4.6, 2H), 4.65 (s, 2H), 2.44 (s, 3H) ppm.

2-bromo-3-(hydroxylmethyl)toluene **83**

83 は、文献記載の方法[13]に従って合成した。

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けたジムロート冷却管を、500 ml の一口フラスコに取付け、そこに**82** (26.7 g, 101 mmol)、Ca_2CO_3 (52.0 g, 520 mmol)、H_2O (57 ml)、およびp-dioxane (265 ml)を加え、10 時間還流した。反応終了後オイルバスを外し室温まで冷まし、溶媒を減圧下留去した後、2 N の塩酸で Ca_2CO_3 を処理した。これをCH_2Cl_2 で抽出した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンで流出）により生成物を分離精製して **83** (11.4 g, 56 %) を得た。

state : colorless needles (benzene-hexane)

mp 65.3-65.8 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.30 (d, J = 7.3, 1H), 7.23 (t, J = 7.3, 1H), 7.19 (d, J = 7.6, 1H), 4.76 (d, J = 6.3, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.10 (brs, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.0, 138.3, 129.9, 127.1, 126.1, 125.0, 65.5, 23.3 ppm.
MS (FAB) m/z 223 [$(M+Na)^+$]
IR (KBr) ν : 3271 cm^{-1}
Anal. Calcd for C_8H_9OBr: C, 47.79; H, 4.51; Br, 39.74. Found: C, 47.79; H, 4.54; Br, 39.52.

2-bromo-3-methylbenzaldehyde[12] **66k**
35a の合成方法に従い、**66k** は、**83** (1.1 g, 5.47 mmol), IBX (1.53 g, 5.47 mmol)を用いて、DMSO (22 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して1.0 g (92 %) 得られた。
state colorless needles (ether). mp 50.0-51.0 °C [lit[12]. mp 53-54 °C]
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.37 (d, J = 0.73Hz, 1H), 7.66 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.40 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.24 (t, J = 7.6Hz, 1H), 2.40 (s, 3H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 192.6, 139.5, 136.2, 133.9, 129.5, 127.3, 127.2, 22.8 ppm.

末端アセチレン体 (**89**) の合成

1,4-bis(trimethysilyl)-1,3-butadiyne[40] **85**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けたジムロート冷却管を、1 lの三つ口フラスコに取付け、アセトン (450 ml) を入れた後、酸素置換を行った。次に、CuI (Ⅰ) (6.0 g, 61 mmol)、TMEDA (3.1 ml, 20 mmol) を加えた後、室温で 1 時間撹拌した。次に、トリメチルシリルアセチレン (86 ml, 0.61 mol) を加え、40 °Cで 2 時間撹拌した。反応溶液をフラスコに移し、減圧下に濃縮後、固形物をヘキサンに溶かし、2 Nの塩酸を入れ、30 分間撹拌した。有機層と水層を分液漏斗により分離し、水層をヘキサンで三回抽出した後、有機層をあわせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、および飽和食塩水で順に洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去し、メタノールで再結晶し、 **85** (57 g, 96 %)を得た。

state : colorless plates (Methanol)

mp 113.2-113.8 °C (lit[40]. mp 111-112 °C)

^{1}H-NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ 0.23 (s, 18H) ppm.

2-(4-trimethylsilyl-1,3-butadiynyl)benzaldehyde **88**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 1 lの三つ口フラスコに、1,4-ビストリメチルシリル-1,3-ブタジイン **85** (47 g, 0.24 mol) を入れた後、脱気しアルゴン置換を行った。次に、シリンジで無水エーテル (500 ml) を加え、続いて、1.5 M のMeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 0.11 l (0.16 mol) を入れた後、室温で 5 時間撹拌した。その後、トリブチルチンクロリドを氷零下で滴下した。滴下後、室温で 2 時間撹拌した後、減圧濃縮後、ベンゼンで希釈した後、セライトを用いて吸引濾過し、濾液を減圧下濃縮した。これによって得られたスズ体と 2-ブロモベンズアルデヒド **87** (12 ml, 96 mmol)をトルエン (300 ml) に溶かした後、アルゴン置換を行い、$PdCl_2(PPh_3)_2$(Ⅱ) (3.0 g, 5.0 mmol) を加え、反応混合物を 110 °C までゆっくり昇温し、110 °Cで 2 時間激しく撹拌した。室温まで放冷後、2Nのフッ化カリウム水溶液を加え、室温で 30 分間撹拌を行い、セライトを使って吸引濾過を行い、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン - ヘキサンにより流出）により分離精製し、カップリング体 **88** (20 g, 91 %)を得た。

state : brown solid.

mp 32.4-33.6 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 10.47 (s, 1H), 7.93-7.91 (m, 1H), 7.63-7.61 (m, 1H), 7.58-7.54 (m, 1H), 7.51-7.46 (m, 1H), 0.26 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 190.8, 137.6, 134.5, 133.7, 129.5, 127.5, 124.8, 93.5, 87.1, 80.7, 72.0, -0.5 ppm.

MS (FAB) m/z 227 [$(M+H)^+$].

IR(KBr) ν : 2202, 2100, 1695 cm^{-1}

Anal. Calcd for $C_{14}H_{14}OSi$: C, 74.29; H, 6.23. Found: C, 74.15; H, 6.10.

2-(butadiynyl)benzylalcohol **89**

塩化カルシウム管を取り付けた一口フラスコに、**88** (14 g, 60 mmol) とメタノール (80 ml)を加え、氷浴で 0 °Cに冷却した。次に$NaBH_4$ (1.1 g, 30 mmol)を少しずつ加えた後、0 °Cで 10 分間撹拌した。 K_2CO_3 (0.83 g, 6.0 mmol)を加え、0 °Cで 30 分間撹拌した。反応終了後、1 Nの塩酸を加え、中和した後、メタノールを減圧下留去し、ベンゼンをくわえた。有機層と水層を分液漏斗で分離した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗って無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去して除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、脱シリル体 **89** (9.0 g, 100 %) を得た。

state : colorless needles (benzene)

mp106-109 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33-7.27 (m, 2H), 7.22-7.17 (m, 1H), 7.08-7.04 (m, 1H), 4.63 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 2.38 (s, 1H), 2.06 (t, J = 5.4 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 144.4, 133.5, 129.9, 127.4, 127.2, 118.9, 77.8, 72.8, 72.5, 67.8, 63.3 ppm.

MS (FAB) m/z 156 $(M)^+$.

IR(KBr) 3280, 2204 cm^{-1}

Anal. Calcd for $C_{11}H_8O$: C, 84.59; H, 5.16. Found: C, 84.37; H, 4.88.

TMS 体 **91** の合成

4-Trimethylsilylbutadiynylbenzene **91**

88 の合成方法に従い、 **91** は、 1,4-ビストリメチルシリル-1,3-ブタジイン (BTMSBD) **85** (5.7 g, 29.4 mmol), n-BuLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 19.6 ml, 29.4 mmol), n-Bu_3SnCl (8.0 ml, 29.4 mmol), 無水エーテル (50 ml) によって合成したスズ体 **86** と**90** (2.7 ml, 24.5 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (860 mg, 1.23 mmol) を用いて、ベンゼン (54 ml) 溶媒中 60 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して 2.4 g (81 %) 得られた。

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50-7.47 (m, 2H), 7.36-7.29 (m, 3H), 0.233 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 132.7, 129.3, 128.4, 121.4, 90.8, 87.8, 76.7, 74.4, -0.4 ppm.

化合物 **95a-j, 96** の合成

2-{4-[2-(Perhydro-2H-pyran-2-yloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95a**

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けた 100 ml の一口フラスコに、ジイソプロピルアミン (2.9 ml, 26 mmol) 、トリブチルチンクロリド (3.5 ml, 13 mmol) を加え、室

温で激しく撹拌した。30 分後、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.50 g, 3.2 mmol) を加え、激しく撹拌した。24 時間後, 無機物塩を減圧濾過し、溶媒を減圧留去し、得られたスズ体 **30** は、このまま次の反応に用いることにした。
磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けたジムロート冷却管を、300ml の三口フラスコに取付け、そこに先に調整したスズ体 **30**、ブロモ体 **66a** (1.3 g, 4.8 mmol) および トルエン (10 ml) を加えた。フラスコを脱気、アルゴン置換した後、$PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.11 g, 0.16 mmol) を入れ、オイルバスを用いて 110 °C で激しく撹拌した。2 時間後、室温まで冷却した後、KF 水溶液(2 mol/l)を加え、30 分間激しく撹拌した。セライト濾過により沈殿物を取り除いた後、分液ロートにより有機層と水層を分離し、有機層を無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、有機層を減圧留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 20 : 1 により流出）により生成物を分離精製して、カップリング体 **95a** (0.46 g, 41 %) を得た。

2-{4-[2-(Perhydro-2H-pyran-2-yloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95a**

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55-7.49 (m, 4H), 7.41-7.37 (m, 2H), 7.29-7.24 (m, 2H), 4.96 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 4.82 (t, J = 3.7 Hz, 1H), 4.71 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.00-3.94 (m, 1H), 3,62-3.57 (m, 1H), 2.29 (t, J = 4.1 Hz, 1H), 1.95-1.54 (m, 6H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 141.8, 133.2, 133.1, 129.6, 129.4, 127.6, 127.4, 127.3, 127.2, 120.1, 119.8, 98.5, 80.5, 79.8, 78.2, 77.8, 67.3, 63.5, 62.1, 30.5, 25.4, 19.2 ppm.

IR (KBr) ν : 3460, 2160 cm^{-1}

HRMS. Calcd for $C_{23}H_{22}O_3$ 346.1573. Found: 346.1584.

2-{4-[2-(methoxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95b**

95a の合成方法に従い、**95b** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.60 g, 3.8 mmol), ジイソプロピルアミン (3.5 ml, 31 mmol), トリブチルチンクロライド (4.1 ml, 15 mmol) によって合成したスズ体 **30** と **66b** (1.1 g, 5.8 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.14 g, 0.19 mmol) を用いて、トルエン (50 ml) 溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.36 g (34 %) 得られた。

yield 34 %

state : pale blue powder (benzene-hexane)

mp 79.1-79.8 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.24 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.83 (d, J = 4.6 Hz, 2H), 4.64 (s, 2H), 3.45 (s, 3H), 2.57 (t, J = 4.6 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 141.4, 133.1, 133.1, 129.5, 129.4, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 120.1, 119.6, 80.3, 79.9, 78.1, 77.8, 72.4, 63.3, 58.5 ppm.

IR (KBR) 3250, 2210 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 276 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{19}H_{16}O_2$: C, 82.58; H, 5.83. Found: C, 82.51; H, 5.85.

2-{4-[2-(benzyloxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95c**

95a の合成方法に従い、**95c** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.57 g, 3.6 mmol), ジイソプロピルアミン (4.9 ml, 43 mmol),トリブチルチンクロリド (4.0 ml, 14 mmol) によって合成したスズ体 **30** と**66c** (1.6 g, 5.4 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$(0.13 g, 0.18 mmol) を用いて、トルエン (50 ml) 溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.59 g (38 %) 得られた。

yield 38 %

state : colorless plates (benzene-hexane)

mp 99.8-100.3 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54-7.52 (m, 3H), 7.48-7.46 (m, 1H), 7.42-7.33 (m, 6H), 7.30-7.19 (m, 3H), 4.83 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 4.76 (s, 2H), 4.64 (m, 2H), 2.20 (s, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 141.6, 138.1, 133.2, 129.6, 129.5, 128.4, 127.8, 127.8, 127.6, 127.4, 127.4, 127.1, 120.3, 119.7, 80.5, 79.9, 78.2, 77.8, 72.7, 70.2, 63.4 ppm.

IR (KBr) 3256, 2142 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 375 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{25}H_{20}O_2$: C, 85.20; H, 5.72. Found: C, 84.99; H, 5.56.

2-{4-[2-(allyloxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95d**

95a の合成方法に従い、**95d** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.92 g, 5.9 mmol), ジイソプロピルアミン (79 ml, 71 mmol),トリブチルチンクロリド (20 ml, 24 mmol) によって合成したスズ体 **30** と**66d** (2.0 g, 8.8 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.21 g, 0.30 mmol) を用いて、トルエン (60 ml) 溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して、0.52 g (29 %) 得られた。

yield 29 %

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 75.5-76.2 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51-7.45 (m, 4H), 7.36-7.32 (m, 2H), 7.24-7.19 (m, 2H), 6.02-5.93 (m, 1H), 5.37-5.32 (m, 1H), 5.23-5.21 (m, 1H), 4.80 (s, 2H), 4.69 (s, 2H), 4.09 (m, 2H), 2.92 (brs, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.1, 141.5, 134.4, 133.0, 129.4, 129.3, 128.2, 127.6, 127.3, 127.1, 126.9, 120.0, 119.4, 117.2, 80.2, 79.9, 78.1, 77.8, 71.5, 69.9, 63.0 ppm.

IR (KBr) ν : 3248, 2213 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 325 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{21}H_{18}O_2$: C, 83.42; H, 6.00. Found: C, 83.23; H, 5.83.

2-{4-[2-(diphenylmethyloxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95e**

95a の合成方法に従い、**95e** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.56 g, 3.8 mmol), ジイソプロピルアミン (5.0 ml, 45 mmol),トリブチルチンクロリド (4.0 ml, 15

mmol) によって合成したスズ体 **30** と**66e** (2.0 g, 5.7 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.13 g, 0.19 mmol) を用いて、トルエン (100 ml) 溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 1.1 g (70 %) 得られた。

state : colorless powder (HPLC)

mp 107.1-107.6 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64-7.57 (m, 1H), 7.53-7.50 (m, 2H), 7.47-7.41 (m, 5H), 7.38-7.31 (m, 7H), 7.26-7.22 (m, 3H), 5.53 (s, 1H), 4.80 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 4.72 (s, 2H), . 2.16 (d, J = 5.9 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 141.9, 141.7, 133.2, 133.1, 129.5, 129.4, 128.4, 128.3, 128.1, 127.5, 127.4, 127.4, 127.1, 120.4, 119.7, 83.3, 80.6, 79.8, 78.3, 77.7, 68.9, 63.4 ppm.

IR (KBr) ν : 3465, 2141 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 451 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{31}H_{24}O_2$: C, 86.89; H, 5.65. Found: C, 87.02; H, 5.55.

Ethyl 2-(2-{4-[2-(hydroxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)acetate **95f**

95a の合成方法に従い、**95f** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.50 g, 3.2 mmol), ジイソプロピルアミン (4.3 ml, 38.5 mmol),トリブチルチンクロリド (7.0 ml, 25 mmol) によって合成したスズ体 **30** と**66f** (1.7 g, 4.8 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.11 g, 0.16 mmol) を用いて、トルエン (20 ml) 溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 20 : 1 により流出）により分離精製して 0.8 g (70 %) 得られた。

state : colorless needles (Benzene/Hexane)

mp 115.5-115.8 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.56-7.49 (m, 4H), 7.42-7.35 (m, 2H), 7.30-7.25 (m, 2H), 4.87 (s, 2H), 4.84 (s, 2H), 4.25 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 4.19 (s, 2H), 2.40 (brs, 1H), 1.30 (t, J = 7.1 Hz, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 170.3, 144.1, 140.5, 133.2, 133.1, 129.6, 129.5, 128.0, 127.7, 127.4, 127.2, 120.4, 119.6, 80.1, 80.0, 78.0, 77.9, 71.1, 67.8, 63.4, 60.9, 14.1 ppm.

IR (KBr) ν : 3460, 1700 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 349 $[(M+H)^+]$.

Anal. Calcd for $C_{22}H_{20}O_4$: C, 75.85; H, 5.79. Found: C, 75.64; H, 5.76.

2-{4-[2-(diphenylmethylthiomethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzylalcohol **95g**

95a の合成方法に従い、**95g** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.70 g, 4.5 mmol) , ジイソプロピルアミン (3.9 ml, 36 mmol) 、トリブチルチンクロリド (4.8 ml, 18 mmol) によって合成したスズ体 **30** と**66g** (1.7 g, 4.8 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (156 mg, 2.2 mmol) を用いて、トルエン (10 ml) 溶媒中 110 °Cで 1 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 1.3 g (64 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 7.57-7.55 (m, 1H), 7.52-7.49 (m, 2H), 7.443-7.38 (m, 5H), 7.32-7.18 (m, 10H), 5.12 (s, 1H), 4.87 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 3.78 (s, 2H), 2.00 (brs, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 144.0, 141.6, 140.9, 133.6, 133.2, 129.6, 129.4, 129.3, 128.6, 128.5, 127.5, 127.3, 127.2, 127.0, 121.5, 119.9, 80.8, 80.0, 78.4, 78.1, 63.6, 54.3, 35.4 ppm.

MS (FAB) m/z 444 $(M)^+$.

IR(neat) 3375, 2200, 2130 cm^{-1}

Anal. Calcd for $C_{31}H_{24}OS$: C, 83.75; H, 5.44; S, 7.21. Found: C, 83.83; H, 5.52; S, 7.49.

2-(4-{2-[N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-diphenylmethylaminomethly]phenyl}buta-1,3-diynyl)benzyl alcohol **95h**

95a の合成方法に従い、**95h** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.47g, 3.0 mmol), ジイソプロピルアミン (2.7 ml, 24 mmol)、トリブチルチンクロリド (3.3 ml, 12 mmol) によって合成したスズ体 **30** と **66h** (1.1 g, 0.20 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (71 mg, 0.10 mmol) を用いて、ベンゼン (20 ml) 溶媒中 90 °C で15 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル=7:1 により流出）により分離精製して 0.83 g(79 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50 (t, J = 9.0 Hz, 2H), 7.39 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.27-7.16 (m, 11H), 7.13 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.01 (brs, 1H), 6.50 (brs, 1H), 4.84 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 4.74 (s, 2H), 2.07 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.1, 144.2, 142.5, 140.0, 133.2, 132.8, 129.5, 128.9, 128.8, 128.2, 127.4, 127.3, 127.2, 126.9, 126.2, 120.0, 119.4, 80.8, 80.5, 80.0, 78.3, 78.3, 64.1, 63.6, 47.5, 28.2 ppm.

IR (KBr) ν : 3450, 1695 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 528 $[(M+H)^+]$.

Anal. Calcd for $C_{36}H_{33}O_3N$: C, 81.95; H, 6.30; N, 2.65. Found: C, 81.55; H, 6.46; N, 2.80.

2-(4-{2-[N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-methylaminomethly]phenyl}buta-1,3-diynyl)benzylalcohol **95i**

95a の合成方法に従い、**95i** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.45g, 2.9 mmol), ジイソプロピルアミン (3.9 ml, 34 mmol)、トリブチルチンクロリド (6.2 ml, 23 mmol) によって合成したスズ体 **30** と **66i** (1.3 g, 3.7 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (102 mg, 0.14 mmol) を用いて、ベンゼン (100 ml) 溶媒中 60 °C で30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル=5:1 により流出）により分離精製して 0.61 g (57 %) 得られた。

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 (d, J = 7.7Hz, 2H), 7.50 (d, J = 7.7Hz, 1H), 7.38 (t, J = 7.0Hz, 1H), 7.34 (d, J = 6.0Hz, 1H), 7.27-7.21 (m, 3H), 4.88 (d, J = 6.0Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.88 (brs, 3H), 2.16 (t, J = 6.0Hz, 1H), 1.47 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 154.8, 144.5, 141.3, 136.4, 132.6, 132.1, 128.5, 127.4, 126.1, 126.0, 126.0, 120.2, 118.8, 80.1, 80.0, 78.4, 78.0, 77.8, 62.1, 50.0, 33.2, 27.4 ppm.

IR (KBr) ν : 3424, 2214, 2141, 1681 cm^{-1}

HRMS. Calcd for $C_{24}H_{25}O_3N$ 375.1835. Found: 375.1850.

{2-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **95j**

95a の合成方法に従い、**95j** は、2-ブタジイニルベンジルアルコール **89** (0.60 g, 3.6 mmol), ジイソプロピルアミン (3.3 ml, 29 mmol)、トリブチルチンクロリド (4.0 ml, 15 mmol) によって合成したスズ体 **30** と2-Bromostyrene (1.0 g, 5.5 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.13 g, 0.18 mmol) を用いて、トルエン (20 ml) 溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.40 g (43 %) 得られた。

state : colorless needles (benzene-hexane)

mp 100.6-101.2 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.60-7.48 (m, 4H), 7.40-7.32 (m, 2H), 7.29-7.21 (m, 3H), 5.85 (d, J = 17.6Hz, 1H), 5.41 (d, J = 11.2Hz, 1H), 4.88 (d, J = 6.1Hz, 2H), 2.14 (t, J = 6.1Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 140.5, 134.5, 133.5, 133.3, 129.6, 129.4, 127.5, 127.5, 127.2, 124.7, 120.3, 119.8, 116.4, 81.2, 79.8, 78.3, 77.9, 63.6 ppm.

IR (KBr) ν : 3272 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 281 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{19}H_{14}O$: C, 88.34; H, 5.46. Found: C, 88.33; H, 5.48.

3-methyl-2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)benzaldehyde **96**

92 の合成

塩化カルシウム管を取り付けた一口フラスコに、**91** (1.2 g, 6.03 mmol) とメタノール (24 ml)を加えた。ここに K_2CO_3 (83 mg, 0.603 mmol)を加え、室温で30 分間激しく撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ペンタン (300 ml) で抽出し、有機層を 100ml の水で 4 回洗浄し、ついで飽和食塩水で洗って無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を約 5ml になるまで減圧留去して除き、この溶液をそのまま次の反応に用いた。

94 の合成

磁気撹拌子および塩化カルシウム管を取り付けた 100 ml の一口フラスコに、ジイソプロピルアミン (5.4 ml, 48.2 mmol)、トリブチルチンクロリド (6.5 ml, 24.1 mmol) を加え、室温で激しく撹拌した。30 分後、先程合成したペンタン溶液の **92** を加え、激しく撹

拌した。24 時間後, 無機物塩を減圧濾過し、溶媒を減圧留去し、得られたスズ体**94** は、このまま次の反応に用いることにした。

96 の合成

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けたジムロート冷却管を、100ml の三口フラスコに取付け、そこに先に調整したスズ体**94**、ブロモ体**66k** (600 mg, 3.02 mmol) およびトルエン (12 ml) を加えた。フラスコを脱気、アルゴン置換した後、$PdCl_2(PPh_3)_2$(106 mg, 0.15 mmol) を入れ、オイルバスを用いて 110 °C で激しく撹拌した。2 時間後、室温まで冷却した後、KF 水溶液(2 mol/l)を加え、30 分間激しく撹拌した。セライト濾過により沈殿物を取り除いた後、分液ロートにより有機層と水層を分離し、有機層を無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、有機層を減圧留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : ヘキサン = 1 : 2 により流出）により生成物を分離精製して、カップリング体**96** (662 mg, 90 %) を得た。

state : colorless needles (hexane).

mp 107.3-108.4 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.56 (s, 1H), 7.79 (d, J = 7.1Hz, 1H), 7.58-7.55 (m, 2H), 7.49 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.43-7.34 (m, 4H), 2.57 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 191.4, 143.3, 137.6, 134.8, 132.5, 129.5, 128.7, 128.5, 124.9, 124.9, 121.3, 84.6, 84.4, 75.6, 73.3, 20.5 ppm.

MS (FAB) m/z 267 [$(M+Na)^+$].

IR (KBr) ν : 2211, 1695 cm^{-1}

Anal. Calcd for $C_{18}H_{12}O$: C, 88.50; H, 4.95. Found: C, 88.54; H, 4.85.

末端アセチレン体**98** の合成

2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)benzaldehyde **97**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 500 ml の三つ口フラスコに、2-ブロモベンズアルデヒド **87** (12 g, 62 mmol)、(トリメチルシリル)アセチレン (12 ml, 83 mmol)、ベンゼン (110 ml) およびトリエチルアミン (110 ml) を入れ、フラスコ内を脱気し、アルゴンで置換した。次に、$PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.44 g, 0.62 mmol) とCuI(Ⅰ) (71 mg, 0.37 mmol)を加え、反応混合物を 80 °C までゆっくり加熱し、80 °Cで 2 時間激しく撹拌した。室温まで放冷後、反応混合物を吸引濾過し、濾液を減圧下濃縮して得られた油状物を減圧蒸留し、沸点85-88 °C/0.15 mmHg の留分として目的の化合物 **97** (12 g, 90 %) を得た。

state : colorless solid

bp 85-88 °C/0.15 mmHg

^{1}H-NMR(270 MHz, $CDCl_3$): δ 10.55 (s, 1H), 7.90 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.57-7.50 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 0.28 (s, 9H) ppm.

(2-Ethynylphenyl)methan-1-ol **98**

塩化カルシウム管を取り付けた一口フラスコに、**97** (1.8 g, 8.7 mmol) とメタノール (18 ml)を加え、氷浴で 0°Cに冷却した。次に$NaBH_4$ (0.16 g, 4.3 mmol)を少しずつ加えた後、0 °Cで 15 分間撹拌した。粉末 KOH (97 mg, 1.7 mmol)を加え、室温で 5 時間撹拌した。反応終了後、１Ｎの塩酸を加え、酸性にした後、メタノールを減圧下留去し、ベンゼンをくわえた。有機層と水層を分液漏斗で分離した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗って無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去して除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、脱シリル体**98** (1.1 g, 94 %) を得た。

state : colorless needles (benzene-hexane)

mp 53.3-54.0 °C (lit.[2] mp 53.3-54.0 °C)

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52-7.50 (m, 1H), 7.46-7.45 (m, 1H), 7.40-7.36 (m, 1H), 7.29-7.23 (m, 1H), 4.85 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 3.34 (s, 1H), 2.04 (t, J = 6.3 Hz, 1H).

ヨウ素体**104**, **105** の合成

2-Phenylbenzaldehyde[41] **100**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 500ml の三つ口フラスコに、2-ブロモビフェニル**99** (23 g, 99 mmol) を加えアルゴン置換した後、無水エーテル (200 ml)を加え、ドライアイス-メタノール で -78 °C に冷却した。1.6 M のn-BuLi (74 ml, 0.12 mol) を滴下し-78 °C で激しく撹拌した。30 分後、 DMF (9.3 ml, 0.12 mol) を滴下し、-78°C で激しく撹拌した。1 時間後, 反応温度を 0 °C まで上げ、水を加え、これをエーテルで三回抽出し、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水の順に洗って、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、アルデヒド体**100** (17 g, 97 %)を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.99 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 8.03 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.65 (td, J = 7.6, 1.5Hz, 1H), 7.53-7.45 (m, 5H), 7.40-7.36 (m, 2H) ppm.

1-((1*E*)-2,2-dibromovinyl)-2-phenylbenzene **101**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 300ml の三つ口フラスコに、四臭化炭素 (15 g, 46 mmol)を加え、アルゴン置換をし、無水ジクロロメタン (36 ml) をシリンジで加え、氷浴で 0 °C に冷却した。トリフェニルホスフィン (24 g, 93 mmol) を含む無水ジクロロメタン溶液 (36 ml) を 0 °C でキャヌラーを用いて少しずつ加え 5 分間撹拌した。これにアルデヒド**100** (2.1 g, 12 mmol) を含む無水ジクロロメタン溶液 (36 ml) をシリンジを用いてすこしずつ加え、 0 °C で 20 分間撹拌した後、激しく撹拌しながら、エーテルを少しずつ加え、析出してきた沈殿物をセライト濾過により除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製してジブロモオレフィン**101** (3.1 g, 78 %)を得た。

state : orange oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.47-7.35 (m, 8H), 7.24 (s, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 141.0, 140.1, 137.5, 133.8, 129.8, 129.5, 129.2, 128.6, 128.2, 127.5, 127.1 ppm.

MS (FAB) m/z 336 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{14}H_{10}Br_2$: C, 49.74; H, 2.98; Br, 47.27. Found: C, 49.48; H,2.70; Br, 47.37.

1-ethynyl-2-phenylbenzene **102**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた1 lの三つ口フラスコに、ジブロモオレフィン **101** (19 g, 57 mmol)を加え、アルゴン置換をし、無水エーテル (300 ml)を加え、ドライアイス-メタノールで -78 °Cに冷却した。1.6 M のn-BuLi (75 ml, 0.12 mol)を滴下し、-78 °C で激しく撹拌した。10 分後, ドライアイス-メタノールのバスを外し、0 °Cまで反応温度を上げた。水を加え、エーテルで 3 回抽出 した後、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : ヘキサン = 1 : 1 により流出）により分離精製してアセチレン体 **102** (9 g, 89 %) を得た。

state : pale red oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63-7.57 (m, 3H), 7.45-7.35 (m, 5H), 7.32-7.28 (m, 1H), 3.03 (s, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.3, 140.1, 133.7, 129.5, 129.1, 128.8, 127.9, 127.4, 126.9, 120.3, 83.0, 80.3 ppm.

IR (KBR) 2090 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 178 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{14}H_{10}$: C, 94.34; H, 5.66. Found: C, 94.10; H, 5.43.

(2-iodoethynyl)benzene **104**

磁気撹拌子、 セプタムキャップおよび塩化カルシウム管を取り付けたジムロート冷却管を、500ml の二つ口フラスコに取付け、ベンゼン (200 ml)、モルホリン (73 ml, 0.83 mol) およびヨウ素 (74 g, 0.29 mol)を入れ、室温で撹拌した。30 分後, **103** (10 g, 97 mmol)を加え、オイルバスを用いて、45 °Cで激しく撹拌した。3 時間後, 減圧濾過により無機物の沈殿物を取り除き、濾液をベンゼンで希釈し、チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和塩化アンモニウム水溶液、および飽和食塩水で順に洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）により分離精製し、ヨウ素体 **104** (21 g, 95 %) を得た。

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41-7.44 (m, 2H), 7.27-7.33 (m, 3H) ppm.

1-(2-iodoethynyl)-2-phenylbenzene **105**

104 の合成方法に従い、**105** は、**102** (0.60 g, 3.4 mmol)、モルホリン (2.5 ml, 29 mmol) およびヨウ素 (2.5 g, 10 mmol)を用いて、ベンゼン (18 ml) 溶媒中 45 °Cで 3 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.93 g (90 %) 得られた。

state : orange oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58-7.54 (m, 3H), 7.45-7.40 (m, 2H), 7.39-7.34 (m, 3H), 7.30-7.26 (m, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.6, 139.9, 134.0, 129.4, 129.1, 128.9, 128.0, 127.5, 126.9, 121.6, 93.6, 9.1 ppm.

IR (KBr) ν : 2150 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 304 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{14}H_9I$: C, 55.29; H, 2.98; I, 41.73. Found: C, 55.50; H, 2.88; I, 41.87.

化合物 **95k-l** の合成

{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **95k**

磁気撹拌子、アルゴン風船付き三方コックおよび二つのセプタムキャップを取り付けた 200 ml の三口フラスコ中に、**98** (1.2 g, 9 mmol) を入れ、アルゴン置換した後、ピロリジン (30 ml) を加え、塩で飽和した氷浴で -20 °Cに冷やした。CuI (0.34 g, 1.8 mmol) を加えた後、トルエン (5 ml)に溶かしたヨウ素体 **105** (4.1 g, 13.5 mmol) を 30 分かけて滴下した後、-20 °Cで、激しく撹拌した。5 分後にベンゼンで希釈し、氷浴で冷やしながら塩酸で酸性にした後、セライト濾過した。分液漏斗を用いて有機層と水層を分離した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、カップリング体 **95k** (2.2 g, 80 %) が得られた。

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 61.9-62.2 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67-7.60 ppm (m, 3H), 7.49-7.28 (m, 9H), 7.25-7.21 (m, 1H), 4.81 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 2.00 (t, J = 6.1 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.0, 144.0, 139.9, 134.3, 133.2, 129.7, 129.5, 129.5, 129.1, 128.1, 127.8, 127.4, 127.2, 127.1, 120.0, 119.9, 82.5, 79.2, 78.5, 76.2, 63.6 ppm.

IR (KBr) ν : 3194, 2214 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 308 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{23}H_{16}O$: C, 89.58; H, 5.23. Found: C, 89.35; H, 5.11.

2-Phenylbutadiynylbenzylalchol **95l**

95k の合成方法に従い、**95l** は、トルエン (5 ml) に溶かしたヨウ素体 **104** (6.90 g, 30.3 mmol) を **98** (2.0 g, 15.2 mmol)と CuI (577 mg, 3.03 mmol) のピロリジン (40 ml) 溶液に -20°Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマ

トグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して2.86 g (81 %) 得られた。
state : colorless needles (CH_2Cl_2-hexane).
mp 103.2-103.7 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55-7.48 (m, 4H), 7.41-7.32 (m, 4H), 7.29-7.25 (m, 1H), 4.80 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.03 (t, J = 6.3 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 133.2, 132.5, 129.5, 129.3, 128.4, 127.4, 127.2, 121.6, 119.8, 82.8, 78.9, 78.3, 73.6, 63.6 ppm.
MS (FAB) m/z 232 $(M)^+$.
IR (KBr) ν : 3300, 2220 cm^{-1}

IBX 酸化による化合物 **35 a-l** の合成

2-{4-(Perhydro-2H-pyran-2-yloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **35a**

塩化カルシウム管を取り付けた一口フラスコに、室温で **95a** (0.41 g, 1.2 mmol) , DMSO (10 ml) およびIBX (0.34 g, 1.2 mmol)を順に加え、激しく撹拌した。30 分後、水を加えた。これを酢酸エチルで三回抽出し、有機層を合わせて、飽和食塩水で洗って無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去して除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 20 : 1 により流出）により生成物を分離精製して、アルデヒド体 **35a** (0.40 g, 98 %)を得た。

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.53 (s, 1H), 7.97-7.96 (m, 1H), 7.95-7.48 (m, 1H), 7.43-7.36 (m, 1H), 7.30-7.28 (m, 1H), 4.97 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.82 (t, J = 3.7 Hz, 2H), 4.72 (d, J = 12.9 Hz, 2H), 4.00-3.95 (m, 1H), 3.63-3.58 (m, 1H), 1.93-1.55 (m, 6H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.3, 141.9, 137.0, 134.0, 133.4, 133.0, 129.5, 129.1, 128.0, 127.4, 127.3, 127.1, 124.8, 119.4, 98.3, 81.4, 80.2, 77.7, 77.3, 67.0, 61.8, 30.3, 25.2, 19.1 ppm.

IRIR (KBr) ν : 2235, 1710 cm^{-1}

HRMS. Calcd for $C_{23}H_{20}O_3$ 344.1413. Found: 344.1395.

2-{4-[2-(methoxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **35b**

35a の合成方法に従い、**35b** は、**95b** (0.45 g, 1.6 mmol), IBX (0.46 g, 1.6 mmol)を用いて、DMSO (9 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して0.40 g (90 %) 得られた。

state : colorless needles (benzene)

mp 53.6-54.0 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.52 (s, 1H), 7.94-7.92 (m, 1H), 7.66-7.25 (m, 7H), 4.66 (s, 2H), 3.48 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 141.8, 137.3, 134.2, 133.6, 133.2, 129.7, 129.4, 128.2, 127.5, 127.4, 125.0, 119.7, 81.4, 80.3, 77.8, 72.4, 58.5 ppm.

IR (KBr) ν : 2209, 1700 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 297 [$(M)^+$].

Anal. Calcd for $C_{19}H_{14}O_2$: C, 83.19; H, 5.14. Found: C, 83.33; H, 5.04.

2-{4-[2-(benzyloxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **35c**

35c は、**35a** の合成方法に従い、**95c** (2.8 g, 8.0 mmol), IBX (2.2 g, 8.0 mmol)を用いて、DMSO (40 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して2.7 g (90 %) 得られた。

yield 90 %

state : colorless plates (benzene-hexane)

mp 99.8-100.3 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.52 (s, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.66-7.64 (m, 1H), 7.59-7.55 (m, 3H), 7.50-7.47 (m, 1H), 7.43-7.34 (m, 5H), 7.31-7.26 (m, 2H), 4.77 (s, 2H), 4.66 (s, 2H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.8, 141.9, 138.1, 137.3, 134.3, 133.7, 133.3, 129.8, 129.4, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 125.2, 119.9, 81.6, 80.4, 77.9, 77.4, 72.8, 70.2, ppm.

IR (KBr) ν : 2213,1695 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 373 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{25}H_{18}O_2$: C, 85.69; H, 5.18. Found: C, 85.24; H, 5.16.

2-{4-[2-(allyloxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **35d**

35a の合成方法に従い、**35d** は、**95d** (0.5 g, 1.6 mmol), IBX (0.5 g, 1.6 mmol)を用いて、DMSO (10 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して0.34 g (68 %) 得られた。

yield 68 %

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 52.4-52.7 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.94-7.92 (m, 1H), 7.66-7.64 (m, 1H), 7.59-7.46 (m, 4H), 7.42-7.38 (m, 1H), 7.29-7.25 (m, 1H), 6.05-5.95 (m, 1H), 5.39-5.34 (m, 1H), 5.25-5.22 (m, 1H), 4.72 (s, 2H), 4.14-4.12 (m, 2H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 141.9, 137.2, 134.5, 134.2, 133.6, 133.2, 129.7, 129.4, 128.2, 127.7, 127.5, 127.3, 125.1, 119.6, 117.2, 81.5, 80.4, 77.8, 77.4, 69.9 ppm.

IR (KBr) ν : 2212, 1694 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 323 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{21}H_{16}O_2$: C, 83.98; H, 5.37. Found: C, 83.90; H, 5.25.

2-{4-[2-(diphenylmethyloxymethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **35e**

35a の合成方法に従い、**35e** は、**95e** (1.0 g, 2.3 mmol), IBX (662 mg, 2.3 mmol)を用いて、DMSO (20 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して0.94 g (94 %) 得られた。

state : yellow powder (HPLC)

mp 107.4-108.0 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.48 (s, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.63-7.54 (m, 4H), 7.49-7.45 (m, 1H), 7.43-7.38 (m, 5H), 7.35-7.31 (m, 4H), 7.29-7.22 (m, 3H), 5.53 (s, 1H), 4.73 (s, 2H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.8, 141.9, 137.3, 134.2, 133.7, 133.3, 129.8, 129.4, 128.4, 128.2, 127.5, 127.1, 125.2, 120.0, 83.3, 81.6, 80.5, 77.7, 77.3, 68.9 ppm.

IR (KBr) ν : 2212, 1695 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 427 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{31}H_{22}O_2$: C, 87.30; H, 5.20. Found: C, 87.16; H, 5.19.

ethyl 2-({2-[4-(2-formylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methoxy)acetate **35f**
35a の合成方法に従い、**35f** は、**95f** (0.82 g, 2.4 mmol), IBX (663 mg, 2.4 mmol)を用いて、DMSO (5 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して0.79 g (95 %) 得られた。
state : colorless needles (Benzene/Hexane)
mp 51.4-51.7 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.52 (s, 1H), 7.94 (d, J = 7.8, 1H), 7.66 (d, J = 7.8, 1H), 7.60-7.55 (m, 3H), 7.49 (t, J = 7.8, 1H), 7.42 (t, J = 7.6, 1H), 7.29 (t, J = 7.8, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.25 (q, J = 7.3, 2H), 1.30 (t, J = 7.1, 3H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 170.1, 140.7, 137.2, 134.2, 133.6, 133.2, 129.8, 129.4, 128.0, 127.7, 127.5, 124.9, 119.8, 81.2, 80.2, 77.9, 77.4, 71.0, 67.8, 60.8, 14.1 ppm.
IR (KBr) ν : 1760, 1710 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 347 $[(M+H)^+]$.
Anal. Calcd for $C_{22}H_{18}O_4$: C, 76.29; H, 5.24. Found: C, 76.16; H, 5.33.

2-{4-[2-(diphenylmethylthiomethly)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **35g**
35g は、**35a** の合成方法に従い、**95g** (0.1 g, 0.23 mmol), IBX (0.63 g, 0.23 mmol)を用いて、DMSO (2 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : ヘキサン = 1 : 1 により流出）により分離精製して86 mg (86 %) 得た。
state : yellow prisms (benzene-hexane)
mp 88.7-89.3 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.52 (s, 1H), 7.97-7.95 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 1H), 7.61-7.57 (m, 1H), 7.54-7.48 (m, 2H), 7.43-7.41 (m, 4H), 7.34-7.19 (m, 9H), 5.10 (s, 1H), 3.79 (s, 2H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.9, 141.8, 140.9, 137.3, 134.2, 133.8, 133.7, 129.6, 129.4, 129.4, 128.6, 128.4, 128.3, 127.5, 127.2, 127.1, 125.3, 121.2, 81.8, 80.6, 77.9, 77.7, 54.2, 35.3 ppm.
IR (KBr) ν : 2225, 1690 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 465 $[(M+ Na)^+]$.
Anal. Calcd for $C_{31}H_{22}O_1S_1$: C, 84.13; H, 5.01; S, 7.24. Found: C, 83.97; H, 4.81; S, 7.02.

2-(4-{2-[N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-diphenylmethylaminomethly]phenyl}buta-1,3-diynyl)benzaldehyde **35h**
35a の合成方法に従い、**35h** は、**95h** (0.83 g, 1.6 mmol), IBX (0.44 g, 1.6 mmol)を用いて、DMSO (5 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して0.76 g (92 %) 得られた。

state : colorless powder (HPLC)
mp 145.2-145.5 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 10.49 (s, 1H), 7.93 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.56 (td, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.35-7.33 (s, 1H), 7.27-7.14 (m, 11H), 7.06 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.02 (brs, 1H), 4.75 (s, 2H), 1.33 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 190.7, 156.1, 142.8, 139.9, 137.5, 134.2, 133.6, 132.9, 129.4, 129.2, 128.8, 128.3, 127.6, 127.2, 127.0, 126.2, 125.3, 119.0, 81.8, 80.5, 80.5, 78.0, 77.9, 64.1, 47.5, 28.2 ppm.
IR (KBr) ν : 2225, 1690 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 525 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{36}H_{31}O_3N$: C, 82.26; H, 5.94; N, 2.66. Found: C, 82.48; H, 5.68; N, 2.78.

2-(4-{2-[N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-methylaminomethly]phenyl}buta-1,3-diynyl)benzaldehyde **35i**

35i は、**35a** の合成方法に従い、**95i** (0.5 g, 1.3 mmol), IBX (0.37 g, 1.3 mmol)を用いて、DMSO (20 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 20 : 1により流出）により分離精製して0.38 g (76 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.52 (d, J = 0.5 Hz, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.66-7.64 (m, 1H), 7.59-7.54 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.27-7.21 (m, 3H), 4.88 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.88 (brs, 3H), 2.16 (t, J = 6.0 Hz, 1H), 1.47 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 188.1, 154.6, 141.6, 137.2, 136.4, 133.2, 132.7, 132.0, 128.9, 128.2, 126.8, 126.1, 123.8, 119.7, 81.2, 79.8, 78.2, 77.8, 77.4, 49.9, 31.2, 27.4 ppm.
IR (KBr) ν : 2225, 2200, 1703 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 396 $[(M+Na)^+]$.
Anal. Calcd for $C_{24}H_{23}O_3N$: C, 77.19; H, 6.21; N, 3.75. Found: C, 76.48; H, 6.11; N, 3.73.

2-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde**35j**

35j は、**35a** の合成方法に従い、**95j** (0.23 g, 0.89 mmol), IBX (0.25 g, 0.89 mmol)を用いて、DMSO (5 ml) 溶媒中に 室温で45 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.20 g (87 %) 得られた。
state : colorless powder (benzene-hexane)
mp 104.8-105.2 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.54 (s, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.67-7.65 (m, 3H), 7.61-7.47 (m, 4H), 7.38-7.34 (m, 1H), 7.26-7.18 (m, 2H), 5.86 (d, J = 17.6, 1H), 5.43 (d, J = 11.0, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.9, 140.7, 137.3, 134.3,134.3, 133.7, 133.6, 129.7, 129.4, 127.6, 127.6, 125.3, 124.8, 119.9, 116.7, 82.2, 80.5, 77.8, 77.5 ppm.
IR (KBr) ν : 2208, 1698 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 279 [(M+Na)$^+$].
Anal. Calcd for $C_{19}H_{12}O$: C, 89.04; H, 4.72. Found: C, 89.27; H, 4.58.

2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **35k**
35a の合成方法に従い、**35k** は、**95k** (0.46 g, 1.5 mmol), IBX (0.42 g, 1.5 mmol)を用いて、DMSO (10 ml) 溶媒中に 室温で 60 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.38 g (82 %) 得られた。
state : colorless needles (benzene-hexane),
mp 92.7-93.6 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.44 (s, 1H), 7.90-7.88 (m, 1H), 7.67-7.65 (m, 1H), 7.61-7.37 (m, 10H), 7.33-7.26 (m, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.9, 145.2, 139.8, 137.2, 134.4, 134.2, 133.6, 129.7, 129.7, 129.2, 129.0, 128.2, 127.8, 127.4, 127.1, 125.3, 119.6, 83.6, 80.7, 77.1, 75.8 ppm.
IR (KBr) ν : 2210, 1695 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 329 [(M+Na)$^+$].
Anal. Calcd for $C_{19}H_{12}O$: C, 89.97; H, 4.34. Found: C, 90.17; H, 4.61.

2-Phenylbutadiynylbenzaldehyde **35l**
35a の合成方法に従い、**35l** は、**95l** (1.0 g, 4.3 mmol), IBX (4.2 g, 15 mmol)を用いて、DMSO (50 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して972 mg (98 %) 得られた。
state : colorless crystal (CH_2Cl_2-hexane).
mp133.6-134.4 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.50 (s, 1H), 7.93-7.91 (m, 1H), 7.64-7.62 (m, 1H), 7.57-7.53 (m, 3H), 7.48-7.44 (m, 1H), 7.41-7.32 (m, 3H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 137.3, 134.2, 133.6, 132.5, 129.6, 129.3, 128.4, 127.5, 125.1, 121.2, 83.8, 80.5, 76.9, 73.3 ppm.
MS (FAB) m/z 231 [(M+H)$^+$].
IR (KBr) ν : 2215, 1690 cm^{-1}
Anal. Calcd for $C_{17}H_{10}O$: C, 88.66; H, 4.38. Found: C, 88.62; H, 4.25.

ポリイン体(トリイン、テトライン) **37a-q** の合成

1-({4-[2-(Perhydro-2H-pyran-2-yloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37a**
リチオ体
磁気撹拌子、セプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 100ml の二つ口フラスコに、1,4-ビストリメチルシリル-1,3-ブタジイン **85** (0.58 g, 3.0 mmol) を入れ、アルゴン置換した後、無水エーテル 5 ml を加えた。室温で、MeLi-LiBr 錯体の

エーテル溶液 (1.5 M) を 0.99 ml (1.5 mmol) 加え、激しく室温で4時間撹拌した。
ポリイン体
磁気撹拌子、セプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 100ml の二つ口フラスコに、**35a** (0.26 g, 0.74 mmol)を入れ、アルゴン置換をし、無水エーテル 5 ml を入れた。これに、先程合成したリチオ体**36** を室温で滴下し、室温で撹拌した。5 分後、水を加え， これをエーテルで三回抽出し、有機層を合わせて、飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗った。冷蔵庫の中、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下、氷水で冷やしながら留去して除き、低温（- 5 °C）シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレンにより流出）により生成物を分離精製して、ポリイン体**37a** (0.29 g, 84 %)を得た。
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.55 (t, J = 8.8 Hz, 3H), 7.45-7.26 (m, 4H), 5.96 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 4.96 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.84 (t, J = 3.7 Hz, 1H), 4.72 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.01-3.96 (m, 1H), 3.63-3.60 (m, 1H), 2.65 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 1.92-1.56 (m, 6H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 141.9, 133.5, 133.2, 129.8, 129.5, 128.6, 127.8, 127.3, 127.0, 120.3, 120.1, 98.6, 88.7, 87.2, 81.0, 79.2, 79.0, 77.7, 76.3, 71.5, 67.4, 63.1, 62.2, 30.5, 25.5, 19.3, -0.5 ppm.
IR (neat) 3400, 2120 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 466 [$(M)^+$].

1-({4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37b**
37a の合成方法に従い、**37b** は、 BTMSBD **85** (2.8 g, 15 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 4.9 ml, 7.3 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体**36** と**35b** (1.0 g, 3.6 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレンにより流出）により分離精製して 1.2 g (83 %) 得られた。
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.44-7.36 (m, 2H), 7.34-7.25 (m, 2H), 5.94 (s, 1H), 4.67 (s, 3H), 2.81 (brs, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4,141.5, 133.5, 133.2, 129.8, 129.5, 128.5, 127.5, 127.4, 126.9, 120.1, 120.0, 88.5, 87.2, 80.7, 79.2, 78.9, 77.7, 76.4, 72.4, 71.3, 62.9, 58.5, -0.6 ppm.
IR (neat) 2220, 2100 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 445 [$(M)^+$].

1-({4-[2-(benzyloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-o

l**37c**

37a の合成方法に従い、**37c** は、BTMSBD **85** (0.87 g, 4.5 mmol), MeLi-LiBr錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 1.5 ml, 2.2 mmol), 無水エーテル (5 ml) によって合成したリチオ体 **36** と**35c** (0.39 g, 1.1 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレンにより流出）により分離精製して 0.50 g (95 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.57-7.55 (m, 3H), 7.45-7.26 (m, 9H), 5.93 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 4.78 (s, 2H), 4.67 (s, 2H), 3.98 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 141.6, 138.0, 133.4, 133.2, 129.8, 129.5, 128.5, 128.4, 127.9, 127.8, 127.6, 127.4, 126.9, 120.2, 120.1, 88.6, 87.2, 80.8, 79.2, 79.0, 77.7, 76.4, 72.7, 71.3, 70.2, 62.9, -0.6 ppm.

IR (neat) ν : 3420, 2125 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 472 $(M)^+$.

1-({4-[2-(allyloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37d**

37a の合成方法に従い、**37d** は、BTMSBD **85** (0.73 g, 3.8 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 1.3 ml, 1.9 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **36** と**35d** (0.40 g, 0.94 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレンにより流出）により分離精製して 0.50 g (97 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.57-7.52 (m, 3H), 7.46-7.38 (m, 2H), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.06-5.96 (m, 1H), 5.95 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 5.37 (dd, J = 17.1, 1.4 Hz, 1H), 5.26 (dd, J = 10.5, 1.4 Hz, 1H), 4.73 (s, 2H), 4.14 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 2.56 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 141.3, 134.1, 133.2, 133.0, 129.7, 129.4, 128.3, 127.6, 127.3, 126.6, 119.9, 119.7, 117.4, 88.2, 87.3, 80.6, 79.2, 78.8, 77.8, 76.5, 71.4, 70.9, 69.7, 62.5, -0.7 ppm.

IR (neat) ν : 3360, 2100 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 445 $[(M+Na)^+]$.

1-({4-[2-(diphenylmethyloxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37e**

37a の合成方法に従い、**37e** は、BTMSBD **85** (0.73 g, 3.8 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 1.3 ml, 1.9 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **36** と**35e** (0.40 g, 0.94 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレンにより流出）により分離精製して0.50 g (97 %) 得られた。
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70-7.68 (m, 1H), 7.62-7.51 (m, 3H), 7.44-7.25 (m, 14H), 5.87 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 5.55 (s, 1H), 4.72 (s, 1H), 2.44 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 0.19 (s, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 142.0, 141.8, 133.5, 129.8, 129.6, 128.7, 128.4, 128.2, 127.5, 127.5, 127.2, 127.0, 120.3, 120.3, 88.7, 87.2, 83.3, 81.0, 79.1, 79.1, 77.6, 76.3, 71.6, 69.0, 63.1, -0.5 ppm.
IR (neat) ν : 3390, 2100 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 547 [$(M-H)^+$].

ethyl
2-[(2-{4-[2-(1-hydroxy-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)methoxy]acetate **37f**
37a の合成方法に従い、**37f** は、BTMSBD **85** (1.3 g, 6.9 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 2.3 ml, 3.5 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **35f** (0.60 g, 1.73 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン : ヘキサン = 2 : 1 により流出）により分離精製して0.79 g (97 %) 得られた。
state : red oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.72 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 7.45-7.39 (m, 2H), 7.35-7.28 (m, 2H), 5.97 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.27 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.21 (s, 2H), 2.85 (brs, 1H),0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 170.4, 142.5, 140.5, 133.3, 133.1, 129.8, 129.6, 128.5, 128.2, 127.7, 127.0, 120.3, 120.0 ppm.
IR (neat) ν :3400, 1750 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 468 $(M)^+$.

1-({4-[2-(diphenylmethylthiomethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37g**
37a の合成方法に従い、**37g** は、BTMSBD **85** (0.53 g, 2.7 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 0.9 ml, 1.4 mmol), 無水エーテル (5 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **35g** (0.30 g, 0.68 mmol)を用いて、無水エーテル(5 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 1 : 1 により流出）により分離精製して 0.26 g (68 %) 得られた。
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71-7.69 (m, 1H), 7.56-7.50 (m, 2H), 7.44-7.40 (m, 5H), 7.35-7.26 (m, 7H), 7.22-7.19 (m, 3H), 5.93 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 5.12 (s, 1H), 3.79 (s, 2H), 2.58 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 0.18 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 141.6, 140.9, 133.6, 133.5, 129.8, 129.4, 128.7, 128.6, 128.4, 127.2, 127.0, 126.0, 121.4, 120.3, 88.7, 87.2, 81.2, 79.3, 79.2, 78.0, 76.3, 71.6, 63.1, 54.3, 35.3, -0.5 ppm.
MS (FAB) m/z 565 [(M+ H)$^+$].

1-[(4-{2-[N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-diphenylmethylaminomethyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)phenyl]-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37h**
37a の合成方法に従い、**37h** は、BTMSBD **85** (0.56g, 2.9 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 0.96 ml, 1.5 mmol), 無水エーテル (5 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **35h** (0.38 g, 0.72 mmol)を用いて、無水エーテル(5 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 1 : 2 により流出）により分離精製して 0.47 g (98 %)得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.43 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.35-6.77 (m, 15H), 6.60 (brs, 1H), 5.93 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 4.74 (s, 2H), 2.53 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.0, 142.6, 142.6, 142.3, 139.7, 133.3, 132.7, 129.7, 129.7, 128.9, 128.7, 128.4, 128.2, 127.2, 126.9, 126.1, 120.1, 119.1, 88.4, 87.3, 80.9, 80.5, 79.3, 78.9, 78.1, 76.6, 71.2, 63.9, 62.8, 47.2, 28.1, -0.6 ppm.
IR (neat) ν : 3400, 2120, 1668 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 647 (M)$^+$.

1-[(4-{2-[N-(tert-Butyloxycarbonyl)-N-methylaminomethyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)phenyl]-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37i**
37i は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (0.62 g, 3.2 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 1.1 ml, 1.6 mmol), 無水エーテル (5 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **35i** (0.30 g, 0.80 mmol)を用いて、無水エーテル(5 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 1 : 2 により流出）により分離精製して 0.32 g (80 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.72 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.45-7.24 (m, 5H), 5.96 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 4.66 (brs, 1H), 2.92 (brs, 5/2H), 2.85 (brs, 3/2H), 1.50 (brs, 4H), 1.44 (brs, 5H), 0.19 (s, 9H) ppm.
IR (neat) ν :3400, 2120, 1678 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 518 [(M+Na)$^+$].

6,6-dimethyl-6-sila-1-{2-[4-(2-vinylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}hepta-2,4-diyn-1-ol **37j**
37j は、**37a** の合成方法に従い、**35j** (0.20 g, 0.77 mmol), BTMSBD **85** (0.90 g, 4.6 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 2.3 ml) を用いて、エーテル (5 ml) 溶媒中

に室温で5分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：塩化メチレン＝1：1により流出）により分離精製して 0.28 g (96 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70-7.68 (m, 1H), 7.60-7.57 (m, 1H), 7.55-7.51 (m, 2H), 7.42-7.38 (m, 1H), 7.36-7.28 (m, 2H), 7.25-7.18 (m, 2H), 5.94 (brs, 1H), 5.85 (dd, J = 17.6 Hz, 1.0, 1H), 5.41 (dd, J = 11.0, 1.0 Hz, 1H), 2.95 (brs,1H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 140.5, 134.4, 133.5, 129.8, 129.4, 128.6, 127.5, 126.9, 124.7, 120.2, 116.4, 88.6, 87.2, 81.5, 79.2, 79.1, 77.8, 71.4, 60.5, -0.6 ppm.
IR (neat) ν : 3400, 2210 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 377 [$(M-H)^+$].

6,6-dimethyl-1-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37k**
37k は、**37a** の合成方法に従い、**35k** (0.30 g, 0.98 mmol), BTMSBD **85** (0.76 g, 3.9 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 1.3 ml) を用いて、エーテル (5 ml) 溶媒中に室温で5分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：塩化メチレン＝1：1により流出）により分離精製して 0.39 g (92 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67-7.59 (m, 4H), 7.49-7.45 (m, 3H), 7.43-7.24 (m, 6H), 5.86 (d, J = 5.4, 2H), 2.68 (d, J = 5.4, 2H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.1, 142.4, 139.8, 134.3, 133.5, 129.7, 129.6, 129.5, 129.1, 128.5, 128.2, 127.8, 127.1, 126.9, 120.2, 119.9, 88.6, 87.2, 82.9, 79.4, 78.5, 76.3, 76.2, 71.4, 63.0, -0.5 ppm.
IR (neat) ν : 3380, 2210 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 428 $(M)^+$.

6,6-dimethyl-1-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37l**
37l は、**37a** の合成方法に従い、 BTMSBD **85** (5.1 g, 26 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 8.7 ml, 13 mmol), 無水エーテル (50 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **35l** (1.0 g, 4.3 mmol)を用いて、無水エーテル(50 ml) 溶媒中 室温で5分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン：ヘキサン＝1:2により流出）により分離精製して 1.3 g (86 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 7.68-7.66 (m, 1H), 7.54-7.52 (m, 3H), 7.42-7.27 (m, 5H), 5.92 (s, 1H), 2.72 (brs, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 142.4, 133.5, 132.5, 129.8, 129.4, 128.6, 128.4, 126.9, 121.5, 120.2, 88.7, 87.2, 83.2, 79.2, 78.2, 76.3, 71.5, 63.1, -0.6 ppm.
MS (FAB) m/z 353 [$(M+H)^+$].
IR (neat) ν : 3420, 2265 cm^{-1}

1-[2-(5,5-dimethyl-5-silahexa-1,3-diynyl)phenyl]-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **37m**

37m は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (3.4 g, 17.7 mmol), MeLi-LiBr錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 5.9 ml, 8.85 mmol), 無水エーテル (30 ml) によって合成したリチオ体 **36** と**88** (1.0 g, 4.4 mmol)を用いて、無水エーテル(20 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン : ヘキサン = 1:2 により流出）により分離精製して 1.4 g (90 %) 得られた。

state : yellow foam (oil)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (d, J = 7.1Hz, 1H), 7.51 (dd, J = 7.6, 0.7Hz, 1H), 7.42 (td, J = 7.6, 1.2Hz, 1H), 7.30 (td, J = 7.6, 1.2Hz, 1H), 5.90 (d, J = 5.4Hz, 1H), 2.45 (d, J = 5.4Hz, 1H), 0.25 (s, 9H), .0.20 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.6, 133.7, 129.9, 128.6, 126.9, 119.7, 92.5, 88.6, 87.4, 87.1, 79.3, 76.2, 73.3, 71.4, 62.9, -0.5, -0.6 ppm.

IR (neat) ν : 3400, 2225, 2125 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 348 [$(M)^+$].

5-phenyl-1-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]penta-2,4-diyn-1-ol **37o**

a) **92** の合成

塩化カルシウム管を取り付けた一口フラスコに、**91** (2.5 g, 12.6 mmol) とメタノール (50 ml)を加え、氷浴で 0°Cに冷却した。ここに K_2CO_3 (174 mg, 1.26 mmol)を加え、30 分間激しく撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、ペンタン (300 ml) で抽出し、有機層を水 (100ml X 4)、飽和食塩水の順に洗って無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を約 5ml になるまで減圧留去して除き、この溶液をそのまま次の反応に用いた。

b) リチウム体 **93** の調整

磁気撹拌子、セプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 100ml の二つ口フラスコに、先程合成した水素体 **92** を入れ、アルゴン置換した後、無水 THF 20 ml を加えた。0 °Cで、MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M) を 5.2 ml (7.82 mmol) 加え、激しく 0 °C で 2 時間撹拌した。

c) ポリイン体 **37o** の合成

磁気撹拌子、セプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 100ml の二つ口フラスコに、**35l** (900 mg, 3.91 mmol)を入れ、アルゴン置換をし、無水 THF 18 ml を入れた。これに、先程合成したリチウム体 **93** を -78 °Cで滴下し、 -78 °Cで 5 分間撹拌した。0 °Cまで温度を上げた後、水を加え、これをエーテルで三回抽出し、有機層を合わせて、飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗った。冷蔵庫の中、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下、氷水で冷やしながら留去して除き、低温（- 5 °C）シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン : ヘキサン = 1:2 により流出）により生成物を分離精製して、ポリイン体 **37o** 1.04 g (75 %) を得た。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.75 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.59-7.54 (m, 3H), 7.50-7.48 (m, 2H), 7.45 (td, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.39-7.29 (m, 7H), 6.04 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 2.62 (d, J = 5.1 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.5, 133.6, 132.5, 132.5, 129.8, 129.3, 129.3, 128.6, 128.4, 128.3, 126.9, 121.4, 121.2, 120.2, 83.2, 81.0, 79.4, 79.2, 78.3, 73.6, 73.3, 71.3, 63.3 ppm.
MS (FAB) m/z 356 $(M)^+$.
IR (neat) ν : 3400, 2235 cm^{-1}

1-[2-(5,5-dimethyl-5-silahexa-1,3-diynyl)phenyl]-5-phenylpenta-2,4-diyn-1-ol **37n**
37n は、**37o** の合成方法に従い、 **91** (2.10 g, 10.6 mmol), K_2CO_3 (147 mg, 1.06 mmol)、メタノール (50 ml)、 MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 4.72 ml, 7.08 mmol)、無水 THF (20 ml)によって合成したリチオ体 **93** と**88** (0.80 g, 3.54 mmol) および無水 THF (16 ml)を用いて、-78 °Cで5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン : ヘキサン = 1:2 により流出）により分離精製して 530 mg (43 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.73 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.50-7.48 (m, 2H), 7.44 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.39-7.30 (m, 4H), 5.99 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 2.56 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 0.25 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.8, 133.8, 132.6, 130.0, 129.4, 128.6, 128.4, 127.0, 121.3, 119.8, 92.6, 87.4, 80.9, 79.4, 79.3, 73.4, 73.2, 71.4, -0.5 ppm.
IR (neat) ν : 3400, 2240, 2200, 2100 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 353 $[(M+H)^+]$.

1-[3-methyl-2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]-5-phenylpenta-2,4-diyn-1-ol **37p**
37p は、**37o** の合成方法に従い、 **91** (1.20 g, 6.15 mmol), K_2CO_3 (85 mg, 0.615 mmol)、メタノール (24 ml)、 MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 2.70 ml, 4.10 mmol)、無水 THF (10 ml)によって合成したリチオ体 **93** と**96** (500 mg, 2.05 mmol) および無水 THF (10 ml)を用いて、-78 °Cで5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン : ヘキサン = 1:2 により流出）により分離精製して 820 mg (90 %) 得られた。
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.39-7.34 (m, 3H), 7.28 (d, J = 7.1Hz, 1H), 7.18-7.08 (m, 7H), 7.03 (t, J = 6.3Hz, 1H), 5.84 (s, 1H), 2.85 (s, 1H), 2.31 (s, 3H) ppm.
^{3}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.9, 142.7, 132.5, 132.4, 129.7, 129.3, 129.3, 128.4, 128.3, 124.2, 121.6, 121.3, 120.0, 83.8, 83.2, 81.4, 79.2, 77.2, 73.7, 73.4, 71.0, 63.5, 20.9 ppm.
IR (neat) ν : 3400, 2260 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 371 $[(M+H)^+]$.

3-Phenyl-1-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]prop-2-yn-1-ol **37q**
アルゴン雰囲気下、セプタムをつけた 50 ml の三口フラスコにエチニルベンゼン

(0.114 ml, 1.04 mmol) の無水 THF(5 ml)溶液を入れ、エチニルマグネシウムブロミドのエーテル溶液 (1.34 ml, 1.04 mmol, 1.30 M) を 0 °C で滴下した。アルゴン雰囲気下、セプタムをつけた 50 ml の三口フラスコにアルデヒド体 **35l** (200 mg, 0.869 mmol) の無水 THF (10 ml) 溶液を入れ、 0 °C に冷却し、先程調整したエチニルマグネシウムブロミドのエーテル溶液を 0 °C でキャヌラーを用いて滴下した。20 分間撹拌し、反応終了後飽和塩化アンモニウム水溶液で中和し、エーテルで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒を減圧下に留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製し、ベンゼン－ヘキサン (3:2) 流出部より化合物 **37q** (257 mg, 89 %) を得た。

state : pale yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.77 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.51-7.44 (m, 5H), 7.35-7.20 (m, 8H), 6.76 (d, J = 2.7Hz, 1H), 3.22 (d, J = 3.4Hz, 1H) ppm.

^{3}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 143.6, 133.7, 132.5, 131.8, 129.8, 129.4, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.0, 122.4, 121.6, 120.3, 88.0, 86.8, 83.1, 79.2, 78.6, 73.7, 63.5 ppm.

IR (neat) ν : 3320, 3065, 2223, 2189 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 333 [$(M+H)^+$].

非共役芳香族ペンタイン化合物の合成

ヨウ素体**115**の合成

4-(2-Bromophenyl)-2,2-dimethyl-2-silabut-3-yne[42] **117**

117 は、**97** の合成方法に従い、1-ブロモ-2-ヨードベンゼン **116** (25 g, 88 mmol)、(トリメチルシリル)アセチレン (16 ml, 0.11 mol)、ベンゼン (100 ml)、トリエチルアミン (15 ml)、$PdCl_2(PPh_3)_2$(Ⅱ) (3.1 g, 4.4 mmol) および CuI(Ⅰ) (0.17 g, 0.88 mmol)を用いて、室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して22 g (96 %) 得られた。

state : pale yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.38-7.35 (dd-like, 1H), 7.30-7.28 (dd-like, 1H), 7.06-7.01 (m, 1H), 6.97-6.92 (dt-like, 1H), 0.09 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 133.5, 132.3, 129.5, 126.9, 125.7, 125.2, 103.0, 99.6, -0.2 ppm.

2-Bromo-1-ethynylbenzene[43] **118**

塩化カルシウム管を取り付けた一口フラスコに、**117** (19 g, 75 mmol) とメタノール (300 ml)を加え、氷浴で 0°Cに冷却した。ここに K_2CO_3 (1.0 g, 7.5 mmol)を加え、2 時間激しく撹拌した。反応終了後、1 Nの塩酸を加え、酸性にした後、メタノールを減圧下留去し、ベンゼンをくわえた。有機層と水層を分液漏斗で分離した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗って無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去して除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により生成物を分離精製して、脱シリル体**118** (10 g, 74 %) を得た。

state : pale yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.51 (dd, J = 7.6, 1.5Hz, 1H), 7.27-7.23 (m, 1H), 7.20-7.16 (m, 1H), 5.37 (s, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 134.1, 132.4, 129.9, 127.0, 125.5, 124.2, 81.9, 81.8 ppm.

2-Bromo-1-(2-iodoethynyl)benzene **115**

磁気撹拌子、セプタムキャップおよび塩化カルシウム管を取り付けたジムロート冷却管を、500ml の二つ口フラスコに取付け、ベンゼン (250 ml)、モルホリン (46 ml, 0.52 mol) およびヨウ素 (46 g, 0.18 mol)を入れ、室温で撹拌した。30 分後, **118** (11 g, 61 mmol)を加え、オイルバスを用いて、45 °Cで激しく撹拌した。3 時間後, 減圧濾過により無機物の沈殿物を取り除き、濾液をベンゼンで希釈し、チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和塩化アンモニウム水溶液、および飽和食塩水で順に洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧下留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン）により分離精製し、ヨウ素体**115** (16 g, 85 %)を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.38 (dd, J = 8.1, 1.0Hz, 1H), 7.27 (dd, J = 7.6, 1.7Hz, 1H), 7.06 (dt, J = 7.6, 1.7Hz, 1H), 6.99-6.95 (dt-like, J = 7-8, 1-2Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 134.0, 132.1, 129.7, 126.8, 125.8, 125.1, 92.5, 12.8 ppm.
MS (FAB) m/z 329 [$(M+Na)^+$].
IR (neat) 2170 cm^{-1}.
Anal. Calcd for C_8H_4BrI: C, 31.31; H, 1.31; Br, 26.03; I, 41.35. Found: C, 31.05; H, 1.16; Br, 25.90; I, 41.29.

ジイン体**112**, **113**の合成

{2-[4-(2-Bromophenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **112**
磁気撹拌子、アルゴン風船付き三方コックおよび二つのセプタムキャップを取り付けた300 ml の三つ口フラスコ中に、**67** (2.4 g, 18 mmol) を入れ、アルゴン置換した後、ピロリジン (60 ml) を加え、塩で飽和した氷浴で -20 °Cに冷やした。CuI (0.68 g, 3.6 mmol) を加えた後、トルエン (10 ml)に溶かしたヨウ素体**115** (8 g, 27 mmol) を 30 分かけて滴下した後、-20 °Cで、激しく撹拌した。5分後にベンゼンで希釈し、氷浴で冷やしながら塩酸で酸性にした後、セライト濾過した。分液漏斗を用いて有機層と水層を分離した後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、カップリング体**112** (4.4 g, 78 %) を得た。
state : colorless powder (benzene-hexane)
mp 118.7-119.0 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.61 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.57 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.42 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.30-7.22 (m, 5H), 4.91 (d, J = 6.1Hz, 2H), 1.95 (t, J = 6.1Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.1, 134.4, 133.3, 132.6, 130.3, 129.8, 127.5, 127.3, 127.1, 126.1, 124.0, 119.6, 80.8, 80.4, 78.0, 77.7, 63.6 ppm.
IR (KBr) ν : 3195 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 310 $(M)^+$, 311 [$(M+H)^+$].
Anal. Calcd for $C_{17}H_{11}BrO$: C, 65.62; H, 3.56; Br, 25.68. Found: C, 65.87; H, 3.47; Br, 25.94.

2-[4-(2-bromophenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **113**
112 は、**35a** の合成方法に従い、**112** (0.80 g, 2.6 mmol), IBX (1.4 g, 5.1 mmol)を用いて、DMSO (10 ml) 溶媒中に 室温で 90 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.78 g (98 %) 得られた。
state : colorless powder (benzene-hexane)
mp 138.8-140.9 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.54 (d, J = 0.7Hz, 1H), 7.96-7.94 (m, 1H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.63-7.57 (m, 2H), 7.53-7.49 (m, 1H), 7.33-7.29 (m, 1H), 7.27-7.22 (m, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.8, 137.4, 134.6, 134.4, 133.7, 132.7, 130.6, 129.6, 127.6,

127.2, 126.3, 125.0, 123.8, 81.8, 80.3, 78.4ppm.
IR (KBr) ν : 2199, 2210, 1700 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 309 [$(M+H)^+$].
Anal. Calcd for $C_{17}H_9BrO$: C, 66.05; H, 2.93; Br, 25.84. Found: C, 65.81; H, 2.67; Br, 25.81.

トリイン体 **111a-d** の合成

(2-{4-[2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)methan-1-ol **123**
磁気撹拌子、アルゴン風船付き三方コックおよび二つのセプタムキャップを 100 ml の 3 つ口フラスコに取り付け、アルゴン置換した後、シリンジにより、無水 THF とトリメチルシリルアセチレン (0.37ml, 2.6 mmol) を加えた。-78 °C に冷却した後、n-BuLi (1.6 M, 1.6ml, 2.6 mmol) を滴下し、激しく撹拌した。30 分後、シリジンにより n-Bu_3SnCl (0.71 ml, 2.6 mmol) を加え、2 時間撹拌した。エーテル溶媒を減圧下に留去し、ベンゼンを入れセライト濾過をした後、再びベンゼン溶媒を留去し、そのまま次の反応に用いた。

磁気撹拌子およびアルゴン風船付き三方コックを取り付けたジムロート冷却管を、100 ml の三つ口フラスコに取付け、そこに先に調整したトリメチルシリルトリブチルチンアセチレン **114b**、**112** (0.40 g, 1.3 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (45mg, 0.06 mmol)を入れ、トルエン (10 ml) を加えた。フラスコを脱気、アルゴン置換した後、撹拌しながら、オイルバスで 3.5 時間還流した。室温まで冷却した後、KF 水溶液(2 mol/l)を加え、30 分間激しく撹拌した。セライト濾過により沈殿物を取り除いた後、分液ロートにより有機層と水層を分離し、有機層を無水硫酸ナトリウムで、乾燥した。乾燥剤を除き、有機層を減圧留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンで流出）により生成物を分離精製して、カップリング体 **123** (0.35 g, 83 %)を得た。
state : colorless needles (hexane)
mp 75.8-76.3 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54-7.44 (m, 4H), 7.41-7.37 (m, 1H), 7.32-7.25 (m, 3H), 4.87 (d, J = 6.1Hz, 1H), 2.08 (t, J = 6.1Hz, 1H), 0.31 (s, 9H).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 133.3, 132.4, 131.9, 129.6, 128.8, 128.3, 128.2, 127.4, 127.2, 126.9, 124.9, 119.8, 102.9, 99.8, 81.2, 79.8, 78.4, 77.4, 63.6, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 3400, 2180 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 329 $(M+H)^+$.
Anal. Calcd for $C_{22}H_{20}OSi$: C, 80.44; H, 6.14. Found: C, 80.22; H, 6.30.

{2-[4-(2-ethynylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **124**
124 は、**35a** の合成方法に従い、**123** (1.6 g, 4.8 mmol)、K_2CO_3 (66 mg, 0.48 mmol)を用いて、0 °C でメタノール (30 ml)を溶媒中 2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.87 g (72 %) 得られた。
state : colorless needles (benzene-hexane)

mp 120.6-122.3 °C (decomposition)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55-7.48 (m, 4H), 7.41-7.24 (m, 4H), 4.87 (d, J = 5.1Hz, 2H), 3.40 (s, 1H), 2.18 (t, J = 5.1Hz, 1H).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.1, 133.3, 133.0, 132.7, 129.7, 128.9, 128.5, 127.4, 127.2, 125.5, 124.7, 119.7, 81.8, 81.5, 80.9, 80.1, 78.3, 63.5 ppm.
IR (KBr) ν : 3290 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 257 [$(M+H)^+$].
Anal. Calcd for $C_{19}H_{12}O$: C, 89.04; H, 4.72. Found: C, 88.95; H, 4.61.

2-[4-(2-ethynylphenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **111a**
111a は、**35a** の合成方法に従い、**124** (0.30 g, 1.2 mmol), IBX (0.35 g, 1.2 mmol)を用いて、DMSO (10 ml) 溶媒中に室温で45 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.29 g (99 %) 得られた。
state : brown powder (benzene-hexane)
mp 155.4-156.2 °C (decomposition)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.53 (d, J = 0.7Hz, 1H), 7.96-7.93 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 1H), 7.60-7.48 (m, 4H), 7.38-7.31 (m, 2H), 3.41 (s, 1H).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.9, 137.3, 134.3, 133.7, 133.1, 132.7, 129.5, 129.2, 128.6, 128.3, 127.5, 125.7, 125.1, 124.3, 82.0, 81.9, 81.4, 80.4, 78.0, 76.8 ppm.
IR (KBr) ν : 2260, 1693 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 255 [$(M+H)^+$].
Anal. Calcd for $C_{19}H_{10}O$: C, 89.74; H, 3.96. Found: C, 89.46; H, 3.74.

113 と**114b-d** のパラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応

2-{4-[2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **111b**
111b は、**123** の合成方法に従い、トリメチルシリルアセチレン (0.65 ml, 4.6 mmol), n-BuLi (1.6M, 2.9 ml, 4.6 mmol) 、n-Bu_3SnCl (1.2 ml, 4.6 mmol)、無水 THF (10 ml)によって合成したスズ体**114b** と**113** (0.70 g, 2.3 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (79 mg, 0.11 mmol) を用いて、トルエン(14ml)溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.55 g (74 %) 得られた。
state : colorless prisms (benzene-hexane)
mp 137.2-138.8 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.53 (s, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.65-7.63 (m, 1H), 7.59-7.46 (m, 3H), 7.35-7.26 (m, 3H), 0.32 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 137.3, 134.3, 133.7, 132.5, 131.8, 129.4, 129.1, 128.3, 128.2, 127.4, 127.1, 125.2, 124.5, 102.8, 100.0, 82.3, 80.6, 77.8, -0.2 ppm.
IR (KBr) ν : 2260, 1698 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 328 [$(M+H)^+$].

Anal. Calcd for $C_{22}H_{18}OSi$: C, 80.94; H, 5.56. Found: C, 80.74; H, 5.46.

2-{4-[2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **111c**

111c は、**123** の合成方法に従い、3,3-ジメチル-1-ブチン (0.80 ml, 6.3 mmol), n-BuLi (1.6M, 3.9 ml, 6.3 mmol)、n-Bu_3SnCl (1.7 ml, 6.3 mmol)、無水 THF (20 ml) によって合成したスズ体 **114c** と **113** (0.97 g, 3.1 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.11 g, 0.16 mmol) を用いて、トルエン(14ml)溶媒中 110 °Cで2 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン＝2 :1で流出）により分離精製して 0.77 g (79 %) 得られた。

state : colorless plates (benzene-hexane)

mp 111.9-122.3 °C (decomposition)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.52 (s, 1H), 7.94 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.64 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.57 (t, J = 7.3Hz, 1H), 7.51-7.46 (m, 2H), 7.40 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.31-7.21 (m, 2H), 1.39 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.8, 137.2, 134.2, 133.7, 132.4, 131.4, 129.3, 129.1, 128.1, 127.4, 127.2, 125.4, 124.0, 104.2, 82.8, 80.7, 77.4, 76.4, 30.8, 28.2 ppm.

IR (KBr) ν : 2217, 1989, 1694 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 333 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{23}H_{18}O$: C, 89.00; H, 5.85. Found: C, 89.21; H, 5.85.

2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **111d**

111d は、**123** の合成方法に従い、エチニルベンゼン (0.70 ml, 6.4 mmol), n-BuLi (1.6M, 4.0 ml, 6.4 mmol)、n-Bu_3SnCl (1.7 ml, 6.4 mmol)、無水 THF (10 ml)によって合成したスズ体 **114d** と **113** (1.0 g, 3.2 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.11 g, 0.16 mmol)を用いて、トルエン(14ml)溶媒中 110 °Cで 2時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン＝2 : 1で流出）により分離精製して 0.90 g (84 %) 得られた。

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 105.8-108.2 °C (decomposition)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.54 (d, J = 0.7Hz, 1H), 7.95-7.92 (m, 1H), 7.66-7.53 (m, 6H), 7.49-7.46 (m, 1H), 7.40-7.33 (m, 4H), 7.31-7.27 (m, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 137.4, 134.3, 133.7, 132.8, 131.8, 131.7, 129.4, 129.3, 128.7, 128.4, 128.0, 127.5, 127.3, 125.2, 123.9, 122.9, 94.6, 87.6, 82.6, 80.6, 78.0, 77.3 ppm.

IR (KBr) ν : 1698 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 353 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{25}H_{14}O$: C, 90.89; H, 4.27. Found: C, 90.68; H, 4.04.

ペンタイン **110a-d** の合成

1-{2-[4-(2-ethynylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **110a**

110a は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (0.88g, 4.5 mmol), MeLi-LiBr のエーテル溶液 (1.5 M, 1.5 ml, 2.2 mmol), 無水エーテル (5 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **111a** (0.29 g, 1.1 mmol)を用いて、無水エーテル (5ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 5 : 1 により流出）により分離精製して 0.39 g (92 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71-7.68 (m, 1H), 7.58-7.50 (m, 3H), 7.45-7.40 (m, 1H), 7.36-7.30 (m, 3H), 5.95 (s, 1H), 3.41 (s, 1H), 2.62 (brs, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 133.6, 133.0, 132.7, 129.9, 129.0, 128.6, 128.6, 126.9, 125.6, 124.6, 120.1, 88.7, 87.2, 82.0, 81.5, 81.3, 79.4, 79.1, 77.2, 76.2, 71.5, 63.1, -0.5 ppm.

IR (neat) ν : 3400, 2200 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 399 [$(M+Na)^+$].

1-(2-{4-[2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **110b**

110b は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (0.97g, 5.0 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 1.7 ml, 2.5 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **36** と**111b** (0.41 g, 1.3 mmol)を用いて、無水エーテル (10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 5 : 1 により流出）により分離精製して 0.45 g (79 %) 得られた。

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.56-7.41 (m, 4H), 7.34-7.26 (m, 3H), 5.95 (d, J = 4.1Hz, 1H), 2.51 (d, J = 4.1Hz, 1H), 0.32 (s, 9H), 0.19 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 133.6, 132.5, 131.8, 129.8, 128.9, 128.6, 128.2, 126.9, 126.9, 124.8, 120.2, 102.9, 99.9, 88.7, 87.2, 81.6, 79.2, 76.2, 71.5, 63.1, 53.4, -0.1, -0.5 ppm.

IR (neat) ν : 3400, 2150, 2100 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 449 [$(M+H)^+$].

1-(2-{4-[2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **110c**

110c は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (1.9 g, 9.9 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 3.3 ml, 5.0 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **111c** (0.77 g, 2.5 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1 により流出）により分離精製して0.9 g (84 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.54 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.50 (d, J =

7.3Hz, 1H), 7.45-7.39 (m, 2H), 7.33 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.30 (d, J = 6.1Hz, 1H), 7.23 (t, J = 7.8Hz, 1H), 5.94 (d, J = 5.6Hz, 1H), 2.45 (d, J = 5.6Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.3, 133.5, 132.3, 131.3, 129.8, 128.9, 128.6, 128.0, 127.2, 126.8, 124.3, 120.2, 104.1, 88.6, 87.2, 82.2, 79.3, 78.8, 77.5, 76.7, 76.2, 71.4, 63.0, 30.9, 28.2, -0.6 ppm.
IR (neat) ν : 3400, 2120 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 471 [(M+K)$^+$].

6,6-dimethyl-1-(2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **110d**

110d は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (2.0 g, 10 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 3.5 ml, 5.2 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **36** と **111d** (0.86 g, 2.6 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 5 : 1 により流出）により分離精製して1.1 g (92 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70-7.67 (m, 1H), 7.63-7.61 (m, 2H), 7.55-7.51 (m, 3H), 7.41-7.22 (m, 7H), 5.93 (s, 1H), 2.83 (brs, 1H), 0.17 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.5, 133.5, 132.6, 131.8, 131.6, 129.8, 129.0, 128.6, 128.6, 128.4, 127.9, 127.1, 126.9, 124.2, 122.9, 120.1, 94.5, 88.6, 87.7, 87.2, 81.9, 79.4, 79.2, 77.4, 76.4, 71.4, 63.0, -0.6 ppm.
IR (neat) ν : 3400, 2220, 2110 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 475 [(M+Na)$^+$].

非共役芳香族ポリイン化合物 (ヘキサイン、ヘプタイン、オクタイン) の合成

末端アセチレン体 **129** の合成

[2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-3-methylphenyl]methan-1-ol **130**

130 は、**123** の合成方法に従い、トリメチルシリルアセチレン (21.2 ml, 149 mmol), n-BuLi (1.6M, 93.4 ml, 149 mmol)、n-Bu_3SnCl (40.5 ml, 149 mmol)、無水 THF (400 ml) によって合成したスズ体 **114b** と **83** (15 g, 74.6 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (2.62 g, 3.73 mmol) を用いて、トルエン (100 ml) 溶媒中 110 °Cで31 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 11.6 g (71 %) 得られた。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 7.14 (t, J = 4.4 Hz, 1H), 4.80 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 2.31 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 143.2, 140.8, 128.3, 128.2, 124.1, 120.7, 103.8, 101.3, 63.9, 20.5, -0.1 ppm.

IR (neat) ν : 3300, 2140 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 218 $(M)^+$

Anal. Calcd for $C_{13}H_{18}OSi$: C, 71.50; H, 8.31. Found: C, 71.22; H, 8.08.

(2-ethynyl-3-methylphenyl)methan-1-ol **131**

131 は、**118** の合成方法に従い、**130** (1.6 g, 4.8 mmol)、K_2CO_3 (1.1 g, 7.8 mmol)を用いて、室温でメタノール (160 ml)を溶媒中 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 9.8 g (86 %) 得られた。

state : yellow needles (benzene-hexane)

mp 63.4-63.9 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 4.83 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 3.58 (s, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.10 (t, J = 6.6 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 143.4, 141.2, 128.6, 128.5, 124.4, 119.9, 86.2, 79.8, 63.91, 20.6 ppm.

IR (KBr) ν : 3282 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 169 $[(M+Na)^+]$

Anal. Calcd for $C_{10}H_{10}O$: C, 82.16; H, 6.89. Found: C, 82.06; H,6.85.

{2-[4-(2-bromophenyl)buta-1,3-diynyl]-3-methylphenyl}methan-1-ol **132**

132 は、**112** の合成方法に従い、トルエン (10 ml) に溶かしたヨウ素体 **115** (15.2 g, 49.3 mmol) を **131** (4.8 g, 33 mmol)と CuI (1.25 g, 6.58 mmol) のピロリジン (50 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 5 : 1 により流出）により分離精製して8.4 g (79 %) 得られた。

state : colorless needles (benzene-hexane)
mp 125.6-126.0 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.62-7.57 (m, 2H), 7.34-7.17 (m, 5H), 4.89 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.52 (s, 3H), 1.98 (t, J = 6.3 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.4, 142.5, 134.4, 132.6, 130.3, 129.3, 128.7, 127.1, 126.1, 124.5, 124.1, 119.4, 82.0, 81.5, 79.3, 77.8, 63.9, 20.8 ppm.
IR (KBr) ν : 2212 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 326 [(M+H)$^+$]
Anal. Calcd for $C_{18}H_{13}BrO$: C, 66.48; H, 4.03; Br, 24.57. Found: C, 66.26; H, 3.85, Br, 24.78.

(2-{4-[2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}-3-methylphenyl)methan-1-ol **133**

133 は、**123** の合成方法に従い、トリメチルシリルアセチレン (2.6 ml, 18.5 mmol), n-BuLi (1.6M, 11.6 ml, 18.5 mmol)、n-Bu_3SnCl (5.0 ml, 18.5 mmol)、無水 THF (36 ml) によって合成したスズ体 **114b** と**132** (3.0 g, 9.23 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (328 mg, 0.46 mmol) を用いて、トルエン (60 ml) 溶媒中 110 °Cで4.5 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 2.87 g (91 %) 得られた。
state : colorless needles (ether)
mp 112.1-113.0 °C (decomposition)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54-7.51 (m, 1H), 7.49-7.47 (m, 1H), 7.33-7.26 (m, 5H), 7.18 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.98 (t, J = 6.3 Hz, 1H), 0.30 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.4, 142.3, 132.4, 131.8, 129.1, 128.7, 128.5, 128.2, 126.7, 124.9, 124.3, 119.4, 102.9, 99.7, 82.4, 81.8, 78.6, 77.4, 63.7, 20.7, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2160 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 342 [(M+H)$^+$]
Anal. Calcd for $C_{23}H_{22}OSi$: C, 80.65; H, 6.47. Found: C, 80.60; H, 6.62.

(2-{4-[2-(3,3-dimethylbut-1-ynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}-3-methylphenyl)methan-1-ol **129**

129 は、**118** の合成方法に従い、**133** (1.2 g, 3.5 mmol)、K_2CO_3 (48 mg, 0.35 mmol) を用いて、0 °C でメタノール (24 ml)を溶媒中 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 846 mg (89 %) 得られた。
state : colorless powder (benzene-hexane)
mp 132.3-132.8 °C (decomposition)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.57-7.51 (m, 2H), 7.36-7.29 (m, 4H), 7.18 (d, J = 7.1, 1H), 4.88 (d, J = 6.3, 1H), 3.40 (s, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.00 (t, J = 6.3, 1H).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.4, 142.4, 132.9, 132.7, 129.1, 128.8, 128.6, 128.5, 125.4, 124.8, 124.4, 119.4, 82.2, 81.8, 81.5, 79.0, 63.8, 20.8 ppm.
IR (KBr) ν : 3292, 2208 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 293 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{20}H_{14}O$: C, 88.86; H, 5.22. Found: C, 88.72; H, 4.98.

ヨウ素体 **143-145** の合成

(2-iodophenyl)methoxymethane[44] **134**
134 は、**66b** の合成法に従って、2-ヨードベンジルアルコール**73** (2 g, 8.5 mmol)、NaH (0.38 g, 9.4 mmol)、CH_3I (1.4 ml, 9.4 mmol) を用いて無水THF (40 ml) 中 0 °C で30 分間 反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により生成物を分離精製して、 1.9 g (90 %) 得られた。
state : colorless oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.82 (dd, J = 7.8, 1.1Hz, 1H), 7.42 (dd, J = 7.6, 1.7Hz, 1H), 7.35 (td, J = 7.6, 0.98Hz, 1H), 6.98 (td, J = 7.6, 1.5Hz, 1H), 4.45 (s, 2H), 3.47 (s, 3H) ppm.

[2-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)phenyl]methoxymethane **135**
135 は、**97** の合成方法に従い、ヨウ素体**134** (1.9 g, 7.7 mmol)、(トリメチルシリル)アセチレン (1.3 ml, 9.2 mmol)、ベンゼン (38 ml)、Et_3N (17 ml)、$PdCl_2(PPh_3)_2$(Ⅱ) (0.27 g, 0.38 mmol)、およびCuI (15 mg, 0.08mmol) を用いて、室温で 1 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して1.6 g (96 %) 得られた。
state : colorless oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.46 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.44 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.6Hz, 1H), 7.22 (t, J = 7.6Hz, 1H), 4.62 (s, 2H), 3.45 (s, 3H), 0.23 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.3, 132.0, 128.4, 127.1, 126.9, 121.5, 102.6, 98.5, 72.3, 58.2, -0.24 ppm.
IR (neat) ν : 2150 cm^{-1}.
MS (FAB) m/z 241 [$(M+Na)^+$].
Anal. Calcd for $C_{13}H_{18}OSi$: C, 71.50; H, 8.31. Found: C, 71.22; H, 8.15.

2,2-dimethyl-4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]-2-silabut-3-yne[45] **136**
136 は、**123** の合成方法に従い、エチニルベンゼン (2.3 ml, 21 mmol), n-BuLi (1.6M, 13 ml, 21 mmol) 、n-Bu_3SnCl (5.8 ml, 21 mmol)、無水 THF (40 ml)によって合成したスズ体**114d** と **117** (2.7 g, 11 mmol) および $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.37 g, 0.53 mmol)を用いて、トルエン(40 ml)溶媒中 110 °Cで 24 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンで流出）により分離精製して 1.7 g (57 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58-7.55 (m, 2H), 7.53-7.49 (m, 2H), 7.37-7.34 (m, 3H), 7.30-7.26 (m, 2H), 0.27 (s, 9H) ppm.

4-[2-((1E)-2,2-dibromovinyl)phenyl]-2, 2-dimethyl-2-silabut-3-yne **137**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた1 lの三つ口フラスコに、四臭化炭素 (75 g, 280 mmol)を加え、アルゴン置換をし、無水ジクロロメタン (180 ml) をシリンジで加え、氷浴で 0 °C に冷却した。トリフェニルホスフィン (119 g, 465 mmol) を含む無水ジクロロメタン溶液 (180 ml) を 0 °C でキャヌラーを用いて少しずつ加え 5 分間撹拌した。これにアルデヒド **97** (11.4 g, 56.4 mmol) を含む無水ジクロロメタン溶液 (180 ml) をシリンジを用いてすこしずつ加え、 0 °C で 20 分間撹拌した後、激しく撹拌しながら、エーテルを少しずつ加え、析出してきた沈殿物をセライト濾過により除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製してジブロモオレフィン **137** (13.6 g, 67 %)を得た。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.78 (s, 1H), 7.74 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.47 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.6Hz, 1H), 7.27(t, J = 7.6Hz, 1H), 0.28 (s, 9H) ppm.

4-(2-ethynylphenyl)-2,2-dimethyl-2-silabut-3-yne **138**

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた1 lの三つ口フラスコに、ジブロモオレフィン **137** (11.4 g, 32 mmol)を加え、アルゴン置換をし、無水エーテル (160 ml)を加え、ドライアイス-メタノールで -78 °Cに冷却した。1.6 M のn-BuLi (42 ml, 67 mmol)を滴下し、-78 °C で激しく撹拌した。10 分後, ドライアイス-メタノールのバスを外し、0 °Cまで反応温度を上げた。水を加え、エーテルで 3 回抽出 した後、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥剤を除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン により流出）により分離精製してアセチレン体 **138** (2.7 g, 43 %) を得た。

state : colorless oil

b.p. 75-76 °C (0.18 mmHg)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51-7.46 (m, 2H), 7.28-7.26 (m, 2H), 3.30 (s, 1H) ppm.

2,2-dimethyl-4-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]-2-silabut-3-yne **139**

139 は、**112** の合成方法に従い、トルエン (3 ml) に溶かしたヨウ素体 **104** (1.16 g, 5.1 mmol)を**138** (0.50 g, 2.5 mmol) とCuI (96 mg, 0.51 mmol) のピロリジン (10 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して 0.64 g (85 %) 得られた。

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52-7.43 (m, 4H), 7.35-7.24 (m, 5H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 132.9, 132.6, 132.4, 132.3, 131.8, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.0, 125.1, 121.8, 103.0, 99.7, 82.6, 80.0, 77.9, 74.0, -0.1 ppm.

(2-ethynylphenyl)methoxymethane[46] **140**

140 は、**118** の合成方法に従い、**135** (1.8 g, 8.3 mmol)、K_2CO_3(0.11 g, 0.83 mmol) を用いて、メタノール (36 ml) 溶媒中 0°C で 1.5 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して0.88 g (73 %) 得られた。

state : colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.37 (t, J = 7.6Hz, 1H), 7.25 (t, J = 7.6Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 3.45 (s, 3H), 3.3 (s, 1H) ppm.

1-ethynyl-2-(2-phenylethynyl)benzene[45] **141**

141 は、**118** の合成方法に従い、**136** (1.7 g, 6.0 mmol)、K_2CO_3 (83 mg, 0.60 mmol) を用いて、メタノール (34 ml) 溶媒中 0 °C で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して1.1 g (90 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.60-7.53 (m, 4H), 7.38-7.33 (m, 4H), 7.32-7.28 (m, 1H), 3.37 (s, 1H) ppm.

1-ethynyl-2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)benzene **142**

142 は、**118** の合成方法に従い、**139** (640 mg, 2.1 mmol)、K_2CO_3(30 mg, 0.21 mmol) を用いて、メタノール (10 ml) 溶媒中 0 °C で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して420 mg (89 %) 得られた。

state : colorless solid

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54-7.48 (m, 4H), 7.36-7.27 (m, 5H), 3.38 (s, 1H) ppm.

1-(2-iodoethynyl)-2-(2-phenylethynyl)benzene **143**

143 は、**104** の合成方法に従い、**132** (0.88 g, 6.0 mmol)、モルホリン (4.5 ml) およびヨウ素 (4.6 g, 18 mmol)を用いて、ベンゼン (10 ml) 溶媒中 45 °Cで 3 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 1.4 g (84 %) 得られた。

state : orange oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.46-7.43 (m, 2H), 7.34 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.24 (t, J = 7.6Hz, 1H), 4.62 (s, 2H), 3.45 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.9, 132.7, 128.8, 127.2, 127.0, 121.7, 91.7, 72.2, 58.4, 10.9 ppm.

IR (neat) ν : 2150 cm^{-1}.

MS (FAB) m/z 295 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{10}H_9OI$: C, 44.14; H, 3.33; I, 46.64. Found: C, 44.03; H, 3.54; I, 46.35.

[2-(2-iodoethynyl)phenyl]methoxymethane **144**

144 は、**104** の合成方法に従い、**141** (1.1 g, 5.4 mmol)、モルホリン (4.1 ml, 47 mmol) およびヨウ素 (4.1 g, 16 mmol)を用いて、ベンゼン (20 ml) 溶媒中 45 °Cで 3 時間反応し、

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサンにより流出）により分離精製して 1.7 g (93 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.60-7.58 (m, 2H), 7.53-7.51 (m, 1H), 7.48-7.45 (m, 1H), 7.39-7.35 (m, 4H), 7.31-7.27 (m, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 132.4, 131.8, 131.4, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 126.8, 125.8, 122.6, 93.8, 92.9, 87.8, 10.9 ppm.
IR (neat) ν : 2210, 2160 cm^{-1}.
MS (FAB) m/z 328 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{16}H_9I$: C, 58.56; H, 2.76; I, 38.67. Found: C, 58.26; H, 2.93; I, 38.84.

1-(2-iodoethynyl)-2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)benzene **145**
145 は、**104** の合成方法に従い、**142** (420 mg, 1.9 mmol)、モルホリン (1.4 ml, 16 mmol) およびヨウ素 (1.4 g, 5.6 mmol)を用いて、ベンゼン (10 ml) 溶媒中 45 °Cで 3 時間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : ヘキサン = 1:1 により流出）により分離精製して 580 mg (88 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.57-7.54 (m, 2H), 7.52-7.50 (m, 1H), 7.45-7.43 (m, 1H), 7.38-7.32 (m, 3H), 7.30-7.27 (m, 2H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 132.9, 132.9, 132.6, 129.3, 128.6, 128.4, 126.8, 125.3, 121.7, 92.3, 82.8, 79.6, 77.7, 74.0 ppm.

アルコール体 **146a-e, 147b-d** の合成

(2-{4-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)methan-1-ol **146a**

146a は、**112** の合成方法に従い、トルエン (23 ml) に溶かしたヨウ素体 **104** (0.32 g, 2.5 mmol)を**124** (0.43 g, 1.7 mmol) とCuI (64 mg, 0.34 mmol) のピロリジン (10 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.46 g (77 %) 得られた。

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 110.7-111.0 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.56-7.52 (m, 5H), 7.49 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.41-7.31 (m, 6H), 7.26 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.88 (s, 2H), 2.12 (brs, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.1, 133.3, 133.2, 133.1, 132.5, 129.7, 129.3, 128.9, 128.8, 128.4, 127.4, 127.2, 125.3, 125.2, 121.6, 119.6, 83.2, 80.7, 80.5, 79.4, 78.3, 78.2, 77.8, 73.9, 63.5 ppm.

IR (KBr) ν : 3350, 2220 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 356 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{27}H_{16}O$: C, 90.99; H, 4.52. Found: C, 90.77; H, 4.37.

{2-[4-(2-{4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **146b**

146b は、**112** の合成方法に従い、トルエン (3 ml) に溶かしたヨウ素体 **143** (2.4 g, 8.8 mmol) を**124** (1.5 g, 5.9 mmol) とCuI (22 mg, 0.12 mmol) のピロリジン (30 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 10 : 1 により流出）により分離精製して 2.2 g (96 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55-7.50 (m, 5 H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H,),
7.41-7.32(m, 4H), 7.28-7.23 (m, 2H), 4.86 (s, 2H), 4.68 (s,2H), 3.43 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.3, 141.5, 133.1, 133.0, 132.9, 129.7, 129.5, 128.9, 128.9, 127.5, 127.4, 127.3, 127.0, 125.3, 125.3, 120.2, 119.4, 80.7, 80.6, 80.5, 80.4, 78.2, 78.1, 78.0, 77.9, 72.4, 63.2, 58.5 ppm.

IR (neat) ν : 3360,2190 cm^{-1}

HRMS (EI) calcd for $C_{29}H_{20}O_2$ (M^+) 400.1463, found 400.1476.

[2-(4-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)phenyl]methan-1-ol **146c**

146c は、**112** の合成方法に従い、トルエン (3 ml) に溶かしたヨウ素体 **105** (0.89 g, 2.9 mmol) を**124** (0.50 g, 2.0 mmol) とCuI (74 mg, 0.39 mmol) のピロリジン (10 ml) 溶液に -20°Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.56 g (67 %) 得られた。

state : colorless powder (HPLC)
mp 51.5-51.8 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71-7.68 (m, 1H), 7.64-7.62 (m, 2H), 7.59-7.57 (m, 1H), 7.55-7.39 (m, 8H), 7.34-7.26 (m, 5H), 4.90 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 1.94 (t, J = 5.4 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.8, 144.1, 139.7, 134.4, 133.2, 133.0, 133.0, 129.6, 129.5, 129.5, 129.0, 128.8, 128.7, 128.1, 127.7, 127.3, 127.0, 127.0, 125.2, 125.0, 119.8, 119.5, 82.9, 80.7, 80.4, 79.7, 78.4, 78.3, 77.7, 76.5, 63.3 ppm.
IR (KBr) ν : 2208 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 455 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{33}H_{20}O$: C, 91.64; H, 4.66. Found: C,91.42; H,4.39.

{2-[4-(2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **146d**

146d は、**112** の合成方法に従い、トルエン (3 ml) に溶かしたヨウ素体**144** (2.5 g, 7.6 mmol) を**124** (1.3 g, 5.1 mmol)とCuI (0.19 g, 1.0 mmol) のピロリジン (20 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 10 : 1 により流出）により分離精製して1.7 g (75 %) 得られた。
state : brown solid (HPLC)
mp 48.7-49.2 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.65-7.63 (m, 2H), 7.59-7.51 (m, 4H), 7.47-7.42 (m, 2H), 7.38-7.24 (m, 8H), 7.24-7.20 (m, 1H), 4.79 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 1.89 (t, J = 5.9 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.0, 133.1, 133.1, 132.6, 131.8, 131.5, 129.6, 129.0, 128.8, 128.5, 128.3, 128.2, 127.9, 127.2, 127.0, 126.9, 125.2, 125.1, 124.2, 122.8, 119.3, 94.5, 87.7, 81.9, 80.7, 80.6, 78.2, 77.9, 77.8 ppm.
IR (KBr) ν : 3271, 2211 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 479 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{35}H_{20}O$: C, 92.08; H, 4.41. Found: C,91.87; H,4.19.

{2-[4-(2-{4-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl]phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl} methan-1-ol **146e**

146e は、**112** の合成方法に従い、トルエン (2 ml) に溶かしたヨウ素体**145** (363 mg, 1.4 mmol)を**124** (0.75 g, 2.1 mmol) とCuI (54 mg, 0.28 mmol) のピロリジン (9 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.52 g (77 %) 得られた。
state : colorless powder (benzene/hexane)
m.p. 156.7-158.0 °C (decomposition)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59-7.45 (m, 7H), 7.38-7.27 (m, 9H), 7.24-7.20 (m, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.2, 133.3, 133.3, 133.2, 133.1, 132.5, 129.6, 129.3, 128.9,

128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 127.4, 127.1, 125.4, 125.3, 125.2, 121.6, 119.7, 83.2, 81.1, 81.0, 80.7, 80.6, 79.4, 78.3, 78.3, 78.2, 78.1, 78.0, 74.0, 63.5 ppm.
IR (KBr) ν : 3586, 2290 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 480 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{37}H_{20}O$: C, 92.25; H, 4.33. Found: C, 92.48; H, 4.54.

{2-[4-(2-{4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]-3-methylphenyl}methan-1-ol **147b**

147b は、**112** の合成方法に従い、トルエン (5 ml) に溶かしたヨウ素体 **143** (1.2 g, 4.44 mmol) を **129** (800 mg, 2.96 mmol) と CuI (113 mg, 0.59 mmol) のピロリジン (16 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 10 : 1 により流出）により分離精製して960 mg (78 %) 得られた。
state : colorless powder (benzene-hexane)
mp 91.1-92.0 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.57-7.54 (m, 3H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.40-7.32 (m, 4H), 7.29-7.25 (m, 2H), 7.15 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 3.43 (s, 3H), 2.50 (s,3H), 2.40 (t, J = 5.6 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.5, 141.8, 141.1, 132.9, 132.7, 129.3, 129.0, 128.7, 128.6, 128.0, 128.0, 127.3, 127.2, 125.1, 124.8, 123.7, 119.8, 118.6, 82.0, 81.0, 80.6, 80.3, 79.4, 77.9, 77.9, 77.8, 72.1, 62.8, 58.2, 20.5 ppm.
IR (KBr) ν : 3400, 2210 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 453 $[(M+K)^+]$
Anal. Calcd for $C_{30}H_{22}O_2$: C, 86.93; H, 5.35. Found: C, 86.79; H, 5.16.

[3-methyl-2-(4-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)phenyl]methan-1-ol **147c**

147c は、**112** の合成方法に従い、トルエン (5 ml) に溶かしたヨウ素体 **105** (4.24 g, 13.9 mmol) を **129** (2.30 g, 8.52 mmol) と CuI (324 mg, 1.70 mmol) のピロリジン (16 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して2.50 g (66 %) 得られた。
state : colorless needles (benzene-hexane)
mp 154.6-155.0 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.54-7.52 (m, 1H), 7.51-7.47 (m, 1H), 7.45-7.40 (m, 4H), 7.36-7.25 (m, 6H), 7.17 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.87 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.98 (t, J = 6.3 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.8, 144.4, 142.4, 139.7, 134.4, 133.0, 132.9, 129.6, 129.5, 129.2, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.1, 127.7, 127.0, 125.3, 125.1, 124.3, 119.8, 119.3, 82.8, 82.2, 81.4, 79.7, 79.4, 78.4, 77.8, 76.5, 63.7, 20.8 ppm.

IR (KBr) ν : 3445,2204 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 469 [$(M+Na)^+$].
Anal. Calcd for $C_{34}H_{22}O$: C, 91.45; H, 4.97. Found: C, 91.26; H, 4.76.

{3-methyl-2-[4-(2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}methan-1-ol **147d**

147d は、**112** の合成方法に従い、トルエン (3 ml) に溶かしたヨウ素体 **145** (1.83 g, 5.55 mmol) を **129** (1.0 g, 3.7 mmol) と CuI (141 mg, 0.74 mmol) のピロリジン (20 ml) 溶液に -20 °Cで20 分かけて滴下した後、その温度で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 10 : 1 により流出）により分離精製して1.5 g (84 %) 得られた。
state : colorless powder (HPLC),
m.p. 118.7-119.5 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.59-7.53 (m, 4H), 7.37-7.23 (m, 9H), 7.12 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 4.78 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.87 (t, J = 6.1 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.3, 142.1, 133.0, 132.9, 132.5, 131.7, 131.4, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.4, 128.3, 128.2, 127.8, 126.9, 125.1, 125.0, 124.1, 123.9, 122.6, 118.9, 94.4, 87.7, 82.0, 81.8, 81.2, 80.6, 79.6, 78.2, 78.0, 77.7, 63.30, 20.53 ppm.
IR (KBr) ν : 3334, 2210 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 453 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{36}H_{22}O$: C, 91.89; H, 4.71. Found: C,91.77; H,4.89.

アルデヒド体 **127a-e**, **127b-d** の合成

2-{4-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}benzaldehyde **127a**

127a は、**108a** の合成方法に従い、**146a** (0.25 g, 0.70 mmol), IBX (0.20 g, 0.70 mmol)を用いて、DMSO (10 ml) 溶媒中に 室温で 90 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.24 g (96 %) 得られた。
state : colorless powder (benzene-hexane)
mp 120.1-120.5 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.54 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.60-7.52 (m, 4H), 7.51-7.47 (m, 1H), 7.40-7.28 (m, 6H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.8, 137.4, 134.4, 133.7, 133.3, 133.2, 132.6, 129.5, 129.4, 129.2, 128.8, 128.4, 128.3, 127.5, 125.5, 125.1, 124.7, 121.5, 83.3, 81.7, 80.5, 79.2, 78.4, 78.4, 73.9 ppm.
IR (KBr) ν : 2215, 1698 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 377 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{27}H_{14}O$: C, 91.50; H, 3.98. Found: C, 91.78; H, 3.87.

2-[4-(2-{4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **127b**

127b は、**108a** の合成方法に従い、**146b** (2.2 g, 5.6 mmol), IBX (1.6 g, 5.6 mmol)を用いて、DMSO (20 ml) 溶媒中に室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 2.2 g (98 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.53 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 7.95-7.92 (m, 1H), 7.59-7.55 (m,4H), 7.52-7.46 (m,2H), 7.40-7.33 (m,3H), 7.28-7.24 (m, 1H), 4.67 (s, 2H), 3.45 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.7, 141.7, 137.3, 134.3, 133.7, 133.2, 133.2, 133.1, 129.5, 129.5, 129.2, 128.9, 127.5, 127.4, 125.4, 125.0, 124.7, 120.0, 81.6, 81.1, 80.9, 80.4, 80.2, 78.4, 78.2, 77.9, 72.4, 58.6 ppm.

IR (neat) ν : 2220, 1695 cm^{-1}

HRMS (EI) calcd for $C_{29}H_{18}O_2$ (M^+) 398.1307, found 398.1331.

2-(4-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)benzaldehyde **127c**

127c は、**108a** の合成方法に従い、**146c** (0.21 g, 0.50 mmol), IBX (0.14 g, 0.50 mmol)を用いて、DMSO (5 ml) 溶媒中に室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して 0.20 g (94 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.54 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 7.97-7.94 (m, 1H), 7.70-7.67 (m, 1H), 7.63-7.39 (m, 10H), 7.36-7.28 (m, 4H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.6, 144.9, 139.7, 137.3, 134.4, 134.3, 133.6, 133.2, 133.1, 129.6, 129.5, 129.5, 129.1, 129.0, 128.7, 128.2, 128.1, 127.7, 127.4, 127.0, 125.4, 124.9, 124.6, 119.8, 83.0, 81.7, 80.5, 79.5, 78.5, 78.3, 77.2, 76.5 ppm.

IR (neat) ν : 2210,1698 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 453 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{33}H_{18}O$: C, 92.07; H, 4.21. Found: C,92.32; H,4.50.

2-[4-(2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **127d**

127d は、**108a** の合成方法に従い、**146d** (1.7 g, 3.7 mmol), IBX (1.0 g, 3.7 mmol)を用いて、DMSO (20 ml) 溶媒中に室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して1.5 g (90 %) 得られた。

state : brown solid (HPLC)

mp 117.9-118.2 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.44 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 7.91-7.89 (m,1H), 7.64-7.51 (m, 8H), 7.49-7.44 (m, 1H), 7.39-7.24 (m,7H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.5, 137.1, 134.3, 133.5, 133.2, 133.1, 132.6, 131.7, 131.5, 129.3, 129.1, 129.0, 128.8, 128.4, 128.3, 127.9, 127.2, 127.0, 125.3, 124.7, 124.6, 124.1,

122.8, 94.5, 87.7, 82.0, 81.6, 80.3, 78.5, 78.4, 77.6, 77.4 ppm.
IR (KBr) ν : 2209, 1698 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 477 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{35}H_{18}O$: C, 92.49; H, 3.99. Found: C, 92.22; H, 4.04.

2-[4-(2-{4-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **127e**

127e は、**108a** の合成方法に従い、**146e** (260 mg, 0.54 mmol), IBX (152 mg, 0.54 mmol)を用いて、DMSO (5 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して246 mg (95 %) 得られた。
state : colorless plates (benzene/hexane)
mp 163.5-164.1 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.51 (s, 1H), 7.91-7.89 (m,1H), 7.65-7.44 (m, 9H), 7.38-7.26 (m, 7H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.8, 137.4, 134.4, 133.6, 133.3, 133.3, 133.2, 132.5, 129.4, 129.3, 129.2, 129.0, 128.8, 128.3, 127.4, 125.5, 125.5, 125.1, 124.9, 121.6, 83.2, 81.6, 81.3, 80.8, 80.5, 79.4, 78.5, 78.4, 78.3, 78.0, 77.5, 74.0 ppm.
IR (KBr) ν : 2219, 1690 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 501 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{37}H_{18}O$: C, 92.87; H, 3.79. Found: C, 92.73; H, 3.69.

2-[4-(2-{4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]-3-methylbenzaldehyde **128b**

128b は、**108a** の合成方法に従い、**147b** (900 mg, 2.17 mmol), IBX (609 mg, 2.17 mmol)を用いて、DMSO (18 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して850 mg (95 %) 得られた。
state : colorless powder (ether)
mp 101.6-102.0 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.58 (d, J = 0.7 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.60-7.55 (m,3H), 7.49-7.47 (m, 2H), 7.41-7.35 (m, 4H), 7.29-7.25 (m, 1H), 4.67 (s, 2H), 3.45 (s, 3H), 2.57 (s, 3H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 190.9, 143.2, 141.5, 137.4, 134.7, 133.0, 133.0, 132.9, 129.4, 129.0, 128.8, 128.7, 128.1, 127.3, 127.2, 125.2, 124.8, 124.6, 124.4, 119.7, 84.3, 82.2, 80.8, 80.1, 78.1, 77.8, 77.3, 77.1, 72.2, 58.3, 20.3 ppm.
IR (KBr) ν : 2210, 1694 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 435 [$(M+Na)^+$]
Anal. Calcd for $C_{30}H_{20}O_2$: C, 87.36; H, 4.89. Found: C, 87.55; H, 4.84.

3-methyl-2-(4-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)benzaldehyde

128c

128c は、**108a** の合成方法に従い、**147c** (2.5 g, 5.6 mmol), IBX (1.57 g, 5.6 mmol) を用いて、DMSO (50 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して2.37 g (95 %) 得られた。

state : colorless needles (benzene-hexane)

mp 134.4-135.0 °C (decomposition)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.57 (d, J = 1.0 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.62-7.60 (m, 2H), 7.57-7.27 (m, 12H).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 191.5, 145.0, 143.5, 139.8, 137.7, 134.9, 135.0, 133.2, 129.6, 129.5, 129.1, 129.1, 129.0, 128.7, 128.3, 128.2, 127.7, 127.1, 125.6, 124.9, 124.8, 120.0, 84.6, 83.0, 82.4, 79.5, 78.6, 77.2, 77.2, 76.5 ppm.

IR (KBr) ν : 2205, 1694 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 467 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{34}H_{20}O$: C, 91.87; H, 4.53. Found: C, 92.08; H, 4.58.

3-methyl-2-[4-(2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]benzaldehyde **128d**

128d は、**108a** の合成方法に従い、**147d** (1.36 g, 2.89 mmol), IBX (810 mg, 2.89 mmol)を用いて、DMSO (50 ml) 溶媒中に 室温で 30 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により分離精製して1.29 g (95 %) 得られた。

state : colorless powder (ether)

mp 88.7-89.0 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.46 (s, 1H), 7.74 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.62-7.57 (m, 5H), 7.54 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.42 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.39-7.22 (m, 8H), 2.46 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 191.2, 143.4, 137.5, 134.7, 133.1, 133.1, 132.6, 131.8, 131.5, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.4, 128.2, 127.9, 127.1, 125.4, 124.9, 124.7, 124.6, 124.2, 122.8, 94.5, 87.7, 84.4, 82.3, 82.0, 80.4, 78.4, 77.6, 77.4, 77.4, 20.3 ppm.

IR (KBr) ν : 2208, 1698, 1687 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 491 [$(M+Na)^+$].

Anal. Calcd for $C_{36}H_{20}O$: C, 92.28; H, 4.30. Found: C, 91.87; H, 4.51.

ポリイン体**125a-d**, **126b-c** の合成

6,6-dimethyl-1-(2-{4-[2-(4-phenylbuta-1,3-diynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **125a**

125a は、**37a** の合成方法に従い、 BTMSBD **85** (0.44 g, 2.3 mmol) , MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 0.75 ml, 1.1 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **63** と**127a** (0.20 g, 0.56 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン : 塩化メチレン = 1 : 1 によ

り流出）により分離精製して0.25 g (93 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.58-7.52 (m, 5H), 7.45-7.40 (m, 1H), 7.40-7.30 (m, 6H), 5.97 (s, 1H), 2.56 (s, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.4, 133.7, 133.2, 133.2, 132.6, 129.9, 129.3, 129.0, 128.8, 128.7, 128.4, 127.0, 125.4, 125.1, 121.6, 120.2, 88.7, 87.2, 83.3, 81.1, 79.8, 79.3, 79.1, 78.3, 77.7, 76.2, 74.0, 71.6, 63.1, -0.5 ppm.
IR (neat) ν : 3420, 2100 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 476 $(M)^+$.

1-{2-[4-(2-{4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **125b**

125b は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (2.9 g, 15 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 5.0 ml, 7.5 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **63** と**127b** (1.5 g, 3.8 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル = 1 : 1 により流出）により分離精製して 1.5 g (77 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.58-7.54 (m, 4H), 7.47-7.26 (m, 7H), 5.96 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 4.72 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.70 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 3.20 (d, J = 4.9 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.7, 141.1, 133.3, 133.0, 132.9, 132.8, 129.9, 129.4, 128.9, 128.8, 128.3, 127.5, 127.4, 126.7, 125.1, 125.0, 120.1, 119.7, 80.8, 80.7, 80.3, 79.9, 78.7, 78.0, 77.8, 76.7, 72.2, 70.9, 62.4, 58.3, 30.7, -0.7 ppm.
IR (neat) ν : 3370, 2250, 2100 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 521[$(M+H)^+$]

6,6-dimethyl-1-[2-(4-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)phenyl]-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **125c**

125c は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (0.36 g, 1.9 mmol) , MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 0.62 ml, 0.93 mmol), 無水エーテル (5 ml) によって合成したリチオ体 **63** と**127c** (0.20 g, 0.47 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル = 1 : 1 により流出）により分離精製して 0.20 g (78 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.71 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.64-7.62 (m, 2H), 7.59-7.57 (m, 1H), 7.55-7.40 (m, 7H), 7.36-7.29 (m, 5H), 5.97 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 2.51 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.0, 142.4, 139.8, 134.5, 133.6, 133.2, 133.1, 129.9, 129.6,

129.5, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.2, 127.8, 127.1, 127.0, 125.4, 124.9, 120.2, 119.9, 88.7, 87.2, 83.0, 81.1, 79.7, 79.6, 79.1, 78.5, 77.6, 76.6, 76.3, 71.6, 63.0, -0.5 ppm.
IR (neat) ν : 3550, 3400, 2100 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 575 $(M)^+$

6,6-dimethyl-1-{2-[4-(2-[4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **127d**

127d は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (2.6 g, 13 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 4.5 ml, 6.7 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **63** と **127d** (1.5 g, 3.4 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル = 1 : 1 により流出）により分離精製して 1.5 g (76 %) 得られた。
state : red brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67-7.63 (m, 3H), 7.59-7.52 (m, 4H), 7.43-7.38 (m, 2H), 7.36-7.23 (m, 8H), 5.86 (s, 1H), 2.47 (brs, 2H), 0.19 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.2, 133.5, 133.1, 133.1, 132.6, 131.8, 131.5, 129.8, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.0, 126.7, 125.2, 124.9, 124.2, 122.8, 119.8, 94.5, 88.4, 87.8, 87.2, 81.9, 81.0, 80.5, 80.0, 79.0, 78.3, 77.8, 71.3, 62.8, -0.6 ppm.
IR (neat) ν : 3380, 2090 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 599 $[(M+Na)^+]$

1-{2-[4-(2-{4-[2-(methoxymethyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]-3-methylphenyl}-6,6-dimethyl-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **126b**

126b は、**37a** の合成方法に従い、BTMSBD **85** (1.6 g, 8.25 mmol), MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 2.8 ml, 4.13 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **63** と **128b** (850 mg, 2.06 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル = 3 : 1 により流出）により分離精製して 900 mg (82 %) 得られた。
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59-7.53 (m, 4H), 7.46 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.41-7.27 (m, 5H), 7.20 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 5.97 (brs, 1H), 4.71 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 4.69 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 3.16 (brs, 1H), 2.50 (s, 3H), 0.18 (s, 9H).
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.9, 142.4, 141.0, 133.0, 132.8, 132.8, 129.5, 129.4, 129.3, 128.8, 127.5, 127.4, 125.1, 125.1, 123.9, 120.1, 119.5, 88.0, 87.4, 82.8, 81.6, 80.7, 80.4, 78.8, 78.0, 77.8, 77.2, 76.9, 72.2, 70.7, 62.7, 58.2, 20.8, -0.7 ppm.
IR (neat) ν : 3390, 2225, 2120 cm^{-1}.
MS (FAB) m/z 557 $[(M+Na)^+]$.

6,6-dimethyl-1-[3-methyl-2-(4-{2-[4-(2-phenylphenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}buta-1,3-diynyl)ph

enyl]-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **126c**

126c は、**37a** の合成方法に従い、 BTMSBD **85** (3.8 g, 19.8 mmol) , MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 6.6 ml, 9.91 mmol), 無水エーテル (20 ml) によって合成したリチオ体 **63** と**128c** (2.2 g, 4.96 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチルにより流出）により分離精製して 2.5 g (89 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.63-7.61 (m, 1H), 7.55-7.53 (m, 2H), 7.51-7.48 (m, 1H), 7.45-7.39 (m, 4H), 7.34-7.28 (m, 5H), 7.22 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 5.98 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 2.51 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 2.50 (s, 3H), 0.18 (s, 9H).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.9, 142.8, 142.7, 139.7, 134.4, 133.0, 129.8, 129.6, 129.5, 129.4, 129.0, 128.9, 128.7, 128.1, 127.7, 127.0, 125.3, 125.0, 124.2, 119.9, 119.9, 88.4, 87.3, 83.1, 82.9, 81.8, 79.6, 78.7, 78.5, 77.7, 76.5, 76.5, 71.3 ppm.

IR (neat) ν : 3560, 2220, 2110 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 589 [$(M+Na)^+$].

6,6-dimethyl-1-{3-methyl-2-[4-(2-{4-[2-(2-phenylethynyl)phenyl]buta-1,3-diynyl}phenyl)buta-1,3-diynyl]phenyl}-6-silahepta-2,4-diyn-1-ol **126d**

126d は、**37a** の合成方法に従い、 BTMSBD **85** (1.41 g, 7.26 mmol) , MeLi-LiBr 錯体のエーテル溶液 (1.5 M, 2.4 ml, 3.63 mmol), 無水エーテル (10 ml) によって合成したリチオ体 **63** と**126d** (850 mg, 1.82 mmol)を用いて、無水エーテル(10 ml) 溶媒中 室温で 5 分間反応し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチルにより流出）により分離精製して 1.0 g (93 %) 得られた。

state : brown oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.60-7.53 (m, 4H), 7.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.38-7.26 (m, 8H), 7.17 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 5.88 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.39 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 0.19 (s, 9H).

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 142.9, 142.6, 133.0, 132.6, 131.8, 131.5, 129.7, 129.3, 129.0, 128.9, 128.9, 128.5, 128.3, 127.9, 127.1, 125.3, 125.2, 124.3, 124.1, 122.8, 119.8, 94.5, 88.3, 87.8, 87.3, 83.0, 81.9, 81.7, 80.5, 78.9, 78.4, 77.8, 77.8, 76.5, 71.2, 63.2, 20.8, -0.6 ppm.

IR (neat) ν : 3575, 3450, 2220, 2125 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 613 [$(M+Na)^+$].

37j の環化反応

磁気撹拌子、二つのセプタムキャップおよびアルゴン風船付き三方コックを取り付けた 100ml の三つ口フラスコに、**37j** (0.28 g, 0.74 mmol)、 1,4-シクロヘキサジエン (0.1 ml, 7.4 mmol)、ベンゼン(15 ml) を加えた。このベンゼン溶液にアルゴンガスを 30 分間吹き込んだ後、室温で撹拌した。72 時間後、ベンゼンを減圧下留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、**46** (35 mg, 13 %)を得た。

7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)indeno[3,2-b]phenanthren-8-ol **46**

state : colorless needles (hexane/CH_2Cl_2)

mp 93.5-94.7 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.40-10.36 (m, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.94-7.89 (m, 1H), 7.81 (d, J = 7.1, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.76 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.66-7.62 (m, 2H), 7.47 (td, J = 7.3, 1.0 Hz, 1H), 7.42 (td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.05 (d, J = 2.7, 1H), 3.86 (d, J = 2.9, 1H), 0.46 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.2, 144.7, 138.9, 138.1, 133.9, 133.0, 131.0, 129.2, 129.1, 128.6, 128.4, 128.2, 127.6, 126.8, 126.0, 125.7, 125.6, 120.6, 120.5, 115.4, 106.5, 105.3, 75.0, -0.3 ppm.

IR (KBr) ν : 3530, 2430, 2140 cm^{-1}

UV-Vis ($CHCl_3$) : λ max (log ε)

383 (3.8), 365 (3.8), 334 (4.4), 320 (4.5), 298 (4.9), 286 (4.8), 238 (4.5) nm

MS (FAB) m/z 378 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{26}H_{22}OSi$: C, 82.50; H, 5.86. Found: C, 82.30; H, 5.68.

37k の環化反応

化合物 **37k** (0.38 g, 0.88 mmol)を出発原料とし、**37j** と同様の方法により環化反応(95 時間）を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン =4 : 1 により流出）により生成物を分離精製して、**148** (0.31 g, 81 %) を得た。

9-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)heptacyclo[18.2.2.1<1,8>.0<2,7>.0<10,18>.0<12,17>.0<19,25>]pentacosa-2(7),3,5,8,10(18),12,14,16,19(25),21,23-undecaen-11-ol **148**

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 215.6-217.9 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.26 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.50 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.34 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 6.82 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 5.81 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 5.78 (t, J = 5.6 Hz, 1H), 3.21 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 0.38 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.1, 146.8, 146.3, 145.2, 143.5, 140.8, 139.4, 139.0, 138.9, 137.9, 133.1, 132.0, 128.9, 128.3, 128.2, 127.6, 127.5, 125.5, 125.2, 122.9, 121.9, 108.8,

102.8, 101.3, 74.0, 62.7, 46.9, -0.0 ppm.
IR (KBr) ν : 3575, 2160 cm^{-1}
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
381 (3.57), 363 (3.53), 331 (4.32), 318 (4.35), 294 (4.85), 283 (4.75), 215 (4.56) nm
MS (FAB) m/z 429 [$(M+Na)^+$].
Anal. Calcd for $C_{30}H_{24}OSi$: C, 84.07; H, 5.64. Found: C, 84.09; H, 5.49.

37a の環化反応

化合物 **37a** (0.29 g, 0.62 mmol)を出発原料とし、**37j** と同様の方法により環化反応(72時間）を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、**39** (0.13 g, 55 %)を得た。

8-hydroxy-7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)fluoreno[3,2-c]isochromene **39**
state : yellow plates ($CHCl_3$-hexane)
m.p. 63.6-63.8 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.78-8.76 (m, 1H), 7.70-7.68 (m, 1H), 7.63-7.61 (m, 1H), 7.43-7.31 (m, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.23-7.21 (m, 1H), 5.84 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 5.05 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 5.04 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 3.38 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 0.36 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.8, 145.1, 143.6, 140.9, 138.9, 132.4, 129.7, 129.0, 128.4, 127.9, 127.7, 125.4, 125.2, 124.5, 123.3, 120.3, 115.5, 110.1, 104.4, 102.8, 74.5, 9.0, -0.4 ppm.
IR (KBr) ν : 3564, 2139 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 382 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
365 (4.12), 317 (4.25), 304 (4.20), 277 (4.10), 254 (4.37), 226 (4.21) nm.
Anal. Calcd for $C_{25}H_{22}O_2Si$: C, 78.50; H, 5.80. Found: C, 78.47; H, 5.52.

37b の環化反応

化合物 **37b** (1.0 g, 2.5 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (50 ml) 室温で環化反応 (72 時間）を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、**39** (0.49 g, 51 %)、**150b** (0.40 g, 40 %)を得た。

8-methoxy-7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)fluoreno[3,2-c]isochromene **150b**
state : brown oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.91-8.89 (m, 1H), 7.41-7.19 (m, 6H), 5.63 (s, 1H), 5.06 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 4.99 (d, J = 12.7 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 0.33 (s,9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.0, 144.1, 141.7, 140.4, 139.7, 132.5, 129.9, 129.0, 128.2, 127.8, 127.6, 125.9, 125.2, 124.4, 123.7, 120.1, 117.5, 109.5, 103.9, 102.2, 81.6, 69.1, 54.0, -0.3 ppm.
IR (neat) ν : 2209, 1700 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 396 [$(M)^+$].
Anal. Calcd for $C_{26}H_{24}O_2Si$: C, 78.75; H, 6.10. Found: C, 78.70; H, 6.35.

37c の環化反応

化合物 **37c** (0.54 g, 1.1 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (23 ml) 室温で環化反応 (48 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 1:1 により流出) により生成物を分離精製して、**39** (0.25 g, 57 %)、**150c** (50 mg, 9.2 %)を得た。

8-benzyloxy-7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)fluoreno[3,2-c]isochromene **150c**
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.91-8.89 (m, 1H), 7.64-7.61 (m, 2H), 7.42-7.19 (m, 11H), 5.91 (s, 1H), 5.06 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 5.00 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 4.32 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 4.18 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 4.18 (d, J = 10.5 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.1, 143.8, 141.8, 140.1, 139.7, 138.8, 132.6, 129.9, 129.1, 128.3, 128.1, 127.8, 127.6, 127.3, 125.5, 124.4, 124.0, 120.1, 127.6, 109.6, 104.1, 102.5, 80.7, 77.3, 69.1, 67.1, -0.3 ppm.
IR (neat) ν : 2165 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 472 $(M)^+$.
HRMS Calcd for $C_{32}H_{28}O_2Si$: 472.1859. Found: 472.1878.

37d の環化反応

化合物 **37d** (1.4 g, 3.3 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (66 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼンにより流出) により生成物を分離精製して、**39** (0.85 g, 70 %)、**150d** (0.13 g, 9.6 %)を得た。

8-allyloxy-7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)fluoreno[3,2-c]isochromene **150d**
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.91-8.89 (m, 1H), 7.66-7.59 (m, 2H), 7.42-7.28 (m, 4H), 7.25 (s, 1H), 7.22-7.20 (m, 1H), 6.00-5.90 (m, 1H), 5.77 (s, 1H), 5.30-5.24 (m, 1H), 5.13-5.10 (m, 1H), 5.03 (d, J = 1.95 Hz, 2H), 3.95-3.78 (m, 2H), 0.32 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.1, 144.1, 141.7, 140.4, 139.6, 135.4, 132.6, 129.9, 129.0, 128.2, 127.8, 127.6, 126.0, 125.4, 124.4, 123.9, 120.1, 117.5, 116.5, 109.5, 104.0, 102.3, 80.6, 69.1, 67.0, -0.2 ppm.
IR (neat) ν : 2160 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 422 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{28}H_{26}O_2Si$: C, 79.58; H, 6.20. Found: C, 79.36; H, 5.92.

37e の環化反応

化合物 **37e** (0.54 g, 1.0 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶

媒中 (21 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : ヘキサン = 1:1 により流出）により生成物を分離精製して、**39** (0.34 g, 47 %)、**150e** (40 mg, 12 %) およびベンゾフェノン (24 mg, 5 %) を得た。

8-diphenylmethyloxy-7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)fluoreno[3,2-c]isochromene **150e**

state : colorless needles (benzene/hexane)

mp 144.1-144.3 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.66-8.64 (m, 1H), 7.53-7.51 (m, 1H), 7.36-7.12 (m, 15H), 7.10-7.06 (m, 1H), 6.88-6.87 (m, 1H), 5.95 (s, 1H), 5.64 (s, 1H), 5.03 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 4.96 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 0.23 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156.9, 143.5, 143.2, 143.1, 141.6, 141.5, 139.8, 132.5, 129.9, 128.9, 128.5, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4, 127.1, 126.7, 126.3, 126.2, 124.3, 124.1, 119.8, 117.6, 109.3, 103.5, 103.5, 81.1, 80.0, 69.1, -0.4 ppm.

IR (KBr) ν : 2147 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 549 [(M+H)$^+$].

Anal. Calcd for $C_{38}H_{32}O_2Si$: C, 83.17; H, 5.88. Found: C, 82.91; H, 5.59.

37f の環化反応

化合物 **37f** (0.70 g, 1.5 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (30 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、**39** (111 mg, 19 %)、**150f** (16 mg, 2.3 %) および**151** (41 mg, 6.0 %) を得た。

ethyl 2-[7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)fluoreno[3,2-c]isochromen-8-yloxy]acetate **150f**

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.89 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.42-7.31 (m, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.21 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 5.91 (s, 1H), 5.04 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 4.15 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 4.04 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 3.71 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 0.32 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 170.1, 157.3, 142.7, 141.9, 139.6, 139.0, 132.5, 129.7, 129.4, 128.4, 127.9, 127.6, 125.9, 125.9, 124.4, 123.9, 120.1, 117.6, 109.7, 104.6, 101.9, 80.8, 69.1, 62.9, 60.6, 14.1, -0.6 ppm.

IR (neat) ν : 2151, 1758 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 469 [(M+H)$^+$].

Anal. Calcd for $C_{29}H_{28}O_4Si$: C, 74.33; H, 6.02. Found: C, 74.30; H, 5.81.

ethyl 7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-8-hydroxyfluoreno[3,2-c]isochromene-13-carboxylate **151**

state : colorless powder (HPLC)

mp 127.6-127.9 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.75 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.71-7.68 (m, 1H), 7.51-7.49 (m, 1H),

7.41-7.33 (m, 4H), 7.22 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 5.79 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.10 (d, J = 12.7Hz, 1H), 5.06 (d, J = 12.7Hz, 1H), 4.54 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 3.40 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 1.44 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 0.36 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 166.8, 153.4, 145.4, 143.8, 137.3, 137.0, 132.3, 129.2, 129.1, 128.8, 128.4, 127.8, 125.5, 125.3, 124.6, 123.5, 121.9, 118.5, 116.4, 105.7, 102.2, 74.0, 69.4, 61.9, 14.2, -0.4 ppm.

IR (KBr) ν : 3554, 2150, 1730 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 454 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{28}H_{26}O_4Si$: C, 73.98; H, 5.76. Found: C, 73.65; H, 6.10.

37g の環化反応

化合物 **37g** (0.26 g, 0.46 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (10 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、**156** (34mg, 19 %)、ベンゾフェノン (8 mg, 9.5 %) を得た。

7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-2H-benzo[c]fluoreno[2,3-e]thiin-8-ol **156**

state : yellow powder (CH_2Cl_2-hexane)

mp 74.6-76.2 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.25-8.22 (m, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.49-7.47 (m, 1H), 7.42-7.40 (m, 1H), 7.22-7.06 (m, 5H), 5.63 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.60 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 3.52 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 3.27 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 0.09 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 148.1, 144.8, 139.1, 138.6, 137.9, 135.4, 135.0, 133.1, 129.2, 129.2, 128.5, 128.3, 126.6, 126.1, 125.4, 120.6, 120.3, 117.1, 103.9, 102.9, 74.7, 32.6, -0.4 ppm.

IR (KBr) ν : 3560, 2155 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 647 $(M)^+$.

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

367 (3.83), 305 (4.31), 275 (4.50), 225 (4.35) nm.

Anal. Calcd for $C_{25}H_{22}OSSi$: C, 75.33; H, 5.56; S, 8.04. Found: C, 75.36; H, 5.51; S, 7.85.

37i の環化反応

化合物 **37i** (0.30 g, 0.61 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (12 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼンにより流出）により生成物を分離精製して、**154** (172 mg, 57 %)、**155** (12mg, 5 %) を得た。

tert-butyl 7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-8-hydroxy-13-methyl-1,2-dihydroindeno[2,3-b] phenanthridine carboxylate **154**

state : yellow plates (CH_2Cl_2-hexane)

mp 224.9-225.2 °C (dec.).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.74-8.71 (m, 1H), 7.70-7.65 (m, 2H), 7.40-7.34 (m, 4H), 7.26-7.24 (m, 1H), 5.80 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 4.06 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 4.01 (d, J = 15.4 Hz, 1H), 3.50 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 2.53 (s, 3H), 1.70 (s, 9H), 0.34 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 167.8, 147.4, 146.7, 144.9, 137.8, 135.7, 134.1, 130.5, 130.2, 129.0, 128.4, 128.2, 127.7, 126.8, 126.6, 126.5, 125.2, 121.9, 116.2, 104.7, 102.8, 82.6, 74.2, 55.2, 41.5, 28.2, -0.4 ppm.
IR (KBr) ν : 2140, 1723 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 496 [$(M+H)^+$].
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
358 (4.02), 321 (4.43), 308 (4.40), 273 (4.49), 248 (4.34), 226 (4.40) nm
Anal. Calcd for $C_{31}H_{33}NO_3Si$: C, 75.12; H, 6.71; N, 2.83. Found: C, 75.02; H, 6.59; N, 2.99.

7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-1-methyl-1,2-dihydroindeno[2,3-b]phenanthridin-8-ol **155**
state : yellow oil
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.76 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.42-7.27 (m, 4H), 7.26 (s, 1H), 7.20 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 5.82 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 4.08 (s, 2H), 3.42 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 3.04 (s, 3H), 0.34 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 149.7, 145.3, 140.4, 139.7, 134.7, 131.3, 128.9, 128.0, 127.4, 126.7, 126.4, 125.2, 125.1, 124.4, 119.8, 115.5, 104.9, 103.8, 103.3, 74.6, 55.5, 39.5, -0.3 ppm
IR (neat) ν : 3510 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 394 $(M)^+$.
Anal. Calcd for $C_{26}H_{25}NOSi$: C, 78.94; H, 6.37; N, 3.54. Found: C, 79.20; H, 6.65; N, 3.33.

37h の環化反応

化合物 **37h** (0.47 g, 0.73 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (15 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン = 5:1により流出）により生成物を分離精製して、**152** (113 mg, 24 %)、**155** (62 mg, 13 %) を得た。

tert-butyl 7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-13-(diphenylmethyl)-8-hydroxy-1,2-dihydro indeno [2,3-b]phenanthridine carboxylate **152**
state : yellow powder (HPLC)
mp 157.2 °C-158.0 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.30-8.26 (m, 1H), 7.79-7.76 (m, 1H), 7.73-7.70 (m, 1H), 7.38-7.35 (m, 2H), 7.21-7.13 (m, 5H), 7.00-6.96 (m, 7H), 6.71-6.68 (m, 1H), 5.89 (s, 1H), 5.80 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 4.43 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 4.39 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 3.60 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 1.43 (s, 9H), 0.29 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 167.4, 145.9, 145.3, 144.9, 140.0, 139.8, 138.2, 136.5, 135.9, 131.8, 131.0, 129.1, 129.0, 128.7, 128.3, 127.6, 127.5, 127.4, 126.9, 126.8, 126.3, 125.6,

125.5, 125.2, 122.5, 116.1, 104.2, 103.2, 83.3, 74.1, 71.6, 48.7, 28.3, -0.4 ppm.
IR (KBr) ν : 2145, 1718 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 647 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
321 (4.33), 303 (4.40), 291 (4.43), 277 (4.46) nm
Anal. Calcd for $C_{43}H_{41}O_3NSi{\cdot}H_2O$: C, 77.56; H, 6,51; N, 2.10. Found: C, 77.29; H, 6.40; N, 2.10.

tert-butyl-7-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-1-(diphenylmethyl)-8-hydroxy-1,2-dihydroindeno[2, 3-b]phenanthridine-13-carboxylate **155**
state : pale yellow powder (HPLC)
mp 198.9-199.4 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 8.78 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.63-7.61 (m, 1H), 7.45-7.36 (m, 5H), 7.31-7.11 (m, 10H), 6.92 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.88 (s, 1H), 5.82 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 4.07 (s, 2H), 3.43 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 1.45 (s, 9H), 0.35 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 50 °C) δ 172.0, 147.8, 144.9, 141.6, 141.3, 140.5, 139.5, 138.4, 136.8, 132.0, 128.8, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 127.4, 127.1, 127.0, 126.7, 126.5, 126.3, 125.0, 124.1, 119.7, 115.6, 111.3, 103.8, 103.1, 83.1, 76.2, 74.6, 51.7, 28.0, -0.3 ppm.
IR (KBr) ν : 2130, 1720 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 647 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
361 (4.34), 344 (4.20), 320 (4.69), 306 (4.48), 281 (4.57), 225 (4.60) nm
Anal. Calcd for $C_{43}H_{41}O_3NSi$: C, 79,72; H, 6,38; N, 2.16. Found: C, 79.36; H, 6.13; N, 2.36.

非共役芳香族ペンタイン化合物の渡環芳香環化反応

(1-1) **110a** の環化反応

化合物 **110a** (0.39 g, 1.0 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、1,4-シクロヘキサジエン (0.99 ml, 10.4mmol) を加えベンゼン (20 ml) 溶媒中室温で環化反応 (121 時間）を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 10 : 1 により流出）により生成物を分離精製して、**46** (34mg, 8.7 %) を得た。

(1-2) **110a** の環化反応 (2-propanol-d_8)

化合物 **110a** (0.41 g, 1.1 mmol) を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、2-propanol-d_8 (1.7 ml, 2.2 mmol) を加えベンゼン溶媒中 (22 ml) 室温で環化反応 (62 時間）を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン : 酢酸エチル = 10 : 1 により流出）により生成物を分離精製して、**46** (16 mg, 3.0 %) を得た。[2 位 (H : D = 5 : 5,), 13 位 (H : D = 6 : 4)]

(2-1) **110b** の環化反応 (wet benzene)

化合物 **110b** (0.50 g, 1.0 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、wet ベンゼン溶媒中 (20 ml) 室温で環化反応(85 時間）を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、(5S*-11R*)-**157** (80 mg, 16 %) と(5S*-11S*)-**157** (92 mg, 18 %)を得た。

6-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-11-(2-hydroxy-2-methyl-1-methylene-2-silapropyl)indeno[3,2-b]fluoren-5-ol **157**

(5S*-11R*)-**157** : R_f=0.49 [(5:1) benzene-EtOAc]

state : colorless powder (benzene)

mp 196.3-196.6 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.55 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.3Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.66 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.46-7.39 (m, 3H), 7.38-7.33 (m, 2H), 6.22 (d, J = 2.7Hz, 1H), 5.89 (d, J = 2.7Hz, 2H), 4.64 (s, 1H), 3.21 (d, J = 3.7Hz, 1H), 0.88 (s, 1H), 0.43 (s, 9H), -0.31 (s, 3H), -0.34 (s, 3H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.4, 148.5, 148.2, 147.0, 144.8, 140.4, 140.3, 139.5, 139.3, 130.7, 129.0, 127.9, 127.5, 127.4, 125.3, 125.1, 122.5, 120.0, 117.3, 112.8, 104.7, 101.3, 74.3, 57.1, 0.9, 0.7, -0.1 ppm.

IR (KBr) ν : 3320, 2160 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 466 $(M)^+$.

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

358 (4.21), 342 (4.16), 313 (4.48), 300 (4.37), 273 (4.39), 263 (4.33), 253 (4.40), 228 (4.48) nm.

Anal. Calcd for $C_{29}H_{30}O_2Si_2$: C, 74.63; H, 6.48. Found: C, 74.82; H, 6.30.

(5S*-11S*)-**157** : R_f=0.40 [(5:1) benzene-EtOAc]
state : colorless powder (benzene),
mp 217.8-219.2 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.56 (d, *J* = 7.6Hz, 1H), 7.70-7.66 (m, 3H), 7.46-7.34 (m, 5H), 6.21 (d, *J* = 2.9Hz, 1H), 5.90 (d, *J* = 2.7Hz, 1H), 5.88 (d, *J* = 3.9Hz, 1H), 4.63 (s, 1H), 3.18 (d, *J* = 3.9Hz, 1H), 0.91 (s, 1H), 0.43 (s, 9H), -0.30 (s, 3H), -0.34 (s, 3H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.5, 148.5, 148.4, 147.1, 144.9, 140.4, 140.4, 139.3, 130.8, 129.1, 128.0, 127.5, 127.4, 125.3, 125.1, 122.5, 120.0, 117.3, 112.9, 104.8, 101.3, 74.4, 57.3, 0.9, 0.8, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 3300, 2152 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 464 [$(M-2H)^+$].
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
358 (4.21), 342 (4.16), 314 (4.47), 300 (4.37), 272 (4.39), 263 (4.32), 253 (4.39), 228 (4.48) nm.
Anal. Calcd for $C_{29}H_{30}O_2Si_2$: C, 74.63; H, 6.48. Found: C, 74.38; H, 6.21.

(2-2) **110b** の環化反応 (methanol)

化合物 **110b** (0.22 g, 0.49 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、メタノール溶媒中 (10 ml) 室温で環化反応 (116 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、**158** (50 mg, 21 %)を得た。

6-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-11-(2-methoxy-2-methyl-1-methylene-2-silapropyl)indeno[3,2-b]fluoren-5-ol **158**
state : yellow foam (oil)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.53 (d, *J* = 7.3Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 7.3Hz, 1H), 7.65-7.63 (m, 2H), 7.43-7.32 (m, 5H), 6.20 (d, *J* = 2.9Hz, 1H), 5.90-5.89 (m, 2H), 4.58 (s, 1H), 3.23 (d, *J* = 2.9Hz, 1H), 3.13 (s, 3H), 0.42 (s, 9H), -0.40 (s, 3H), -0.44 (s, 3H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 148.9, 148.5, 148.2, 147.1, 144.9, 140.6, 140.5, 139.7, 139.2, 131.4, 129.1, 127.9, 127.3, 127.3, 125.4, 125.1, 122.4, 119.9, 117.4, 112.8, 104.6, 101.4, 74.4, 57.0, 50.2, -0.1, -1.4, -1.4 ppm.
IR (neat) ν : 3402, 2147 cm^{-1}
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
358 (4.14), 342 (4.09), 314 (4.41), 300 (4.30), 273 (4.33), 263 (4.27), 253 (4.34), 228 (4.41) nm.
HRMS. Calcd for $C_{30}H_{32}O_2Si_2$: 480.1941; Found: 480.1916.

(2-3) **110b** の環化反応 (D_2O)

化合物 **110b** (0.24 g, 0.54 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、wet (D_2O) ベンゼン溶媒中 (10 ml) 室温で環化反応 (44 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン により流出) により生成物を分離精製して、(5S*-11R*)-**157**-*d*

(40 mg, 17 %), (5S*-11S*)-**157**-*d* (26 mg, 11 %)を得た。
(5S*-11R*)-**157** (11 位, H:D=1:19)
(5S*-11S*)-**157** (11 位, H:D=1:24)

(2-4) **110b** の環化反応 (CD_2OD)

化合物 **110b** (0.20 g, 0.45 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、methanol-d_8 溶媒中 (10 ml) 室温で環化反応 (67 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、**158**-*d* (42 mg, 19 %)を得た。
158-*d* (11 位, H:D=1:33)

(3)**110c** の環化反応

化合物 **110c** (0.45 g, 1.0 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (20 ml) 室温で環化反応 (36 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、**47** (0.27 g, 60 %)を得た。
11-(2,2-dimethylcyclopropylidene)-6-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)indeno[3,2-b]fluoren-5-ol **47**
state : colorless powder (HPLC)
mp 141.0-141.4 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.53-8.51 (m, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.73 (d, J = 7.3Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.3Hz, 1H), 7.61-7.58 (m, 1H), 7.44-7.38 (m, 3H), 7.35 (t, J = 7.4Hz, 1H), 5.91 (d, J = 3.7Hz, 1H), 3.22 (d, J = 3.7Hz, 1H), 1.65 (s, 2H), 1.49 (s, 3H), 0.43 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 148.0, 144.8, 140.4, 139.6, 139.1, 139.0, 138.7, 138.4, 128.9, 127.7, 127.1, 125.6, 125.2, 122.1, 122.0, 119.8, 113.4, 112.5, 104.2, 101.6, 74.3, 23.6, 18.0, 15.0, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2143 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 455 [$(M+Na)^+$].
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
333 (4.50), 304 (4.38), 275 (4.53), 253 (4.64), 228 (4.41) nm
Anal. Calcd for $C_{30}H_{28}OSi$: C, 83.29; H, 6.52. Found: C, 83.60; H, 6.35.

(4-1) **110d** の環化反応

化合物 **110d** (0.90 g, 2.0 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (40 ml) 室温で環化反応 (65 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、**48** (0.24 g, 27 %)を得た。
10-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)benzo[*b*]indeno[3,2-*e*]fluoranthene-11-ol **48**
state : yellow powder (hexane/CH_2Cl_2)
mp 86.3-87.2 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.01-8.99 (m, 1H), 8.37-8.31 (m, 2H), 7.98 (s, 1H), 7.90-7.88 (m, 1H), 7.84-7.80 (m, 1H), 7.77-7.73 (m, 1H), 7.58-7.51 (m, 2H), 7.40-7.33 (m, 4H), 5.92 (d, J = 1.7Hz, 1H), 3.53 (d, J = 2.9Hz, 1H), 0.46 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.4, 146.0, 140.5, 139.3, 138.7, 137.0, 136.0, 135.0, 134.4, 134.2, 130.0, 130.0, 128.3, 128.2, 127.7(x3), 127.4, 125.7, 125.2, 125.1, 123.9, 123.1, 122.3, 121.5, 111.8, 105.5, 101.5, 74.6, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 3560, 2150 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 252 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
409 (4.38), 387 (4.40), 339 (4.51), 314 (4.78), 302 (4.79), 291 (4.77), 258 (4.93) nm
Anal. Calcd for $C_{32}H_{24}OSi$: C, 84.92; H, 5.34. Found: C, 84.65; H, 5.35.

(4-2) **110d** の環化反応 (2-propanol-d_8)

化合物 **110d** (0.11 g, 0.25 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (5 ml)室温で環化反応(53 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン により流出）により生成物を分離精製して、**48**-*d* (35 mg, 30 %)を得た。

48-*d* (5 位, H:D=2:9)

125a の環化反応

化合物 **125a** (0.20 g, 0.41 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (82 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼンにより流出) により生成物を分離精製して、**51** (0.14 g, 59 %) を得た。

2,5-Dihydro-2,5-etheno-10-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-1-phenyl-benzo[*a*]indeno[3,2-*e*] fluoranthene-11-ol **51**

state : yellow plates (benzene)

mp 265.3-267.8 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.54 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.28 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 7.6 Hz, 1H),7.52-7.44 (m, 5H), 7.41 (td, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.02-6.96 (m, 2H), 6.87 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 6.80 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 6.68 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 5.96 (t, J = 5.9 Hz, 1H), 5.84 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.60 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 5.17 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 3.56 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 0.44 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 149.9, 147.1, 145.0, 142.0, 140.9, 140.3, 139.4, 139.2, 139.0, 138.7, 138.3, 138.2, 137.5, 137.0, 132.3, 132.2, 131.5(x2), 128.9(x2), 127.9, 127.8, 127.6, 127.2, 126.3, 125.5, 124.0, 123.8, 123.3, 122.9, 111.8, 105.7, 101.8, 74.3, 46.2, 45.0, -0.1 ppm.

IR (KBr) ν : 3500, 2500 cm^{-1}.

MS (FAB) m/z 554 $(M)^+$.

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

409 (4.26), 379 (4.27), 328 (4.33), 302 (4.73), 249 (4.66) nm.

Anal. Calcd for $C_{40}H_{30}OSi$: C, 86.60; H, 5.45. Found: C, 86.32; H, 5.17.

化合物 **125a** の環化反応 (Anthracene)

125a (0.15 g, 0.31 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、Anthracene (1.1 g, 6.1 mmol)を加えてベンゼン溶媒中 (62 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 1:1 により流出) により生成物を分離精製して、**159** (0.13 g, 63 %) を得た。

2,7-Dihydro-2,7-*o*-benzeno-12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-1-phenyl-naphtho[*a*]indeno[3,2-*e*]fluoranthene-13-ol **159**

state : yellow powder (HPLC)

mp 332.0-332.2 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.52 (t, J = 7.8Hz, 2H), 7.66-7.50 (m, 8H), 7.44 (t, J = 7.3Hz, 1H), 7.40 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.30-7.28 (m, 1H), 7.20 (d, J = 6.8Hz, 1H), 7.10-6.97 (m, 5H), 6.69 (t, J = 7.8Hz, 1H), 6.50 (s, 1H), 5.80 (d, J = 2.9Hz, 1H), 5.70 (s, 1H), 5.59 (d, J = 8.1Hz, 1H), 3.53 (d, J = 2.9Hz, 1H), 0.43 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.1, 145.5, 145.0, 144.3, 144.2, 143.7, 143.6, 141.0, 140.1,

140.0, 139.1, 138.7, 137.7, 137.1, 134.0, 132.8, 131.5, 131.5, 129.4, 129.1, 129.1, 128.1, 128.0, 127.9, 127.4, 126.4, 126.1, 125.9, 125.8, 125.8, 125.5, 124.5, 124.2, 124.1, 124.1, 123.9, 123.9, 123.4, 123.1, 112.2, 106.1, 101.6, 74.2, 51.4, 50.3, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2143 cm^{-1}.
MS (FAB) m/z 654 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
411 (4.22), 379 (4.23), 329 (4.37), 303 (4.71), 250 (4.69) nm.
Anal. Calcd for $C_{48}H_{34}OSi$: C, 88.04; H, 5.23. Found: C, 87.90; H, 5.31.

化合物 **125b** の環化反応

125b (1.5 g, 2.9 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (58 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 1 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、**160** (300 mg, 20 %) を得た。

12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)(indeno[3,2-*c*]fluorantheno)[5,4-*b*]isochromene-13-ol **160**

$(R^*\text{-}P^*)$-**160**

state : yellow powder
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.35 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.59 (s,1H), 7.41-7.33 (m, 3H), 7.29 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.22-7.16 (m, 3H), 7.13-7.10 (m, 1H), 6.96 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 5.77 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 5.36 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 5.13 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 3.21 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 0.46 (s, 9H) ppm.

$(R^*\text{-}M^*)$-**160**

state : yellow powder
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.36 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.62 (s,1H), 7.41-7.33 (m, 3H), 7.31-7.26 (m, 1H), 7.22 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.97 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.21 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.37 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 5.13 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 3.78 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 0.46 (s, 9H) ppm.

$(R^*\text{-}P^*)$-**160**と$(R^*\text{-}M^*)$-**160** の混合物

state : orange powder (HPLC)
mp 206.9-207.4 °C(dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.31-8.28 (m, 1H), 7.70-7.65 (m, 2H), 7.52 (s, 13/23H), 7.46 (s, 10/23H), 7.35-7.16 (m, 6H), 7.12-7.05 (m,1H), 6.97-6.92 (m,1H), 6.78-6.68 (m, 1H), 6.18 (s, 13/23H), 5.68 (s, 10/23H), 5.32-5.28 (m,1H), 5.10-5.06 (m, 1H), 3.76 (s, 13/23H), 3.18 (s, 10/23H), 0.45 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.6, 151.9, 148.1, 145.9, 144.3, 139.8,139.6, 139.1(X2), 139.0, 138.7(X2), 138.1, 137.9, 136.1, 135.6, 131.1(X2), 131.0, 130.9, 130.7, 130.1, 129.6,

129.5, 128.4, 128.3, 128.0, 127.9, 127.6, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.8, 124.6, 124.5, 124.4, 123.9, 123.3, 123.1, 122.8, 122.3, 121.5, 121.4, 117.8, 117.7, 112.8, 112.7, 111.5, 110.4, 105.4, 105.0, 101.6, 101.0, 75.5, 73.8, 69.6, 0.0, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2144 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 506 $(M)^+$
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
423 (4.16), 319 (4.74), 248 (4.65) nm.
Anal. Calcd for $C_{35}H_{26}O_2Si \cdot 1/2H_2O$: C, 81.52; H, 5.28. Found: C, 81.53; H, 4.96.

125c の環化反応

化合物 **125c** (0.59 g, 1.1 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (220 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、**162** (120 mg, 21 %) を得た。

7-dihydro-4a,7-etheno-12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)indeno[3,2-*a*]rubicene-13-ol **162**
state : yellow powder (HPLC)
mp 223.7-226.8 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.48-8.45 (m, 1H), 8.11-8.09 (m, 1H), 7.92-7.84 (m, 3H), 7.77-7.73 (m, 1H), 7.50-7.31 (m, 6H), 7.18-7.05 (m, 3H), 6.68 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 6.22 (d, J = 2.7 Hz, 12/17H), 6.22-5.86 (m, 1H), 5.80 (d, J = 3,9 Hz, 5/17H), 3.84 (d, J = 2.7 Hz, 12/17H), 3.05 (d, J = 3.9 Hz, 5/17H), 0.44 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159.1, 158.9, 151.3, 147.0, 146..9, 146.9, 146.5, 144.5, 144.5, 140.8, 140.6, 140.2, 139.8, 139.7, 139.7, 139.7, 139.3, 139.3, 138.4, 138.3, 138.3, 137.7, 137.4, 136.9, 136.9, 136.6, 136.0, 135.1, 134.9, 128.9, 128.9, 128.3, 128.2, 128.1, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 126.7, 125.1, 124.8, 124.2, 123.4, 123.2, 122.8, 119.4, 118.9, 112.4, 111.0, 105.7, 105.4, 102.0, 101.1, 75.9, 73.9, 63.3, 46.3, 0.0, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 3495, 2135 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 506 $(M)^+$
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
428 (4.30), 407 (4.26), 337 (4.23), 320 (4.93), 258 (4.68) nm.
Anal. Calcd for $C_{40}H_{28}OSi$: C, 86.92; H, 5.11. Found: C, 86.67; H,5.05.

125d の環化反応

化合物 **125d** (1.5 g, 2.6 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (520 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 2 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、**164** (380 mg, 25 %) を得た。

14-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)benzo[a]indeno[3,2-*m*]rubicene-15-ol **164**

state : red solid (benzene-hexane)
mp 242.8-243.3 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.99-8.97 (m, 1H), 8.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.97 (S, 1H), 7.88-7.71 (m, 5H), 7.60-7.52 (m, 2H), 7.37-7.24 (m, 5H), 7.20-7.15 (m,1H), 6.22 (d, J = 3.4 Hz, 11/16H), 5.78 (d, J = 4.1 Hz, 5/16 H), 3.72 (d, J = 3.4 Hz, 11/16H), 3.18 (d, J = 4.1 Hz, 5/16H), 0.50 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 150.2, 146.2, 146.1, 144.0, 140.2, 139.8, 139.7, 139.3, 139.3, 138.4, 138.3, 138.0, 137.8, 137.5, 137.5, 136.0, 136.0, 135.8, 135.7, 135.3, 134.6, 134.4, 134.0, 134.0, 132.3, 131.9, 131.8, 131.7, 129.5, 129.3, 128.6, 128.2, 127.6, 127.5, 127.3, 127.3, 127.2, 127.0, 126.9, 126.9, 126.8, 126.5, 126.2, 126.2, 126.0, 125.8, 125.8, 125.5, 124.4, 123.8, 123.4, 122.9, 122.4, 122.2, 120.4, 120.3, 119.2, 118.7, 111.8, 111.0, 106.2, 106.0, 102.4, 101.7, 75.7, 73.9, 67.8, 25.5, 0.0, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2139 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 576 $(M)^+$
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
520 (3.79), 492 (3.81), 449 (3.94), 424 (3.77), 342 (4.55), 271 (4.55), 247 (4.47), 223 (4.50) nm.
Anal. Calcd for $C_{42}H_{28}OSi$: C, 87.46; H, 4.89. Found: C,87.69; H,5.04.

126b の環化反応

化合物 **126b** (0.90 g, 1.7 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (350 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン：ヘキサン = 1 : 2 により流出）により生成物を分離精製して、(R^*-P^*)-**161** (110 mg , 13 %) , (R^*-M^*)-**161** (90 mg, 10 %)を得た。

12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-17-methyl(indeno[3,2-*c*]fluorantheno)[5,4-*b*]isochromene-13-ol **161**

(R^*-P^*)-**161**

state : orange needles (benzene-hexane)
mp 253.3-253.8 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.37-8.35 (d-like, 1H), 7.83-7.81 (d-like, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.53(d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.41(td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.37(td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.25 (d-like, 1H), 7.22 (td, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 6.97 (td, J = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.84 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.18 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 5.35 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 5.08 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 3.81 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 1.74 (s, 3H), 0.45 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.6, 151.9, 144.5, 140.5, 138.8, 138.4, 138.0, 136.5, 134.3, 132.0, 131.5, 131.3, 129.3, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.0, 124.0, 123.6, 123.2, 121.6, 121.5, 119.0, 112.8, 110.3, 105.2, 101.7, 75.3, 69.4, 20.1, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2145 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 520 $(M)^+$

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
450 (4.11), 429 (4.11), 324 (4.65), 264 (4.46), 246 (4.53), 217 (4.47) nm.
Anal. Calcd for $C_{36}H_{28}O_2Si$: C, 83.04; H, 5.42. Found: C, 82.93; H, 5.17.

(R^*-M^*)-**161**
state : orange needles (benzene-hexane)
mp 252.3-252.8 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.37 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.58 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.42-7.35 (m, 2H), 7.26-7.18 (m, 4H), 7.00-6.95 (m, 2H), 6.84 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 5.83 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 5.35 (d, J = 12.1 Hz, 1H), 5.06 (d, J = 12.1 Hz, 1H), 3.21 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 0.45 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.9, 148.1, 144.4, 139.4, 138.8, 138.6, 138.4, 137.2, 134.2, 132.0, 131.7, 131.5,129.2, 128.4, 128.2, 128.0, 128.0, 127.4, 127.0, 123.9, 123.2, 121.9, 121.5, 119.2, 112.8, 111.2, 105.2, 100.9, 73.7, 70.0, 19.9, 0.0 ppm.
IR (KBr) ν : 3471,2144 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 520 $(M)^+$
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
448 (4.15), 428 (4.15), 323 (4.69), 264 (4.53), 246 (4.59), 218 (4.54) nm.
Anal. Calcd for $C_{36}H_{28}O_2Si$: C, 83.04; H, 5.42. Found: C, 82.76; H, 5.32.

126c の環化反応

化合物 **126c** (2.5 g, 4.4 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (88 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 1 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、(R^*-P^*)-**163** (250 mg, 10 %) , (R^*-M^*)-**163** (310 mg, 12 %)を得た。

7-dihydro-4a,7-etheno-12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-17-methylindeno[3,2-*a*]rubicene-13-ol **163**

(R^*-P^*)-**163**
state : yellow powder (benzene-hexane)
mp 267.1-267.7 °C (decomposition)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.44-8.43 (m, 1H), 8.13-8.11 (m, 1H), 7.85 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.44-7.33 (m, 4H), 7.27 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.20 (t-like, 1H), 7.16 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 6.8, 1.2 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 6.3 Hz, 1H), 6.61 (dd, J = 6.6, 1.2 Hz, 1H), 6.14 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 5.89-5.86 (m, 1H), 3.85 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 0.43 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.6, 151.3, 145.6, 145.6, 145.5, 141.7, 140.0, 139.8, 139.7, 138.9, 138.5, 137.4, 136.7, 135.4, 134.7, 131.3, 129.1, 128.3, 128.0, 127.5, 127.5, 127.2, 126.6, 124.9, 124.6, 123.3, 122.7, 121.7, 120.7, 110.7, 105.3, 102.0, 75.7, 63.1, 46.3, 21.1, -0.1 ppm.

IR (KBr) ν : 2141 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 566 [$(M+Na)^+$].
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
434 (4.20), 414 (4.18), 324 (4.79), 260 (4.50) nm.
Anal. Calcd for $C_{41}H_{30}OSi$: C, 86.89; H, 5.34. Found: C, 87.18; H, 5.40.

(R^*-M^*)-**163**
state : yellow powder (benzene-hexane)
mp 274.0-274.7 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.47-8.45 (m, 1H), 8.12-8.11 (m, 1H), 7.85-7.83 (m, 1H), 7.75 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.43-7.24 (m, 5H), 7.20-7.16 (m,2H), 7.08-7.03 (m, 2H), 6.62-6.60 (m, 1H), 5.89-5.85 (m, 1H), 5.80 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 2.95 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 2.17 (s, 3H), 0.43 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.0, 147.0, 145.7, 145.5, 145.2, 140.9, 140.0, 139.9, 139.8, 139.0, 138.6, 138.4, 137.8, 137.5, 136.9, 135.4, 134.5, 131.8, 129.2, 128.4, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 126.6, 125.3, 124.6, 123.2, 122.7, 122.4, 120.2, 111.7, 105.2, 101.0, 73.9, 63.2, 46.4, 21.0, 0.0 ppm.
IR (KBr) ν : 2145 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 566 [$(M+Na)^+$].
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
434 (4.13), 412 (4.10), 324 (4.72), 262 (4.45), 214 (4.40) nm.
Anal. Calcd for $C_{41}H_{30}O$: C, 86.89; H, 5.34. Found: C, 86.70; H, 5.44.

126d の環化反応

化合物 **126d** (1.0 g, 1.7 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (34 ml) 室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 2 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、(R^*-P^*)-**165** (50 mg, 5 %) , (R^*-M^*)-**165** (50 mg, 5 %)を得た。

14-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-19-methylbenzo[a]indeno[3,2-*m*]rubicene-15-ol
(R^*-P^*)-**165**
state red needles (benzene-hexane)
mp 260.9-261.3 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.10-9.07 (m, 1H), 8.60 (d, J = 7.6Hz, 1H), 8.55 (d, J = 7.1Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.95-7.92 (m, 1H), 7.83 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.69-7.61 (m, 4H), 7.38-7.34 (m, 2H), 7.31 (td, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.24 (td, J = 7.6, 0.7 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.10 (td, J = 7.3, 0.7 Hz, 1H), 6.22 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.81 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 0.47 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 151.1, 145.6, 142.0, 141.3, 139.9, 138.5, 138.3, 137.1, 136.6, 136.0, 135.6, 135.2, 134.9, 133.8, 131.7, 131.6, 130.7, 130.0, 129.8, 128.4, 128.2, 128.1,

127.9, 127.6, 127.4, 126.9, 126.4, 124.5, 123.6, 123.5, 123.0, 121.9, 121.7, 121.2, 111.9, 106.8, 102.2, 75.8, 20.9, -0.1 ppm.
IR (KBr) ν : 2136 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 590 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
529 (4.04), 500 (4.05), 451 (4.15), 426 (3.99), 344 (4.77), 273 (4.74), 247 (4.85), 224 (4.72) nm.
Anal. Calcd for $C_{43}H_{30}OSi$: C, 87.42; H, 5.12. Found: C, 87.64; H, 5.15.

(R^*-M^*)-**165**
state : red plates (benzene-hexane)
mp 260.2-260.8 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.08-9.06 (m, 1H), 8.59 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.93-7.90 (m, 1H), 7.80 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.64-7.60 (m, 3H), 7.38-7.29 (m, 3H), 7.21 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 5.84 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 3.16 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 2.13 (s, 3H), 0.48 (s, 9H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 146.9, 145.1, 141.8, 140.2, 139.8, 138.7, 138.4, 137.8, 136.9, 136.5, 135.9, 135.1, 134.5, 133.9, 132.0, 131.6, 130.6, 130.0, 129.7, 128.2, 128.1, 127.8, 127.6, 127.2, 126.8, 126.2, 124.9, 123.6, 123.4, 122.8, 122.3, 121.0, 121.0, 112.5, 106.8, 101.4, 74.1, 20.5, -0.0 ppm.
IR (KBr) ν : 3431, 2142 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 590 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
527 (4.06), 499 (4.07), 450 (4.19), 427 (3.96), 345 (4.80), 273 (4.77), 248 (4.72), 224 (4.74) nm.
Anal. Calcd for $C_{43}H_{30}OSi$: C, 87.42; H, 5.12. Found: C, 87.60; H, 5.27.

非共役芳香族トリイン化合物の渡環芳香環化反応

トリイン誘導体**37q**の熱反応

還流冷却管、セプタムを備えた200mlの三口フラスコにトリイン体**37q** (500 mg, 1.50 mmol)の蒸留ベンゼン(100ml)溶液と、アントラセン(2.67 mg, 10.0 mmol)を入れ、15分間アルゴンを吹き込みながら置換した。80 °Cに昇温し20時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を減圧下に留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製し、ヘキサン－ベンゼン(3:1)でアントラセンを留去した後、ヘキサン－ベンゼン(3:1)流出部より化合物**166**を32 mg (6.5 %), **167**を43 mg (5.6 %) ベンゼン－ヘキサン(3:1)流出部より**61**を327 mg (43 %) ベンゼン流出部より**60**を173 mg (35 %)得た。

11-(2-Phenylethynyl)benzo[*b*]fluoren-5-ol **60**

state: colorless needles

m.p. 225.8-226.3 °C (from benzene-*n*-hexane)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (d, J = 7.8Hz, 1H), 8.54 (d, J = 8.1Hz, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.90 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.78-7.73 (m, 3H), 7.64-7.60 (m, 1H), 7.56-7.42 (m, 6H), 5.78 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 1.95 (d, J = 10.0 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 147.3, 144.4, 139.9, 139.6, 134.7, 133.3, 132.0, 130.8, 129.7, 129.4, 129.2, 129.1, 127.9, 127.6, 126.9, 126.5, 125.5, 125.2, 123.9, 123.7, 100.1, 86.6, 74.4 ppm.

MS(FAB)m/z 332 (M^+).

IR (KBr) ν : 3320, 3051, 2198 cm^{-1}

Anal. Calcd for $C_{25}H_{16}O$: C, 90.06; H, 4.65. Found: C, 90.34; H, 4.85.

11-(2-Phenylethynyl)benzo[*b*]fluoren-5-one **166**

state: cololess needles

m.p. 179.5-180.9 °C (from CH_2Cl_2-*n*-hexane)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.58 (d, J = 7.8Hz, 1H), 8.45 (d, J = 8.5Hz, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.91 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.80 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.76-7.74 (m, 2H), 7.73 (t-like, 1H), 7.61 (t-like, 1H), 7.55-7.46 (m, 4H), 7.39 (t-like, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 192.3, 144.8, 139.3, 136.9, 136.2, 135.1, 133.0, 132.5, 131.7, 131.1, 129.7, 129.5, 129.1, 128.7, 127.4, 126.9, 125.7, 124.3, 123.9, 122.9, 114.1, 100.0, 85.3 ppm.

IR (KBr) ν : 2185, 1708 cm^{-1}

MS(FAB)m/z 331 [$(M+H)^+$].

12, 13-Diphenyloctacyclo[13.6.5.1<22, 26>.0<1, 25>.0<2, 14>.0<3, 11>.0<4, 9>.0<16, 21>]heptacosa-2,4(9), 5, 7, 11, 13, 16(21), 17, 19, 22, 24, 26dodecaen-10-ol **61**

state: colorless solid

m.p. 192.3-193.1 °C

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.38 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.54-7.51 (m, 4H), 7.42-6.87 (m, 17H), 6.43 (s, 1H), 5.56-5.40 (m, 1H), 5,39 (s, 1H), 1.59-1.57 (m, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.8, 145.5, 145.2, 145.1, 144.7, 144.7, 140.8, 140.1, 139.1, 138.7, 138.4, 136.4, 135.6, 133.4, 130.7, 130.3, 129.0, 128.3, 127.8, 127.7, 127.5, 126.9, 126.7, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 124.0, 123.8, 123.6, 122.4, 73.8, 51.6, 50.3 ppm.

IR (KBr) ν : 3430, 3022, 3052, 2205 cm^{-1}

MS(FAB)m/z 511 [$(M+H)^+$].

5-(9-9, 10-Dihydroanthryl)-11-(2-phenylethynyl)benzo[*b*]fluoren-5-ol **167**

state: colorless oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.44-8.40 (m, 2H), 7.71-7.67 (m, 2H), 7.57 (m, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.46-7.35 (m, 4H), 7.32-7.25 (m, 3H), 7.22 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.11-6.98 (m, 6H), 4.72 (s, 1H), 3.40 (d, J = 19.3 Hz, 1H), 3.13 (d, J = 19.0 Hz, 1H), 2.51 (s, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 148.5, 145.6, 139.5, 139.1, 138.0, 137.6, 134.4, 134.3, 134.2, 132.1, 131.6, 130.9, 130.6, 129.2, 128.7, 128.6, 128.6, 128.3, 128.0, 127.5, 127.4, 127.0, 126.8, 126.6, 126.3, 126.2, 125.3, 125.0, 124.6, 124.3, 123.4, 123.1, 112.4, 99.3, 86.3, 84.9, 56.3, 35.8 ppm.

IR (KBr) ν : 3410, 3060, 1218 cm^{-1}

MS(FAB)m/z 533 [$(M+Na)^+$].

非共役芳香族テトライン化合物 **37l-p** の渡環芳香環化反応

37l の環化反応 (Benzene)

37l (1.3 g, 3.70 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、ベンゼン溶媒中 (74 ml) 室温で環化反応 (72 時間)を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 1 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、**44** (110 mg, 7 %), **45** (80 mg, 6 %)を得た。

12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-13-phenylpentacyclo[13.2.2.0<2,14>.0<3,11>.0<4,9>nonadeca]-2(14), 3(11), 4,6,8,12,16,18-octaen-10-ol **44**

state : yellow powder (HPLC)

mp 149.3-149.8 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.05 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.44-7.29 (m, 7H), 7.16-6.85 (m, 2H), 6.74-6.80 (m, 2H), 5.80-5.77 (m, 1H), 5.70 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 4.94-4.90 (m, 1H), 3.36 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 0.03 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 147.0, 145.0, 144.4, 142.9, 140.0, 139.9, 139.6, 138.9, 138.9, 138.1, 137.0, 132.1, 130.3, 130.0, 128.9, 127.8, 127.8, 127.5, 127.2, 125.6, 122.3, 114.1, 102.5, 101.9, 74.1, 46.4, 45.4, -0.4 ppm.

IR (KBr) ν : 2142 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 430 $(M)^+$.

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

278 (4.56), 225 (4.47), 203 (4.51) nm

Anal. Calcd for $C_{30}H_{26}OSi \cdot H_2O$: C, 80.32; H, 6.29. Found: C, 80.50; H, 5.88.

8-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-7-phenyl-5,6-dihydrofluoren-9-ol **45**

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.51-7.44 (m, 5H), 7.26-7.14 (m, 6H), 5.65 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.21 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 0.02 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 148.9, 144.6, 143.1, 139.7, 139.3, 139.1, 130.2, 129.2, 129.0, 128.1, 127.9, 127.5, 125.4, 120.3, 120.1, 117.8, 103.3, 102.0, 74.7, -0.4 ppm.

IR (neat) ν : 2125 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 354 $(M)^+$.

Anal. Calcd for $C_{24}H_{22}OSi$: C, 81.31; H, 6.25. Found: C, 81.54; H, 6.30.

37l の環化反応 (Anthracene)

37l (833 mg, 2.37 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、アントラセン (8.42 g, 47.3 mmol) 存在下 、ベンゼン(47 ml)溶媒中に室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼンにより流出) により生成物を分離精製して、**210A** (1.12 g, 89.3 %) , **210B** (117 mg, 9.3 %)を得た。

12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-13-phenyloctacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,

11>.0<4,9>.0<16,21>]heptacosa-2(14), 3(11),4,6,8,12,16(21),17,19,22(27),23,25-dodecaen-10-ol **210A**

state : yellow plates (benzene-hexane)

mp 157.1-158.0 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 78.29 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.53-7.41 (m, 6H), 7.36-7.33 (m, 3H), 7.22-7.17 (m, 2H), 7.01-6.92 (m, 4H), 6.30 (s, 1H), 5.66 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 5.43 (s, 1H), 3.30 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 1.46 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.7, 145.1, 145.1, 144.8, 144.7, 144.2, 144.2, 140.7, 139.6, 138.8, 138.1, 133.4, 130.3, 130.0, 129.1, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 127.5, 125.7, 125.6, 125.4, 123.9, 123.7, 122.4, 115.8, 102.5, 102.0, 74.1, 51.2, 50.3, -0.4 ppm.

MS (FAB) m/z 553 [$(M+Na)^+$].

IR (KBr) ν : 2139 cm^{-1}

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

277 (4.54), 286 (4.32), 203 (4.86) nm

Anal. Calcd for $C_{38}H_{30}OSi$: C, 86.00; H, 5.70. Found: C, 86.27; H, 5.86.

13-(1,1-dimethyl-1-silaethyl)-12-(2-phenylethynyl)octacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<5,10>.0<16,21>]heptacosa-2(14), 3(11), 5, 7, 9, 12, 16(21), 17, 19, 22(27), 23, 25-dodecaen-4-ol **210B**

state : yellow solids (benzene-hexane)

mp 248.5-249.2 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.53 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 7.48-7.29 (m, 9H), 7.07-6.98 (m, 4H), 7.00 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 5.83 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 1.79 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 0.73 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 151.3, 145.7, 145.1, 144.6, 144.5, 144.5, 142.6, 140.2, 140.1, 138.0, 137.3, 131.1, 129.1, 128.6, 128.3, 127.8, 125.6, 125.5, 125.5, 125.3, 124.7, 123.9, 123.7, 123.2, 118.4, 96.8, 91.2, 73.8, 52.3, 50.2, 3.4 ppm.

MS (FAB) m/z 553 [$(M+Na)^+$].

IR (KBr) ν : 3377, 2149 cm^{-1}

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

313 (4.28), 286 (4.70), 203 (4.99) nm

Anal. Calcd for $C_{38}H_{30}OSi$: C, 86.00; H, 5.70. Found: C, 85.92; H, 5.71.

37o の環化反応

37o (450 mg, 1.26 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、アントラセン (8.9 g, 25.3 mmol) 存在下、ベンゼン(25 ml)溶媒中に室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1 により流出) により生成物を分離精製して、**213A** (442 mg, 65.4 %) , **213B** (140 mg, 20.7 %)を得た。

13-phenyl-12-(2-phenylethynyl)octacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<4,9>.

0<16,21>]heptacosa-2(14),3(11),4,6,8,12,16(21),17,19,22(27),23,25-dodecaen-10-ol **213A**
state : yellow solid (benzene-hexane)
mp >290 °C
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.36 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.64-7.34 (m, 10H), 7.29-7.18 (m, 5H), 7.06-6.98 (m, 4H), 6.38 (s, 1H), 5.78 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 5.51 (s, 1H), 3.02 (d, J = 4.1 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.4, 145.3, 144.8, 144.7, 144.3, 144.2, 140.3, 139.7, 138.5, 138.4, 133.5, 131.3, 130.4, 130.1, 129.2, 128.4, 128.3, 128.1, 128.1, 127.8, 127.6, 125.8, 125.6, 125.5, 123.9, 123.7, 122.7, 122.4, 116.2, 96.7, 86.3, 74.3, 51.3, 50.3 ppm.
IR (KBr) ν : 2210 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 557 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
319 (4.14), 286 (4.32), 203 (4.65) nm
Anal. Calcd for $C_{41}H_{26}O$: C, 92.11; H, 4.90. Found: C, 91.94; H, 4.77.

13-phenyl-12-(2-phenylethynyl)octacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<5,10>.0<16,21>]heptacosa-2(14),3(11),5,7,9,12,16(21),17,19,22(27),23,25-dodecaen-4-ol **213B**
state : yellow solid (benzene-hexane)
mp 240.9-241.1 °C (dec.)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.47 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.61-7.59 (m, 2H), 7.54 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.51-7.48 (m, 2H), 7.43 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.35 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.26-7.21 (m, 5H), 7.17-7.15 (m, 2H), 7.05-6.95 (m, 4H), 6.17 (s, 1H), 5.85 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 5.41 (s, 1H), 1.92 (d, J = 9.3 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.9, 145.1, 144.6, 144.5, 143.1, 143.0, 141.0, 139.8, 138.7, 138.4, 137.1, 131.1, 130.2, 130.2, 129.1, 128.2, 128.1, 127.9, 127.5, 125.6, 125.5, 125.4, 124.8, 124.0, 123.7, 123.4, 122.8, 112.9, 96.8, 88.2, 73.9, 51.2, 50.2 ppm.
IR (KBr) ν : 2140 cm^{-1}
MS (FAB) m/z 557 $(M)^+$.
UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)
321 (4.34), 285 (4.67), 203 (4.97) nm
Anal. Calcd for $C_{41}H_{26}O \cdot H_2O$: C, 89.10; H, 5.11. Found: C, 89.37; H, 5.38.

37n の環化反応

37n (530 mg, 1.53 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、アントラセン(5.44 g, 30.5 mmol) 存在下、ベンゼン(31 ml)溶媒中に室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼンにより流出) により生成物を分離精製して、**212A** (380 mg, 47.3 %) , **212B** (230 mg, 28.6 %)を得た。
13-(1,1-dimethyl-1-silaethyl)-12-(2-phenylethynyl)octacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<4,9>.0<16,21>]heptacosa-2(14), 3(11), 4, 6, 8, 12, 16(21), 17, 19, 22(27), 23,

25-dodecaen-10-ol **212A**

state : green needles (benzene-hexane)

mp 228.5-229.3 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.35 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.57-7.54 (m, 3H), 7.51-7.36 (m, 8H), 7.06-7.01 (m, 4H), 6.35 (s, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.74 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 3.21 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 0.73 (s,9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 153.6, 145.9, 145.3, 144.6, 144.4, 144.2, 144.2, 139.7, 139.6, 135.2, 134.3, 131.1, 129.0, 128.6, 128.5, 128.0, 125.8, 125.5, 125.4, 123.8, 123.7, 122.8, 122.6, 121.3, 96.6, 89.2, 74.4, 52.7, 50.1, 3.3 ppm.

IR (KBr) ν : 3220, 2200 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 531 [$(M+H)^+$].

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

318 (4.39), 300 (4.57), 285 (4.58) nm

Anal. Calcd for $C_{38}H_{30}OSi\cdot 1/2H_2O$: C, 84.56; H, 5.79. Found: C, 84.34; H, 5.95.

12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-13-phenyloctacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<5,10>.0<16,21>]heptacosa-2(14),3(11),5,7,9,12,16(21),17,19,22(27),23,25-dodecaen-4-ol **212B**

state : colorless plates (benzene-hexane)

mp 242.3-243.0 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.46-8.44 (m, 1H), 7.68-7.66 (m, 1H), 7.55-7.47 (m, 5H), 7.36-7.30 (m, 4H), 7.25-7.21 (m, 2H), 7.06-6.96 (m, 4H), 6.17 (s, 1H), 5.86 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 1.79 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 1.56 (s, 3H), 0.05 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.8, 145.1, 144.6, 144.5, 144.4, 143.1, 143.0, 141.5, 139.7, 138.4, 138.3, 137.4, 130.1, 130.0, 128.9, 127.9, 127.4, 125.5, 125.5, 125.4, 124.7, 124.0, 123.9, 123.7, 122.9, 112.7, 103.1, 102.8, 73.7, 51.2, 50.2, -0.4 ppm.

IR (KBr) ν : 2149cm^{-1}

MS (FAB) m/z 531 [$(M+H)^+$].

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

336 (3.62), 312 (4.13), 272 (4.56), 203 (4.89) nm

Anal. Calcd for $C_{38}H_{30}OSi\cdot 1/2H_2O$: C, 84.56; H, 5.79. Found: C, 84.51; H, 5.69.

37m の環化反応

37m (519 mg, 1.49 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、アントラセン (2.7 g, 14.9 mmol) 存在下 、ベンゼン(30 ml)溶媒中に室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ベンゼン：ヘキサン = 1 : 1 により流出）により生成物を分離精製して、**211A** (218 mg, 27.8 %) , **211C** (16 mg, 3.0 %)を得た。

12-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-13-(1,1-dimethyl-1-silaethyl)octacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<4,9>.0<16,21>]heptacosa-2(14),3(11),4,6,8,12,16(21),17,19,22(27),

23,25-dodecaen-10-ol **211A**

state : colorless powder (benzene-hexane)

mp 283.6-283.4 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.32 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.48-7.38 (m, 5H), 7.07-6.97 (m, 4H), 6.32 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 5.65 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 3.63 (d, J = 2.4, 1H), 0.67 (s, 9H), 0.27 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 153.4, 146.9, 145.1, 144.7, 144.5, 144.2, 144.2, 140.1, 139.5, 135.1, 134.4, 129.0, 128.0, 125.8, 125.5, 125.4, 125.4, 123.8, 123.7, 122.7, 120.9, 105.2, 102.6, 74.2, 52.6, 50.1, 3.3, -0.3 ppm.

IR (KBr) ν : 3280, 2355 cm^{-1}

MS (FAB) m/z [$(M)^+$].

UV-Vis (CH_3CN) : λ max (log ε)

313 (3.32), 292 (4.38), 267 (4.47), 252 (4.55) nm

Anal. Calcd for $C_{33}H_{34}OSi_2$: C, 84.29; H, 6.87. Found: C, 84.57; H, 6.67.

1-(3,3-dimethyl-3-silabut-1-ynyl)-2-(1,1-dimethyl-1-silaethyl)fluoren-9-ol **211C**

state : yellow oil

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69-7.64 (m, 2H), 7.58 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.42-7.31 (m, 2H), 5.81 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.31 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 0.41 (s, 9H), 0.32 (s, 9H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 148.1, 144.4, 141.7, 141.0, 139.4, 134.7, 129.0, 128.3, 125.4, 124.3, 120.2, 119.5, 103.9, 102.9, 74.7, -0.3, -0.9 ppm.

IR (neat) ν : 3575, 2180 cm^{-1}

HRMS Calcd for $C_{21}H_{26}OSi_2$: 350.1523. Found: 350.1515.

37p の環化反応

37p (682 mg, 1.84 mmol)を出発原料とし、**37j** の環化方法に従って、アントラセン (13 g, 36.9 mmol) 存在下、ベンゼン(25 ml)溶媒中に室温で環化反応 (72 時間) を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼンにより流出) により生成物を分離精製して、**214A** (820 mg, 81 %) を得た。

5-methyl-13-phenyl-12-(2-phenylethynyl)octacyclo[13.6.5.1<22,26>.0<1,25>.0<2,14>.0<3,11>.0<4,9>.0<16,21>]heptacosa-2(14), 3(11), 4, 6, 8, 12, 16(21), 17, 19, 22(27), 23, 25-dodecaen-10-ol **214A**

state : yellow powder (benzene-hexane)

mp 165.8-166.5 °C (dec.)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.62-7.52 (m, 4H), 7.49-7.40 (m, 4H), 7.37-7.29 (m, 2H), 7.27-7.17 (m, 7H), 7.04-6.96 (m, 4H), 6.50 (s, 1H), 5.72 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 5.52 (s, 1H), 3.18 (s, 3H), 3.13 (d, J = 3.4 Hz, 1H) ppm.

^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 146.1, 145.6, 145.4, 145.3, 145.1, 144.7, 144.6, 139.9, 138.9,

138.9, 138.6, 135.6, 132.8, 131.7, 131.3, 130.3, 130.0, 128.4, 128.3, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.6, 125.5, 125.3, 125.3, 123.8, 123.7, 123.7, 123.6, 123.1, 122.7, 116.4, 97.0, 86.4, 74.0, 51.9, 51.5, 25.9 ppm.

IR (KBr) ν : 3207, 2149 cm^{-1}

MS (FAB) m/z 548 [$(M)^+$].

Anal. Calcd for $C_{42}H_{28}O$: C, 91.94; H, 5.14. Found: C, 91.86; H, 5.28.

参考文献

1) T. J. Sworski. *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 550.

2) a) A. G. Myers, N. S. Finney. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10986.

b) K. G. Untch, D. C. Wysocki. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 2608.

3)a) Y. Kuwatani, N. Watanabe, I. Ueda. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 119.

b) R. Suzuki, H. Tsukuda, N. Watanabe, Y. Kuwatani, I. Ueda. *Tetrahedron.* **1998**, *54*, 2477.

c) S. Miyamura. 修士学位論文、大阪大学、**1997**.

d) Y. Matsumoto, Y. Kuwatani, I. Ueda. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3197.

e) Y. Kuwatani, I. Ueda. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1892.

f) Y. Matsumoto, T. Hasegawa, Y. Kuwatani, I. Ueda. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 5757.

4) A. G. Myers. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 4493.

5) K. Miyawaki. 修士学位論文、大阪大学、**1997**.

6) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 508.

7) R. Kuhn, K. Wallenfels. *Ber.*, **1938**, *71*, 783; *ibid.*, **1938**, *71*, 1510.

8) M. Alami, F. Ferri, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2763.

9) W. E. Parham, E. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4187.

10) B. Classon, Z. Liu, B. Samuelsson, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6126.

11) T. Nishio. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1113.

12) S.Miyano, H.Fukushima, H.Inagawa, H. Hashimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3285-3286.

13) J. W. Grissom, D. Klingberg, S. Meyenburg, B. L. Stallman. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7876. 14) M. Frigerio. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8019.

15) A. B. Holmes, C. L. D. Jennings-White, A. H. Schulthess. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 840.

16) K. Jones, M. F. Lappert. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.

17) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara. *Synthesis.* **1980**, 627.

18) E. J. Corey, P. L. Fuchs. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.

19) C. Crevisy, J. M. Beau. *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 3171.

20) a) S. F. Dyke, A. R. Marshall, J. P. Watson. *Tetrahedron Lett.*, **1966**, *22*, 2515.

b) M. Stiles, U. Burckhardt, A. Haag. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4715.

21) a) B. Engels, C. Lennartz, M. Hanrath, M. Schmittel, M. Strittmatter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1960.

b) M. Schmittel, M. Strittmatter, S. Kiau. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4975.

22) a) 宮脇和博、鈴木里穂、植田育男、日本化学会第 72 春季年会、講演予稿集 II、1997, 1132.

b) 末広雅子、鈴木里穂、宮脇和博、植田育男、日本化学会第 72 春季年会、講演予稿集 II、1997、1132.

c) M. Suehiro, 修士論文, 大阪大学, 1999.

23) a) 宮脇和博、鈴木里穂、植田育男、日本化学会第 72 春季年会、講演予稿集 II 、**1997**, 1132.
b) 末広雅子、鈴木里穂、宮脇和博、植田育男、日本化学会第 72 春季年会、講演予稿集 II 、**1997**、1132.
c) T. Ikemoto, 修士論文, 大阪大学, **1998**.
d) T. Sugane, 修士論文, 大阪大学, **1999**.
24) G. M. Barrow. バーロー物理化学（下）第 5 版 P 747 **1990**年出版.
25) F. Toda, K. Akagi, Tetrahedron Lett. **1968**, *33*, 3695.
26) E. Weber et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3297.
27) E. Weber et al. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3297.
28) M. Suehiro, 修士学位論文、大阪大学、1999.
29) 寺田弘編、“核酸の電気泳動法；基礎と実験”、廣川書店、**1992**.
30) a) Y. Sakurai, 修士学位論文、大阪大学、**1999**.
b)I. Ueda, Y. Sakurai, T. Kawano, Y. Wada, M. Futai. Tetrahedron Lett. **1999**, *40*, 319.
31)a) W. E. Parham, E. L. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4187.
b) W. Kirmse, K. Kund. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2325.
32) F. G. Holliman, F. G. Mann. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 1634.
33) E. E. Kingston, J. S. Shannon, V. Diakiw, M. J. Lacey. *Org. Mass Spectrom.* **1981**, *16(10)*, 428.
34) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, G. E. Fryxell, P. D. Stull. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 817.
35) R. Okazaki, M. O-oka, N. Tokitoh, N. Inamoto. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 180.
36) N. Miyaura, K. Maeda, H. Suginome. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2117.
37) T. Nishio. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 1.* **1993**, 1113.
38) M. Branik, H. Kessler. Chem. Ber. **1975**, *108*, 2722.
39)S. Miyano, H. Fukushima, H. Inagawa, H. Hashimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3285.
40) G. E. Jones, D. A. Kendrick, A. B. Holmes. *Org. Synth.* **1987**, *65*, 52.
41) I. Barba, R. Chinchilla, C. Gomez. *Tetrahedron.* **1990**, *46*, 7813.
42) C. Huynk, G. Linstrumelle. *Tetrahedron.* **1988**, *44*, 6337.
43) R. Diercks, K. P. C. Volhardt. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268.
44) R. C. Larock, L. W. Harrison. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4218.
45) R. H. Grubbs, D. Kratz. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 149.
46) L. Brandsma, H. Hommes, H. D. Verkruijsse, R. L. P. De Jong. *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas.* **1985**, *104(9)*, 226.
47) J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.* **1977**, *42*, 251.
48) Comprehensive Organic Chemistry, Ed. by P. G. Sammes, 4,
Methoden der Organischen Chemie, E6a, Teil 1.
C. W. Bird et al., Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Volume 4, C. W.

論　文　目　録

宮　脇　和　博

博士論文

1. 題名

ドミノ熱的ラジカル渡環芳香環化反応による
多環式芳香族化合物の合成と生成機構に関する研究

博士論文は以下の４編をもって印刷公表，またはその予定

① 1. 題名

Cycloaromatization of a Non-Conjugated Polyenyne System : Synthesis of 5*H*-Benzo[*d*]fluoreno[3,2-*b*]pyrans via Diradicals Generated from 1-[2-{4-(2-Alkoxymethylphenyl)butan-1,3-diynyl}]phenylpentan-2,4-diyn-1-ols and Trapping Evidence for the 1,2-Didehydrobenzene Diradical

2. 数量　1 冊
3. 印刷公表年　1997 年
4. 公表内容　全文
5. 出版物の種類　学術誌
6. 出版物の名称　Tetrahedron Letters
7. 出版社等の名称　Pergamon press

② 1. 題名

Multiple Cycloaromatization of Novel Aromatic Enediynes Bearing a Triggering Device on the Terminal Acetylene Carbon

2. 数量　1 冊
3. 印刷公表年　1998 年
4. 公表内容　全文
5. 出版物の種類　学会誌
6. 出版物の名称　Tetrahedron Letters
7. 出版社等の名称　Pergamon press

③ 1. 題名

Domino Thermal Radical Cycloaromatization of Non-Conjugated Aromatic Hexa- and Heptaynes: Synthesis of Fluoranthene and Benzo[*a*]rubicene Skeletons

2. 数量　1 冊
3. 印刷公表予定年　2000 年
4. 公表内容　全文
5. 出版物の種類　学会誌
6. 出版物の名称　Tetrahedron Letters
7. 出版社等の名称　Pergamon press

④ 1. 題名

Cycloaromatization and DNA Cleavage of Novel Non-Conjugated Aromatic Enetetraynes Systems

2. 数量　1 冊
3. 印刷公表予定年　2000 年
4. 公表内容　全文
5. 出版物の種類　学術誌
6. 出版物の名称　Die Pharmazie
7. 出版社等の名称　Govi-Verlag Pharmazeutischer Verlag GmbH

謝辞

本研究は大阪大学産業科学研究所植田研究室においておこないました。学部4年次から博士課程修了までの6年間の長きにわたり、常に暖かい御指導を賜りました植田育男教授に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり、多くの有益な御助言をいただきました新田猛助手、三本木至宏博士、河野富一博士、上野福子修士、福井大学工学部畠中稔教授、東京都立大学理学部桑谷善之博士、大阪大学大学院理学研究科小田研究室鈴木里穂修士に感謝致します。

本論分作成時に副査として貴重な御助言をいただきました本研究科小田雅司教授、高橋成年教授に深く感謝致します。

大阪大学産業科学研究所材料解析センターの高井嘉雄博士にはNMR測定において、山田等技官には質量分析において、福田房子技官には元素分析において、田中高紀技官にはX線結晶構造解析において大変お世話になりました。心からお礼申し上げます。

御卒業されてからも様々な面で御指導、御協力していただきました、松本義則博士、田中康裕博士、渡辺直人修士に感謝致します。

研究生活において事務的な手助けをはじめ、色々とお世話になりました、佃裕子様に感謝致します。

研究生活のみならず、日常生活においてもいろいろとお世話になりました、Md. S. Islam博士、沢田一之様、何慶紅修士、石田昭治修士、小川徹修士、宮村伸修士、王蘭芳様、天野進修士、坂口真一様、竹添保親修士、杜崇旭修士、根来賢二修士、根来千絵修士、鄭在勝様、荒木智美修士、櫻井康弘修士、末広雅子修士、菅根隆史修士、石井晶子修士、上野潤修士、桑名淳修士、新宮英樹修士、川面弘樹学士、秋津仁志学士、稲井宏樹学士、上田裕子学士、加藤考浩学士、島袋厚志学士、西川めぐみ学士に感謝致します。

最後になりましたが、進学の機会を与えていただくとともに、今日まで物心両面で常に暖かく支えていただきました両親ならびに親族に心から感謝致します。

平成12年　　早春