



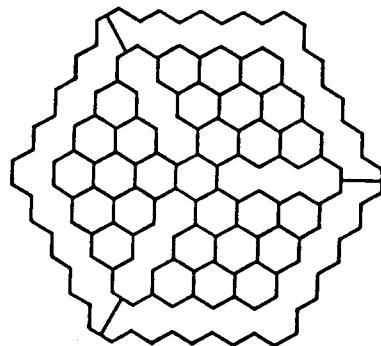
Title	アヌレノアヌレンの研究
Author(s)	吉川, 幸宏
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24330
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

アヌレノアヌレンの研究



1981

大阪大学理学部
吉川幸宏

目 次

○ 序

1

1. ピステヒドロ[16]アスレン	13
-------------------	----

1-1. 序	13
--------	----

1-2. 合成	16
---------	----

1-3. 結果と考察	20
------------	----

1-3-1. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル	20
-------------------------------	----

1-3-2. 電子スペクトル	25
----------------	----

1-4. 実験の部	27
-----------	----

2. $[4n+2]$ アスレン $[4n'+2]$ アスレン	36
---------------------------------	----

2-1. 序	36
--------	----

2-2. 合成	41
---------	----

2-2-1. トリステヒドロ[18]アスレン/[18]アスレン	41
---------------------------------	----

2-2-2. テトラキステヒドロ[4]アスレン/[8]アスレン	45
---------------------------------	----

2-3. 結果と考察	47
------------	----

2-3-1. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル	47
-------------------------------	----

2-3-1-1. トリステヒドロ[8]アスレン/[8]アスレン	47
---------------------------------	----

2-3-1-2. テトラキステヒドロ[4]アスレン/[8]アスレン	52
-----------------------------------	----

2-3-2. 電子スペクトル	69
----------------	----

2-3-3. REPEと反磁性環電流の強さ($\tau_0 - \tau_1$)の関係	73
---	----

2-4. 実験の部	76
-----------	----

2-4-1. トリステヒドロ[18]アスレン/[18]アスレン	76
---------------------------------	----

2-4-2. テトラキステヒドロ[4]アスレン/[18]アスレン	86
----------------------------------	----

3. $[4n]$ アスレン $[4n'+2]$ アスレン	91
-------------------------------	----

3-1. 序	91
--------	----

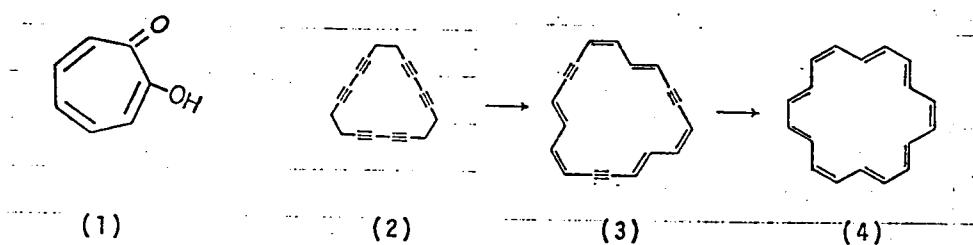
3-2. 合成	99
---------	----

3-2-1. テトラキステヒドロ[18]アスレン/[20]アスレン	99
-----------------------------------	----

3-2-2.	テトラキスデヒドロ[4]アスレノ[20]アスレン	105
3-2-3.	トリスデヒドロ[4]アスレノ[16]アスレン	110
3-2-4.	トリスデヒドロ[16]アスレノ[18]アスレン	114
3-3	結果と考察	118
3-3-1.	¹ H-NMR	118
3-3-1-1.	テトラキスデヒドロ[8]アスレノ[20]アスレン	118
3-3-1-2.	テトラキスデヒドロ[4]アスレノ[20]アスレン	127
3-3-1-3.	トリスデヒドロ[4]アスレノ[16]アスレン	136
3-3-1-4.	トリスデヒドロ[16]アスレノ[8]アスレン	146
3-3-2.	¹³ C-NMR、その構造にアリマー	154
3-3-3.	電子スペクトル	163
3-3-3-1.	テトラキスデヒドロ[4n]アスレノ[4n+2]アスレン	163
3-3-3-2.	トリスデヒドロ[4n]アスレノ[4n+2]アスレン	165
3-3-4.	[4n]アスレノ[4n+2]アスレンの環電流とREPE に関する考察	170
3-4.	実験の部	181
3-4-1.	テトラキスデヒドロ[8]アスレノ[20]アスレン	172
3-4-2.	テトラキスデヒドロ[4]アスレノ[20]アスレン	180
3-4-3.	トリスデヒドロ[4]アスレノ[16]アスレン	192
3-4-4.	トリスデヒドロ[16]アスレノ[18]アスレン	199

○ 尾

芳香族性の問題は化学に於ける基礎的概念の一つであり、古くから化学者の関心の的であつたが、トロポロン(1)に於ける芳香族性の発見は、¹⁾ 非ベンゼン系芳香族化合物の研究²⁾ を著しく刺激し、最近の大きな進歩の端緒をなした。ベンゼンの高級類似体である環状ポリオレフィン即ちアスレンは最も典型的な非ベンゼン系芳香族化合物である。アスレン合成



の道はポリアセチレン化学の分野からひらかれ、多数のアスレンが合成される様になつた。⁴⁾ 即ち、Sondheimerはアセチレン化学の知識を駆使して、初めて[18]アスレン(4)の合成に成功した。⁵⁾ この分子は¹H-NMRより環外プロトンは低磁場(τ 1.06)，環内プロトンは高磁場(τ 2.0)にシグナルも与え。

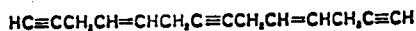
[4n+2]アヌレンに反磁性環電流の誘起されることが初めて認めた。

⁶⁾ められた。又、この際注目すべきなのは、(4)の前駆体である

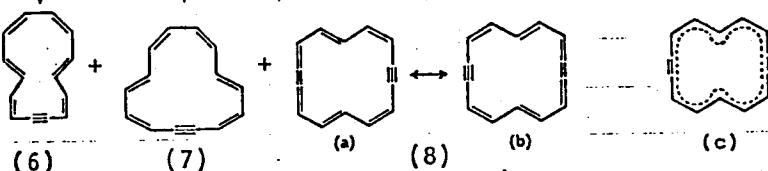
トリステヒドロ[8]アヌレン(3)に於いても反磁性環電流の

誘起が認められることで、これは π -混成炭素原子だけではなく

π -混成炭素原子もこの様な π 電子の非局在化に参与することを示す。又、彼らは次の様な経路でモノテヒドロ[4]



(5)



アヌレン(6,7)の合成を行なう際、予期しない副生成物と

^{6b)} 1,8-ビスデヒドロ[4]アヌレン(8)が生成し、高濃度の芳

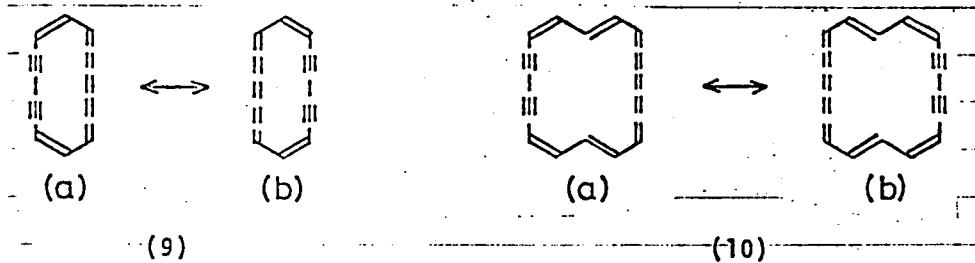
香族性を示すことを見出した。(8)は cyclic system 中にア

セチレン結合とケムレン結合を含んでいて、(a) \leftrightarrow (b) を示

さめる等価な Kekulé 構造の 共鳴混成体 であり、対

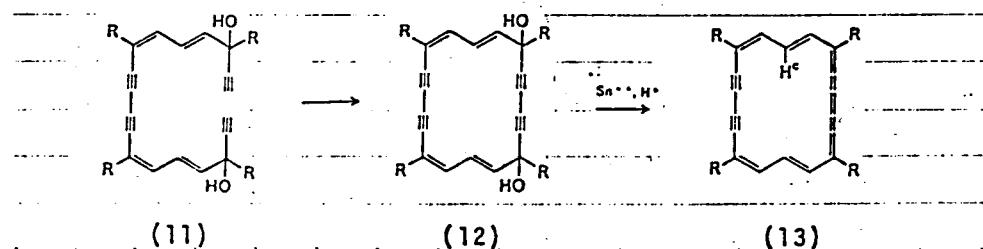
称的な構造(c)を示すことが出来る点で、アセチレン結合のみを含む(6,7)の様な通常のデヒドロアヌレンとは著しく異なる。

といふ、又、X線構造解析の結果は、この様な結合交替を持つない構造を支持している。又、分子内にアセチレン、ケレン結合を含むため、安定した配座(conformation)を有している。これとは独立に、中にはアセチレン結合がケムレン結合に移



行いやすいことを考慮し、(9)、(10)のような系を合成できるならば、恐らく等価な Kekulé 構造の共鳴混成体として芳香族性を示すであろうと考え、その合成を検討していく。

尾島らは、この様な系の最初の例として、テトラ-メチル-テトラキステヒドロ[18]アヌレン($(\text{B.RCH}_3)_4$)の合成に成功した。⁹⁾この際



(11) → (12) の閉環反応は約70%という高収率で進行する。

(13) は予想通り 配位子 が安定で、極めて大きな反磁性

環電流の誘起を示した。又、置換基の異なる誘導体も合成され

此、R=t-Bu が安定性、溶解性及びアスレン環に対する電子

4月10)

的影响が小さい点で優れていることが示された。続いて、福

井らは (11) → (12) の反応が極めて高収率で進行することに着

目して、ジケンイソケトン(14, m=1)の二量化による環状グリュ

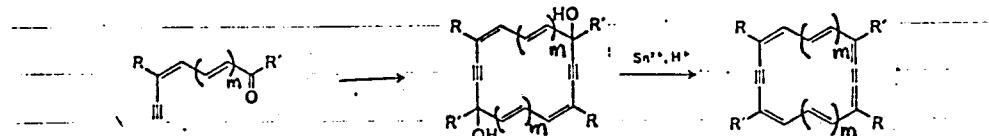
-ル(15, m=1)が KOH/Liq NH₃という条件下に得られるこ

を見出し、4置換ビスデヒドロ[14]アスレン(16)の合成に成

功した。¹¹⁾ この環状二量化反応は極めて好収率で進行するもの

で、伊与用らはこの反応を高級ポリエンイソケトンへ通用す

ることにより、bisdehydro[4n+2]annulene (17)~(20)の合



(16) m=1 [14]

(17) m=2 [18]

(18) m=3 [22]

(19) m=4 [26]

(20) m=5 [30]

成を行なつた。これらはいすれも配座が安定し、強い反磁性環電流の誘起を示し、その意味で芳香族性を有する。芳香族

アスレンがたとえ Hückel 則の条件を満たしていくとも、環が大きくなるにつれて、次第に芳香族性が低下し、ポリオレフ

イノンに近づいていくことが以前より理論的に予想されていた。¹³⁾

上に述べたビスデヒドロ[$4n+2$]アスレンはいすれも配座が安定で、類似の分子形態を有していると考えられ、環の大きさと芳香族性の関係を検討するのに適していると考えられる。

環の増大に伴つて結合交替が増加し、そして共鳴エネルギー、環電流も低下することが理論的に予想されているが、中川は類似の分子形態を有するデヒドロアスレンに於いては、環内プロトンと環外プロトンのケミカルシフトの差が環電子の大ささの近似的尺度となると考えた。実際、下に示すよう¹⁴⁾に¹⁵⁾Table 1

TABLE 1 The magnitude of chemical shifts of tetra-*t*-butylbisdehydro-[$4n+2$]annulenes

[$4n+2$]	Inner protons τ_1	Outer protons τ_0	Chemical shift $\tau_1 - \tau_0$
[14]	14.44	0.68	13.76
[18]	13.42	0.13	13.29
[22]	10.83	0.84	9.99
[26]	8.05	1.77	6.28
[30]	6.5	2.5	4.0

$T_i - T_0$ は環の増大に伴々単調に減少していくことが明らかである。⁴⁾

環電流により引き起こされるケミカルシフトの大きさ ($\Delta\tau$) は、環電流の強さ (J) と分子の面積 (S) の積を環の中心からプロトンまでの距離の三乗 (R^3) で割り、長ものに近似的に比例すると考えら^れている。

$$\Delta\tau \propto JS/R^3$$

ビスデヒドロ[4n+2]アレンでは、最低磁場にシグナルを示す環外プロトンは常に分子の一番中央に位置している⁴⁾。従々、環電流の中心から環内、環外プロトンまでの距離は、環の大きさが増加しても余り変化しないと考えられる。そこで $T_i - T_0$ を分子の面積 (S) で割り、長量が近似的に環電流の大きさに比例すると考え、この値を π 電子表記に対しプロットすると Fig. 1 の様な曲線が得られる。この際、面積の単位としては未知の 1,6-ビスデヒドロ[0]アレン (2) をとると、ビスデヒドロ[4] は 2 等、ビスデヒドロ[8] アレンは 2 = 3 となる。一方、Fig. 2 には、理論的に計算された

アスレンの環電流をベンゼンの面積当たりに換算し、同様に

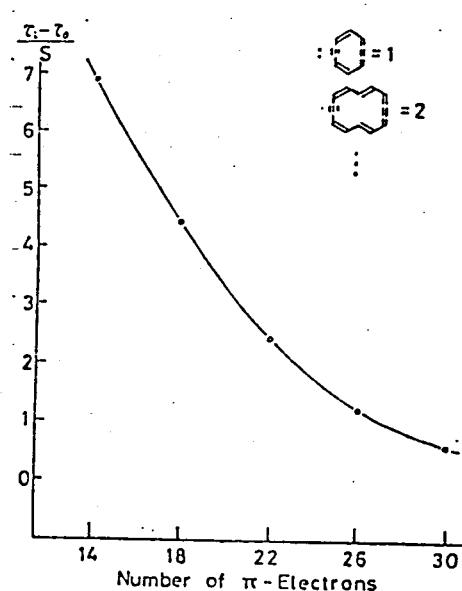


Fig.1. Decrease of diamagnetic ring current in tetra-t-butyl-bisdehydro[4n+2]annulenes

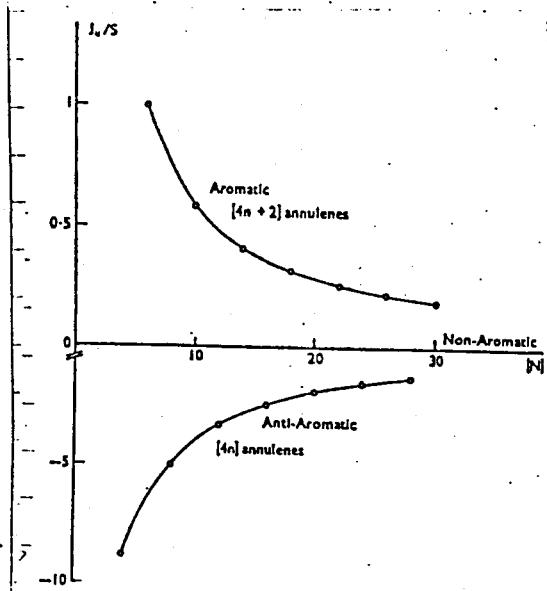


Fig.2. Ring-current intensity per unit benzene area (J_r/S) in the annulenes as a function of ring-size

電子数に対してプロットしたものである。これらの曲線は互いによく類似しており、conformationが安定した一連のビスデヒドロ[4n+2]アスレン(16)～(20)の^{14) H-NMR}の拳動から非常に近似はあるが、環の増大に伴ない環電流が減少するという理論的な予測が実証されたと考えられる。又、環の増大に伴う結合交替の増加はX線構造解析により明瞭に示された。

• 即ち、ビスデヒドロ[4]アスレン(8)及びビスデヒドロ[8]
4) 19a)
アスレン(17)はほとんど平面構造であり、アセチレン結合と
ケムレン結合は完全に等しくなっているのに対し、ビスデヒ
ドロ[22]アスレン(18)に於いては若干の結合交替が見られ、
 $sP-sP$ 結合にわずかながらアセチレン性とケムレン性の差
19b)
が認められた。従つて、これらの結果より、環の増大に伴な
い結合交替が増加するという理論的予測は初めて実験的に確
かめられた。

又、最近、Hess,Jr. と Schaad はアスレンの resonance energy
per electron (REPE) を半経験的なパラメータを用いて求
める方法を提案した。¹⁷⁾ 彼らはこの方法を用いて、中々の合
成したビスデヒドロ[4n+2]アスレン及びトリスデヒドロ[4n]
アスレンの REPE 値を計算し、既に述べた $\tau_0 - \tau_1$ 値に対して
プロットすると、反芳香族系も芳香族系も Fig 3 のような同
一直線上にのることを示している。²⁰⁾ 従来、NMR のケミカルシ

[n]	τ_0	τ_1	$\tau_0 - \tau_1$	REPE
14	0.68	14.44	-13.76	0.0161
16	5.92	-7.17	13.09	-0.0111
18	0.62	13.42	-12.80	0.0118
20	5.48*	-3.78*	9.26	-0.0052
22	1.28	10.83*	-9.55	0.0096
24	5.00	-1.79*	6.79	-0.0020
26	2.07	8.05	-5.98	0.0084
30	2.50*	6.50*	-4.00	0.0076

* Center of band.

Table 2. Chemical shifts, their differences, and REPE of dehydro[n]annulenes

アトと失鳴エネルギーの間には、何らかの下地となるものが
 必ずもある。たゞけではないが、この様な配座の安定した、
 類似の構造を有する化合物の系統的合成により、初めてある
 程度定量的な取扱いも可能になってしまった。²²⁾

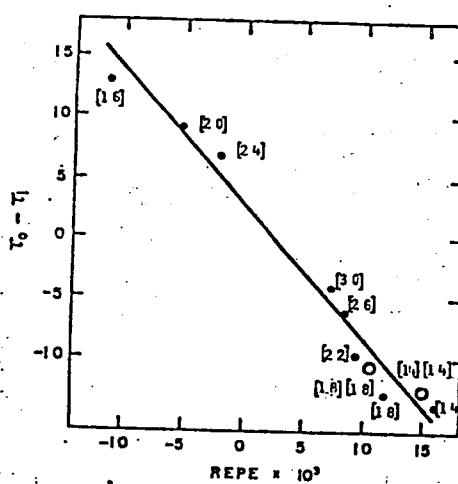


Figure 3. A plot of $\tau_0 - \tau_1$ of dehydro[n]annulenes vs. REPE (β) of the annulenes.

- 1) a) 北原喜男・加藤忠弘, "芳香族性" (有機化学の基礎シリーズ9) 培風館 (1978)
 b) C. M. Badger, "Aromatic character and Aromaticity", Cambridge University
 Press, London (1969).
- c) 吉田善一・大沢映二, "芳香族性" (化学モグラフ22), 化学同人,
 d) 中川正澄, "構造有機化学" (基礎有機化学選書13), 葦華房 (1979)
- 2) e.g., see T. Nozoe, *Pure Appl. Chem.*, 28, 239 (1971).
- 3) e.g., "新しい芳香族系の化学" (化学総説15) 東京大学出版会 (1977)
- 4) For recent reviews on annulenes, see, a) F. Sondheimer, *Proc. Robert A. Welch Conf. Chem. Res.*, 12, 125 (1969); b) F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 28, 331 (1971); c) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.*, 5, 81 (1972); d) F. Sondheimer, *Chimia*, 28, 163 (1974); e) T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, and I. Murata, "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry", Vol. 1 and Vol. 2, Hirokawa, Tokyo; f) *Pure Appl. Chem.*, 44, 885 (1975);
 g) Chapter 15 in "The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2", ed. by S. Patai, John Wiley (1978)
- 5) a) F. Sondheimer and R. Wolovsky, *Tetrahedron Lett.*, 3 (1959);
 b) F. Sondheimer, R. Wolovsky, and Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 274 (1962).
- 6) a) Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer, and R. Wolovsky, *Proc. Chem. Soc.*, 397 (1964); b) F. Sondheimer and Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5765 (1960).
- 7) a) F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey, and R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4595 (1962); b) N. A. Bailey and R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, A290, 94 (1966); c) F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc.*, 297A, 173 (1967).
- 8) e.g., H. Kataoka and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 799 (1963).
- 9) J. Ojima, T. Kataoka, G. Nakaminami, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1115 (1968).
- 10) T. Katakami, S. Tomita, K. Fukui, and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, 225 (1972).
- 11) K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3157 (1972).
- 12) 伊与田正彦 博士学位論文, 大阪大学
- 13) a) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 685 (1965);
 b) H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, A251, 172 (1959).
 c) *idem.*, *ibid.*, A257, 445 (1960); d) C. A. Coulson and W. T. Dixon, *Tetrahedron*, 17, 215 (1962); e) M. J. S. Dewar, "有機化学のための分子軌道法" (原訳), 東京化学同人 (1971); 最近の文献とは *see 17) and 18)*

- 14) H. P. Figeys, Chap. 5 in "Topics in Carbocyclic Chemistry, Vol. 1", ed. by D. Lloyd, Logos Press, London, 1969.
- 15) R. C. Haddon, V. R. Haddon, and L. M. Jackman, Topics in Current Chem., 16, 103 (1971).
- 16) L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", W. A. Benjamin, New York (1966), Chap. 4.
- 17) a) B. A. Hess, Jr., and L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 305 (1979);
b) *idem.*, *Tetrahedron Lett.*, 5113 (1972); c) *idem.*, *J. Chem. Educ.*, 51, 640 (1974).
- 18) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 517 (1975).
- 19) a) C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 2791 (1976); b) *idem.*, *ibid.*, 2787 (1976).
- 21) e.g., a) A. J. Jones, *Pure Appl. Chem.*, 18, 253 (1968); b) J. I. Musher, *Adv. Mag. Resonance*, 2, 177 (1966); c) R. J. Abraham and W. A. Thomas, *J. Chem. Soc. B*, 18, 253 (1968); d) J. A. Pople and F. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4811 (1966).
- 20) B. A. Hess, Jr., L. A. Schaad, and M. Nakagawa, *J. Org. Chem.*, 42, 1669 (1977).
- 22) 最近, Haddon 及び相原は独立に, $[4n+2]$ アスレンに於ける共鳴 energy (RE) と reduced ring current (RC) の間に次のような定量的関係が成立することを理論的に導いた。

$$RE \propto \frac{RC}{S}$$

但し, S: アスレン環の面積

RC: reduced ring current related linearly to the ring current intensity I, EPS,

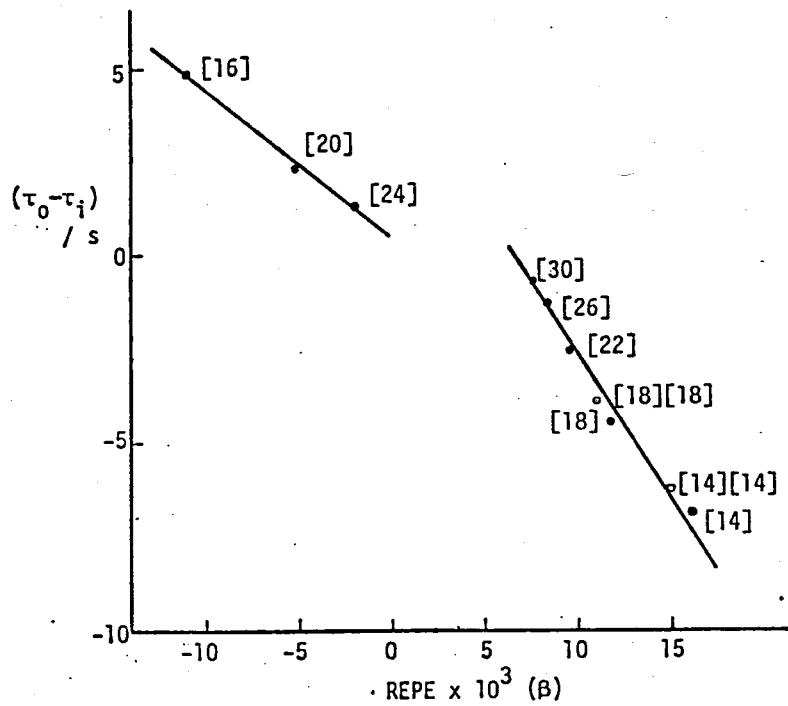
$$I = \left[8\pi^2 C \left(\frac{e}{hc} \right)^2 H \right] RC.$$

H: 外部磁場

- a) R. C. Haddon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1722 (1979).
b) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1163 (1980).

従つて、 $\tau_0 - \tau_i$ を環電流の尺度とみなし、 $(\tau_0 - \tau_i)/s$ を

HS-REPEに対してプロットすると次の様になり、かなり直線性は
良い。



1. Bisdehydro[16]annulene (1)

I-I 房

16個のπ電子を含み、芳香族系アスレンとは逆向きの常磁

注環電流の誘起を示す反芳香族系アスレンは既に幾つかのも

のが知られていたが、ほとんどすべてのものが配座安定性が

悪く、系統的知見に乏しかった。³⁾⁴⁾既に述べたビスデヒド

ロ[4n+2]アスレンは著しい反磁性環電流の誘起を示し、配座

も安定していることから、中辻らはこれに類似の構造を持^{3a)5)}

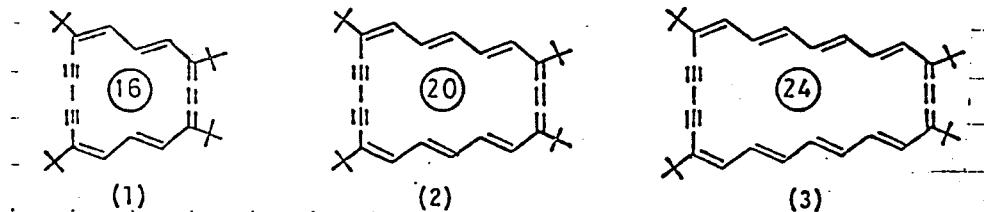
た Trisdehydro[4n]annulene (1), (2) 及び (3) が合成出来

れば、反芳香族アスレンに対する系統的知見が得られるのでは

はないかと考え、この合成を行なった。これらは予想された

ように極めて著しい常磁性環電流の誘起を示し、^{6) 7) 8)} ^{3a)9)} ^{1H-NMR}

はほとんど温度依存性を示さず、配座 (conformation) は安定で、如



なり平面に沿う構造をとっているものと考えられる。芳香族

系アスレンと同様、反芳香族系アスレンに於いても、環の増

大に伴い、次第に反芳香族性が低下してポリオレフィンに近

36) 10-13)

づくことが理論的に予想されていた。ここに述べたトリステ

ヒドロ[4n]アスレンはいずれも類似の分子形態を有している

と考えられ、環の大きさと反芳香族性の関係を検討するのに

適しており、この系の系統的な¹H-NMR の挙動よりはじめで、

[4n]アスレンに於いても環の増大とともに、常磁性環電流が

減少するという理論的予測が裏証された。¹¹⁾ 又、これらの

$\tau_0 - \tau_i$ 値とその REP E 値の間には芳香族性アスレンと同

様な直線関係が Hess, Schaad により示された。¹⁴⁾

この様に、トリステヒドロ[4n]アスレン(1)には極めて強い

常磁性環電流の誘起が認められたが、(1)には等価な Kekulé

構造を書くことはできない。又、¹³C-NMR は(1)のような結

合交換構造を支持している。^{7), 9)} 既に、[4n]アスレンに於いても

結合交替が小さいほど常磁性環電流が大きくなることがPople,

Untchにより理論的に予想されていた。^{2c)} と、伊与田、中川ら

は annelated annulene の研究に於いて、 $[4n+z]$ アスレンに

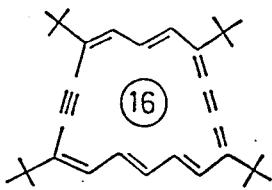
ベンゼノイドが縮環すると、アスレンの反磁性環電流は減退するが、

2個のベンゼノイド環が等価な Kekulé 構造が可能な位置に縮

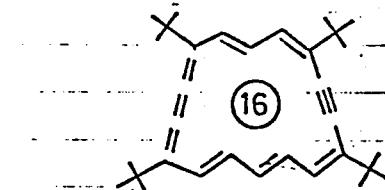
環したときには、アスレンの環電流は減少せず、等価な Kekulé

構造の存在が重要な役割をもつことを明らかにした。そこで

筆者は、(a), (b) の様な等価な Kekulé 構造を書く、し



(a)



(11)

(b)

かも配座の安定した bisdehydro[16]annulene(11)

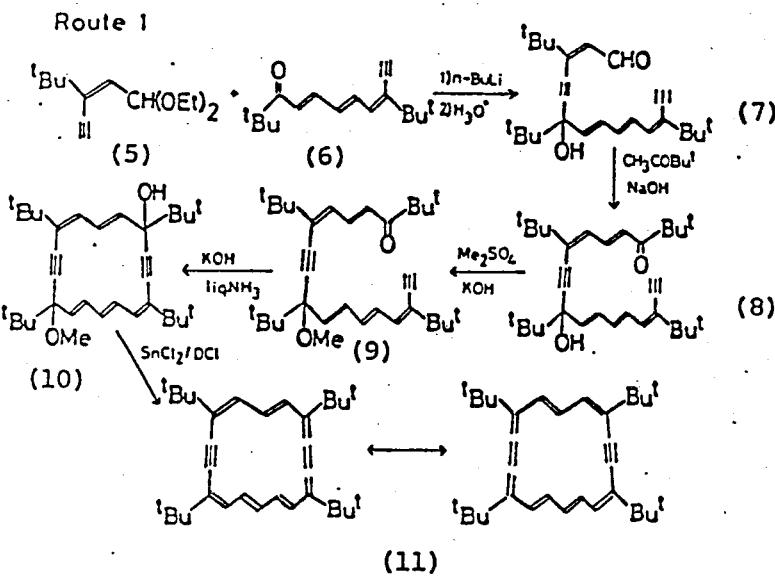
が合成出来れば、(1)より更に大きな常磁性環電流の誘起が

期待されるのではないかと考え、この合成を行なった。

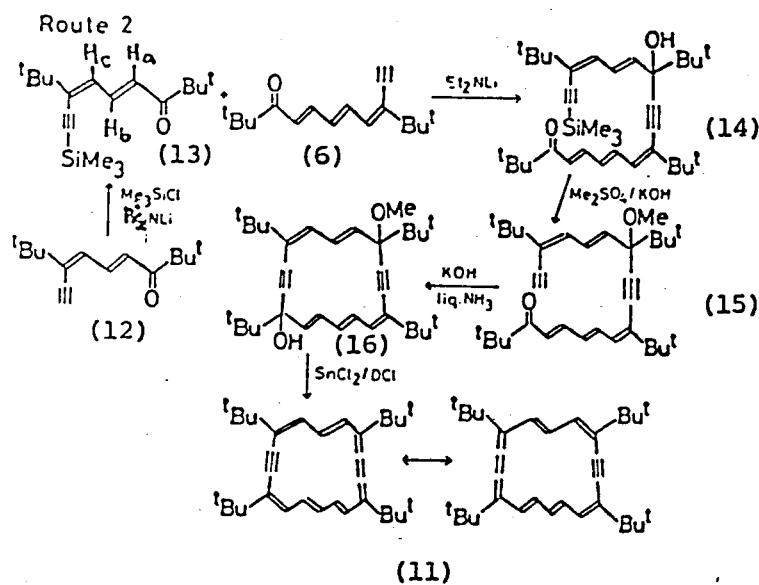
1-2. 合成

合成は最初、中辻、岩谷らの方法に従⁹⁾る Scheme 1-1

に従って行なった。メトキシケトン(9)の THF 溶液を高稀
紙条件下に、KOH 粉末を 慢 濁 させた液体アンモニア中
へ滴下し、得られた反応混合物をクロマト精製すると、わず
か 1.2% という低收率ながら、環状グリコールモノメチルエー
テル(10)を無色結晶 [mp 145.3°~150.3 °C (dec.), M⁺ 476]
とて得た。この反応は非常に副生成物が多く、精製が困
りあり、結晶性も良くない(冷蔵庫中、2ヶ月放置で結晶化)
ことから、次にもうと短かい経路による(10)の異性体を合成
しようとした。秋山は、後に述べるように(see, 2-1), 非常
に低温で LiNEt₂ を用いることにより、カルボニル基存在下
にエチニル基をトリメチルシリル化するという方法を開発し
¹⁵⁾た。筆者は、この方法をとり入れて、Scheme 1-2 に従って
行なった。ジエンインケトン(12)を低温で LiNPr₂ を用いて



Scheme 1-1



Scheme 1-2

リチオ化した後、 Me_3SiCl と反応させると、トリメチルシリルケトン(13)を淡黄色結晶として、収率88%を得た。次に、トリエンインケトン(6)のエチニル基を LiNEt_2 を用いてリチオ化し、これにケトン(13)を加えるとケトアルコール(14)を5%の収率で得た。(14)を常法に従ってメトキシケトン(15, 収率77%)として、この THF 溶液を高純度条件下に、KOH粉末を懸濁させた液体アンモニア中へ滴下した。反応混合物をクロマト精製すると、環状グリコールモノメチルエーテルの一方のジアステレオマー-(16a)を無色結晶 [mp 253.1° ~ 259.9°C (dec.); M⁺ 476] として、3.5%という低収率ながら得ることができた。又、(10)に比べ結晶性も良好であった。非常に副生成物は多いが、(16a)のジアステレオマー-[16b, 無色結晶, mp 276.0 ° ~ 280.8°C (dec.); M⁺ 476] が痕跡量得られた。(16a)の THF- d_8 溶液に -80°C で塩化スズ(IV) と DCL を飽和させた

THF-d₈ 溶液を加え、徐々に-50°Cまで昇温すると、溶液は
濃紫色を呈し、ビスデヒドロ[16]アスレン(11)の生成が認め
られた。しかし、この¹H-NMRを測定すると、(11)のシグナ
ルは-50°Cで最大となるものの30%程度しか反応は進行せず、
-20°Cでは急速に分解するのが認められ、この単離はできな
かった。この様な(16)→(11)へのconversionの悪さ並びに、
比較的安定なトリスデヒドロ[16]アスレン(1)に比べた(11)
の不安定性は恐らく、16員環に於ける高い歪を反映している
のではないかと推定される。

1-3 結果と考察

1-3-1 $^1\text{H-NMR}$

-50°C の (11) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig 1-1 に、又そのパラメーターを Table 1-1 に示した。帰属はデカップル法により決めた。環内プロトン Hd, Hb は夫々で $-6.49, -6.15$ に二組の七のシグナルを示し、環外プロトンを Hc, Ha は夫々で 5.50 と 5.75 に d, He は 7.90 に七のシグナルを示すことから、この分子に極めて大きな常磁性環電流の誘起が認められた。又、カップリング定数はすべて $J=13.5\text{Hz}$ であり、結合交替構造を支持する証拠は得られなかつた。¹⁶⁾¹⁷⁾ 之れにも拘らず、常磁環電流の尺度 T_0 ～ T_1 $11.65 \sim 12.39$ は明確な結合交替構造を示すトリスデヒドロ [6] アヌレン(1)の T_0 ～ T_1 $12.61 \sim 12.75$ に比べむしろ若干減少している。(11)は $^1\text{H-NMR}$ の温度依存性をほとんど示さず(Table 1-2)，配座(conformation)は安定していると考えられる。おそらく環は大きな歪を受けている

Fig. 1-1 ^1H -NMR Spectrum in THF- d_8 at -50°C

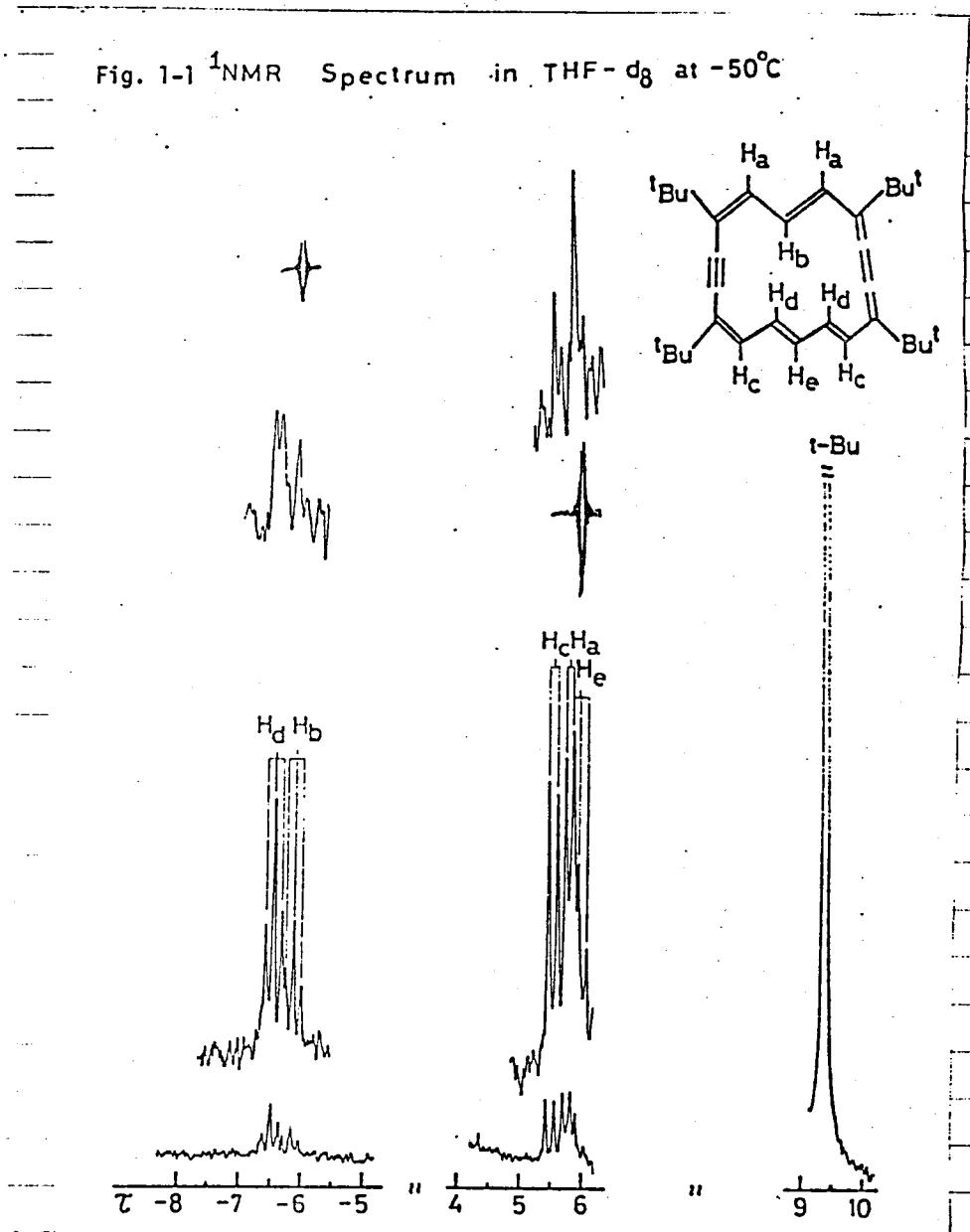


Fig. 1-1. ^1H -NMR Spectrum of (11) in THF- d_8 at -50°C .

	Outer-(τ_0)	Inner-(τ_1)	$\tau_0 - \tau_1$
	H_c 5.50(d, $J=13.5$) H_a 5.75(d, $J=13.5$) H_e 5.90(t, $J=13.5$) $t\text{-Bu}$ 9.34(s), 9.38(s)	H_d -6.49(t, $J=13.5$) H_b -6.15(t, $J=13.5$)	11.65 ~ 12.39
	H_c 5.60(d, $J=11.0$) H_a 5.74(d, $J=15.0$) $t\text{-Bu}$ 9.40(s), 9.44(s)	H_b -7.01(dd, $J=11.0, 15.0$)	12.61 ~ 12.75

Table 1-1. $^1\text{H-NMR}$ parameters(τ values) of (11) and (1) in THF- d_8

	-90°C	-70°C	-50°C	-30°C	-20°C
H_d	-6.63,t	-6.53,t	-6.49,t	-6.28,t	-6.26,t
H_b	-6.23,t	-6.17,t	-6.15,t	-6.00,t	-6.02,t
H_c	5.57,d	5.55,d	5.50,d	5.51,d	5.46,d
H_a	5.80,d	5.80,d	5.75,d	5.81,d	5.76,d
H_e	5.92,t	5.93,t	5.90,t	5.93,t	5.89,t
$t\text{-Bu}$	9.38,s 9.42,s	9.37,s 9.41,s	9.34,s 9.38,s	9.36,s 9.39,s	9.34,s 9.38,s

Table 1-2. 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ parameters of (11) in THF- d_8 (τ values)

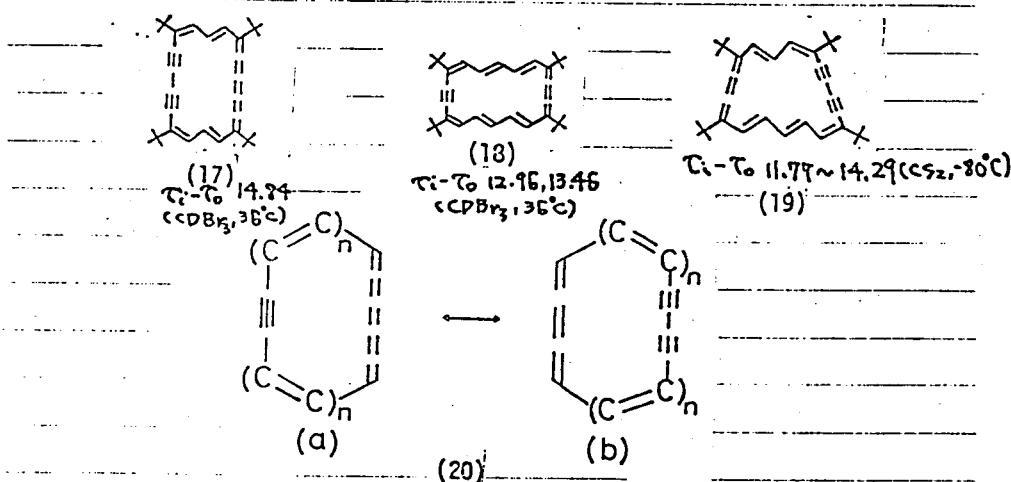
と推定され、これが環電流の減少の原因であると考えられる。

これと関連して、大須賀らは対称的なテトラキスデヒドロ [8] アスレン(17) × はビスデヒドロ [8] アスレン(18) を等価な

Kekulé 構造を持たない、非対称なトリスデヒドロ [8] アスレン(19.) に変えたときに、反磁性環電流が予想されるような減少を示さないことを明らかにした。ビスデヒドロ [6] アス

(18)

レノン(11) で既に述べたように大きな歪をもつと推定され、



レノン(11) で既に述べたように大きな歪をもつと推定され、

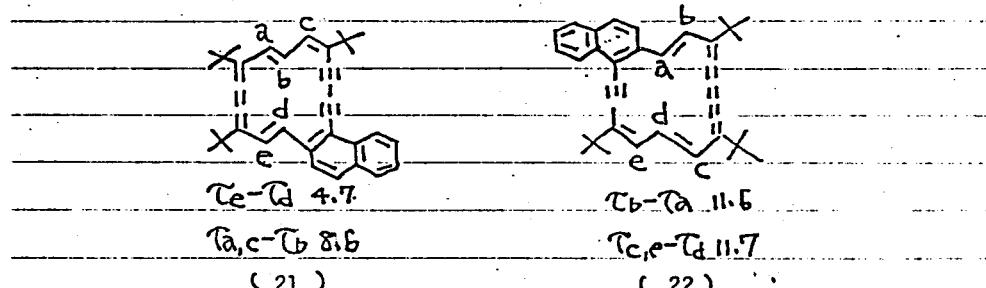
トリスデヒドロ [8] アスレンは配座が一定しないため、断定

的な結論を示すことは困難であるが、(20) の (a), (b) 間の energy

差はπ電子の非局在化を著しく阻害するほど大きくないもの

1), 2) と推定される。又、最近、縮環位置の異なる2個のナフトト

リステヒドロ[06]アスレンが安藤らにより合成された。この



兩者の $^1\text{H-NMR}$ に於いてはかなりの差が認められ、(21) は恐らく環の歪のために分子が平面からずれているのでないかと推定されといふ。(かしながら、ナフタレンとりう安定な benzenoid 状縮環(た場合でも、反芳香族系アスレンには強い常磁性環電流の誘起が認められた。以上の結果をまとめると、芳香族系アスレンは平面からわざかずれに余り敏感でないが、他の π 電子系(既に述べたベンゼンイドも、又3章で述べる[4n]アスレンも)との縮環により大きく影響されるのに對し、反芳香族アスレンは他の π 電子系との縮環には余り敏感でないが、非平面性には敏感であるようと思われる。

1-3-2. 電子スペクトル

THF中, -78°C で測定した(11)の電子スペクトルを Fig-2 に示した。この場合、短波長領域では、環状グリコールモノメチルエーテル(16a)の吸収と重なり、 $\times(16\text{a}) \rightarrow (11)$ の反応は定量的に進行しないので(¹H NMRで ca. 30% conversion, しかし(一 定ではない), 正確な吸光度を算出できず、縦軸には相対的吸収を log scale とする。長波長領域の非常にブロードな吸収帶は [4n] アスレンに特徴的なものである。
6-9)20)

Electronic Spectrum

solv. TMF
temp. -78°C

Absorbance

300 400 500 600 700 nm

Fig. 1-2. Electronic Spectrum of (11).

実験

- 融点はすべて未補正であり、Mettler FP-2型融点測定装置を用いて測定した。
- 質量分析の測定は、日本電子JMS-01SG-2型又はJMS-D100/JMA-2000 disk system型分光器を用いた。
- 赤外吸収スペクトルは、日立EPI-G3型又はEPI-2型分光光度計を使用し、KBr錠剤又は液膜で測定した。
- ^1H -NMRスペクトルの測定は、Varian XL-100型、A-60D型、日本電子JNM-FX-100型及びJNM-FX-90Q型分光器を使用し、ケミカルシフトはTMSを内部標準に用いて値で表記した。
- ^{13}C -NMRスペクトルの測定は、日本電子JNM-FX100型及びJNM-FX90Q型分光器を使用し、ケミカルシフトはTMSを内部標準に用いて、δ値で表記した。
- 電子スペクトルの測定は、日立ESP-3T型自記分光度計を用いた。
- 薄層クロマトグラフーはMerck Kieselgel GF₂₅₄(Typ 60)及びMerck Aluminiumoxid GF₂₅₄(Typ E)を使用した。
- カラムクロマトグラフーはMerck Kieselgel (Aktivitätsstufe II-III, nach Brockmann) 及びMerck Aluminiumoxid 90 standardisiert (Aktivitätsstufe II-III, nach Brockmann) を用い、必要に応じて活性度を低くした。

I-4. Tetra-t-butylbisdehydro[16]annulene*

環状グリコールモノメチルエーテル(10).

液体アンモニア 1.5 l を少量の金属Naで乾燥後、KOH粉末(4.0g, 71mmol)を加えよく懸濁させる。高沸点用滴下漏斗を用いて、メトキシケトン⁹(412mg, 0.864mmol)の無水THF(50ml)溶液を-55°~ -30°Cで31時間かけて滴下する。更に-30°Cで搅拌後、NH₄Cl(4g)を加え、アンモニアを留去する。水、エーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。溶媒を減圧濃縮後、得られる黄褐色泡状物をヘキサンに溶かし、シリカゲル(Wako C-200, 15g)クロマト精製し、5%ベンゼン/n-ヘキサンより溶出した。この際、非常に副生成物が多く、精製はかなり困難であるが、硫酸銅色で青色に着色するフラクションを中心に分離すると、2種のフラクション、higher R_f(36mg); lower(36mg)を得た。この2種のフラクションも混合物であり、R_f値が非常に近いため、それ以上のクロマト精製は困難である。higher R_fのものは、n-ヘキサンに溶かしておき、冷蔵庫に2ヶ月放置しておくと結晶が析出し、沪過、洗浄にて、ジアステレオマーの一方を黒色結晶(5mg, 1.2%)として得た。lower R_fのものの結晶化はうまくいかず、副生成物との混合物なので、構造は良くわからなかつた。

mp 145.3-150.3 °C(dec.)

MS : 476(M⁺), 419(M-t-Bu)

IR(KBr dlsk, cm⁻¹): 3400, 2950, 2925

NMR(60MHz, CCl₄, T): 2.67-4.57(m, 8H, olefinic), 6.87(s, 3H, OMe₃), 8.16(br.s, 1H, OH), 8.85(s, 9H, t-Bu), 8.87(s, 9H, t-Bu), 8.97(s, 9H, t-Bu), 9.01(s, 9H, t-Bu)

* この章の実験はすべて博士前期課程に於いて行なったものである。

Anal. Calcd for $C_{33}H_{48}O_2$: C; 83.14, H; 10.15

Found : C; 82.64, H; 10.32

ジエンイソケトン(13)

窒素ガス下に、ジイソプロピルアミン(755mg, 7.56mmol)の無水THF(25ml)溶液を搅拌しながら-70°Cに冷却し、n-BuLi(4.60ml, 6.88mmol; n-ヘキサン溶液)を3分間滴下する。更に-85°Cに冷却し、ケトン12(600mg, 2.75mmol)のTHF(25ml)溶液を滴下させると、溶液の黄色が濃くなる。7分間搅拌後、 Me_3SiCl (3g, 27.50mmol)を急速に加えると、溶液は元の色に戻る。更に10分間搅拌後、飽和 $NaHCO_3$ 水(50ml)を滴下し、室温に戻す。エーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和 $NaCl$ 水), 乾燥($MgSO_4$)する。溶媒を減圧濃縮して得られる黄色オイルをシリカゲル(Wako, C-200, 40g)でクロマト精製し、50%ベンゼン/ヘキサンより溶出するフラクションよりジエンイソケトン(0.70g, 88%)を淡黄色結晶として得た。

分析用サンプルはn-ヘキサンより再結晶して淡黄色針状晶

pale yellow crystals
mp 71.1-73.8 °C needles

MS : 290(M⁺)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 2125, 1674, 1591

NMR(60MHz, CCl_4 , τ): 2.27(dd, $J=11, 15$, 1H, H_b), 3.47(d, $J=15$, 1H, H_a), 3.62(d, $J=11$, 1H, H_c), 8.85, 8.86(s each, 18H, t-Bu)

Anal. Calcd for $C_{18}H_{30}OSi$: C; 74.42, H; 10.41

Found : C; 74.47, H; 10.56

ケトアルコール(14)

窒素気流下、ジエチルアミン(1.0ml, 9.6mmol)の無水THF(40ml)溶液を-70°Cに冷却し、n-BuLi(n-ヘキサン溶液; 5.58ml, 8.70mmol)を2分間ずつ滴下する。5分後、ケトン6(1.70g, 6.96mmol)の無水THF(50ml)溶液を-85°~-75°C, 15分間ずつ滴下する。5分後、ケトン13(1.00g, 3.48mmol)のTHF(60ml)溶液を-82°~-57°C, 14分間ずつ滴下する。更に10分間攪拌して-50°Cとし、飽和NH₄Cl水(100ml)を加える。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaHCO₃水), 乾燥(MgSO₄)する。溶液を減圧濃縮して得られる黄褐色オイルをシリカゲル(Wako C-200, 100g)でクロマト精製し、ベンゼンで溶出するフラクションよりケトアルコール(960mg, 52%)を黄色泡状固体として得た。

yellow amorph.

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3460, 2125, 1670, 1590

NMR(60MHz, CCl₄, T): 2.50-4.30(m, 9.6H, olefinic), 7.73(br.s, 1.3H, OH), 8.83, 8.87, 8.90, 8.93(s each, 36H, t-Bu), 9.86(s, 7.5H, SiMe₃)

④オレフィンプロトンが多く、SiMe₃が少なく現るのは、反応の際にトリメチルシリル基の一部が脱離したためと考える。

メトキシケトン(15)

ケトアルコール14(965mg, 0.869mmol)の無水THF(35ml)溶液を攪拌しながら氷/塩浴で冷却し、ジメチル硫酸(0.5ml, 5.2mmol)とKOH粉末(0.58, 8.9mmol)を加える。室温で窒素雰囲気下に6時間攪

拌後、再び氷/塩浴で冷却し、水とエーテルを加える。
二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗
浄(飽和 NaHCO_3 水)、乾燥(MgSO_4)する。
溶媒を減圧濃縮して得られる黄色オイル状物をシリカゲ
ル(Wako, C-200, 20g)でクロマトし、50%ベンゼン
 $/n$ -ヘキサンより溶出するフラクションより、メトキシ
ケトン(319mg, 77.1%)を黄色泡状固体とて得た。

環状グリコールモノメチルエーテル(16)

液体アンモニア 700ml を金属 Na で乾燥後、KOH 粉末
(2.0g, 35mmol) をよく懸濁させる。高純度用滴下漏
斗を用い、メトキシケトン 15 (198mg, 0.415mmol)
の THF (30ml) 溶液を -35°C ~ -30°C , 約 10 時間で滴
下する。更に -30°C で 8 時間攪拌後、 NH_4Cl 2.5g を加
えた後、アンモニアを留去する。

水とエーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出
後、有機層を併せて洗浄(飽和 NaCl 水)、乾燥(MgSO_4)
する。溶媒を減圧濃縮して得られる褐色オイル(副生成
物が非常に多く、TLC は帶状である)をシリカゲル(Wako
C-200, 23g)でクロマト精製し、30% ベンゼン/ n -
ヘキサンより溶出した。硫酸発色で青色に着色するフラ
クションを中心に分離すると、2種のフラクション
higher R_f (30mg), lower R_f (39mg)を得る。こ
の 2種のフラクションも混合物であり、更にクロマト精

製を行なつても、R_f値が近過ぎて分離はできなかつた。

higher R_fのフラクションをn-ヘキサンより結晶化せると、環状グリコールモ)メチルエーテル 16a (7mg, 3.5%) を無色結晶とし得た。又、lower R_f フラクションより二種類の無色結晶 16b 及び 16c を痕跡量づくを得、16c がもう一方のグリコールモ)メチルエーテルのジアステレオマーであることを MS で確かめた。

(16a) colorless crystals

mp 253.1-259.9 °C(dec.)

MS: 476(M⁺, very weak), 444(M-CH₃), 419(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3560, 3500-3200, 2960, 985

NMR(100MHz, CDCl₃, T): 2.71-4.34(m, 8H, olefinic), 6.68(s, 3H, OMe₃), 8.88(s, 1H, OH), 8.80, 8.81, 8.90, 8.94(s each, 36H, t-Bu)

Anal. Calcd for C₃₃H₄₈O₂: C; 83.14, H; 10.15

Found : C; 82.92, H; 10.45

(16b)

mp 216.3-219.9 °C(dec.)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3550, 3500-3200, 980, 970

NMR(100MHz, CS₂, T): 2.87-4.48(m, 8H, olefinic), 6.78(s, 3H, OMe₃), 8.40(br.s, 1H, OH), 8.86, 9.00, 9.02(s each, 36H, t-Bu)

室温で $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$ in THF 处理すると、鮮やかな赤橙色を呈する。色はビス(ヒドロビニル)アセレンに類似しているが、電子スペクトルは測定していない。

(16c)

mp 276.0-280.8 °C(dec.)

MS: 476(M⁺), 419(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3575, 3500-3300, 985

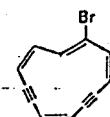
NMR(100MHz, CS₂, T): 2.77-4.46(m, 8H, olefinic), 6.83(s, 3H, OMe₃), 8.40(br.s, 1H, OH), 8.86, 8.90, 9.02, 9.08(s each, 36H, t-Bu)

1,8-ビステヒドロ[16]アスレン(II)

以下の操作はすべてNMRチューブ中で行なった。

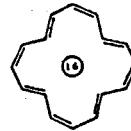
NMRチューブ中、グリコール16a(3.1mg)をTHF-d₈(0.3mL)に溶かしておく。系内をアルゴン雰囲気下に、-80°Cに冷却する。SnCl₂とDClを飽和させたTHF-d₈溶液(この際、SnCl₂をあらかじめできるだけ溶かしておく)を3滴加え、更に少量のSnCl₂粉末を加え、ガラス棒で搅拌する。溶液は最初、薄赤紫色を呈するが、30分間-80°Cで放置しておくと濃紫色を呈する。-80°Cで測定すると、極めて小さいながら低磁場ピークが現れる。そのまま昇温すると、最適温度が-50°Cであることがわ

かり、この際のconversionは約30%である。帰属はすべての環内、環外水素をデカップルして求め、Fig-1-1にその例を示した。なお、デカップル及び温度変化は、調製したサンプルをドライアイスボックス中で、夫々一日間、及び1週間保存した後に測定したものである。又、-50°Cより低温になると徐々にピークが少くブロードになり、多程度には少しお任意性がある。-40°Cではほとんど変わらず、更に高温になると徐々に小さくなる。特に、-20°Cでは極端にピークが小さくなる、ついでかなり遅い分解が認められた。又、-20°Cまで測定後、溶液の色は褐色を帯びたオレンジ色に変っていた。この色は、16aを室温でSnCl₂/HCl処理した際と同じ色である。このもののTLCでは、原料は全然残ってないが、分解物の構造は調べていない。又、アスレン(II)はTLCにかけようとしても色は残らず、すぐ分解する。

- 1) Y. Yoshioka, S. Nakatsuji, F. Iwatani, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1737 (1977).; 吉"幸宏 修士論文
- 2) a) L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", Benjamin, New York (1966) Chap. 4; b) T. Nakajima and S. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 804 (1966); c) J. A. Pople and K. G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4811 (1966); d) H. C. Longuet-Higgins, "Aromaticity", Chemical Society Special Publication, No. 21, The Chemical Society, London, 1967, p 109; e) F. Baer, H. Kuhn, and W. Regel, *Z. Naturforsch.*, 22a, 103 (1967).
- 3) For reviews on [4n]annulenes, see a) M. Nakagawa, Chap. 15 in "The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part II", ed. by S. Patai, John Wiley (1978); b) R. C. Haddon, V. R. Haddon, and L. M. Jackman, *Top. Curr. Chem.*, 16, 103 (1971).
- 4)  bromobisdehydro[12]annulene に於いては、
臭素原子が大きいために環内に入り得ず、
配座は安定し、環内アロトンは π -6.4 という
着しい低磁場にシグナルを示す。
K.G.Untch, D.C.Wysocki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 6386 (1967)
- 5) a) M. Nakagawa, "Topics in Nonbenzenoid Chemistry, Vol. 1", ed. by T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, and I. Murata, Hirokawa, Tokyo (1973) p191;
b) M. Nakagawa, *Pure Appl. Chem.*, 44, 885 (1975).
- 6) S. Nakatsuji, M. Morigaki, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1233 (1975).
- 7) S. Nakatsuji and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3927 (1975).
- 8) S. Nakatsuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 2623 (1976).
- 9) 中辻慎一 博士学位論文, 大阪大学 (1977)
- 10) a) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 685 (1965);
b) H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, A251, 172 (1959);
c) *idem.*, *ibid.*, A257, 445 (1960); d) C. A. Coulson and W. T. Dixon, *Tetrahedron*, 17, 215 (1962); e) M. J. S. Dewar,
- 11) H. P. Figeys, Chap. 5 in "Topics in Carbocyclic Chemistry, Vol. 1", ed. by D. Lloyd, Logos Press, London, 1969.
- 12) a) B. A. Hess, Jr., and L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 305 (1971);
b) *idem.*, *Tetrahedron Lett.*, 5113 (1972); c) *idem.*, *J. Chem. Educ.*, 51, 640 (1974).

- 13) a) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 517 (1975).
 14) B. A. Hess, Jr., and L. J. Schaad, *J. Org. Chem.*, 42, 1669 (1977).
 15) S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6410 (1976).
 16) [4n]アスレンにおける結合交換は本質的なものと考えられるが、少なくとも
 -90°C までのスペクトルにおいてスペクトルが複雑化することは認められ
 なかつた。このような原子価異性を測定する手段として、低温での ^{13}C -NMR の測
 定などが考えられるが、(16) \rightarrow (11)の反応が定量的に進行しない以上はかなり困難
 と思われる。

- 17) [16]アスレンの環内プロトンは -130°C でもそのシグ
 ナルを示すことが報告されているが、スペクトルは
 かなり broad である。



- J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.*, 25, 573 (1971); For reviews on valence tautomerizations, see a) G. Schröder, J. F. M. Oth, and R. Merényi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4, 752 (1965); b) B. Decock-Le Revérénd and P. Goudmand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 389 (1973); c) L. A. Paquette, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, 11 (1971); d) cf. 17).
- 18) a) M. Osuka, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1649 (1977);
 b) 大須賀正就 修士論文
- 19) a) Y. Aso, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 4217 (1979);
 b) 第11回非ベンゼン系芳香族化合物討論会(大阪)予稿集, p213 (1978)
- 20) a) G. Schröder and J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.*, 4083 (1966); b) I. C. Calder, Y. Gaoni, and F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 4946, 4954 (1968).
- 21) H. Ogawa and J. Mukae, *Tetrahedron Lett.*, 4929 (1978).

第二章 $[4n+n]$ アスレン $[4n'+n]$ アスレン

2-1. 序

1) 2)

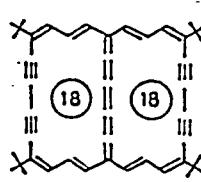
アスレンの化学の著しい進歩とともに、アスレンにベンゼンゼノイド環が縮環した annelated annulene は最近関心が持たれ、興味ある結果が幾つかのグループにより得られた。そして、ベンゼン系芳香族化合物のナフタレン、アントラセンのような縮合環系に対応するものとして、アスレンにアスレンが縮環したアスレンが、アスレンの化学における次

6) の主要な研究課題となつた。そして、その最初の例は1975年、

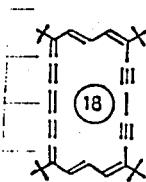
7) 8)
中川ら及び Sondheimer らにより独立に報告された。

9)

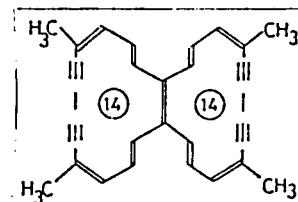
テトラキスデヒドロ [8] アスレン (3) が 2 個縮環した Hexakis dehydro [8] annuleno [8] annulene (1) は極めて安定な化



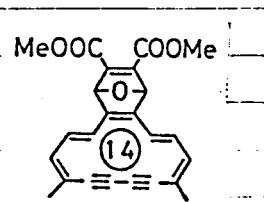
(1)



(3)



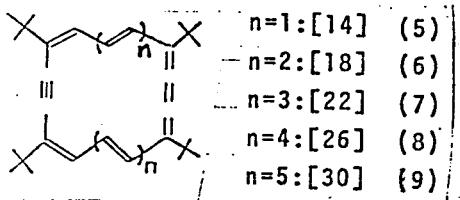
(2)



(4)

合物であり、 $^1\text{H-NMR}$ より極めて強い反磁性環電流の誘起を
 7) 示す。ス₁H_αを口₂置換えた化合物の合成により、吾い換える
 ると最低磁場にシグナルを示すのはH_αであることが確かめられ
 た。一方、(4)はやはり反磁性環電流の誘起が認められた
 が、その大きさは比較物質(4)より著しく減少しており、水
 素原子間の反発により分子が少しづねじれていることを示唆し
 ている。次に、ナリラは一連の母核となる化合物がすべてそ
 そ、そのビスデヒドロ[$n+2$]アスレンが2個縮環したトリ
 デヒドロアスレンの合成について検討を行なった。

秋山は先ず、ビスデヒドロ[$n+2$]アスレン(5)の2個縮環した

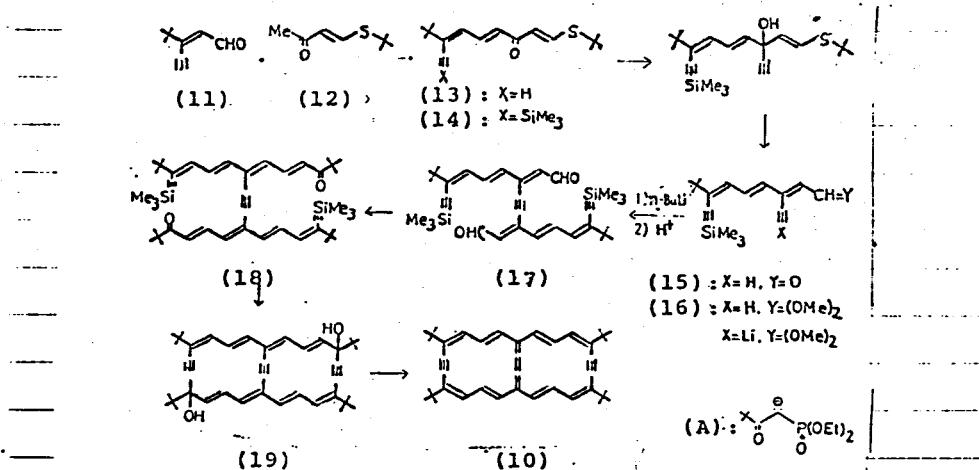


トリスデヒドロ[$n+2$]アスレノ[$n+2$]アスレン(10)の合成に成功
 10) した。合成法は次に示した通りであり、その合成に於いては
 繰り返の興味ある反応が見出された。 $(13) \rightarrow (14)$ の反応は力

ルボニル基存在下にエチニル基をトリメチルシリル化させる
方法²、筆者もこの反応を用いてビスデヒドロ[6]アレン
を合成したことは既に述べた(前章)。×、この際、ジアル
デヒド(17)にピトヨロンを縮合せるとジケトンが得られる
はずであるが、この場合にはうまくいかず、phosphonate anion

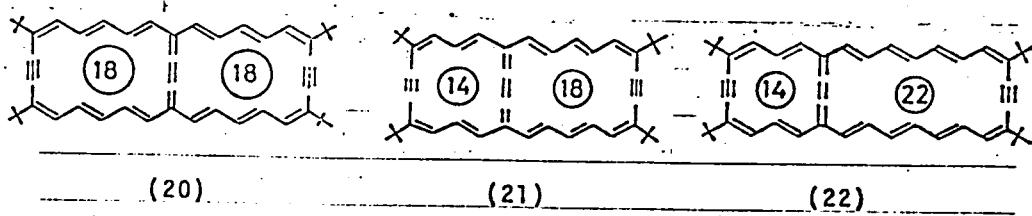
1.1.) (A)を作用させることによりジケトンが得られた。次の環化反
応は通常の条件下にはトリメチルシリル基が除去できないが

(18)のTHF溶液をKOHを懸濁させた液体アンモニア中

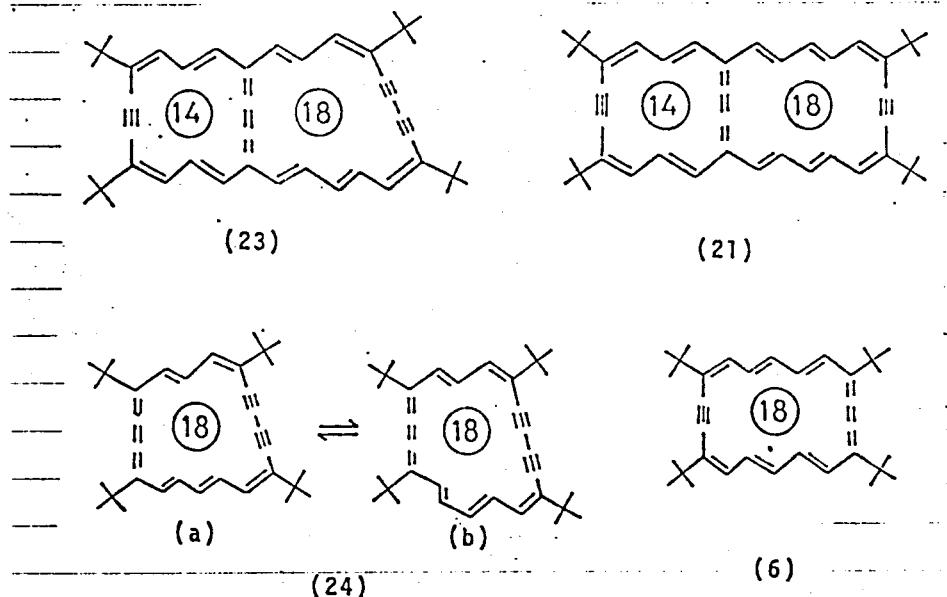


へ滴下することにより、Me₃Si基の開裂とともに閉環反応が
起こり、(19)のbicyclic glycolが極めて高収率で得られる

ことが見出された。(19)を SnCl_2/HCl 处理することにより得られたトリステヒドロ[14]アスレ) [14]アスレン(10)は極めて安定であり、 $^1\text{H-NMR}$ には強い反磁性環電流の誘起が認められ、スペクトラルパターンもヘキサキステヒドロ[8]アスレ) [18]アスレン(11)と極めて類似していた。そこで、大須賀及び筆者らは、更にこのような縮環系の性質に関する系統的知見を得るために、トリステヒドロ[18]アスレ) [18]アスレン(20)の合成を行なった。¹²⁾又、この後、相異なるビスデヒドロ[$4n+2$]アスレンが二個縮環したトリステヒドロ[14]アスレ) [18]アスレン(21)及びトリステヒドロ[14]アスレ) [22]アスレン(22)の合成が中止されより行なわれた。



*、これとは別に、既に第1章に於いて、等価な Kekulé 構造を持たない、非対称なトリステヒドロ[18]アスレン(24)の



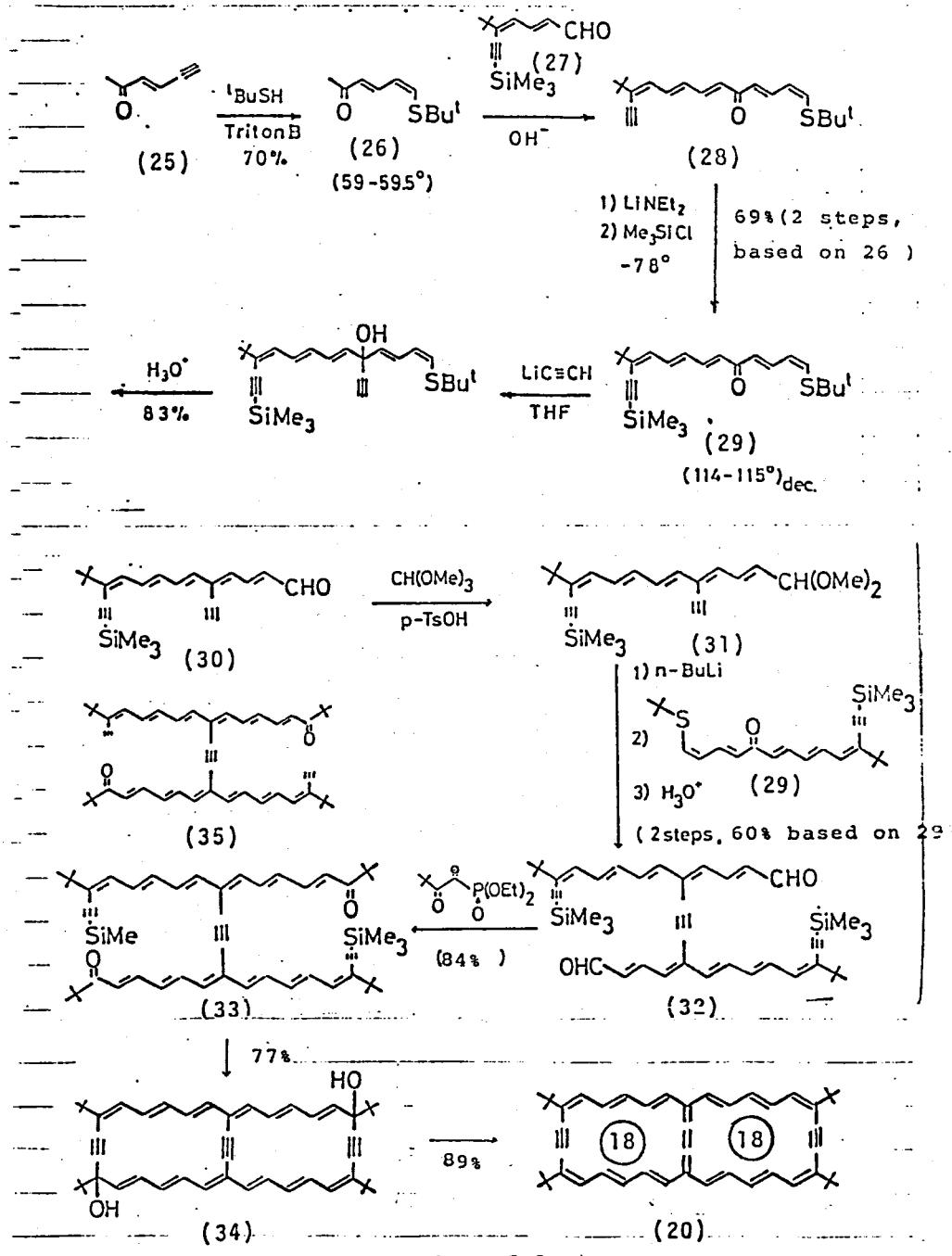
環電気効果が対称的なビスデヒドロ[8]アスレン(5)に比べ
減少しないことを述べた。又、この分子は配座(conformation)が
安定ではなく、(a), (b) 2種の異性体の平衡にあることが^{1H-}
^{15), 19)} NMRより示されている。筆者はこの分子にビスデヒドロ[4]
アスレン(5)を縮環させた場合に、環電気効果及び conformational
mobilityにどのような影響が現われるかに興味を持ち、テ
トラキスデヒドロ[4]アスレノ[8]アスレン(23)の合成を行なった。

スーズ 合成

スーズ / Trisdehydro [18]annuleno [18]annulene (20) ¹²⁾

合成は Scheme スー-1 に従って行った。クロトナルデヒドより 3段階で得られるケトン(25)のエタノール溶液を Triton B 存在下、 $t\text{-BuLi}$ のエタノール溶液に ca. 15°C で滴下するとケトン(26)が収率 71%、淡黄色針状晶として得られた。

この際、生成した(26)の二重結合は cis-配置である。アルデヒド(27)とケトン(26)をアルドール縮合させるとベンタエンインケトン(28)が赤褐色オイルとして得られた。(28)のエチニル基を $\text{LiN}(\text{Et}_2)_2$ リチオ化した後、 Me_3SiCl を加えるとケトン(29)が収率 69%、黄色結晶として得られた。(29)の THF 溶液と $\text{LiC}\equiv\text{CH}/\text{THF}$ 中へ滴下し、酸触媒させるとアルデヒド(30)が収率 83%、オレンジ色結晶として得られた。さて (31) → (32) の反応の際、秋山は $\text{BuLi}/-70^\circ\text{C}$ という条件で、又大須賀は $\text{LiNEt}_2/-65^\circ\text{C}$ という条件を用いているが、いずれも



Scheme 2-1.

も余り収率は満足すべきものではなく(前者39%, 後者26%), 更には再現性も良くない。そのため、筆者はビスチヒドロ[16]アヌレン合成の際に用いた $n\text{-BuLi}/\text{ice-salt}$ という条件を用いた。即ち、アルデヒド(30)より常法に従って合成したアセタール(31)の THF 溶液に $n\text{-BuLi}$ を -10°C ~ -15°C で加えマリチオ化(続い)ケトン(29)の THF 溶液を滴下し、酸処理するとジアルデヒド(32)が収率 61% (based on (29)), 朱色針状晶として得られた。又、この反応は再現性も良い。従来の方法が低収率であるのは、低温で、リチオ化が十分に進行しないから、たことに困ると考えられる。ジアルデヒド(32)に NaOH 存在下、ピナコロンを作用させるとジケトン(35)が得られたが、この化合物は余り安定でなかった。筆者は(10)の合成の際に用いられた phosphonate anion (A)を用いる経路に変更した。この際 base として Li を用いると、収率は余りよくなく、又反応時間も長時間必要である。新たに NaH を

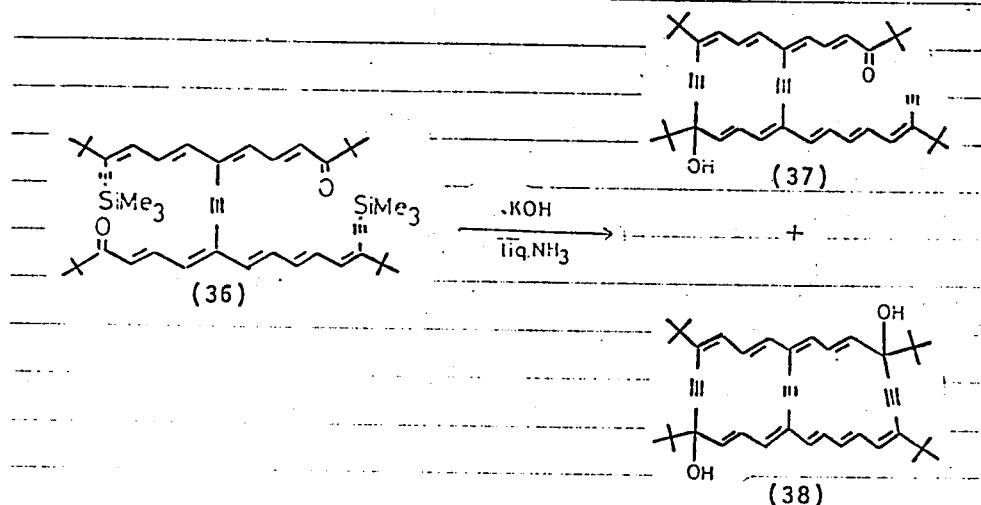
(10) 19) 20)

11) 用いたところ、ジケトン(33)の收率は84%に向上した。この方法は反応時間が短かく($\approx 1\text{ hr}$)、非常にきめ細かく進行するが、以後広く用いられている。又、ケトン(35)が不安定であるのに対し、そのトリメチルシリル誘導体(33)は極めて安定である。ジケトン(33)のTHF溶液を高純度条件下、KOH粉末を懸濁させた液体アソモニア中へ滴下すると、ジアステレオマーの混合物とし、双環性ゲリコール[34]、黄橙色結晶 [$\text{mp} > 280^\circ\text{C} (\text{dec.})$, $M^+ 666$]を得た。(34)は一般的有機溶媒にかなり難溶性で、ジアステレオマーの分離は困難であった。(34)の塩化メチレン/THF(20:1)溶液に -15°C で塩化ズズ(I)と濃塩酸を加えると、目的とするトリステビドロ[8]アスレノ[8]アスレノ(20)が收率89%で得られた。(20)は比較的安定な深緑色結晶 [$\text{mp} > 280^\circ\text{C} (\text{dec.})$]であり、有機溶媒に極めて難溶性である。又、この難溶性のため、2,4,7-トリニトロフルオロレノンとのCT-complexの生成

は確認できなかつた。

2-ス-2 Tetrakisdehydro [4]annuleno [18]annulene (23)

後述述べるように (see, 3-2-3), 等者はジケトン (36) の



Favorskii 反応を行なうと、実験条件によつては、4員環部分のみが環化したケトアルコール (37) が約 70% の収率で得られる

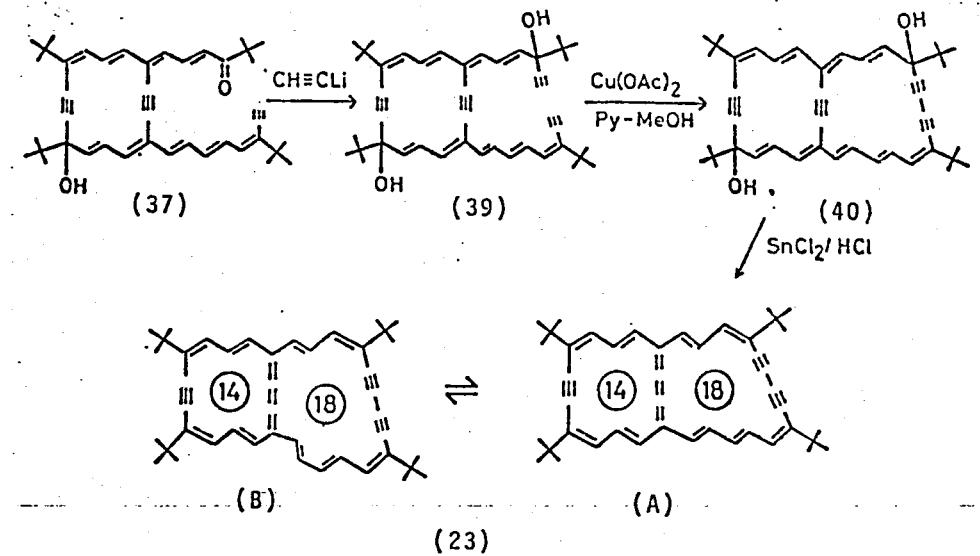
ことを見出しつた。今回、このケトアルコール (37) を出発物質

として、Scheme 3 に示した経路でテトラキスデヒドロ

[4]アヌレン [18]アヌレン (23) を合成した。ケトアルコール

(37) の THF 溶液を $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ の THF 溶液中へ滴下すると、ジオール (39) を低収率ながら黄褐色固体として得た。ジオール

(39) をピリジン/メタノール中、酢酸銅(IV)と約60°Cで反応させると、双環性グリコール(40)が低収率ながら黄褐色固体として得られた。(40) のエーテル溶液に低温で、塩化スズ



Scheme 3

ズ(II)と塩化水素を飽和させたエーテルを加えると、目的とするテトラキスデヒドロ[14]アヌレ/[8]アヌレン(23)が安定な濃紫色固体として得られた。

2-3 結果と考察

2-3-1. $^1\text{H-NMR}^*$

2-3-1-1. トリステヒドロ[8]アスレノ[8]アスレン(20)

の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 2-1 に、そのパラメータを Table 2-1 に示した。予想されたように極めて簡単なスペクトルパターンを示す。環内プロトンは $\delta = 1.8$ びに付近に t のシグナルを示し、環外プロトンは $\delta = 0 \sim 1$ に二組の d と一組の t のシグナルを示す。この分子に強い反磁性環電流の誘起が認められた。(20)のケミカルシフトを母体であるビスティドロ[8]アスレン(6)及び周辺共役系であるビスデヒドロ[30]アスレン(9)と比較したのが Fig. 2-2 である。この $^1\text{H-NMR}$ は極めて特徴的なパターンを示している。即ち、

- i) アスレノアスレンの 18員環の環内プロトンが母体の環内プロトンに比べてはるかに低磁場にシフトしているにもかかわらず、環外プロトンも又低磁場にシフトしている。

* d: doublet; t: triplet

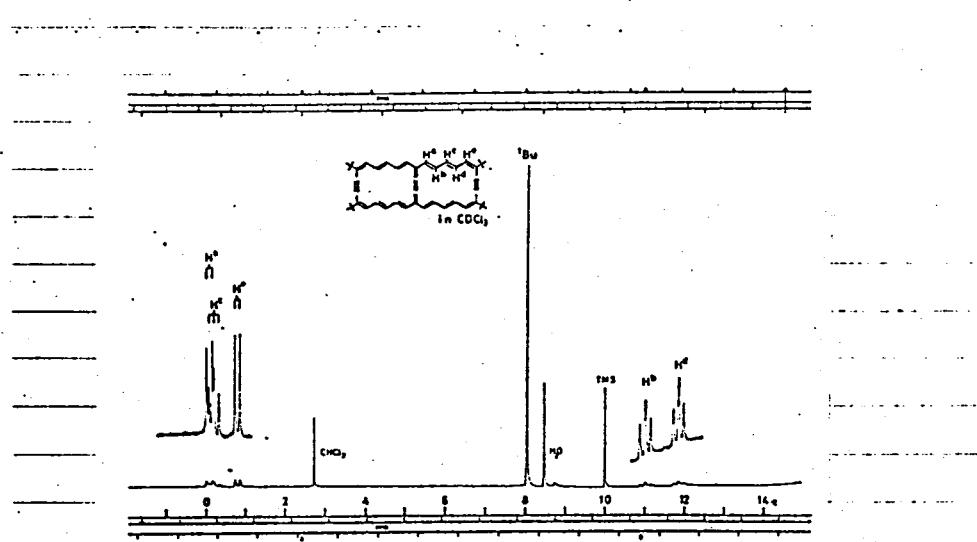
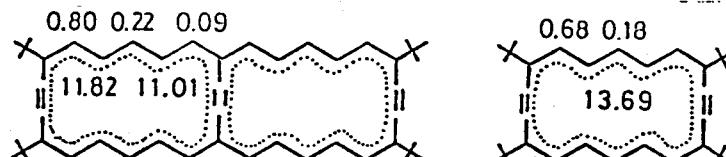


Fig. 2-1. 100 MHz NMR spectrum of (20) in CDCl_3

Table 2-1. The 100 MHz NMR Parameters of (20)
 τ -Values in CDCl_3

H^{a}	0.17 (d, $J=14$);	H^{c}	0.29 (t, $J=13$);	H^{e}	0.83 (d, $J=12$)
H^{b}	11.07 (dd, $J=13, 14$)	H^{d}	11.90 (dd, $J=12, 13$)		
t-Bu		8.13 (s)			



$\tau_i - \tau_o$ (20)
 10.92, 10.79, 10.21
 11.73, 11.60, 11.02

$\tau_i - \tau_o$ (6)
 13.01, 13.51

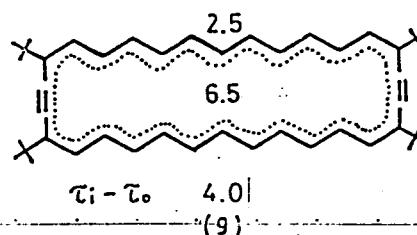


Fig. 2-2. ^1H -NMR parameters (τ values) of the trisdehydro[18]annulene[18]annulene (20) and the related bisdehydro[18]- (6) and [30]annulenes (9)

ii) 脳に $\text{[4]}[\text{4}]\pi$ 電子系に於いて見られた傾向はあるが

縮環位置からの距離の増加に伴なう高磁場シフトがこの場合、非常に明瞭に見られてい。

これらの特徴は、2個の異なる環を縮環させた $\text{[4]}[\text{8}]\pi$

電子系(21)並びに $\text{[4]}[\text{2}]\pi$ 電子系(22)に於いても明瞭に見ら

れる。従々、非対称型のアスレノアスレンの¹H-NMRの

傾向は、アスレノアスレンの夫々の環に独立に環電流が誘

起されていると考えれば、よく説明することができる。一

方、 $\text{[8]}[\text{8}]\pi$ 電子系(20)の $\tau_{\text{c}-\tau_0}$ 10.24~11.73 はその周辺

であるビステヒドロ [3] アスレン(9)の $\tau_{\text{c}-\tau_0}$ 4.0 に比べて

はるかに大きい値をとっている。更に、ビステヒドロ [3]

アスレン(9)は非常に不安定であるが、それに比べるとト

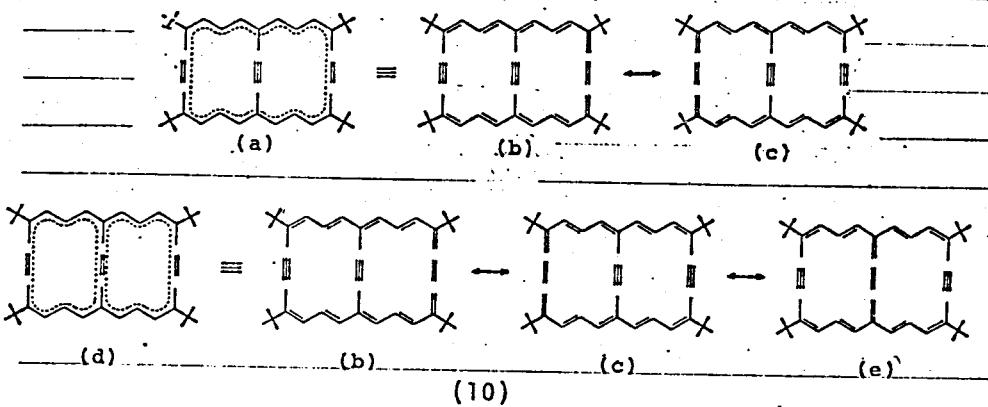
リステヒドロ [18] アスレノ [18] アスレンははるかに安定な

化合物である。これらの事実は [18][18] π 電子系が架橋アセ

チレンによる弱い根動を受けた周辺 30π 電子系とみなすこ

ことが困難であることを示している。この様に、同じ大きさの環エチルから成る対称型のアスレノアスレンの¹H-NMRスペクトルに於ける特徴は非対称型アスレノアスレンの場合と全く等しく、この場合にも、夫々の環に独立に環電流が誘起されると考へることにより説明することができる。(かしながら対称型のアスレノアスレンに於いては、夫々の環に等しい環電流が誘起されると考へられるから、真中の結合を通り電流は互いに逆向きとなり、打ち消し合ってしまう。即ち環電流は周辺に沿って流れるとことになる)。従来よりナフタレンの環電流が周辺π電子系に沿って流れると考へられてきた。

秋山、中川らは、この点について更に明確な結論を得る目的で、(10)の¹³C-NMR及びX線構造解析について検討した。⁶⁾²³⁾ [4][4] π電子系が周辺共役系(a)であるとすると、ニフのcanonical form (b), (c)の共鳴混成体と考へることが出来るから、中央のsp-sp結合は周辺のsp-sp結合より



アセチレン性が高いと考えることができる。これに対し、

[4]π電子系を2個の4π電子系が成る(d)であるとすると、それは

3つの canonical form (b), (c), (e) の 共鳴混成体 という

ことになり、3つの π-SP²結合はほぼ等しいアヤチレン-1,4

マレノの hybrid natureを持つべきだと予想できる。

実際に得られた ¹³C-NMR 及び X線構造解析の結果はどちらも

2個の4π電子系の縮環系であることを支持している。従って、

たとえ等しい環からできている対称型アスレノアスレノマ

モノも、周辺共役系ではなく、独立の環電流が夫々の環に誘

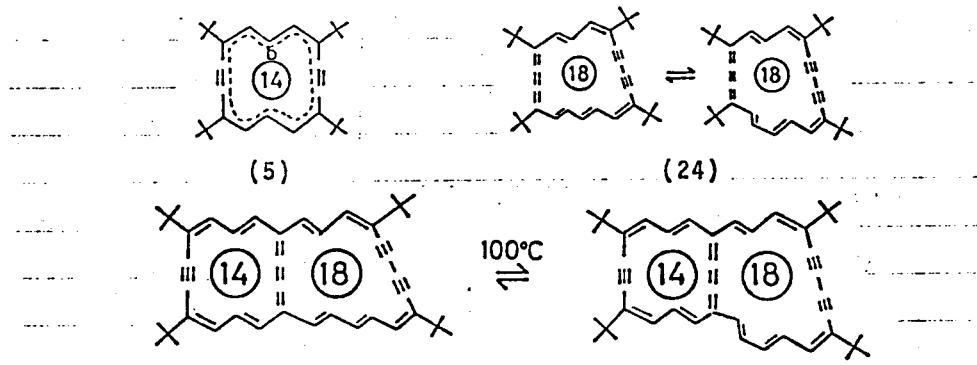
起されることは強く示唆している。

ス - 3-1-ス. Tetrakisdehydro [14]annulene[18]annulene (23)

(1) 高温スペクトル

Tetrakisdehydro [14]annulene[18]annuleneの¹H-NMRスペクトル

は予想されたように、低温ではかなり複雑であるが、高温では比較的簡単なパターンを示した。CDBr中、100°Cに於けるスペクトルをFig.3-1に示した。この温度では、二つの配位異性体は速い平衡にあると区別できず、両者の平均化位置に先づのシグナルを示す。各プロトンの帰属は、母体である



ビスデヒドロ[14]アスレン(5)¹⁶及びトリスデヒドロ[18]アスレン(24)のスペクトルを考慮して、次のように決めた。先ず、母体のビスデヒドロ[14]- (5) 及びトリスデヒドロ[18]ア

100MHz $^1\text{H-NMR}$
(CDBr₃, 100°C)

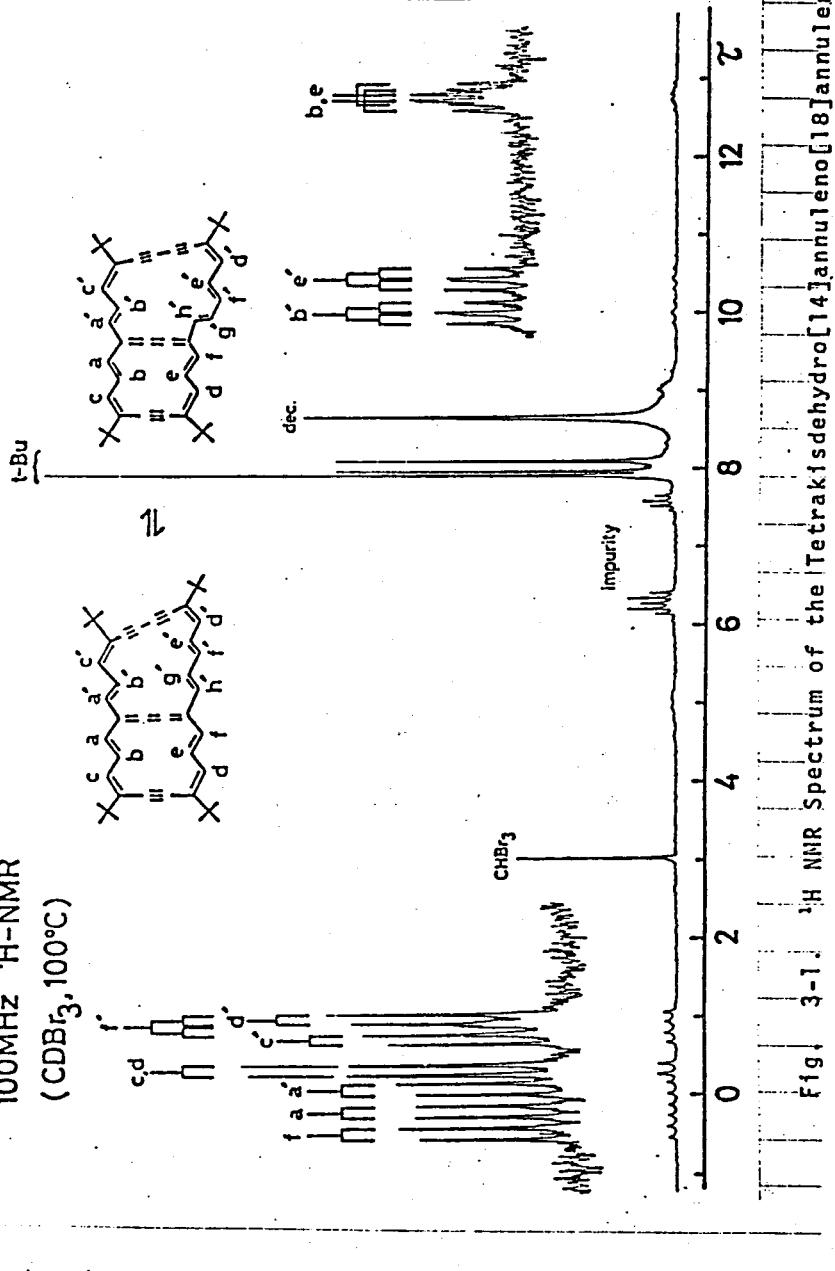


Fig. 3-1. ^1H NMR Spectrum of the Tetraakisdehydro[14]annuleno[18]annulene (23)
in CDBr₃ at 100°C.

スレン(24)に於り又、その環内プロトンは先々では併びに
で $11.41, 12.97$ (125°C)にシグナルを示すことから、(23)の環内
プロトンに於いても¹⁰付近の二組のddを18員環に、¹⁰付近
の二組の七を14員環によるものと推定した。そして、この環
内プロトンのデカップルによりすべてのプロトンが帰属でき
る。では付近の二組のものは、ケミカルシフトが非常に近いた
め選択的照射はできないので、一義的に帰属はできない。
 $\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta$ は分子の geometryを考慮して推定したもので、必ず
も確定なものではない。この様に、この分子には14員環、18
員環の夫々に強い反磁性環電流が誘起されていることが明ら
かとなつた。又、このスペクトルには二個分のプロトンが不
足している。即ち、回転する二重結合上のプロトン H_g' , H_K' は
平均化した位置にシグナルを示すことが予想される。この¹
プロトンのシグナルは Fig 3-2 に示した 140°C に於けるスペクト
ルで現われた。で 4.4 ~ 5.0 のシグナルは後で示すようにて、一

90MHz ^1H -NMR
 $(\text{CDBr}_3, 140^\circ\text{C})$

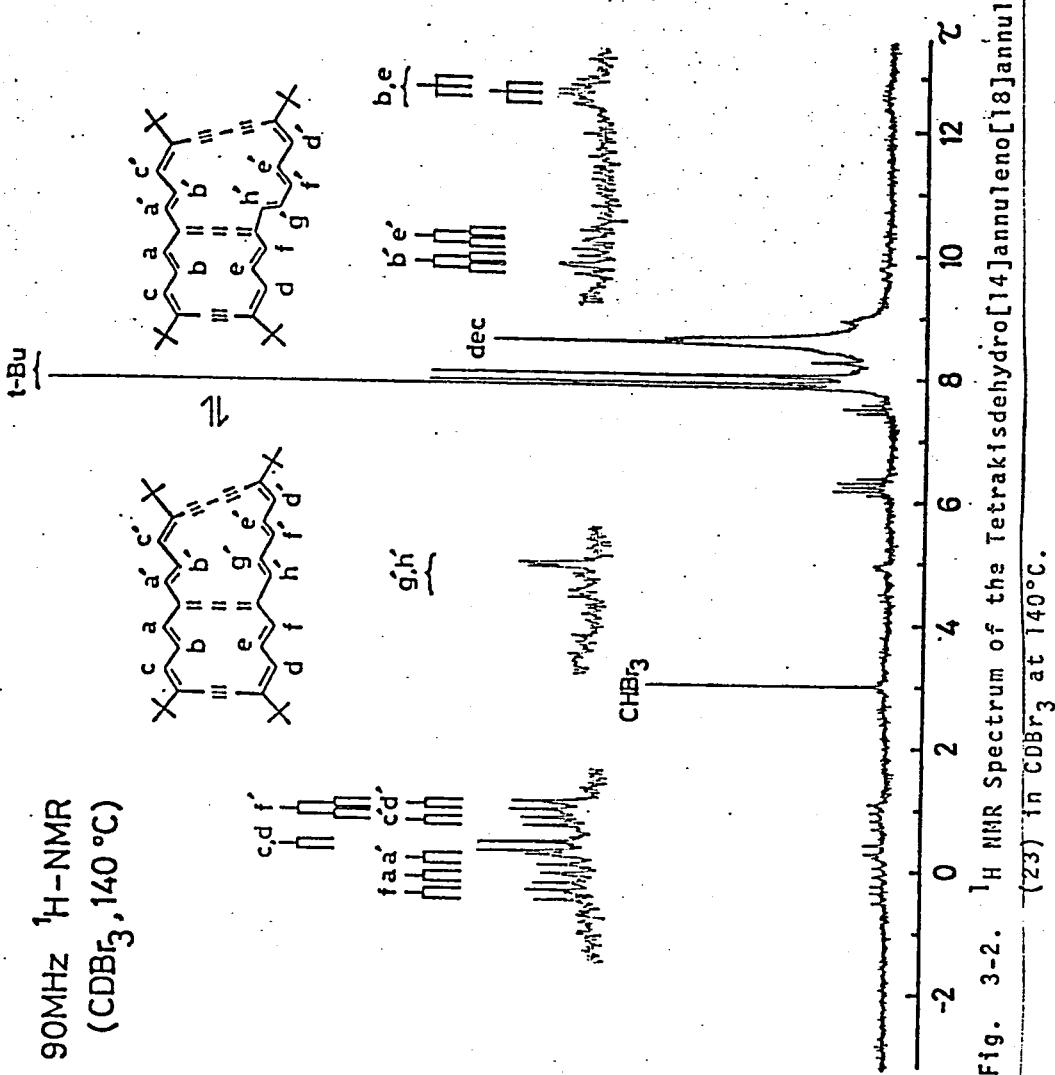


Fig. 3-2. ^1H NMR Spectrum of the Tetrakisdehydro[14]annuleno[18]annulene (23) in CDBr_3 at 140°C .

底、平均化した位置であるが、この温度では分解が速く、デカッペルによる確認はできなかつた。(しかし、この二重結合の回転により生じる二つの配座異性体は、母体であるトリステヒドロ[18]アスレン(24)と全く同様の構造をとつてゐることが明らかである。)

(e) 低温スペクトル

次に、 -40°C に於ける $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFig.3-3に示した。低温に於いて、スペクトルは非常に複雑となり、二重結合の回転が凍結され、二つの配座異性体(23A), (23B)の平衡混合物を示してゐる。環外プロトンに相当する部分は非常に複雑で、個々のプロトンの帰属はできなかつたが、環内プロトンについては母体であるトリステヒドロ[18]アスレンと同様(23B)の存在比が大きいことを仮定して、次のように推定した。

a) 環内プロトンのシグナルは大きく3つに分裂へりる。

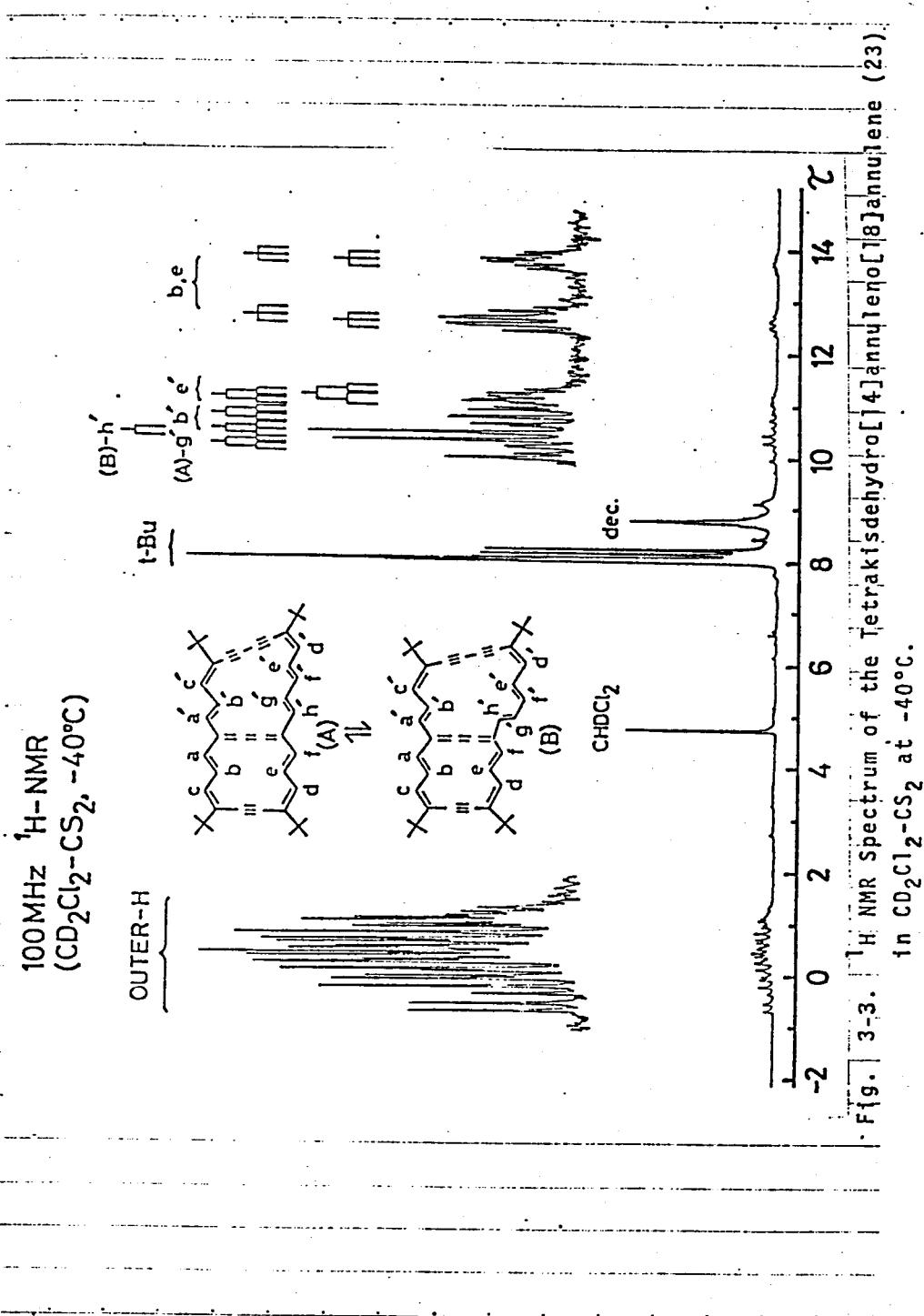


Fig. 3-3. ^1H -NMR Spectrum of the Tetrakisdehydro[14]annulenene (23), in $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{CS}_2$ at -40°C .

環内プロトンのうちどのシグナルを示すのは(B)-Hb'のどちら
あり、そのようR帰属した。

b) Fig 3-4 に示したようR, 100°C で He' に帰属したシグナル
は 0°C までもほとんど変化しない。×, 更に温度を下げても
少々複雑になる程度で、ケミカルシフトの位置は余り変わ
ないのを、その位置を Hb' と帰属した。

c) 第3.18 頁環の環内プロトンは一義的な帰属はできないが
分子モデルの考察から一応 Table に示したように推定した。しかし
しながら、これは確実なものではない。

d) Fig 3-4 に示したようR, 14 頁環の環内プロトン Hb, He
は 20°C から broad になり、0°C では元の位置から高磁場、
低磁場に大きなシフトし長波長の吸収帶に分離する。この際
積分比を考慮して、低磁場側の乙組のそれを (B)-Hb, He に、高
磁場の乙組のそれを (A)-Hb, He と推定した。しかし、この際
(A) の存在比が多くなる場合には、この帰属が逆になる

		140°C(CDBr ₃)	100°C(CDBr ₃)	60°C(CDBr ₃)	20°C(CD ₂ Cl ₂ -CS ₂)
H ⁰ (14)	H _a /H _f H _c , H _d	-0.41(d) -0.13(d) 0.36(d)	-0.44(d), -0.16(d) 0.34(d)	-0.32(d), -0.22(d) 0.31(d)	-0.23(br.d) 0.05(br.d) 0.54(d)
H ⁱ (14)	H _b /H _e	12.52(t), 12.60(t)	12.66(t) 12.73(t)	12.75(br.t) 12.83(br.t)	12.80~ 14.13(br.m)
H ⁰ (18)	H _{a'} H _{c'} H _{f'} H _{d'}	0.16(d) 0.76(d) 0.93(dd?) 1.05(d)	0.10(d) 0.73(d) 0.95(dd?) 1.00(d)	0.04(d) 0.69(d) 0.89(dd?) 0.95(d)	0.28(d) 0.92(d) ? 1.18(d)
H ⁱ (18)	H _{b'} H _{e'}	9.80(t-like) 10.20(dd)	9.93(dd) 10.37(dd)	10.11(dd) 10.57(dd)	10.50(t-like) 10.97(dd)
t-Bu		7.85(s) 7.94(s) 8.05(s)	7.88(s) 7.94(s) 8.06(s)	7.88(s) 7.93(s) 8.06(s)	8.12(s) 8.18(s) 8.30(s) 8.33(s)
	H _{g'} , H _{h'}	4.42~5.05(m)			

Table 3-1 ¹H-NMR paramètres (τ values) of (23).

14-membered ring		18-membered ring
outer-proton		H _{a'} 0.50(br.d) H _{c'} 0.85(d) H _{d'} 1.08(d)
inner-proton	H _b /H _e	12.00 ~ 12.97(br.m) 12.97 ~ 14.00(br.m)
t-Bu		8.06(s), 8.08(s), 8.23(s), 8.26(s)

Table 3-2. ¹H-NMR parameters of (23) in CD₂Cl₂-CS₂ at 0 °C

14-membered ring		18-membered ring
outer-proton		-0.67 ~ 1.36(m)
inner-proton	(B)-H _b /H _e 12.52(br.t) 12.63(br.t) (A)-H _b /H _e 13.69(br.t) 13.75(br.t)	(B)-H _h , 10.34(d) (B)-H _b , 10.69(t-like) (A)-H _g , 10.11 ~ 11.14(m) (A)-H _b , (A)-H _e , 10.86 ~ 11.23(br.m) (B)-H _e ,
t-Bu	8.00(s), 8.06(s), 8.17(s), 8.23(s)	

Table 3-2. ^1H -NMR parameters of (23) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{CS}_2$ at -20 °C

14-membered ring		18-membered ring
outer-proton		-0.69 ~ 1.30(m)
inner-proton	(B)-H _b /H _e 12.54(t) 12.65(t) (A)-H _b /H _e 13.71(t) 13.77(t)	(A)-H _g , 10.20(dd) (B)-H _h , 10.40(d) (A)-H _b , 10.46(dd?) (B)-H _b , 10.77(dd) (B)-H _e , 11.09(dd) (A)-H _e , 11.16(t-like)
t-Bu	8.01(s), 8.04(s), 8.06(s), 8.09(s), 8.16(s), 8.24(s)	

Table 3-4. ^1H -NMR parameters of (23) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2-\text{CS}_2$
at -40 °C (τ values)

ことはきうまでもない。又、環内プロトンの3つの吸収帶

の比は、(A), (B)の存在比が逆になつても變らないから、又

ペクトル上の區別は無理であり、Hbを置換えた化合物

が必要である。

25)

(3) 温度変化

Fig 3-4 は $^1\text{H-NMR}$ の温化変化をオレフィン水素にアリマ
のみ示したものであり、各パラメーターは Table 3-1 ~ 3-4 にま
とめてある。

20°C では、ヘ員環の縮環位置に近い環外プロトン H_a, H_f が
broad になり、環内プロトン H_b, H_c は分裂の様子があら
れども broad になる。一方、二重結合が回転している 18
員環部はほとんど変化しない。

0°C では、ヘ員環の環外プロトン H_c, H_d まで broad になり
はじめ、環内プロトンは元の位置から夫々高磁場、低磁場
へシフトして、スコアの broad を吸収帶に分離する。一方、

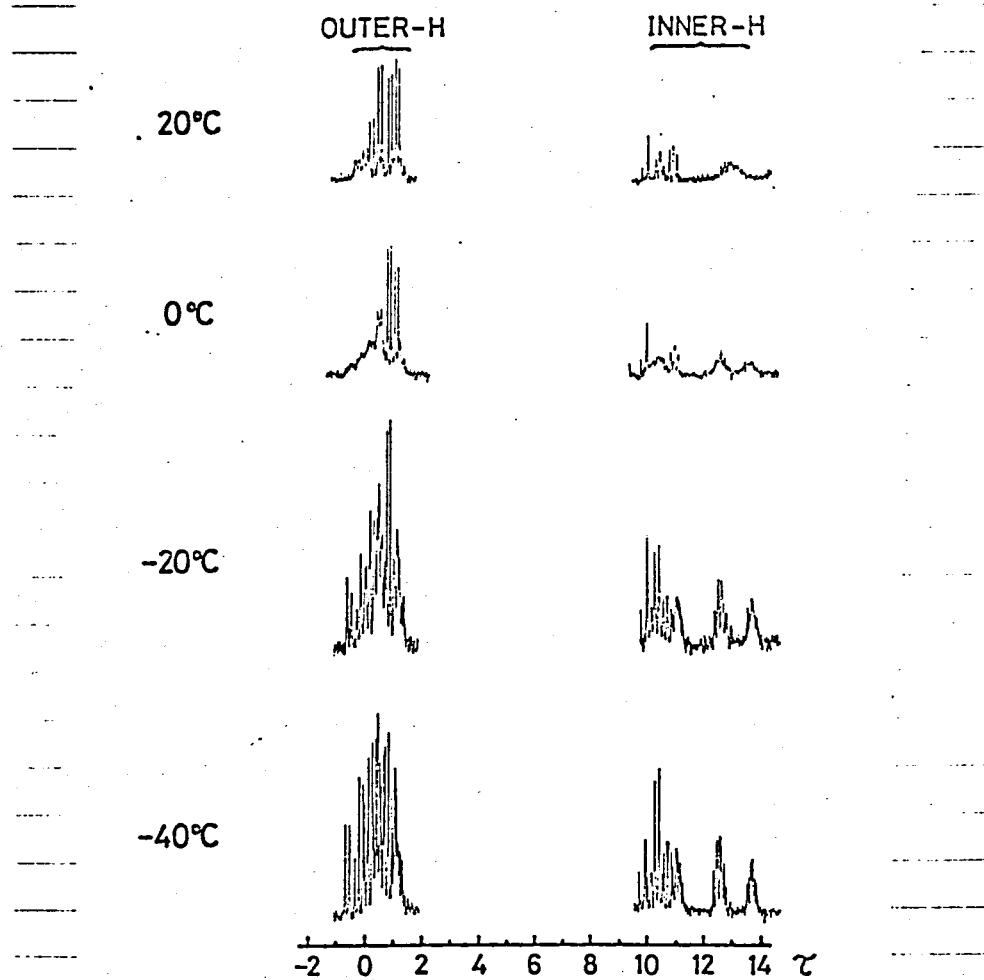
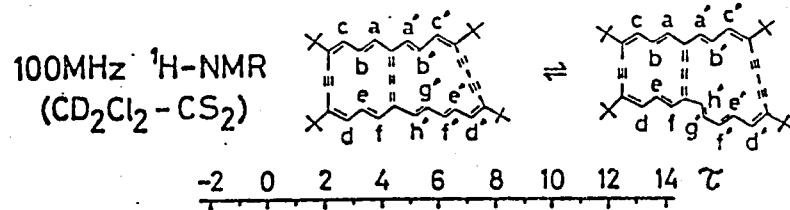


Fig. 3-4

18員環部の縮環位置に近い H_a' , H_b' が broad になるが、縮環

位置から遠い H_c' , 更に回転している二重結合と同じ側に H_d'

いた H_f' , H_e' , H_d' はほとんど変らない。

-20°C では、環外木素は非常に複雑な多重線となり、どう

うの環に因るものか、はつきりわからず。14員環の環内プロ

トンは幾つか broad ではあるが、(B)- H_b , H_e に相当する二

重の t と (A)- H_b , H_e に相当する二重の t になる。一方、18

員環の環内プロトンは、回転している二重結合と同じ側に

ある H_e' が broad になり、代々、反対側の H_b' がエテノ二

like に分裂し、更に回転している二重結合に結合した (A)- H_b'

(B)- H_b' が夫々 dd, d として現われ、明らかに二つの配座異

性体が区別できる。

-40°C では既に述べた通りで、broad なシグナルはオウル

なくなる。

さて、この温度変化に於いて、回転する二重結合をもつ 18

員環(特に、環外プロトン $H_{C'}$, $H_{d'}$, $H_{f'}$ 及び環内プロトン H_e') が余り broadning しないのに対し, rigid な骨格を有すると考えられる け員環が著しく broadning するという興味深い傾向が

26) 認められた。この原因は現在のところまだよくわかっていないが、同様の傾向はパントキシデヒドロ [6] アヌレ [8] アスレン R に於いても認められた。又、員環の環内プロトンは

27) エチの配產異性体間で 1 ppm 以上異なるが、これは恐らく 18 員環の deshielding effect の差によるもので、環外プロトンにも同様な差があるものと考え、現在その詳細について検討中である。

(4) $H_{g'}$, $H_{h'}$ の平均化。

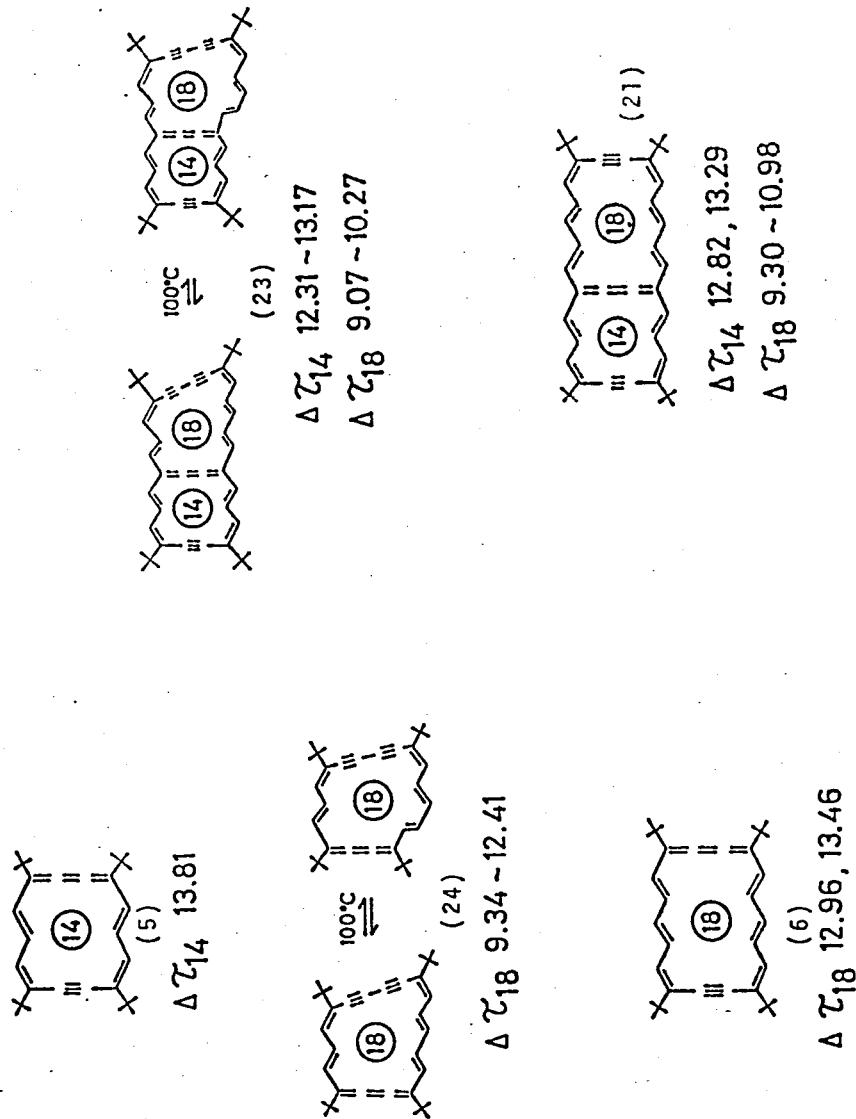
回転によって三重結合上のプロトン $H_{g'}$, $H_{h'}$ は、高溫で、配產異性体間の交換が速くなると (A), (B) を止まる確率も等しくなり、その平均化した位置にシグナルを示すことが期待される。-40 °C に於けるスペクトルに於いては、環外プロトン R

相当する領域は複雑で、帰属できないうが、 τ -0.69~1.30にシグナルを示す。一方、環内プロトン領域では、(A)-Hg'が τ 10.20に、(B)-Hh'は τ 10.40にシグナルを示す。従々、平均化したケミカルシフトはその算術平均値で与えられる。即ち、
 $\tau_{Hg'} : 4.76 \sim 5.75 ; \tau_{Hh'} : 4.86 \sim 5.85$
この値は、140°Cに於ける実測値 τ 4.42~5.05に近く、この点から Hg', Hh'に因るシグナルと考へるうれる。

(5). 反磁性環電流($\tau_i - \tau_o$)値の比較。

Fig 3-5 には、各種の [4] アスレノ [8] アスレン(23), (21) の環内水素と環外水素のケミカルシフトの差 $\Delta\tau$ を母体とするビスデヒドロ [4] アスレン(5)及び各種の [8] アスレン(24), (6)とともに比較してある。トリスデヒドロ [4] アスレン [8] アスレン(21)をみると明らかのように、アスレノアスレンの 18員環の環内プロトンが母体の環内プロトンに比べてはるかに低磁場シフトするにもかかわらず、環外プロトンも低

Fig. 3-8. Diamagnetic Ring Current ($\tau_1 - \tau_0$) of the Dehydro[14]annulene (23), annulene (23), and the Related dehydroannulenes (5, 28, and 6).



磁場シフトを示すことは、アスレノアスレンのNMRスペクトルの大きな特色である。そこで、その特徴は、配座が安定した系のみならず、(23)のように配座が一定でない系に於いても同じように現われてゐる。⁶⁾又、縮環位置からの距離に伴なう高磁場シフトも明らかに認められた。同じような傾向はチオ環に於いても認められる。従って、これらの¹H-NMRの傾向は、アスレノアスレンの夫々の環に独立に環電流が誘起されやすいと考えれば、よく説明することができる。

以上まとめると、非対称で、等価なKekulé構造の書けないトリステヒドロ[18]アスレンは対称なビスデヒドロ[8]アスレンに比べ、環電流が減少しないという傾向が、これにビスデヒドロ[4]アスレン(5)を縮環させたアスレノアスレン(23)に於いても同様に現われることが明らかとなる。

トリステヒドロ[18]アスレン(24)が-100°Cでやつとすべき

シゲナルがシャー 7° に現われるのに対し、(23)が -40° ではやくも sharp になるのは、やはり \pm 変環の縮環によりある程度、二重結合の回転が妨げられているためと考えられる。

2-3-2 電子スペクトル⁶⁾

一連のトリステヒドロ[4n+z]アスレン [4n+z]アスレンの電子スペクトルを Fig 2-4 に示した。これらはいずれも三πの吸收帯から成りおり、aromatic な [4n+z]アスレンと同様、長波長部から 'L_b, 'L_a, 'B band である。 $\pi\pi$ 電子の増加に伴い非常に規則的に bathochromic shift を示しており、特に興味深いことに、[08][08] $\pi\pi$ 電子系(20)は周辺のπ電子数が等しい[4][2z] $\pi\pi$ 電子系(22)と極めて近い λ_{max} を示すが、非対称型の吸収強度が低下している傾向が認められた。

次に、Table 2-2 には、[08][08] $\pi\pi$ 電子系(20)のデータを母体であるビスデヒドロ[18]アスレン(6)及び周辺系である(9)とともにまとめある。既に、ビスデヒドロ[4n+z]アスレンに於りくは、 $\pi_6\pi\pi$ 電子系(8)と $\pi_{10}\pi\pi$ 電子系(9)が非常に近く、特に $\pi_{10}\pi\pi$ 電子系(9)は芳香族系のアスレンに特徴的なスペクトルを失ないかけていることが認められていたが、[08][08]²²⁾

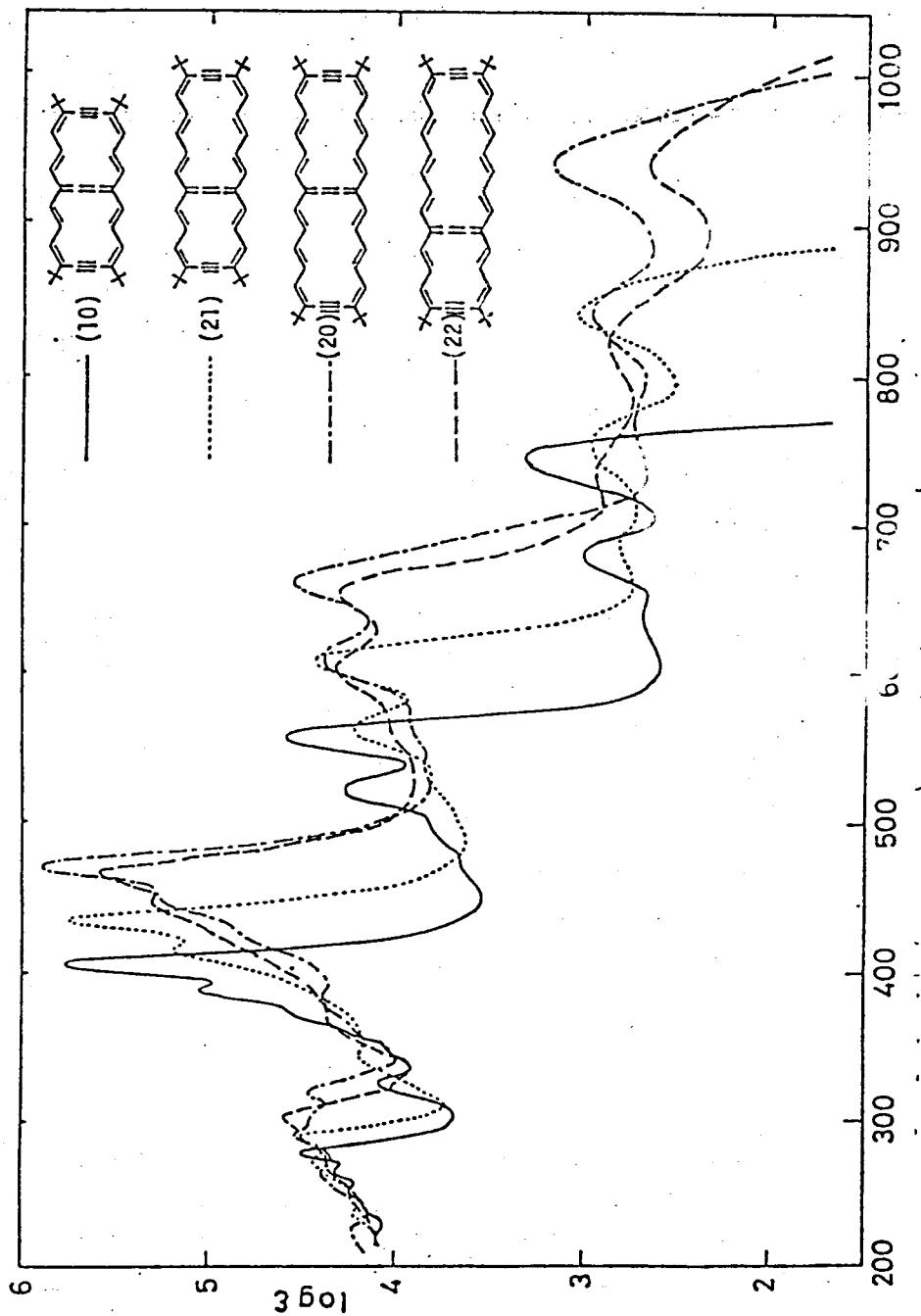


Fig. 2-3. Electronic Spectra of tris(1,4-phenylene)dioannulenes (10), (21), (20), and (22)

Table 2-2. Electronic Spectra of Trisdehydro[18]annuleno-[18]annulene (20) and Related Bisdehydro[18]- and [30]-annulenes (6 and 9).

[18][18]:(20)	[18]:(6)	[30]:(9)
225.5(17500)	217(11300)	275.5(18000)
265(25400)	255sh(5810)	324sh(43000)
280.5sh(25200)	267.5(8360)	338(56000)
289.5(36200)	342sh(44400)	352(54000)
300(30200)	356(94400)	401sh(78000)
319.5(30400)	372(44700)	451(190000)
331sh(15800)	464sh(4790)	572(11000)
348(11500)	499(10600)	607(11000)
366(18100)	530(19100)	660sh(8300)
384(25200)	607(100)	
430(75000)	647sh(89)	tailing to
450(192000)	681(116)	1120 nm
470(752000)	720sh(138)	
534(7080)	751(316)	
568(8750)		
608(25400)		
660(36400)		
765(560)		
835(980)		
932(1520)		

IV電子系(20), [4]及びV電子系(22)のスペクトルは、同じ周辺30IV電子系であるにも、極めて特徴的な芳香族系アスレンのスペクトルを保持している。

アストラキステヒドロ[4]アスレン[8]アスレン(23)はまだ定性的な電子スペクトルしか得られていながら、主要な吸収帯を比較すると次の様になる。

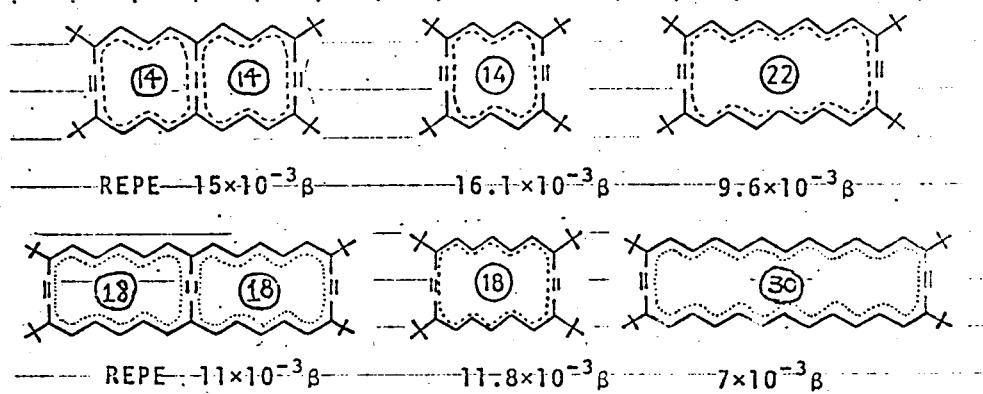
	1B	1La	1Lb
(23)	(412.0), 430.0	(550.0), 587.0	(725), 804
(21)	(417.0), 435.5	(564.5), 609.0	(685, 760), 845 n

既に、非対称なトリステヒドロ[8]アスレン(24)の電子スペクトルは、対称なビスティヒドロ[8]アスレン(6)より短波長シフトする傾向が認められてい¹⁵⁾¹⁹⁾るが、同様な傾向がアスレン/アスレン(23)及び(21)に於いても見られた。

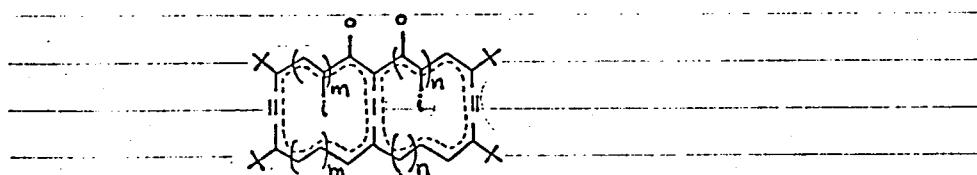
2-3-3 REPE値と反磁性環電流の強さ(T_0-T_i)

との関係

既に(0章序)において、構造の類似したデヒドロアスレンの T_0-T_i 値と Hess, Schaad の求めた REPE 値の間にある程度定量的な関係が成り立つことを述べた。最近に至り、彼らは先に述べた方法を用いてアスリアスレンの REPE 値を計算し、アスルの芳香族性が周辺系より第3個目の環の芳香族性により支配されることを理論的に導いた。²⁹⁾ 中川らは既に、トリスデヒドロ[4]アスレン[4]アスレン(10)の NMR データを母体のビスデヒドロ[4]アスレン(5)及び周辺系のビスデヒドロ[22]アスレン(7)と比較検討し、(10)の反磁性環電流の強さは母体の(5)に近いことを見い出したが、彼らの求めた REPE 値を次に示すように(5)により近いことを示している。又、同様の傾向は今回合成したトリスデヒドロ[8]アスル[18]アスレン(20)についても示され、



2つの環が等しいアスレノアスレンの $\tau_0 - \tau_i$ を REPE 値
に対応プロットしたものが、デヒドロアスレンと同一の直線
関係を示すことが認められた(P9, Fig 3 参照, ○印
ニフのアスレノアスレンを示す)。そこで、実験的に
求めたケミカルシフトから逆に REPE 値が求められない
かと考え検討してみた。この場合、 $\tau_0 - \tau_i$ 値とくは縮
環位置に最も近いものといた。アスレノアスレンの全共鳴



エネルギー RE は、各環の RE の和から求められ、次に

		$\tau_0 - \tau_i$	REPE $\times 10^3(\beta)$	RE(β)	total RE(β)
[14][14]:(10)	[14]	-12.46	13.56	0.190	0.380
	[14]	-12.46	13.56	0.190	
[14][18]:(21)	[14]	-12.82	13.87	0.194	0.404
	[18]	-10.24	11.67	0.210	
[18][18]:(20)	[18]	-11.07	12.38	0.223	0.446
	[18]	-11.07	12.38	0.223	
[14][22]:(22)	[14]	-12.59	13.68	0.192	0.385
	[22]	-6.87	8.78	0.193	

Table 2-3. Correlation between $\tau_0 - \tau_i$ and REPE

それを全電子数で割ると、アヌレンの REPE 値が求まる。

その値を HS-REPE 値とともに Table 2-4 に示した。先に

Table 2-4. REPE of Annulenoannulenes

	REPE(β)	HS-REPE(β)
[14][14]:(10)	0.0158	0.015
[14][18]:(21)	0.0144	0.011
[18][18]:(20)	0.0139	0.012
[14][22]:(22)	0.0120	0.011

述べたように、¹H-NMR のケミカルシフトから REPE 値を求

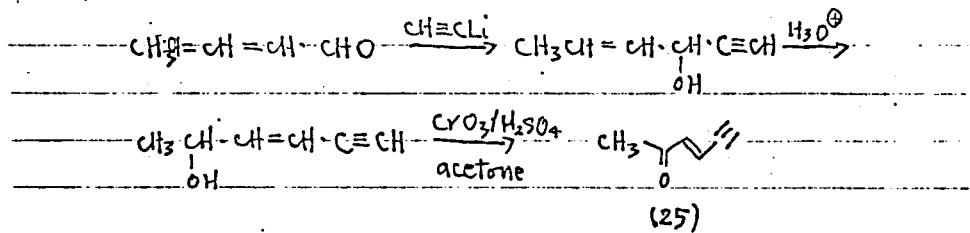
めることは言うまでもなく非常に粗い近似であるが、

理論的予測とかなり良い一致を示す。

2-4. 実験の部

2-4-1. Tetra-t-butyltrisdehydro[18]annuleno[18]annulene* hex-3-ene-5-yne-2-one (25).

この合成は、クロトンアルデヒドより出発して3段階で得た。方法は Jones らの報告に従って行なった。^{11), 12)}



6-t-Butylthio-hexa-3,5-diene-2-one (26)

t-BuSH (29.9 mL, 0.263 mole) のエタノール (70 mL) 溶液に Triton B のメタノール溶液 (4 g) を加え、水冷下、攪拌しながらケトン (25) (23.5 g, 0.250 mol) のエタノール (200 mL) 溶液を 12° ~ 18 °C, 1 時間 15 分かけて滴下する。この際、滴下漏斗は黒い袋で包んでおく (そうしないと、徐々に黒くならなくなる)。徐々に溶液は黒褐色となるが、更に 1 時間攪拌後、食塩水とエーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO₄) する。溶媒を減圧濃縮して析出する結晶を n-ヘキサンで洗浄し、ケトン (32.3 g, 71 %) を淡黄色針状晶として得た。

pale yellow needles.

mp 58.7-59.5 °C

MS: 184(M⁺), 127(M-t-Bu),

IR(KBr disk, cm⁻¹): 1667, 1643, 1608, 989, 735

NMR(60MHz, CCl₄, τ): 2.72(dd, J=10, 15, 1H, H_b), 3.42(d, J=10, 1H, H_d), 3.84(t, J=10, 1H, H_c), 4.05(d, J=15, 1H, H_a), 7.81(s, 3H, CH₃), 8.61(s, 9H, t-Bu),

Anal. Calcd for C₁₀H₁₆OS: C; 65.17, H; 8.75, S; 17.40

Found : C; 65.17, H; 8.83, S; 17.19

* Part 1 の実験は博士前期課程に於いて行なったものであるが、3-2-1における出発物質となり、收率の向上・条件改善も行なったので、含めて書いた。

(注) この反応は、後に Triton B の無水メタノール溶液を用いて行なったところ、1,4-付加物がほとんどとなり、1,6-付加物を結晶化させることができなかつた。その際、次に示すように、加える Triton B のメタノール溶液と同量の水を加えようやることにより、1,6-付加物の生成することができなかつた。 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ を用いると、たとえ同量の水を加えても 1,4-付加物が多量に生成し、目的物を結晶化させることはできなかつた。(25) のケトンは蒸留しようと温度を 60°C まで上げた際、重合し出で、真黒いのようになることがあり、ヒドロキノンを入れた方が良く、 x 蒸溜しないで若干收率は下がるが、安全である。次の例は、蒸留せずに行なつた。

t-BuSH (9 ml, 0.079 mol) のエタノール (50 mL) 溶液に Triton B (40% メタノール溶液, 1.5 g) と水 (1.5 mL) を加え、水冷下 (15°C)、攪拌しながら、ケトン 25 (蒸留せず)、25 g 50% で生成したと仮定して; 8.79, 0.0924 mol のエタノール (50 mL) 溶液を 30 分間滴下する。その後は、前の操作と同じ。ケトン (9.5 g, 56%) を淡黄色針状晶として得た。

ペンタエニンケトン(28)

ジエンインアルデヒド²⁷ (5.6g, 23.9mmol) のエタノール (70ml) 溶液に、窒素気流下、搅拌しながら、ケトン²⁶ (2.90g, 15.9mmol) の THF (45ml) 溶液を加え、氷/塩浴 -10°C に冷却する。NaOH (1.3g, 31.8mmol) の水 (7ml) - エタノール (8ml) 溶液を $-9^{\circ}\sim -7^{\circ}\text{C}$, 15分間滴下し、室温に戻して更に 1.5 時間搅拌する。その後、再び氷/塩浴 -10°C に冷却し、水、ベンゼンを加え、二層分離し、水層をベンゼンで抽出後、有機層を併せて洗浄(水、飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO_4) する。濾液を減圧濃縮して得られるオイルを少量のベンゼンに溶かし、シリカゲル (Merck, 100g) でクロマトし、ベンゼンで溶出するフラクションより粗ケトンを赤橙色オイルとして得た。このケトンは放置しておくと徐々に分解して色が黒くなってくるので、約 1 時間真空ポンプで乾燥後、すぐ次の反応に用いた。

ケトン²⁸ のトリメチルシリル誘導体 (29)

窒素気流下、ジエチルアミン (9.9ml, 95.4mmol) の無水 THF (120ml) 溶液を -50°C に冷却する。搅拌しながら $n\text{-BuLi}$ (1.5M $n\text{-} \text{ヘキサン}$ 溶液; 53ml, 79.5mmol) を 10 分間滴下し LiNEt_2 とする。更に -90°C に冷却し、ケトン²⁸ の無水 THF (100ml) 溶液を急速に滴下する。温度は -50°C まで上昇し、溶液は黒味を帯びるが、1 分後、トリメチルクロロシラン (22.5ml, 159mmol) を急速に加えると赤褐色に戻る。更に 5 分間搅拌後、飽和 NH_4Cl (水 (100ml)) を滴下し、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(水、飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO_4) する。濾液を減圧濃縮して得られる赤褐色オイル状物を少量のベンゼンに溶解し、シリカゲル (

Merck, 100 g) をクロマトし, ベンゼンより溶出するフラクションを n-ヘキサンより結晶化せると, ケトン(3.60 g, 69.0%)を黄色結晶として得た。

(32) yellow crystals

mp 114.0-114.7 °C(dec.)

MS: 400(M⁺), 343(M-t-Bu), 327(M-SiMe₃)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2127, 1640, 1609, 1597, 990, 760, 732

NMR(100MHz, CDCl₃, T): 2.13-3.82(m, 8H, olefinic), 8.57(s, 9H, t-Bu), 8.84(s, 9H, t-Bu), 9.75(s, 9H, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₂₄H₅₆OSSi: C; 71.94, H; 9.06, S; 8.00

Found : C; 72.12, H; 9.18, S; 7.85

ペンタエンジインアルデヒド(30)

窒素気流下, 無水 THF(60 ml)を -60°C に冷却する。アセチレンガスを約20分間通じ, 再び窒素気流下, 搅拌しながら n-BuLi (1.5M n-ヘキサン溶液; 18.9 ml, 28.4 mmol)を13分間かけ流下すると少量白濁する。ケトン(2.25 g, 5.62 mmol)の THF(30 ml)溶液を -65° ~ -60°C, 25分間ずつ滴下し, 更に -60° ~ -32°C で1時間搅拌後, 2N-H₂SO₄ (35 ml)を滴下する。温度を30°C に上げて1.5時間搅拌後, 二層分離し, 木層をエーテル抽出後, 有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水, 饱和NaHCO₃水, 饱和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。溶媒を減圧濃縮すると得られる結晶を n-ヘキサンで洗浄し, アルデヒド(1.50 g, 79.3%)を橙色結晶として得た。

orange crystals

mp 105, 3-106, 7 °C (dec.)

MS: 336 (M^+), 279 ($M-t\text{-Bu}$)

IR (KBr disk, cm^{-1}): 3270, 2130, 1673, 990, 975

NMR (100 MHz, CDCl_3 , τ): 0,34 (d, 1H, CHO), 2,18-3,88 (m, 8H, olefinic), 6,34 (s, 1H, ethynyl), 8,84 (s, 9H, $t\text{-Bu}$), 9,75 (s, 9H, SiMe_3)

Anal. Calcd for $C_{24}\text{H}_{56}\text{OSSi}$: C; 78,50, H; 8,34

Found : C; 78,71, H; 8,44

アセタール(31)

アルデヒド 30 (982 mg, 2.92 mmol) に $\text{CH}(\text{COMe})_2$ (12 ml) と少量の P-TsOH を加え、終夜搅拌する。これに K_2CO_3 (2 g) を加え 1 時間搅拌後、 K_2CO_3 をフメたカーラムズろ過し、無水ベンゼンで洗浄する。粗雑を減圧濃縮し、更に真空ポンプで 1 時間乾燥して得られる赤色オイルをそのまま次の反応に用いた。

ジアルデヒド(32)

アセタール 31 (2.92 mmol) の無水 THF (30 ml) 溶液を窒素気流下、冰/塩浴 -10°C に冷却する。搅拌しながら、 $n\text{-BuLi}$ (1.5 M ヘキサン溶液; 2.34 ml, 3.51 mmol) を -8°C ~ -4°C 、3 分間ずつ滴下する (この際、最初の 0.2 ml までは生成アニオンの深青色はすぐ消えるので、これを温氣による消費量とみなす)。後、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Li}$ (1.05 g, 2.63 mmol) の THF (25 ml) 溶液を -6°C ~ -4°C 、30 分間ずつ滴下する。更に、 -5°C ~ -3°C で 1 時間搅拌後、2N-H₂SO₄ (35 ml) を滴下し、38° ~ 45°C で 1 時間搅拌する。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機

層を併せて洗浄(飽和NaCl水, 饱和NaHCO₃水, 饱和NaCl水), 干燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮し, n-ヘキサンより結晶化させ, n-ヘキサンで洗浄すると, ジアルデヒド(1.033g, 60.5% based on 2g)を朱色結晶として得た。

分析用サンプルはベンゼン/ヘキサン(1:1)より再結晶して朱色針状晶。

mp 162.5-163.1 °C(dec.)

MS: 646(M⁺), 589(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2130, 1670, 1605, 985

NMR(100MHz, CDCl₃, τ): 0.37(d, J=8, 2H, CHO), 2.30(dd, J=12, 14, 2H, olefinic), 2.7_δ-3.8_δ(m, 14H, olefinic), 8.85(s, 18H, t-Bu), 9.83(s, 18H, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₄₂H₅₄O₂Si₂: C: 77.97, H: 8.41

Found : C: 78.05, H: 8.31

ジケトン(33)

(a) NaH as a base

NaH(0.34g, 7.08 mmol)を無水DME(50 ml)に懸濁させ, 氷冷下^{diethyl} 3,3-di methyl-2-oxo butane phosphonate(1.95g, 8.26 mmol)の無水DME(30 ml)溶液を滴下すると, 徐々に泡が出て水素が発生する。10°Cに昇温すると, 白濁ゲル状になつていた溶液は透明な溶液となる。

マントルヒーターの余熱で暖めたままで, ジアルデヒド(1.531g, 2.36 mmol)のDME(50 ml)溶液を滴下すると徐々に赤黒くなる。1時間攪拌するとほぼ完全に反応が進行する。水(70 ml)を滴下すると赤色結晶が析出し, 3過, 洗浄し, ジケトン(1.633g, 85.3%)を赤橙色結晶として得た。

分析用サンプルは、アルミナ(Merck)でクロマトし、塩化メチレンより溶出するフラクションをn-ヘキサンにより再結晶して赤色結晶。

vermilion crystals

mp 181.0-181.4 °C(dec.)

MS: 810(M⁺)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2130, 1677, 1585, 1005, 990

NMR(100MHz, CDCl₃, τ): 2.60-3.68(m, 20H, olefinic), 8.84(s, 36H, t-Bu), 9.84(s, 18H, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₅₄H₇₄O₂Si₂: C; 79.94, H; 9.19

Found : C; 79.73, H; 9.40

(b). Li as a base

diethyl 3,3-dimethyl-2-oxo-butanephosphonate A (2.50g, 11.0mmol) の無水ベンゼン(40ml) 溶液を窒素気流下に氷水で冷却し、金属Li(0.60g, 86.5mgatom)を細かく切って加える。少々発熱し、最初白濁するが、その後透明になる。一方、ジアルデヒド 3.2 (289mg, 0.445mmol) のベンゼン(35ml)溶液を窒素気流下に搅拌しておく。これに、上記 phosphonate anion 溶液を1時間45分搅拌して得られた上澄み液(16ml)をとつて徐々に滴下すると黒っぽく濁る。そのまま室温で3日間搅拌後、氷水で冷却し、2N-H₂SO₄(50ml)を滴下する。ベンゼンを加え、二層分離し、水層をベンゼン抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水, 饱和NaHCO₃水, 饱和NaCl水), 干燥(MgSO₄)する。

溶液を減圧濃縮して得られる結晶をアセトニトリルで洗浄して、ジケトン(203mg, 56.2%)を赤色結晶として得た。(この際用いた(2tO)₂P(=O)(CH₂COBu)は調製直後のものを用いているが、この方法では試薬が古くなるに従

（収率が低下し、反応にも長時間必要とした。）

ジケトン(35)

ジアルデヒド 32 (322mg, 0.496 mmol) のエタノール / THF (1:1, 50ml) 溶液を窒素気流下に、ピナコロン (4ml, 29.0 mmol) を加え、氷/塩で冷却し、搅拌しながら NaOH (0.2g, 5.00 mmol) のエタノール / 水 (1:1, 2ml) 溶液を 5 分間ずつ滴下する。すぐに TLC 上 1 スポットとなるが、これは 1 分子のみ反応したものか或はアルドールと思われる。更に室温で 2.5 時間搅拌後、氷/塩浴で冷却し、水とエーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (水、飽和 NaCl 水), 乾燥 ($MgSO_4$) する。

溶媒を減圧濃縮して得られる黒色泡状固体を少量のクロロホルムに溶かし、シリカゲル (Merck, 10g) でクロマトし、クロロホルムより溶出するフラクションを $n\text{-}ヘキサン$ より結晶化し、 $n\text{-}ヘキサン$ で洗浄するとジケトン (92mg, 27.8 %) を暗橙色結晶として得た。(赤外、デシケータ中、1 日乾燥しておくとほとんど分解していく。)

双環性グリコール(34)

液体アンモニア (900ml) を少量のナトリウムで乾燥後、KOH 粉末 (4g, 71.3 mmol) をよく懸濁させる。高稀釈用漏斗漏斗を用い、ジケトン 33 (147mg, 0.181 mmol) の THF (60ml) 溶液を $-54^\circ \sim -28^\circ \text{C}$, 14 時間ずつ滴下する。更に 5 時間搅拌後、 NH_4Cl (5g, 93.5 mmol) を加え、アンモニアを留去する。水とエーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (飽和

NaCl水), 乾燥($MgSO_4$)する。溶媒を減圧濃縮して得られる結晶をケイサンセフリ(粗グリコール(93mg, 47%))を黄褐色結晶として得た。

分析用サンプルは、THFに溶かし、アルミナ(Merck, 30g)でクロマトし、THFより溶出して黄橙色結晶(一般的の有機溶媒に難溶であり、分析は十分含めなかつた。)を得る。シアステレオマーの相互分離は難溶性のため困難であつた。

orange yellow crystals

mp > 280 °C(dec.)

MS: 666(M^+), 609($M-tBu$), 552($M-2tBu$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3550, 990

NMR(100MHz, acetone- d_6 :CS₂=1:1, τ): 2.69-4.06(m, 20H, olefinic)

5.93(s, 2H, OH), 8.82, 8.94(s each, 36H, t-Bu)

Anal. Calcd for $C_{48}H_{58}O_2$: C: 86.44, H: 8.77

Found : C: 85.86, H: 8.86

テトラ-tert-ブヒルトリスデヒドロ

[14.14.2][18]アヌレノ[18]アヌレン(20)

双環性グリコール34(37mg, 0.056mmol)の塩化メチレン(200ml)/THF(10ml)溶液を窒素気流下に、氷/塩浴-10°C以下に冷却し、攪拌しながら塩化スズ(II)-2水和物(0.3g, 1.3mmol)と濃塩酸(5ml)を加えると瞬間的に濃緑色を呈する。10分間、-10°Cで攪拌後、氷水を加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(水、稀NaHCO₃水、水)、乾燥($MgSO_4$)する。溶媒を減圧濃縮して得られる濃青緑色結晶をTHF(約50ml)に溶かし、アルミナ(Merck, 20g)でクロマト3過を行ない、更にアルミナ(Merck, W-200, 20g)

ビクロマトろ過し、THFを溶出するフラクションを濃縮し、少量の THF / n-ヘキサンを加え、再び、洗浄(THF, エーテル, n-ペンタン) (マスリ)アスレン(31mg, 88.6%)を濃緑色結晶として得た。

分析用サンプルは同様の精製を行ない、THF 1分子入れて合わせ、NMR を確認した。

deep green crystals

mp > 280 °C (dec.)

MS: 632 (M^+), 575 ($M-t-Bu$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 990

NMR(100MHz, CDCl_3 , τ): 0.17(d, $J=14$, 4H, Ha), 0.29(t, $J=13$, 4H, Hc), 0.83(d, $J=12$, 4H, He), 11.07(dd, $J=13$, 14, 4H, Hb), 11.90(dd, $J=12, 13$, 4H, Hd), 8.13(s, 36H, t-Bu)

Anal. Calcd for $C_{52}H_{64}O$: C: 88.58, H: 9.15
(2 O+THF)

Found : C: 88.93, H: 9.04

CT-コンプレックス形成の試み

アスリ)アスレン $\underline{20}$ (8mg, 0.012mmol) の THF (70ml) 溶液に、2, 4, 7-trinitrofluorenone (9mg, 0.029mmol) の THF (5ml) 溶液を加える。2日間放置しても、大量のヘキサンを加えても沈殿は生じない。濃縮して得られる結晶を少量のベンゼンを加えて再び、ベンゼンで洗浄して黒緑色結晶を得たが、分析は合わなかった。

2-4-2. Tetra-t-butyltetrakisdedro[14]annuleno[18]annulenos

(37)の合成にフリコは第3章参照

ジオール(39)

窒素気流下、無水THF(40mL)を-60°Cに冷却し、アセチレンガスを20分間通じる。n-BuLi(1.5Mヘキサン溶液；4mL, 6mmol)を滴下すると少々白濁する。更にアセチレンガスを10分間通じる。再び窒素気流下に、ケトアルコール37(118mg, 0.200mmol)のTHF(35mL)溶液を10分間ずつ滴下し、更に30分間ずつ-30°Cに昇温した後、飽和NH₄Cl水(20mL)を滴下する。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水)、乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる赤褐色固体をアルミナ(Merck, 3%付水, φ3×13cm)でクロマトし、

5%～20% エーテル/ベンゼン・フラクションから

ジオール39(30mg, 24%) 黄褐色オイル
30%～50% エーテル/ベンゼン・フラクションから

構造不明物質(40mg), 黄褐色固体

を得る。

双環性グリコール(40)

ジオール39(30mg, 0.049mmol)のピリジン(7mL)/メタノール(2mL)にCu(OAc)₂·H₂O(0.3g)を加え、搅拌下に、63°～72°Cで2時間反応させる。水冷後、水を滴下し、二層分離後、水層をエーテル抽出し、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水)、乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られるオイルをシリカゲル(Merck,

3%水, 15g) バクロマト(, ベンゼン~5%エーテル/ベンゼンより溶出するフラクションより環状グリコール(10mg, 33%)を黄褐色固体として得た。

テトラキスデヒドロ[4]アヌベ [8]アヌレン

(23)

窒素気流下に、グリコール(10mg, 0.016mmol)のエーテル(15ml)溶液を-50°Cに冷却し, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60mg)と塩化水素を飽和させたエーテル(0.6ml)を加えると紫色を呈する。-50°~-40°Cで25分間攪拌後, 水(15ml)を滴下する。二層分離し, 水層をエーテル抽出後, 有機層を併せて洗浄(飽和 NaCl 水, 饱和 NaHCO_3 水, 饱和 NaCl 水), 乾燥(MgSO_4)する。溶液の色は深紫色。TLC上は緑。溶液を減圧濃縮し, アルミナ(Merck, 3%水, $\phi 3 \times 7\text{cm}$)バクロマト(, 3%エーテル/ベンゼンより溶出するフラクションよりアヌベ[8]アヌレン(2mg, 10%)を濃紫色固体として得た。

- 1) For recent reviews on annulenes, see, a) F. Sondheimer, *Proc. Robert A. Welch Conf. Chem. Res.*, 12, 125 (1969); b) F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 28, 331 (1971); c) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.*, 5, 81 (1972); d) F. Sondheimer, *Chimia*, 28, 163 (1974); e) T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, and I. Murata, "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry", Vol. 1 and Vol. 2, Hirokawa, Tokyo; f) *Pure Appl. Chem.*, 44, 885 (1975); g) Chapter 15 in "The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2", ed. by S. Patai, John Wiley (1978)
- 2) For recent reviews on bridged annulenes, see, a) E. Vogel, *Chimia*, 22, 21 (1968); b) *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, 12, 215 (1969); *Pure Appl. Chem.*, 28, 355 (1971); d) V. Boekelheide, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, 12, 83 (1969); e) in 1e), Vol. 1, p. 47; f) *Pure Appl. Chem.*, 44, 77 (1975); g) E. Vogel in 1e), Vol. 2, p. 243
- 3) For reviews on annelated annulenes, see 1f) and 1g).
- 4) a) Y. Aso, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 4217 (1979); b) Y. Aso, M. Iyoda, and M. Nakagawa, to be published.
- 5) a) R. H. Wightman, T. M. Cresp, and F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6052 (1976); b) U. E. Meissner, A. Gensler, and H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, H. A. Staab et al., *Angew. Chem.*, 88, 374 (1976); *Chem. Ber.*, 112, 3895 (1979); *Chem. Ber.*, 112, 3907 (1979); c) N. Darby, T. M. Cresp, and F. Sondheimer, *J. Org. Chem.*, 42, 1960 (1977); d) R. H. Mitchell, R. J. Carruthers, and L. Mazuch, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1067 (1978); e) T. Otsubo, R. Gray, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2449 (1978); f) R. B. DuVernet, O. Wennerström, T. Lawson, T. Otsubo, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2457 (1978); g) S. Tanimoto, R. Schäfer, J. Ippen, and E. Vogel, *Angew. Chem.*, 88, 643 (1976).
- 6) For a review, see M. Nakagawa, *Angew. Chem.*, 91, 215 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 202 (1979).
- 7) T. Kashitani, S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4424 (1975).
- 8) a) T. M. Cresp and F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4412 (1975); b) idem., *ibid.*, 99, 194 (1977).

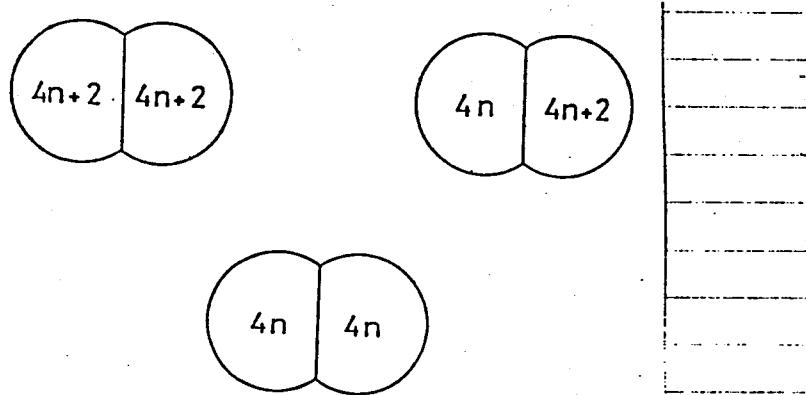
- 9) T. Katakami, S. Tomita, K. Fului, and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, 225 (1972); S. Tomita and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 302 (1976).
- 10) S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6410 (1976).
- 11) G. Sturz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2349 (1964).
- 12) M. Osuka, Y. Yoshikawa, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3719 (1977).; 吉川幸宏修士論文
- 13) S. Nakatsuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3723 (1977).
- 14) S. Nakatsuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1483 (1978).
- 15) M. Osuka, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1649 (1977).
- 16) K. Fului, T. Nomoto, S. Nakatsuji, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3157 (1972).
- 17) E. R. H. Jones and J. T. McCombie, *J. Chem. Soc.*, 733 (1942); 261 (1943); K. Bowden, I. M. Heilbron, and E. R. H. Jones, *ibid.*, 39 (1946); cf, K. Bowden, E. A. Brawde, and E. R. H. Jones, *ibid.*, 945 (1946).
- 18) M. M. Midland, *J. Org. Chem.*, 40, 2250 (1973).
- 19) 大須賀正祐 修士論文
- 20) cf, D. Ivanov, G. Vassilev, and I. Panayotov, *Synthesis*, 83 (1975).
- 21) see, e.g., a) N. Jonathan, S. Gorder, and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 36, 2443 (1962); b) J. D. Memory, *ibid.*, 38, 1341 (1964); c) H. P. Figeys, *Tetrahedron Lett.*, 4625 (1966); d) L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", Benjamin, New York (1966), Chap. 4.
- 22) M. Iyoda and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1515 (1977).
- 23) H. Nakanishi, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, 1515 (1977).
- 24) Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1703 (1978).

- 25) cf, a) L. M. Jackman and S. Sternhell, "Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry", 2nd Ed., Pergamon Press, Braunschweig (1969), Chap. 2-1; b) 岩村秀, 化学の領域, 17, 266 (1973)
- 26) see 18), この場合には、回転する二重結合にいた H_{a'}, H_{b'}, H_{c'} が broadning やすいのに対し, rigidな骨格にいた H_{a'}, H_{b'}, H_{c'} は broadning にくい。
- 27) unpublished results; 第11回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集, p 221 (1978)
- 28) J. Tanaka, M. Tanaka, M. Morita, M. Nakagawa, and M. Iyoda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 3458 (1978).
- 29) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, and I. Agronat, J. Amer. Chem. Soc., 100, 5268 (1978).

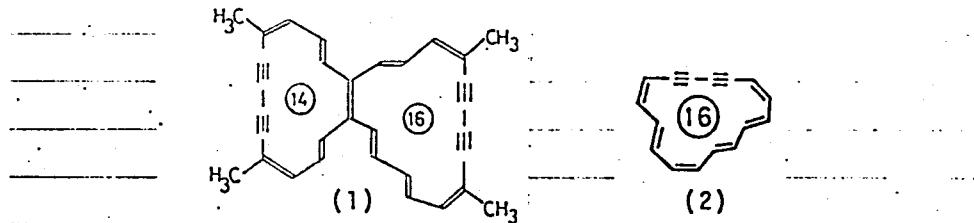
第3章 $[4n]$ アスレノ $[4n+2]$ アスレン

3-1. 序

最近、アスレンの化学に於ける著しい發展とともに、¹⁾ 2個の $[4n+2]$ アスレンが縮環したアスレノアスレンが合成され、
その性質に興味が持たれています。一方、反芳香族系の $[4n]$ ア

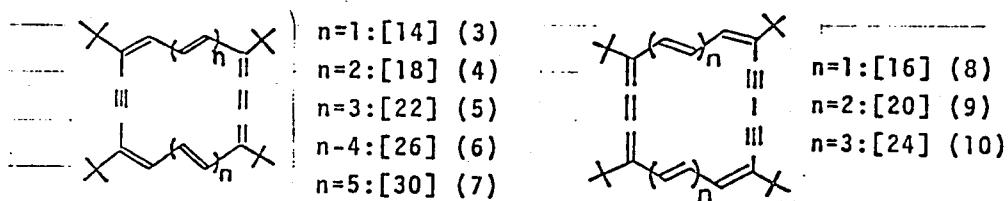


スレンと芳香族系の $[4n+2]$ アスレンが縮環したアスレノアスレンが周辺 $4n \pi$ 電子系とくこの性質を示すのか、或は個々の環の性質を示すのかは興味深い問題であり、次の研究課題となつたのは当然の成り行きであった。従来、このタイプの化合物としては、Sondheimer らによるテトラキステヒドロ $[4]$ アスレノロビアスレン(1)が知られておりださうである。³⁾



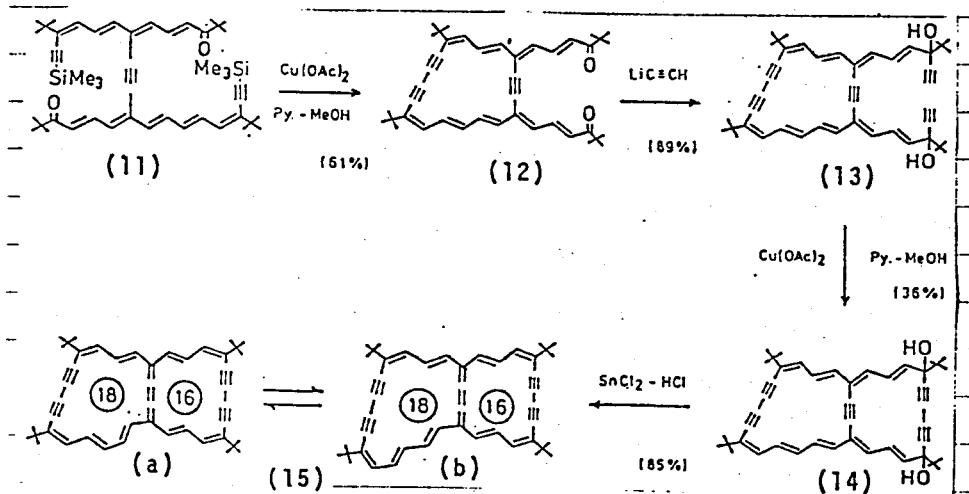
Sondheimer et al.(1977)

(かしきがら、この分子に於いては水素原子間の立体反発のあることが予想され、平面性に問題があること、 π , π 員環部の芳香族性も 16 員環部の反芳香族性を有り大きくないこと、しかも比較化合物であるビステヒドロ[16]アスレン(2)のconformationが安定していなかったため直接の比較ができないことなど、この様な縮環系の性質に関して余りはつきりとした結果は得られていなかつた。中川研究室に於いては、このようなアスレノアスレンに関する系統的知見を得るために、既に合成されている芳香族系ビステヒドロ[4n+2]アスレンにト



トリスデヒドロ[4n]アスレンを縮環させた系の合成について検討していく。

当研究室の中山らは、先ずトリスデヒドロ[6]



4) アスレン(8)にトリスデヒドロ[18]アスレン(第2章参照)が縮環したペントキスキスデヒドロ[6]アスレノ[8]アスレン(15)の

合成に成功した。⁶⁾ そして、この分子に於いては 18員環の二重結合は (a) または (b) のように回転していることがその ¹H-NMR によ

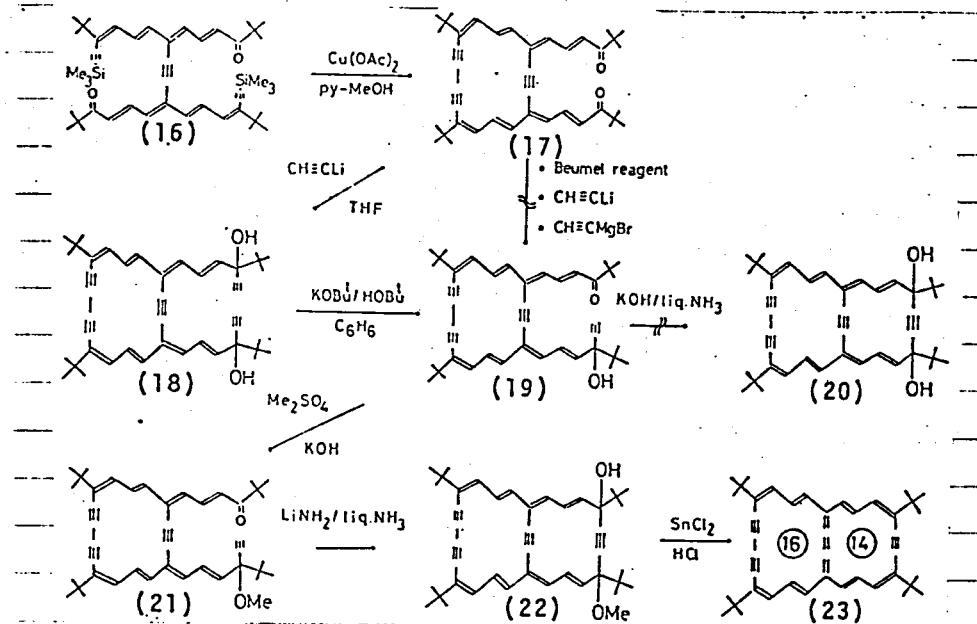
り示された。又、18員環の環内プロトン、環外プロトンは大

き高磁場、低磁場に大きくシフトし、強い反磁性環電流の誘

起が認められ、一方、16員環にはその差の強い常磁性環電流

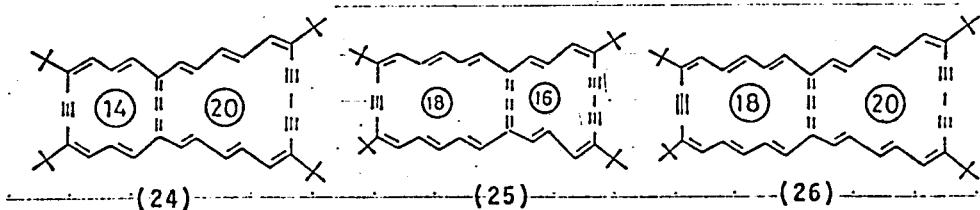
の誘起が認められた。(しかししながら、回転した二重結合に 7)

りたプロトンにフリスはまだ明らかでなく、低温に於いてはスペクトルは非常に複雑となり、二種の配座異性体(a), (b)の平衡混合物を示している。このような conformational mobility を有する分子は、扱っている系の性質を簡単化していく目的のために余り好ましいモデルとは言えない。従って、中川研究室に於いても、より安定した配座(conformation)を有する分子の合成が検討されたことは言うまでもない。後に述べるように、秋山はジケトン(16)をピリラン/メタノール中、酢酸銅と90%で反応させることにより、トリメチルシリル基の開裂とともに酸化的カッアーリングが起こり、单環性ジケトン(17)⁷⁾の生成することを見出し、この反応は(15)の合成にも用いられた。中辻、伊与田らは、ジケトン(17)のモノエチニル化を行なえば、それに続くFavorskii 反応によって、トリステビドロ[4]アヌレ/[6]アヌレン(23)が得られるのではないかと考え、種々の条件下で検討した。しかししながら、実際に得



られたのはジケトン(17)の回収或はジオール(18)のみであ
り、二段めのエチニル化が一段めより遅いことを示唆してい
る。続いて、伊与田はジオール(18)の retro-ethynylation が
KOBu₄を用いる条件下に段階的に進行して、ケトアルコ
ール(19)が得られることが見出した。当初、(19)の Favorskii
反応による双環性グリコール(20)が得られることが期待されたが、
実際には(19)は分解するのみであり、新たにメトキシケトン(21)
の THF 溶液を低温で LiNH₂ 存在下の液体アンモニア中へ滴下

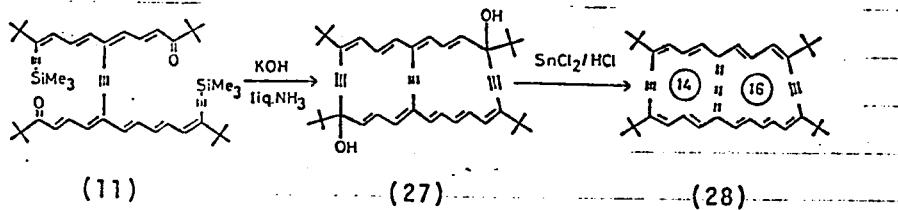
することにより、双環性グリュールモノメチルエーテル(22)の
 生成することが見出された。このように得られたテトラ
 キスデヒドロ[4]アズレン[6]アスレン(23)は予想通り
 NMRに於いて極めて単純なパターンを示し、スペクトル
 はほとんど温度依存性を示さないことから conformation も
⁷⁾
 安定していると考えられる。又、14員環、16員環は夫々強い
 反磁性環電流と常磁性環電流の誘起を示し、母体であるビス
 デヒドロ[4]-⁸⁾(3)及びトリスデヒドロ[6]アスレン(8)⁴⁾に
 比べて、16π電子系は固有の paratropicity を保持しようと
 するのに対し、14π電子系の diatropicity は著しく減退
 するという傾向を示す。筆者は、この系列について系統的
 な知見を得たいと考え、反芳香族系アスレンとしては環電流
⁹⁾
 効果のより小さなトリスデヒドロ[6]アスレン(19)を縮環さ



(10)

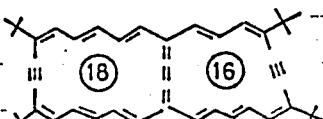
セキテトラキステヒドロ[18]アスレノ[20]アスレン(26) 及
び[4]アスレノ[20]アスレン(24)¹¹⁾ を類似の経路によ
り合成した。又、これと平行して、[6]アスレノ[8]アスレ
ン(25)¹²⁾ の合成が、阪野、仲川により行なわれた。

一方、中辻はジケトン(11)のFavorskii反応を試みているが、
生成物の構造については明らかにされていない。筆者は、系



併せえ述べば、ジケトン(11)から一段階で双環性グリュール(27)が得られるのはないかと考え、この合成を行なった。この結果得られるトリスデヒドロ[4]アスレノ[6]アスレン(28)は、先に述べたテトラキステヒドロ[4]アスレノ[6]アスレン(23)とは16π電子系の構造が異なりおり(この点に関しては第1章参照)，この様な構造の変化がπ電子系に及ぼす影響を比較できる点、興味深いと考えらる。更に、

筆者はこの系についても系統的知見を得たいと考え、同様の
経路によりトリステヒドロ[16]アスレノ[18]アスレン(29)の
合成を行なった。



(29)

アスレノアスレンの化学における残された最も興味深い問
題は、二個の反芳香族系[16]アスレンから成るアスレノアス
レンが周辺4nπ電子系としての性質を示すのか、或は個
々の4nπ電子系としての性質を示すのかという点である。²
筆者はこの系の合成についても試みたので、チーズに於いて
簡単に述べる。

3-2. 合成

3-2-1. (1) Tetrakisdehydro [8]annuleno [20]annulene(26)¹⁰⁾

13)

出発物質としては、Trisdehydro [8]annuleno [8]annulene

の合成中間体であるビストリメチルシリルジケトン(30)

を用い、Scheme 4-1に従って合成した。ジケトン(30)をピ

リジン/メタノール中、90°Cで Cu(OAc)₂·H₂Oと処理すると、

トリメチルシリル基の開裂とともに酸化的カッアリングが起

こり、单環性ジケトン(31)を収率47%で得た。(31)のTHF

¹⁴⁾ 容液を Midland の方法 に従って、リチウム・アセチリドの

THF溶液へ滴下するとジオール(32)を収率80%で得た。次

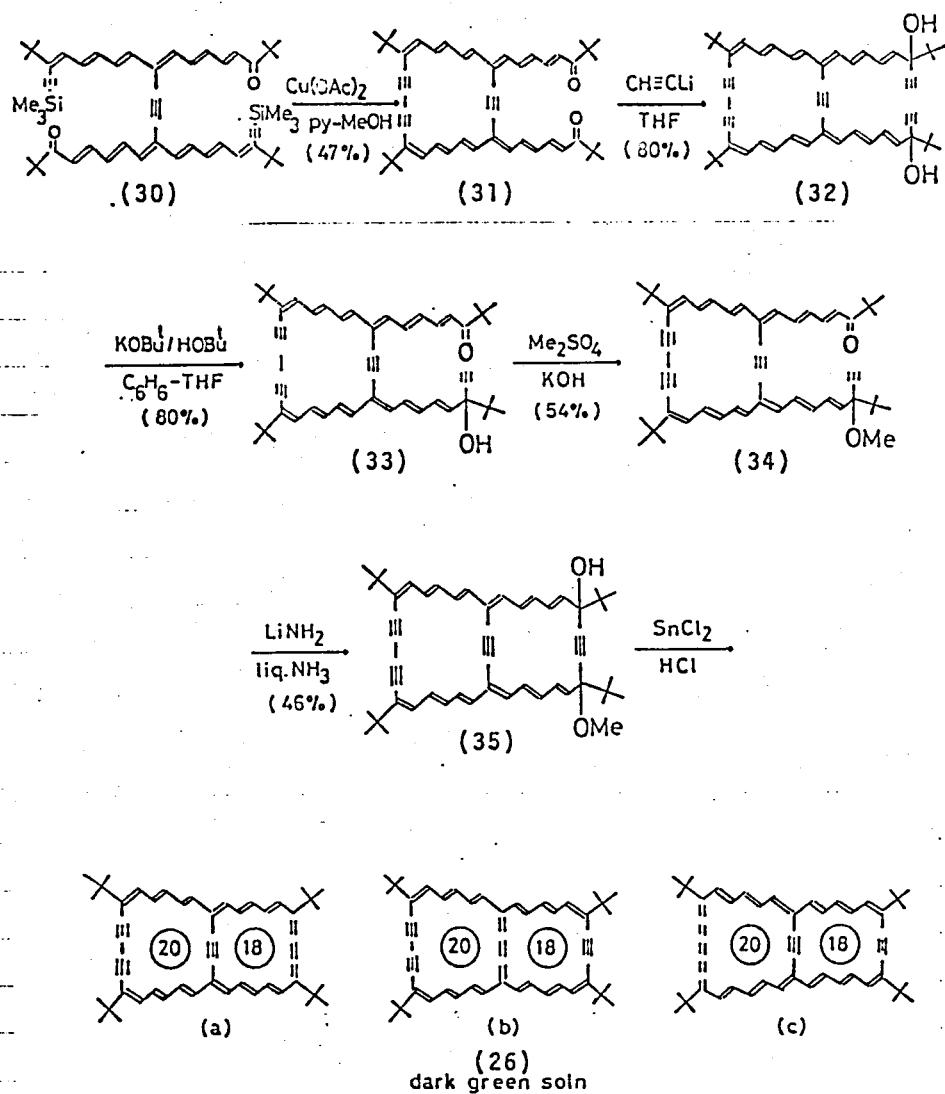
に、(32)のベンゼン/THF(8:1)溶液中へIM KOBu_n/tBuOH

溶液を滴下すると、一フドウエチニル基が脱離したケトアル

ユール(33)を収率80%で得た。THF中、(33)と粉末状

KOHの混合物にジメチル硫酸を加えると、メトキシケトン

(34)を収率54%で得た。(34)のTHF溶液を液体アンモニ

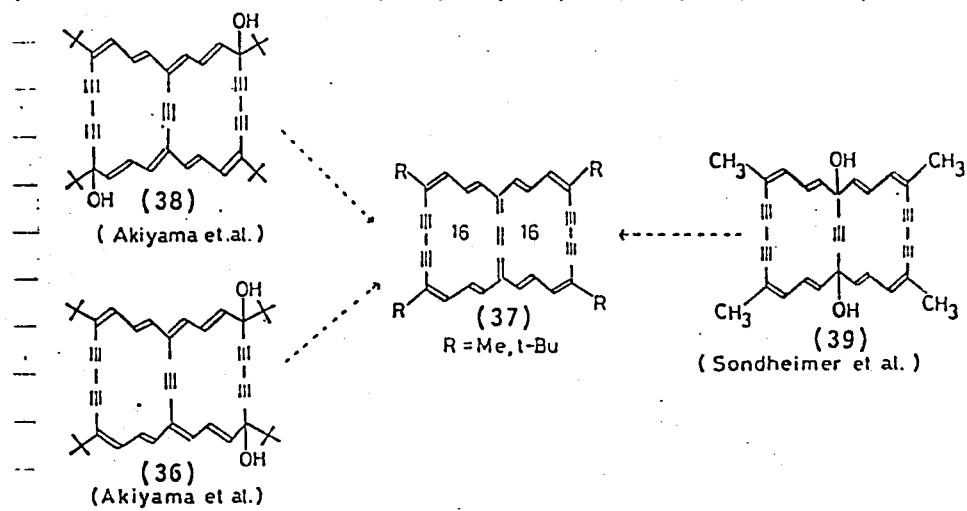


Scheme 4-1

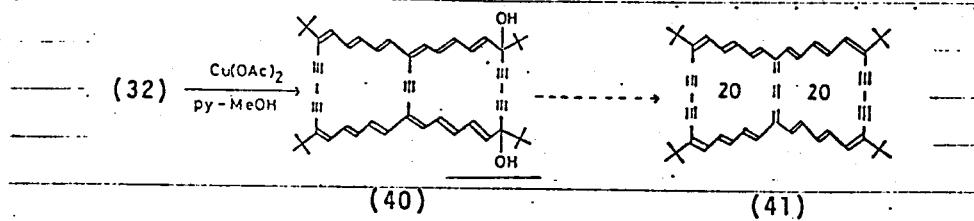
ア中、リチウムアミドの溶液中へ-65°Cで滴下し、反応混合物をシリカゲルクロマト分離すると、回収の(34, 73%)の他に、環状グリコールモノメチルエーテルのジアステレオマー-(35a), (35b)を夫々収率4%, 9%で得た。(35b)のエーテル溶液中へ低温で塩化スズ(II)と塩化水素を飽和させたエーテルを加えると、目的とする[8]annuleno[20]annulene(26)が深緑色溶液として得られた。(26)は溶媒を濃縮する際、乾固すると分解するが、稀薄溶液は比較的安定である。又、電子スペクトルを直接法で測定しようとしたが、酸による分解が認められた。

(2) Pentakisdehydro[20]annuleno[20]annulene(41)の合成の試み。

既に、秋山はジオール(18)の酸化的カップリングにより環状グリコール(36)を合成し、その還元的脱ヒドロキシル化を試みたが、目的とするペンタキスデヒドロ[6]アスレノ[46]アスレン



²⁾¹⁵⁾ (37)は得られていない。又、秋山は環状グリコールの異性体(38)の合成を行なうといふが、やはり還元的脱ヒドロキシル化反応には成功していない。²⁾¹⁵⁾一方、Sondheimerらはこれとは独立に、同じタイプのグリコールの異性体(39)の合成を行なう。だが、還元的脱ヒドロキシル化には成功していない。¹⁶⁾筆者はこの原因を(37)に於ける大きさ歪に因ると考え、更に環を大きくした^[20]π電子系ならば、歪が減少して反応が進行するのではないかと考え、その合成を試みた。合成の出发物質としては、既に述べたジオール(32)を用い、秋山とほぼ



同様に行なった。ジオール(32)をピリジン/メタノール中

酢酸銅で処理することにより、双環性グリコール(40)を

赤色結晶 [mp > 250 °C (dec.), M⁺ 714]として、收率

32%で得た。問題の還元的脱ヒドロキシル化反応は最も一般的

的な SnCl_2/HCl (in ether), $\text{SnCl}_2/\text{conc. HCl}$ をはじめとし

c. PBr_3/Py ; CrCl_2 ; P_2I_4 ; d. HgSO_4 ; $\text{Me}_3\text{SiI/SnCl}_2$; KJF

c. $\text{HgSO}_4\text{-EtOH}$ etc, 種々のフムレン化反応を利用して検討

(たが、分解或は原料回収で、目的とする [20]アスレノ [20]ア

スレン(41)を得ることはできなかつた。現段階では、この

原因が化合物の性質に因るものかどうかに関しては明らかではない

が、この反応は [4n][4n]π電子系以外のすべて [4n+2]π電

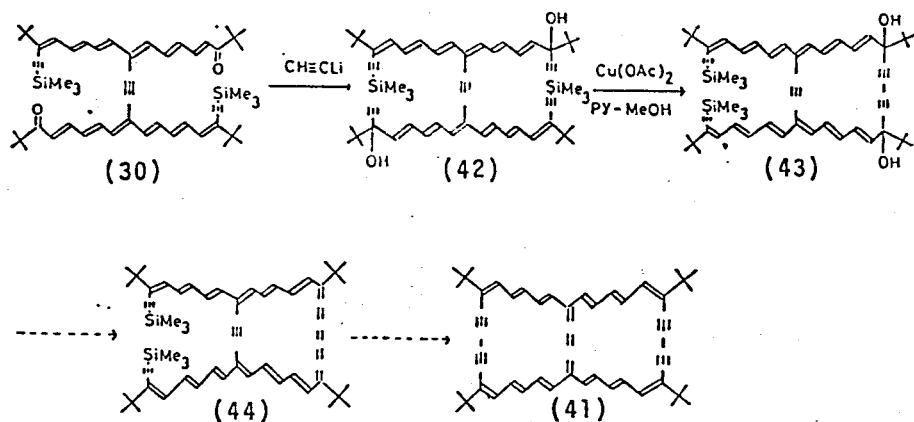
子、 [4n+2]アスレノ [4n+2]アスレンのみならず、 [4n]アス

レン; [4n]アスレノ [4n+2]アスレンもしくは [4n]アス

とは、中り研究室に於りマ薩に明らかにされてい²⁾る。筆者は続

いて、ジケトン(30)を先にエチニル化してジオール(42)

とした後、酸化的カッパリングにより单環性グリコール(43)



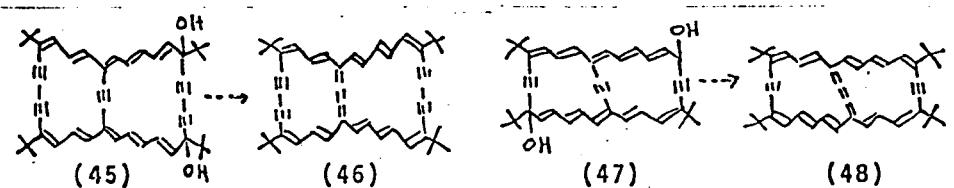
を得たが、(43) \rightarrow (44)の還元的脱ヒドロキシル化反応が進行

せず、目的物(41)を得るには至らない。又、最近、坂

野体、テトラキスデヒドロ[16]アヌレ(18)アヌレン(25)の

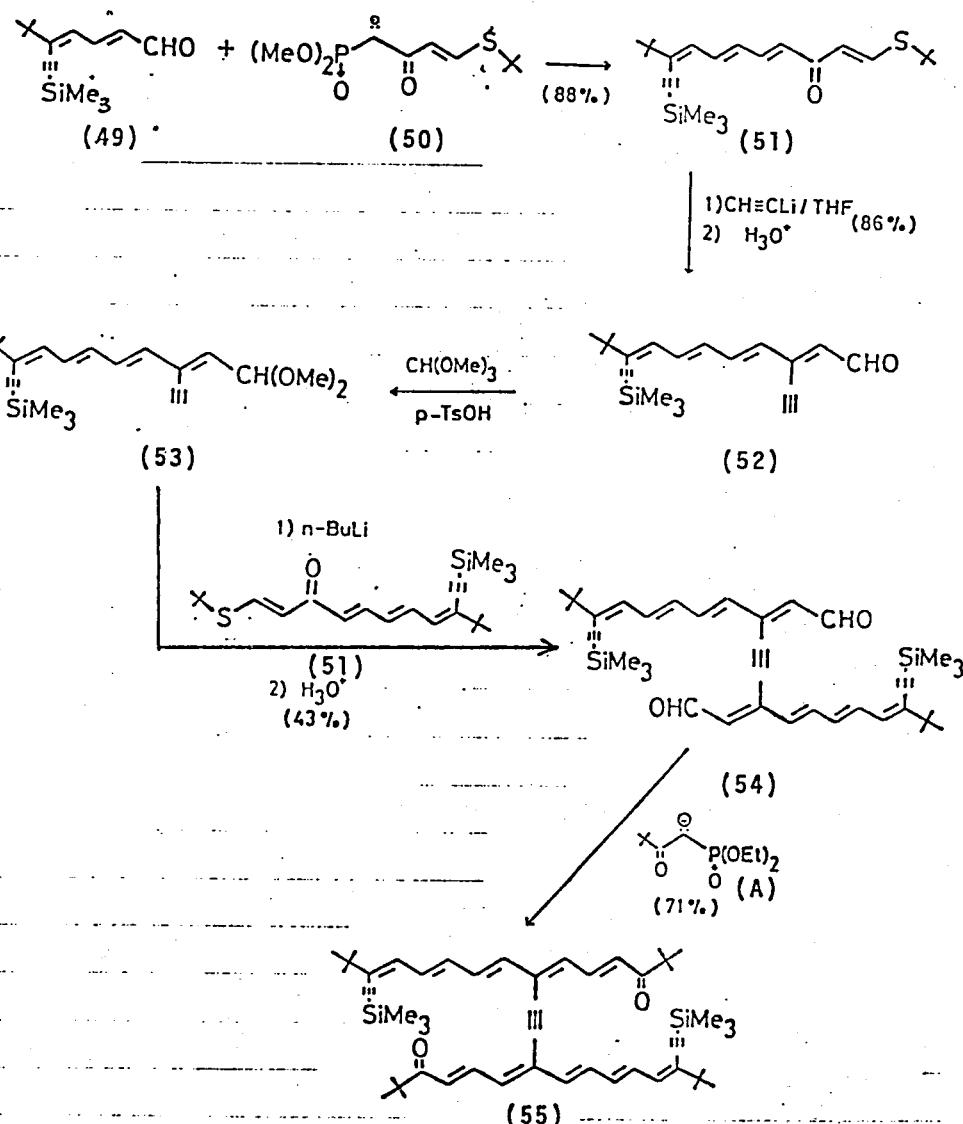
合成中間体を用いて、二種の双環性グリコール(45)及び(47)

を合成したが、還元的脱ヒドロキシル化には成功しない。



3-Z-2 Tetrakisdehydro [4]annuleno [20] annulene¹¹⁾ (24)

出発物質としては、Trisdehydro[4]annuleno[18]annulene³⁴⁾



Scheme 5-1

合成中間体である(51)及び(52)を用い, Scheme 5-1, 5-2

に従って合成した。この際, ケトン(51)の合成は, 従来のア

ルドール縮合に代えて, ジエンインアルデヒド(49)に山口,¹⁹⁾

西岡らにより合成された phosphonate carbanion(50)²⁰⁾を

作用させることにより1段階で, しかも88%という高収率で

得ることができた。(51)のTHF溶液をリチウムアセチリド

のTHF溶液に滴下¹⁴⁾, 生成するアルコールを単離せずに酸処理

すると, アルデヒド(52)を収率86%で得た。(52)を

常法に従ってアセタール(53)化し, そのエチニル基をTHF

中, n-BuLi を用いてリチウム誘導体に変換した。このリチ

ウム誘導体をトリメチルシリルケトン(51)と反応させ, 生

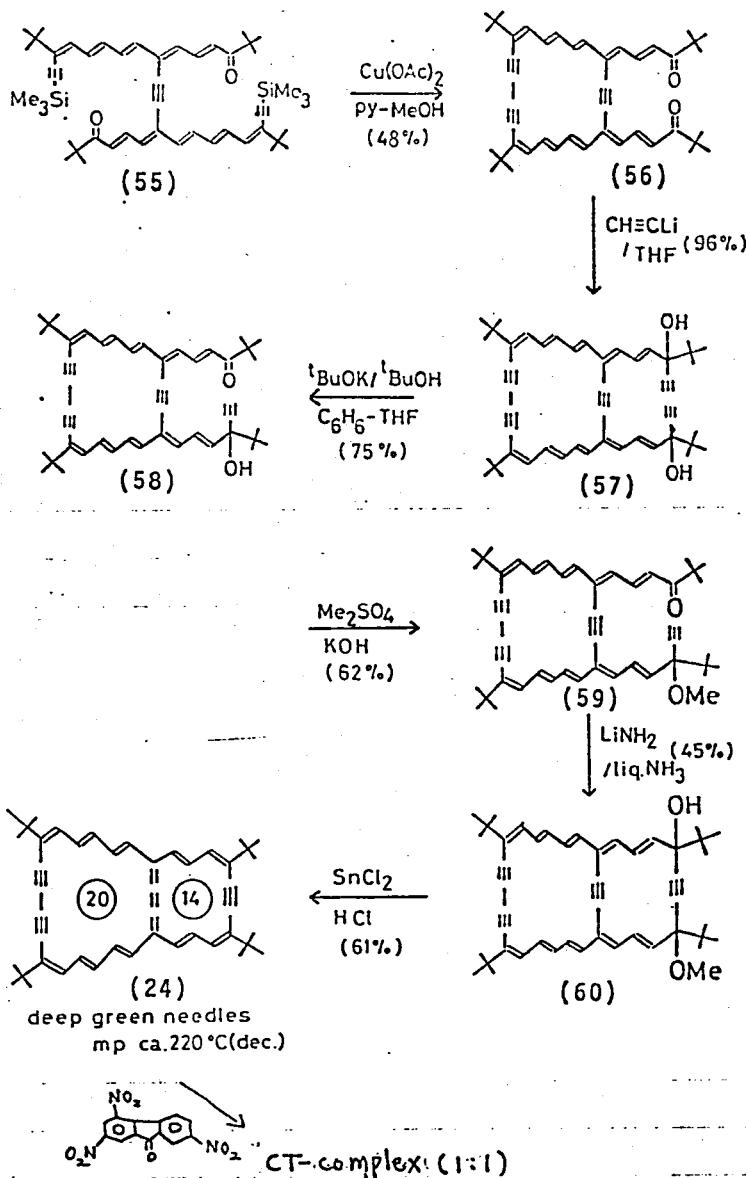
成するアルコールを単離せずに酸処理すると, ジアルデヒド

(54)を収率43%で得た。(54)に diethyl 3,3-dimethyl-

α -oxo-butane phosphonate から調製した carbanion(A)を²¹⁾

作用させると, ジケトン(55)を収率71%で得た。ジケトン

(55) をピリジン/メタノール中、90°C で酢酸銅(II) と処理するヒトリメチルシリル基の脱離とともに酸化的カップリングが起り、单環性ジケトン(56) を収率48%で得た。ジケトン(56)⁴⁾ の THF 溶液をリチウムアセチリドの THF 溶液中へ漏下するとジオール(57) を収率96%で得た。(57) のベンゼン/THF(5:1) 溶液中へ 1M KOBu₃ の *t*-BuOH 溶液を漏下すると、-7 ドナエチニル基が脱離したケトアルコール(58) を収率57%で得た。(58) の THF 溶液に KOH 粉末とジメチル硫酸を加え、反応させるとメトキシケトン(59) を収率82%で得た。(59) の THF 溶液をリチウムアミドの液体アンモニア中へ -70°C で漏下し、得られた反応混合物をシリカゲルマクロマト分離すると、回収の(59, 13%) の他に双環性グリコルモノメチルエーテルのジアステレオマー(60a) と(60b) を夫々収率2%、18% で得た。(60b) のエーテル溶液中へ -40°C で塩化スズ(II) と塩化水素を飽和させたエーテル溶液



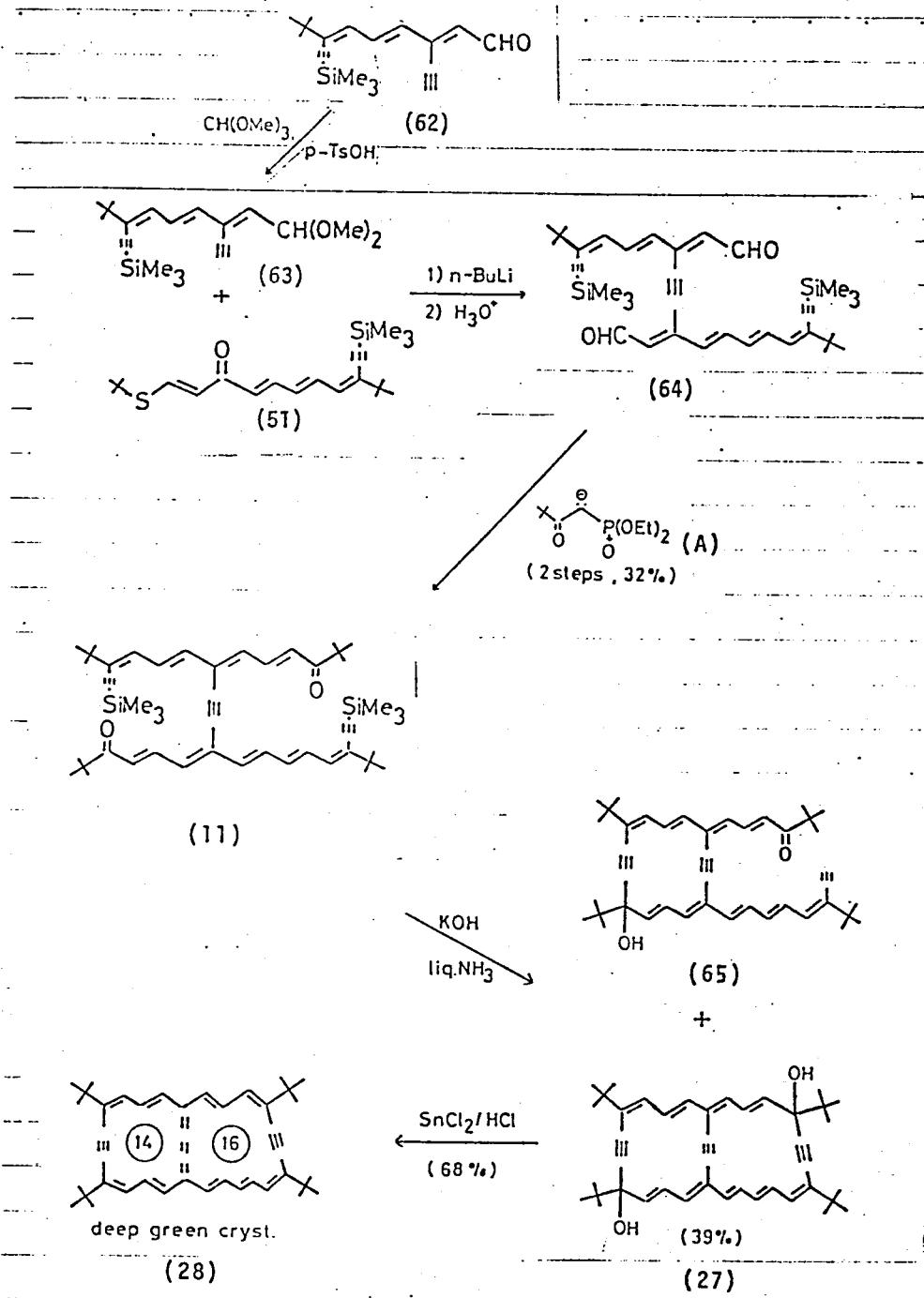
Scheme - 5-2

を加え、反応物を -10°C でクロマト精製すると、目的とする
tetrakisdehydro [14] annuleno [20] annulene (24) を收率
61% で得た。(60a) も同様に反応させることにより (24) を得
た。(24) は比較的安定な、金属光沢を有する 深緑色
針状晶 [mp 218~225 $^{\circ}\text{C}$ (dec.)] であった。更に、(24)
は 2,4,7-trinitrofluorenone と 1:1 の CT-complex [61,
暗緑色微細結晶, mp > 280 $^{\circ}\text{C}$ (dec.)] を收率 53
% で与えた。

3-2-3 Trisdehydro [4] annuleno [16] annulene (28)²¹

ジケトン(11)の合成は中止の方法に従々行なつたが、若干の收率の向上及びジアルデヒド(64)を結晶化することを試みたので、分析データの補足とともに示した。

出発物質としては、アルデヒド(62)並びにケトン(51)を用い、Scheme 6 に従々合成した。常法によりアルデヒド(62)より得られたアセタール(63)の THF 溶液を *n*-BuLi で処理するとリチウム誘導体を得る。これにケトン(51)を加え、生成するアルコールを単離せずに酸処理すると、ジアルデヒド(64)を 黄色結晶 として收率24%で得た。
(64) は溶解度が高く、又、結晶状態では安定であるが、neatなオイル状態ではかなり分解しやすいため、通常は得られた暗赤色オイルを次の反応に用いた。(64) の DME 溶液を 3,3-dimethyl-2-oxo-butanephosphonate より調製した carbanion (A) の DME 溶液中へ加えると、ジケトン



(11) を收率 32% (2 steps, based on 51) で得た。

次に、ジケトゾ(11)の Favorskii 反応に於いては、14員環の生成は容易であるが、16員環は生成し難いのではないかと
いう当初予測された事態に遭遇した。即ち、(11)の THF 溶液を高稀釈条件下に、KOH 粉末を懸濁させた液体アンモニア
中へ滴下すると、双環性グリコールのジアステレオマー-(27a
27b) の他に、14員環の半が環化し、他方のトリメチルシリル基が開裂したケトアルコール(65) がかなり大量に副生して
きた。更に実験条件を詳しく検討した結果(実験の項参照)，
この反応に於いては、低温(-35°C 以下) ではケトアルコール
(65) が主に生成(收率 71%)，-28° ~ -30 °C では(65)
と(27)の両方が生成することを見出した。更に興味深いこ
とに、THF の量を増やすことによつて、双環性グリコールの
ジアステレオマー-(27a), (27b) は夫々收率 2%，17% で得
られ、逆に(65) はほとんど得られないことが明らかとなっ

24)

た。この反応の収率は反応時間を長くすると逆に低下し、

一度単離した(65)を同様の条件下で環化させようとしても
分解するのみで、(27)を得ることはできなかつた。以上の
結果から、16員環の環化に於いては、トリメチルシリル基の
脱離と環化がほとんど同時に起つてゐるものと考えられる。

次に、グリコール(27b)のエーテル溶液に低温で塩化ズズ

(II)と塩化水素を飽和させたエーテル溶液を加え、0°Cでク
ロマト精製することにより、目的とする trisdehydro[14]
annuleno[16]annulene (28) を収率68%で得た。(27a)
も同様に反応させると(28)を与えるが、余りきれいには進
行しない。この様にして得られたアヌレノアヌレン(28)は
母体のビスデヒドロ[6]アヌレン(70)の着しい不安定性に
も拘らず、比較的安定(0°C, 3daysで分解, -30°Cではかな

り保存できる)な深緑色結晶

[mp ca 190°C

(dec.)]である。この様な [4n+2] アヌレンの縮環による

23)

[4n] アヌレンの安定化は、既述述べたトラキスデヒドロ

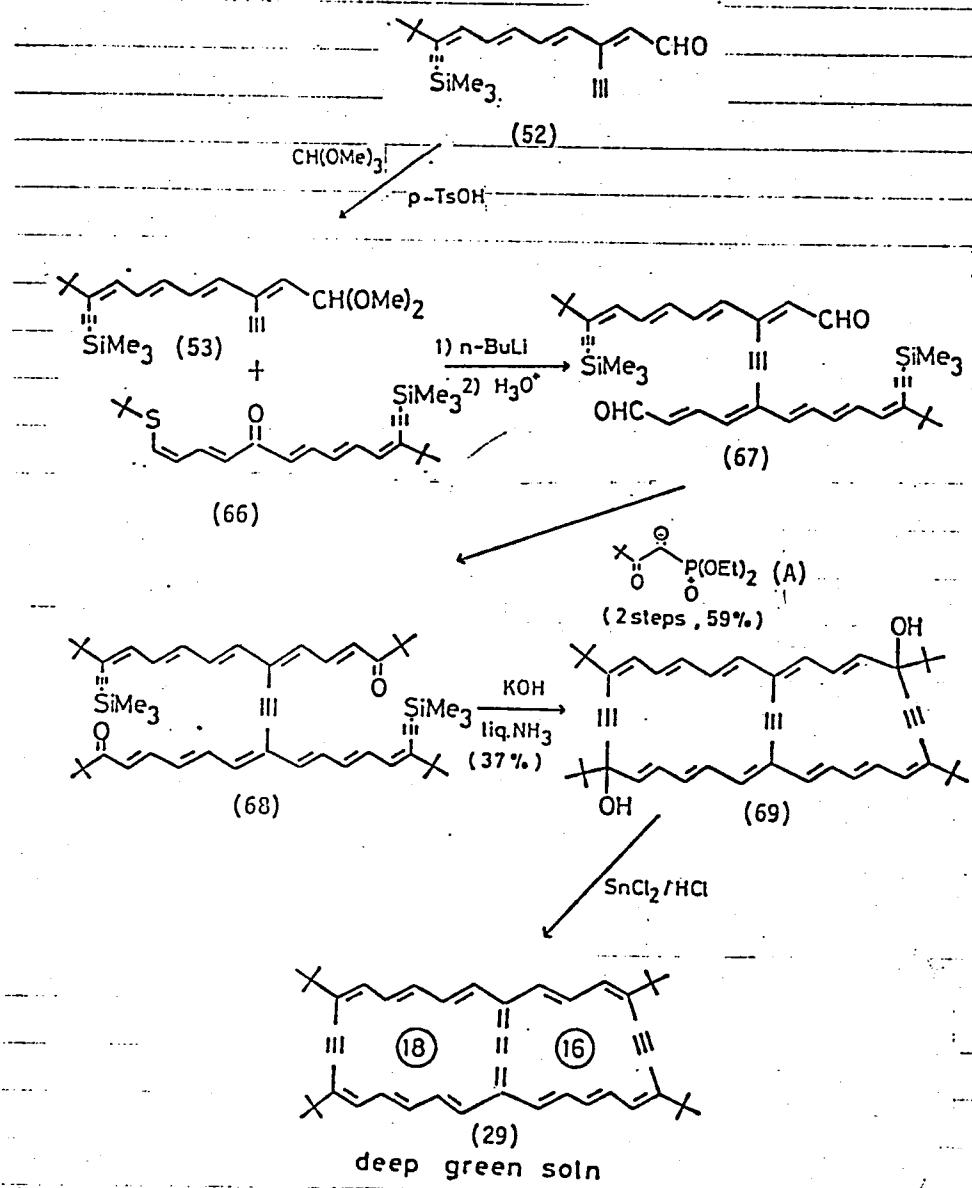
[4n] アヌレン [4n'+2] アヌレンⁿ 於いマガある程度みられ
7) 10) 11) 12)

たが、この場合特に着しいふうと思われた。

3-2-4 Trisdehydro [6] annuleno [18] annulene (29)²⁵⁾

既に 3-2-3 及び述べた様に、ジケトンの Favorskii 反応
を利用して比較的容易に Trisdehydro [4n] annuleno [4n'+2]
annulene という新しいタイプの分子が得られるようになつたの
で、筆者は類似の経路² (29) の合成を行なつた。

出発物質としては、アルデヒド (52) とケトン (66) を用
い、Scheme 7 に従つて合成した。常法により (52) より得
られるアセタール (53) を η -BuLi² 处理することによりリチ
ウム堿導体とした。これにケトン (66) を加え、生成するア
ルコールを単離せずに酸処理するとジアルデヒド (67) を得
た。次に、(67) の DME 溶液に diethyl 3,3-dimethyl-2-
-oxo-butane phosphonate より調製した carbanion (A) の



Scheme 7

²¹⁾
DME溶液を作用させると、ジケトン(68)が収率59% (2 steps, based on 66) で得られた。(68)をかなり多めの THFに溶かし、KOH粉末を懸濁させた液体アンモニア中へ高稀釈用滴下漏斗を用いて-29°~-30°Cで滴下すると、双環性グリコールのジアステロマー(69a), (69b)が大々21%, 16%で得られた。(69b)のエーテル溶液に低温で、塩化ズベ(II)と塩化水素を緩和させたエーテルを加えると、目的とする trisdehydro [16] annuleno [18] annulene (29)が深緑色溶液として得られた。(かしながら、(29)は低温で常法処理後、低温(-10°C)で溶媒を減圧濃縮しても器壁に徐々に黄色膜状物が付着していくのが認められ(約10mg/10mlの濃度), 更に濃縮すると緑色を帯びた黄色膜状物となる。そして、その¹H-NMRを測定すると、わずかな(29)によるシグナルを示すものの、ほとんど分解しているのが認められた。酸素に対する安定性のチェックはしないが、濃縮の

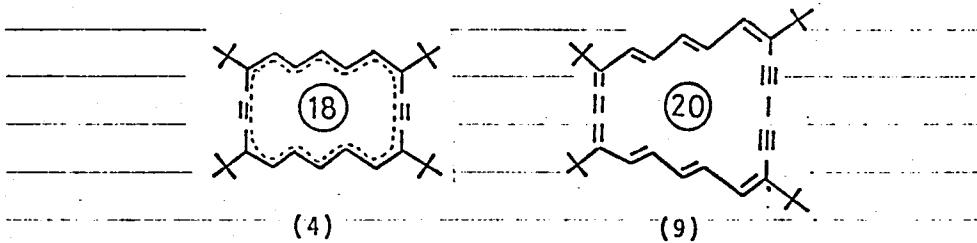
際は系内をアルゴン置換しており、少なくとも濃厚溶液では
アルゴン雰囲気下、 -10°C でも分解するので、その半減はさ
きなかった。又、低温(-10°C)のクロマト精製(Merck, Al_2O_3 ,
20%含水)はできるが、やはり濃縮の際に分解する。そこで
 $^1\text{H-NMR}$ の測定に際しては、NMRチューブ中、グリコール
(69b)の THF- d_8 溶液に低温で塩化スズ(II)と DCl を飽和さ
せた THF- d_8 溶液を 3滴加え、 -10°C で測定した。この際、
時間をおくと徐々に²はあるが、(29)のシグナルの減少が
みられた。又、3-3-3で述べる様に、直接法³電子スペクト
ルを測定した際にも(室温)，ゆずかながら徐々に(29)の分解
が認められた。 tetrakisdehydro [16]annuleno [8]annulene
(25) が比較的安定であるのに対し、(29)が不安定であるの
は、やはり [16]アレン部における歪に因るもの²³⁾であろう。

(第1章参照)

3-3 結果と考察

3-3-1 $^1\text{H-NMR}^*$

3-3-1-1. Tetrakisdehydro[18]annuleno[20]annulene(26)



ビスデヒドロ[18]アヌレン(4)はその $^1\text{H-NMR}$ より強い反磁性環電流の誘起を示し²⁶⁾、又 \times 線構造解析はこの分子が高い平面性を有し、結合交替を持たない非常にπ電子が非局在化²⁷⁾（長系であることを示す。一方、トリスデヒドロ[20]アヌレン(9)は $^1\text{H-NMR}$ より強い常磁性環電流の誘起を示し、又

かなりの結合交替を示すことが $^{13}\text{C-NMR}$ より示されている。⁹⁾

さて(4)を(9)に縮環せた(26)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを

Fig 4-1に示した。又そのパラメータは、母体である(4)及び(9)とともにTable 4-1に示した。各プロトンの帰属は次

のようにして決めた。

* s:singlet; d:doublet; t:triplet; dd:double doublet

$^1\text{H-NMR}$ Spectrum
(-30°C, CDCl_3)

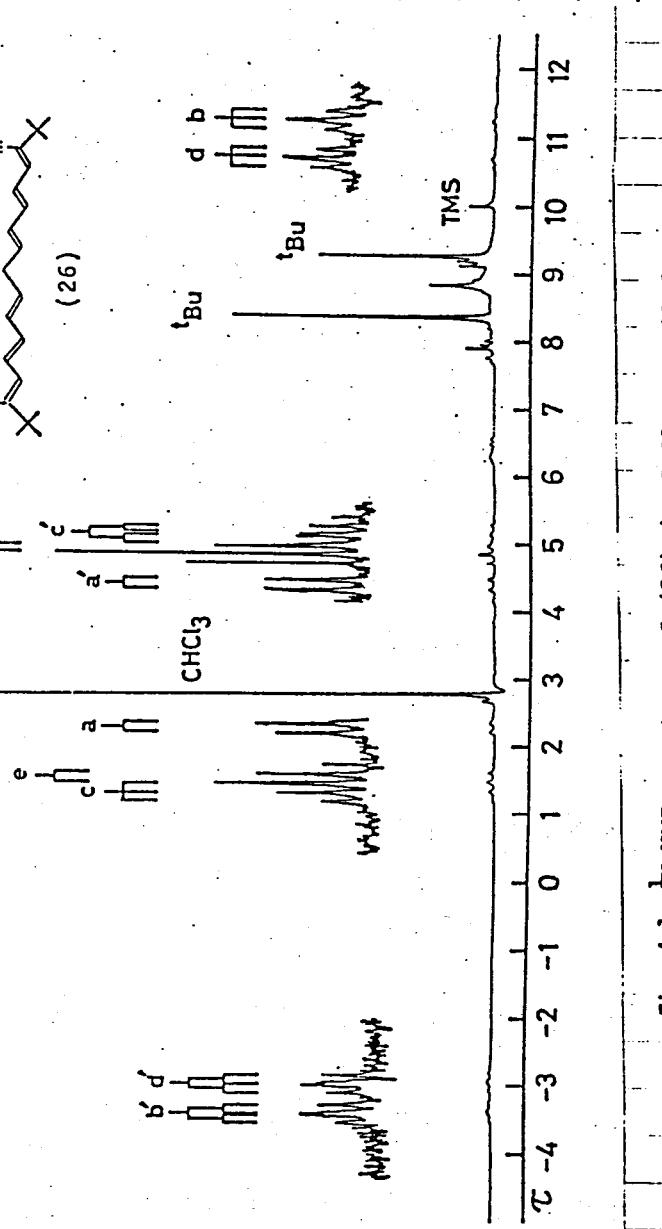
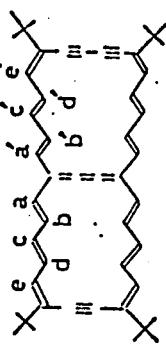


Fig. 4-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (26) in CDCl_3 at -40°C

18員環の環内プロトンは τ -付近に 2 個の τ のシグナルを示すが、20員環の shielding effect を考慮して、縮環位置附近の H_b をより高磁場側に帰属した。 H_b を照射すると環外プロトンに相当するシグナルのうち、一番高磁場側が d から s に変化し、一番低磁場の τ は d に変化する。従って、前者は H_a 、後者は H_c と帰属される。次に H_d に照射すると、真中の d が s に変化し、 H_c の τ は d となる。従って、環外プロトンに τ いつも 縮環位置に最も近い H_a は H_e より高磁場となり、 H_b 、 H_d を区別するのに用いた shielding effect の傾向と一致する。

一方、20員環の環内プロトンは τ - δ 付近に 3 組の dd のシグナルを示すが、18員環の deshielding effect を考慮して、低磁場側を H_b' と決めた。 H_b' に照射すると、環外プロトンに相当するシグナルのうち最も低磁場側が d から s に、高磁場側の dd に変化する。従って、前者を H_a' 、後者を H_c' に帰属した。更に H_d' の照射により確認した。この様にして、18員環の環外

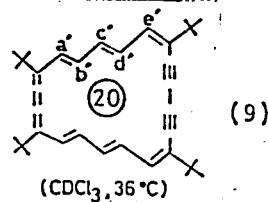
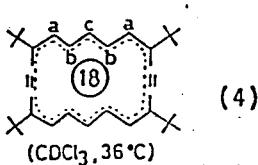
プロトンが低磁場に、環内プロトンは高磁場にシグナルを示し、強い反磁性環電流の誘起が認められた。一方、20員環に於いては、環内水素が逆に低磁場に、環外プロトンは高磁場にシグナルを示し、強い常磁性環電流の誘起が認められた。

次に、(26) の環内、環外プロトンのケミカルシフトをその母体である bisdehydro[18]- (4) 及び trisdehydro[20]annulene (9) と模式的に比べてみたのが Fig. 4-2 (各 parameter は Table 4-1) であり、これより次の様な特徴が明らかとなる。

i) 18π電子系の環外水素は高磁場シフトするのに対し、環内水素は逆に大きく低磁場シフトしており、反磁性環電流の尺度 $T_i - T_o$ $8.93 \sim 9.87$ は母体である bisdehydro[18]annulene (4) の $T_i - T_o$ $12.80 \sim 13.29$ に比べて大きく減少している。

ii) 20π電子系の環外プロトンは低磁場シフトするのに対し、環内プロトンは逆に高磁場シフトしており、常磁性環電流の尺度 $T_i - T_o$ $-7.80 \sim -8.5$ は母体である trisdehydro[20]annulene (9)

18-membered ring		20-membered ring	
outer-proton	H _c 1.34(t, J=13.5) H _e 1.55(d, J=13.5) H _a 2.28(d, J=13.5)	inner-proton	H _{b'} -3.38(dd, J=11.0, 15.0) H _{d'} -2.94(dd, J=11.0, 15.0)
inner-proton	H _d 10.66(t, J=13.5) H _b 11.21(t, J=13.5)	outer-proton	H _{a'} 4.42(d, J=15.0) H _{e'} 4.93(d, J=11.0) H _{c'} 5.14(dd, J=11.0, 15.0)
t-Bu	8.37(s)	t-Bu	9.26(s)
$\tau_i - \tau_o$ 8.93 ~ 9.87		$\tau_i - \tau_o$ -7.80 ~ -8.52	



outer-proton	H _c 0.13(t, J=13.0) H _a 0.62(d, J=13.0)	inner-proton	H _{d'} -3.86(dd, J=11.0, 15.0) H _{b'} -3.69(dd, J=11.0, 15.0)
inner-proton	H _b 13.42(t, J=13.0)	outer-proton	H _{e'} 5.39(d, J=11.0) H _{a'} 5.57(d, J=15.0) H _{c'} 5.83(dd, J=11.0, 15.0)
t-Bu	8.03	t-Bu	9.32(s), 9.35(s)
$\tau_i - \tau_o$ 12.80 ~ 13.29		$\tau_i - \tau_o$ -9.08 ~ -9.69	

Table 4-1. ¹H-NMR parameters of the tetrakisdehydro[18]annuleno[20]annulene(26) and the related bisdehydro[18]- and trisdehydro[20]annulenes(4 and 9, respectively)

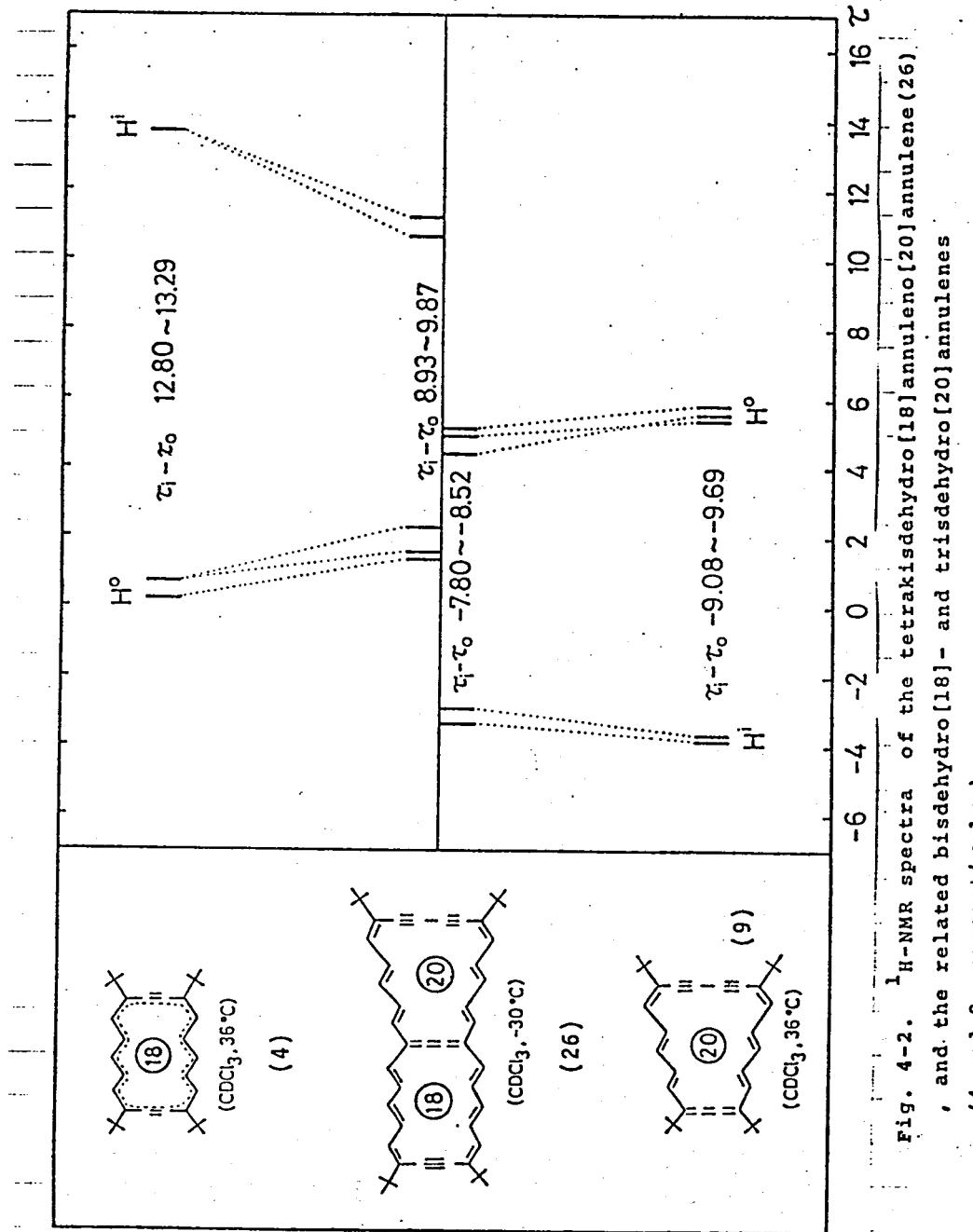


Fig. 4-2. ^1H -NMR spectra of the tetrakisdehydro[18]annuleno[20]annulene (26), and the related bisdehydro[18]- and trisdehydro[20]annulenes (4 and 9, respectively)

$\Delta \tau - \tau_0$ $-9.08 \sim -9.59$ に比べて大きさは減少しているが、その減少の度合は (18) π 電子系の場合ほど大きくはない。従って、
(18) annulene [20] annulene (26) は、 20π 電子系が本来の paratropicity を保持しようとするのに対し、 18π 電子系の diatropicity は著しく suppress される傾向を示す。

iii) 縮環位置からの距離が増加するにつれて、 18 員環の環内、環外プロトンが受ける 20 員環の shielding effect は小さくなるから、より低磁場にシグナルを示す。一方、 20 員環の環内、環外プロトンは 18 員環の deshielding effect が小さくなるから、より高磁場にシグナルを示す。この際、 18 員環の H_c 、 He 並びに 20 員環の H_c 、 He が逆になってしまっているのは、本来のケミカルシフトが約 0.5 ppm 異なっている結果である、その差はやはり減少している。

iv) 18 員環部のカップリング定数は $J=13.7\text{Hz}$ と等しく、 18π 電子系が非局在化していることを示している様に思われる。

Table 4-2. ^1H -NMR parameters of (26) in CDCl_3 at -10 °C,
-20 °C, and -30 °C

		-10°C	-20°C	-30°C
$\text{H}^i(20)$	H_b'	-3.31	-3.35	-3.38
	H_d'	-2.87	-2.90	-2.94
	H_c	1.34	1.34	1.34
$\text{H}^o(18)$	H_e	1.56	1.55	1.55
	H_a	2.28	2.28	2.28
$\text{H}^o(20)$	H_a'	4.40	4.41	4.42
	H_e'	4.91	4.92	4.93
	H_c'	5.14	5.14	5.14
t-Bu(18)		8.37	8.37	8.37
t-Bu(20)		9.26	9.26	9.26
$\text{H}^i(18)$	H_d	10.61	10.62	10.66
	H_b	11.15	11.18	11.21

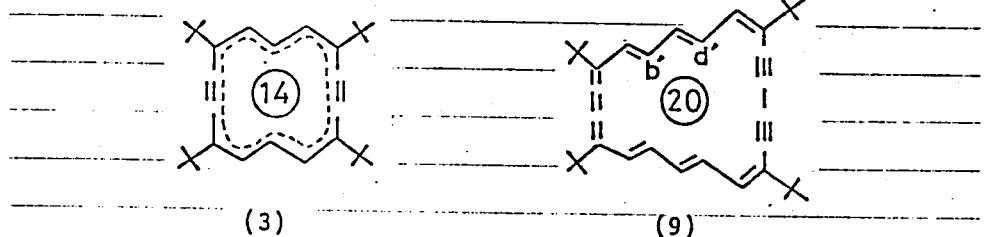
るが、 α 員環部は $J=11.0, 15.0 \text{ Hz}$ と大きく異なり、か
なり結合交替していることを示す。
Table 4-2
に示したように、そのスペクトルは本質的な温度依存性を
示さず、conformation は安定であると考えられる。

以上の結果は、伊与田がテトラキスデヒドロ[4]アスレ)¹⁶⁾
アスレン(23)について見出した傾向とよく一致しており、こ
⁷⁾

これらのアヌレ) アヌレンの $(4n+2)$ 員環には大きな diatropicity
が、×、 $4n$ 員環には大きな paratropicity が観測されるこ
とから、 $[4n]$ アヌレ) $[4n+2]$ アヌレンにおいて個々の環に
それぞれ異なる環電流が誘起されることはわかる。但し
 $(4n+2)$ 員環の diatropicity が $4n$ 員環の paratropicity
より大きく減少していることは興味深く、周辺系の寄与を全
く否定することは、現段階ではできない。

3-3-1-2 Tetrakisdehydro [4] annuleno [20] annulene (24)

無置換のビスデヒドロ [4] アヌレンは、その $^1\text{H-NMR}$ より
 強い反磁性環電流の誘起を示す。その X 線結晶解析によれば、
 28)



平面構造をとり、結合交替はない、π電子が非常に非局

在化した分子である。²⁸⁾²⁹⁾ 従って、その tetra-t-butyl 誘導体

(3) もわずかな環電流の減少が見られるものの、同様に π 电
 子が高度に非局在化した分子と考えられる。⁸⁾ 一方、トリステ
 ヒドロ [20] アヌレン (9) は、既に述べたように paratropic な
 分子である。⁹⁾ このエフが縮環した Tetrakisdehydro [4] annuleno
 [20] annulene (24) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig. 5-1 に示す。

各プロトンの帰属は次の様に決定した。

4員環の環内プロトン H_b を照射すると、 τ 付近の二組の d
 が LSR に変化するが、20員環の shielding effect を考慮して、

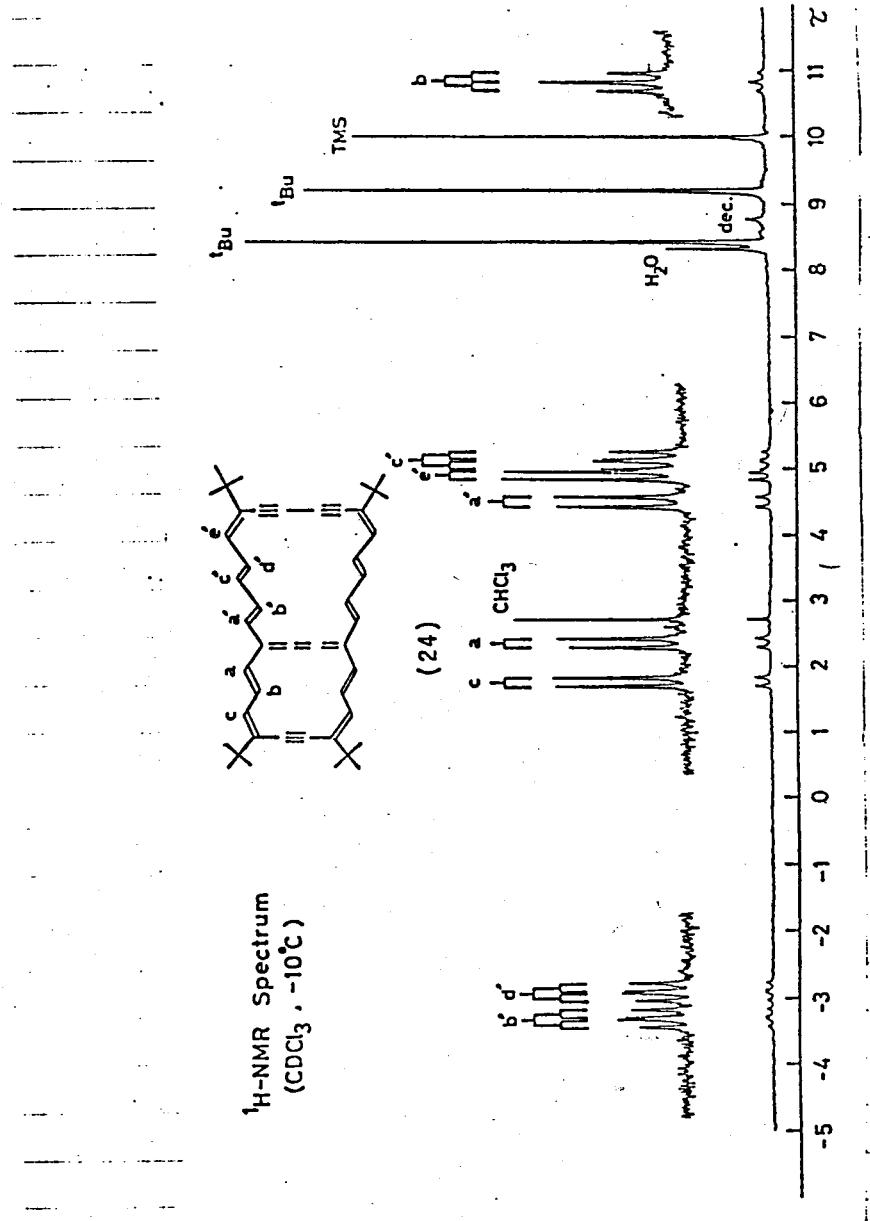


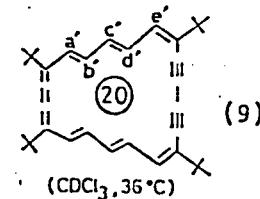
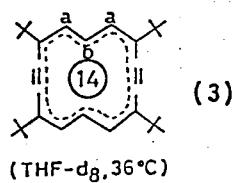
Fig. 5-1. ¹H-NMR spectrum of (24) in CDCl₃ at -10 °C

より高磁場側を H_a に帰属した。一方、20員環は 3-3-1-1 で述べた (26) のスペクトルと全く同じパターンを示すが、同様にデカップルすることにより確認した。この様にして、14員環に於いては環外プロトンが τ 付近に、環内プロトンが τ 付近にシグナルを示し、強い反磁性環電流の誘起が認められた。一方、20員環部に於いては、環内プロトンが τ -3 付近に、環外プロトンは τ 付近にシグナルを示し、強い常磁性環電流の誘起が認められた。又、このスペクトルは Table 5-2 に示したように、本質的な温度依存性を示さず、(24) は安定した conformation を有していると考えられる。さて、Table 5-1 には 1H -NMR のパラメータを、Fig 5-2 には模式図を示した。環内、環外プロトンのケミカルシフトを母体である bisdehydro [4] annulene (3) 及び trisdehydro [20] annulene (9) と比べると、次の様な特徴が明らかとなる。

i) 14 員環の環外プロトンは高磁場シフトするのに対し、環

14-membered ring		20-membered ring	
outer-proton	H _c 1.79(d, J=13.2) H _a 2.39(d, J=13.8)	inner-proton	H _b , -3.14(dd, J=11.5, 15.0) H _d , -2.74(dd, J=11.5, 15.0)
inner-proton	H _b 10.76(dd)	outer-proton	H _a , 4.46(d, J=15.0) H _e , 4.84(d, J=11.5) H _c , 5.09(dd, J=11.5, 15.0)
t-Bu	8.42(s)	t-Bu	9.19(s)
$\tau_i - \tau_o$ 8.37 ~ 8.97		$\tau_i - \tau_o$ -7.58 ~ -8.23	

cf.



outer-proton	H _a 0.58(d, J=13.5)	inner-proton	H _{d'} -3.86(dd, J=11.0, 15.0) H _{b'} -3.69(dd, J=11.0, 15.0)
inner-proton	H _b 14.39(t, J=13.5)	outer-proton	H _{e'} 5.39(d, J=11.0) H _{a'} 5.57(d, J=15.0) H _{c'} 5.83(dd, J=11.0, 15.0)
t-Bu	8.10(s)	t-Bu	9.32(s), 9.35(s)
$\tau_i - \tau_o$ 13.81		$\tau_i - \tau_o$ -9.08 ~ -9.69	

Table 5-1. ¹H-NMR parameters of the tetrakisdehydro[14]annuleno[20]annulene(24), and the related bisdehydro[14]- and trisdehydro[20]annulenes(3 and 9, respectively)

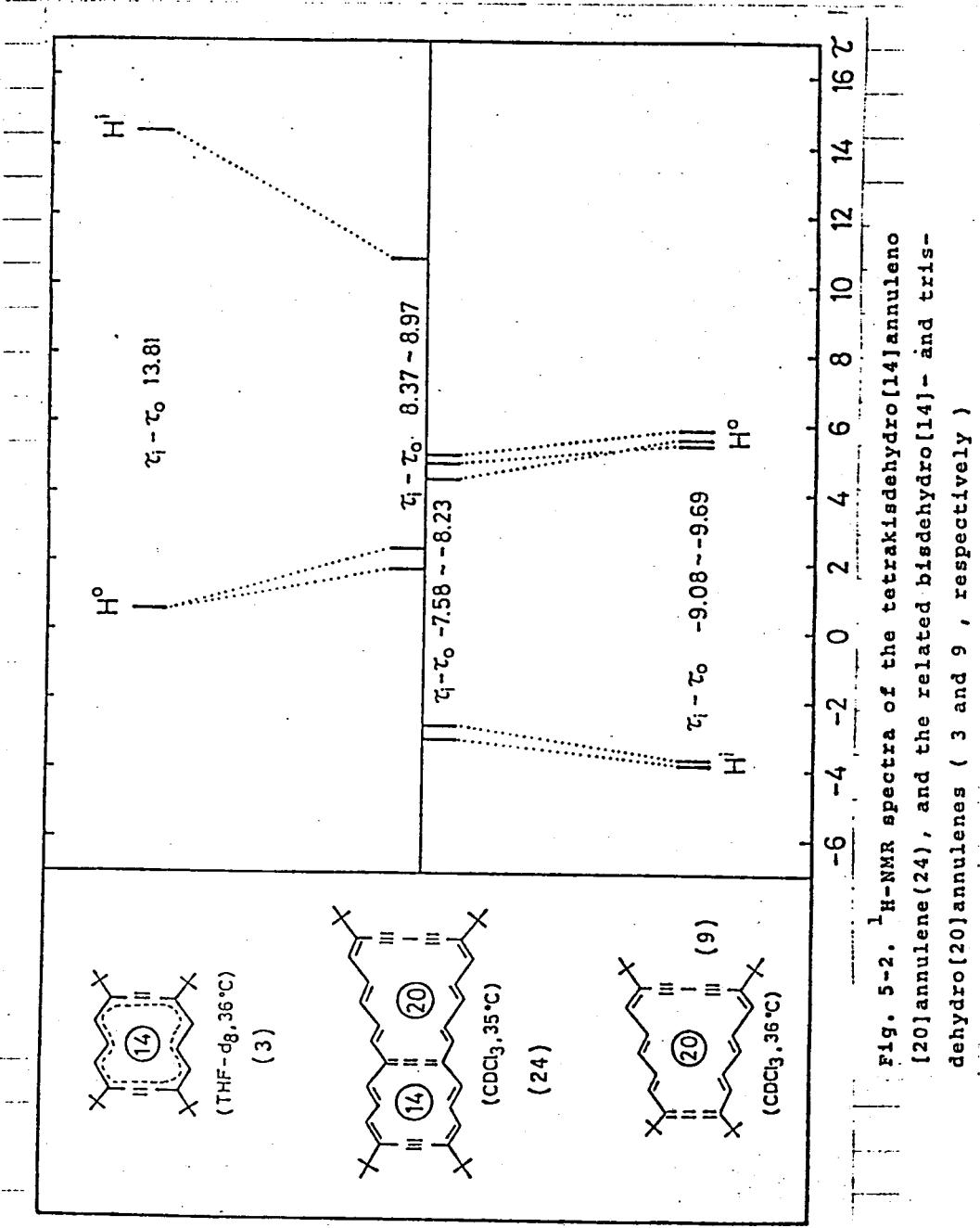


Fig. 5-2. ^1H -NMR spectra of the tetrakisdehydro[14]annuleno[20]annulene(24), and the related bisdehydro[14]- and tris-dehydro[20]annulenes (3 and 9 , respectively)

内プロトンは外磁場シフトなくあり、反磁性環電流の尺度

$\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 8.37~8.97 は母体である bisdehydro[4]annulene (3)

の $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 13.81 に比べて大きく減少している。この場合、母

核に於いては 4π 電子系 (3, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 13.81) の方が 18π 電子系

(4, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 12.80~13.29) より大きな環電流を示すのに対し

20π 電子系を縮環させた場合には、 4π 電子系 (24, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$

8.37~8.97) の方が 18π 電子系 (26, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 8.93~9.87) より環

電流が小さくなる傾向が認められた。同様の傾向は $(4n)\pi$ 電

子系として [6] アスレンを縮環させた tetrakisdehydro[4]annuleno

[16] annulene (23, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 7.66~8.37) と tetrakisdehydro

[16] annuleno [18] annulene (25, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 8.26~9.29) を比較

した場合にも認められ、後述する trisdehydro[4]annuleno

[16] annulene (28, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 6.93~7.83) と trisdehydro[16]

annuleno [18] annulene (29, $\tau_{\text{Ti}} - \tau_0$ 7.60~8.71) の比較に

於いても認められた。

ii) 20員環の環外プロトンは低磁場シフトするのに対し、

環内プロトンは高磁場シフトしており、常磁性環電流の

尺度 $T_{1/2} - T_0 = -7.58 \sim -8.23$ は母体である trisdehydro [20]

annulene (9) の $T_{1/2} - T_0 = -9.08 \sim -9.69$ に比べて大きさはわずか

に減少しているが、その減少の度合は 14π 電子系の場合

ほど大きくない。従って、[4] annuleno [20] annulene

(24.) に於いても、20π 電子系の固有の paratropicity を

保持しようとするのに對し、14π 電子系の diatropicity

は著しく suppress される傾向を示すことが明らかとな

る。

iii) 縮環位置からの距離が遠くなるにつれて、14員環の環

内、環外プロトンが受ける 20員環の shielding 効果は少

くなり、より低磁場にシグナルを示す。一方、20員環

の環内、環外プロトンが受ける 14員環の deshielding 効果

もやはり同様に小さくなる結果、より高磁場にシグナル

を示す。

iv) 14員環部分のカップリング定数は $J_{ab} = 13.8$, $J_{bc} = 13.2 \text{ Hz}$

とほとんど等しく、ππ電子系が高座R非局在化している

ことを示している。一方、20員環部分のカップリング

定数は $J = 11.5, 15.0 \text{ Hz}$ と大きく異なるのであり、後に述べ

る $^{13}\text{C-NMR}$ の結果とともにR, ππ電子系が結合交替してい

ることを示している。14員環部分のカップリング定数

J_{ab} 及び J_{bc} もめずかであるが異なることは、中央にクムレン

結合を有する構造が幾分優位を占めていることを示している

が、これに関する $^{13}\text{C-NMR}$ の議論(3-3-2)のところ

を述べる。

以上の結果は、この分子の14員環に大きな diatropicity が

、又、20員環に大きな paratropicity が認められ、個々の環

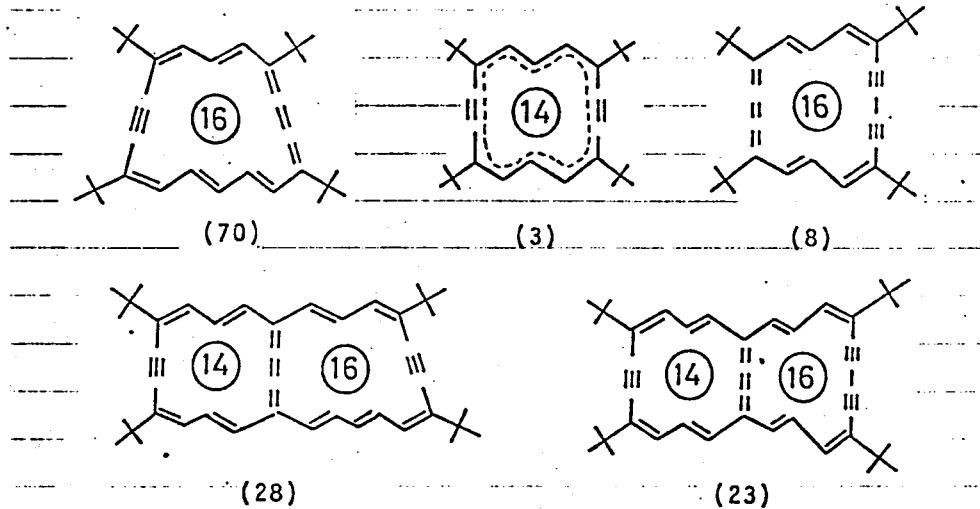
に異なる環電流が誘起されいることを示しているが、周辺

系の寄与を全く否定することは現段階ではできない。

		35°C	0°C	-10°C	-30°C	-50°C
$H^i(20)$	H_b	-3.14	-3.26	-3.30	-3.35	-3.43
	H_d	-2.74	-2.87	-2.90	-2.95	-3.04
$H^o(14)$	H_c	1.79	1.77	1.77	1.76	1.75
	H_a	2.39	2.37	2.37	2.36	2.35
$H^o(20)$	H_a	4.46	4.47	4.48	4.48	4.49
	H_e	4.84	4.86	4.87	4.88	4.89
	H_c	5.09	5.10	5.11	5.11	5.12
t-Bu(14)		8.42	8.42	8.42	8.41	8.41
t-Bu(20)		9.19	9.20	9.20	9.20	9.21
$H^i(14)$	H_b	10.80	10.80	10.81	10.83	10.86

Table 5-2. 1H -NMR parameters of (24) in $CDCl_3$
at 35 °C, 0 °C, -10 °C, -30 °C, and -50 °C
(τ values)

3-3-1-3 Trisdehydro [4]annuleno [16]annulene (28)



既Rオ1章で述べたようく, Trisdehydro [16]annulene(8)⁴⁾は¹H-NMRより強い常磁性環電流の誘起を示す分子である,

Bisdehydro [16]annulene(70)は等価な Kekulé構造が書けるにも拘らず。(8)よりわずかに小さい常磁性環電流の誘起を示す分子である。

これら分子に強い反磁性環電流の誘起を示す分子である。²³⁾これら分子に強い反磁性環電流の誘起を示す分子である。

⁸⁾ Bisdehydro [14]annulene (3)を縮環させて Trisdehydro [4]annuleno [16]annulene (28)と Tetrakis dehydro [4]annuleno

⁷⁾ [16]annulenes (23)の¹H-NMR は以下述べる様に, [16]annulene の構造の変化に対応して興味ある性質を示した。(28)の¹H-

NMR スペクトルを Fig 6-1 に示した。この分子に於いては対称性が失なれかなり複雑になるが、各プロトンの帰属は次の様にして行なった。

T10付近にある 14員環の環内プロトンは、ケミカルシフトを近すぎて、区別して照射することはできなか、たとえば H_a, H_b の照射によりて及び T3付近の夫々スズブの d_{ga}s に変化する。このうち、H_a, H_f 及び H_c, H_d の組は夫々類似の磁気的環境にあることが予想されるが、16員環の shielding effect を考慮すると、縮環位置により近い H_a, H_f の組の方がより高磁場にシグナルを示すことが予想され、その様に帰属した。

一方、T-6へ-7へシグナルを示す 16員環の環内プロトンのうち、一番高磁場側を照射すると T3付近の環外プロトンのうち、乙組の d_{ga}s に変化する。この様な変化は H_b 以外には考えられず、 δ 变化する d_{ga}s は 14員環の deshielding effect を考慮して、より低磁場側を H_d、他方を H_c' と帰属した。 δ 、

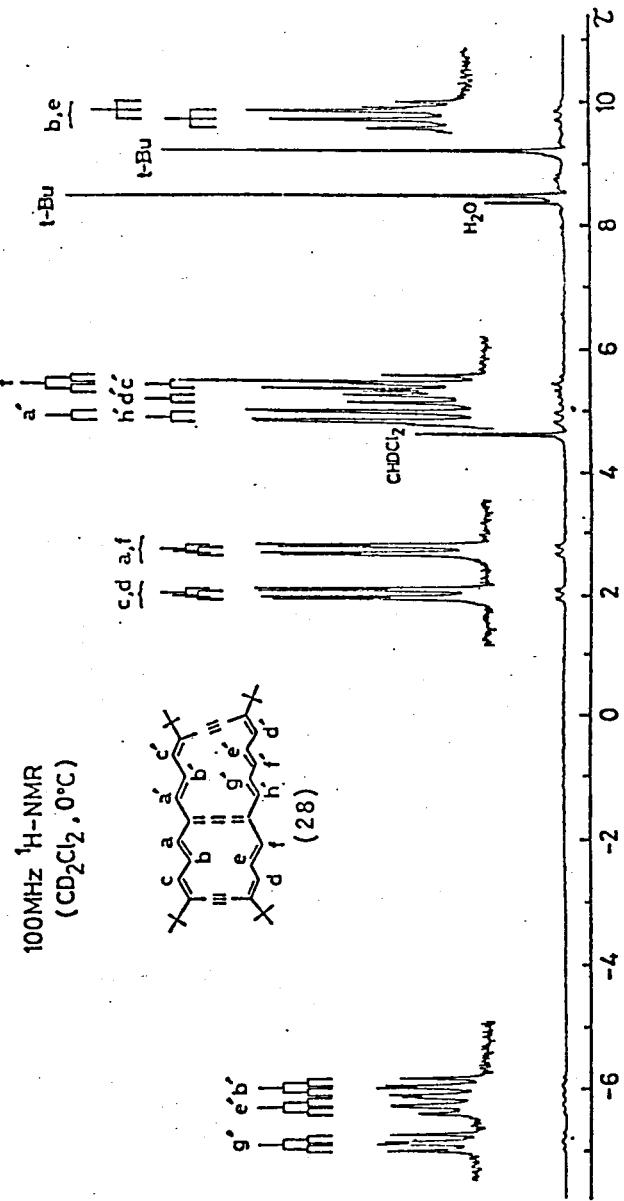


Fig. 6-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (28) in CD_2Cl_2 at 0 °C

残る 2 つの環内プロトンは相手環の deshielding effect を考慮して、より低磁場側を H' とし、その照射によって変化する Δ を H'_1, dd を H'_2 に帰属した。 $\times He'$ を照射することにより H'_1 を確かめた。この際、 He' や H'_2 より低磁場にシグナルを示すのは母体である bisdehydro [16] annulene (70) が本来有しているケミカルシフトの差に因る。この様にして、この分子に於いては、 14π 電子系が強い反磁性環電流の誘起を示すのに對し、 16π 電子系は強い常磁性環電流の誘起を示すことが明らかとなつた。 \times このスペクトルは Table 6-2 に示したように、本質的な温度依存性は示さず、conformation は rigid であると考えられる。 \times \times Table 6-1 には 1H -NMR のパラメーターを、 \times Fig 6-2 には模式図を示したように、環内、環外プロトンのケミカルシフトを母体である bisdehydro [4] annulene (3) 及び bisdehydro [16] annulene (70) と比べてみると、次の様な特徴が明らかとなる。 \times 参考のために、(28) と同じ π 電

子孫である tetrakisdehydro[14]annuleno[16]annulene のケミカル

シフトを Table 6-3 に示した。

i) 14員環の環外プロトンが高磁場シフトするのに対し、環

内プロトンは低磁場シフトであります。反磁環環電流の尺度

$\tau_{\text{H}} - \tau_0$ 6.93 ~ 7.83 は母体である bisdehydro[14]annulene(3)

の $\tau_{\text{H}} - \tau_0$ 13.81 に比べ半分近くまで減少している。特にこの

場合、同じπ電子系である tetrakisdehydro[14]annuleno[16]

annulene(23) の $\tau_{\text{H}} - \tau_0$ 7.66 ~ 8.37 より更に大きく減少して

いる点は興味深い。ii)-方、16員環の環内プロトンはほとん

ど変化せず、環外プロトンがわずかに低磁場シフトする程

度であります。常磁性環環電流の尺度 $\tau_{\text{H}} - \tau_0$ -10.86 ~ -12.28 は母体

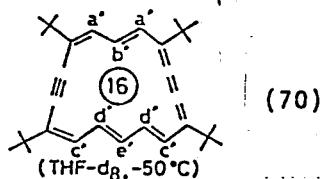
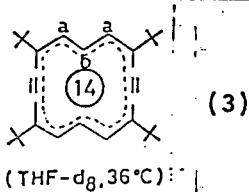
である bisdehydro[16]annulene(70) の $\tau_{\text{H}} - \tau_0$ -11.90 ~ -12.39

に比べ、大きさはほとんど減少していない。

iii)-方電子系、16π電子系とともに、縮環位置に近いほど

相手環の異方性を強く受ける傾向を示す。

14-membered ring		16-membered ring	
outer-proton	H _c /H _d 2.02,2.06(d each,J=13.3) H _a /H _f 2.74,2.78(d each,J=13.7)	inner-proton	H _g -6.82(dd,J=11.5,15.5) H _e -6.22(dd,J=11.5,15.0) H _b -5.92(dd,J=11.5,15.0)
inner-proton	H _b /H _e 9.71,9.85(t-like each)	outer-proton	H _h 4.91(d,J=15.5) H _a 4.94(d,J=15.0) H _d 5.21(d,J=11.5) H _c 5.42(d,J=11.5) H _f 5.46(dd,J=11.5,15.0)
t-Bu	8.39(s)	t-Bu	9.22(s)
$\tau_i - \tau_0$	6.93 ~ 7.83	$\tau_i - \tau_0$	-10.86 ~ -12.28



outer-proton	H _a 0.58(d, J=13.5)
inner-proton	H _b 14.39(t, J=13.5)
t-Bu	8.10(s)
$\tau_i - \tau_0$	13.81

inner-proton	H _d -6.49(t, J=13.5) H _b -6.15(t, J=13.5)
outer-proton	H _c 5.50(d, J=13.5) H _a 5.75(d, J=13.5) H _e 5.90(t, J=13.5)
t-Bu	9.34(s), 9.38(s)
$\tau_i - \tau_0$	-11.90 ~ -12.39

Table 6-1. ^1H -NMR parameters of the tetrakisdehydro[14]-annulene[16]annulene(28), and the related bisdehydro[14]-and [16]annulenes (3 and 70, respectively)

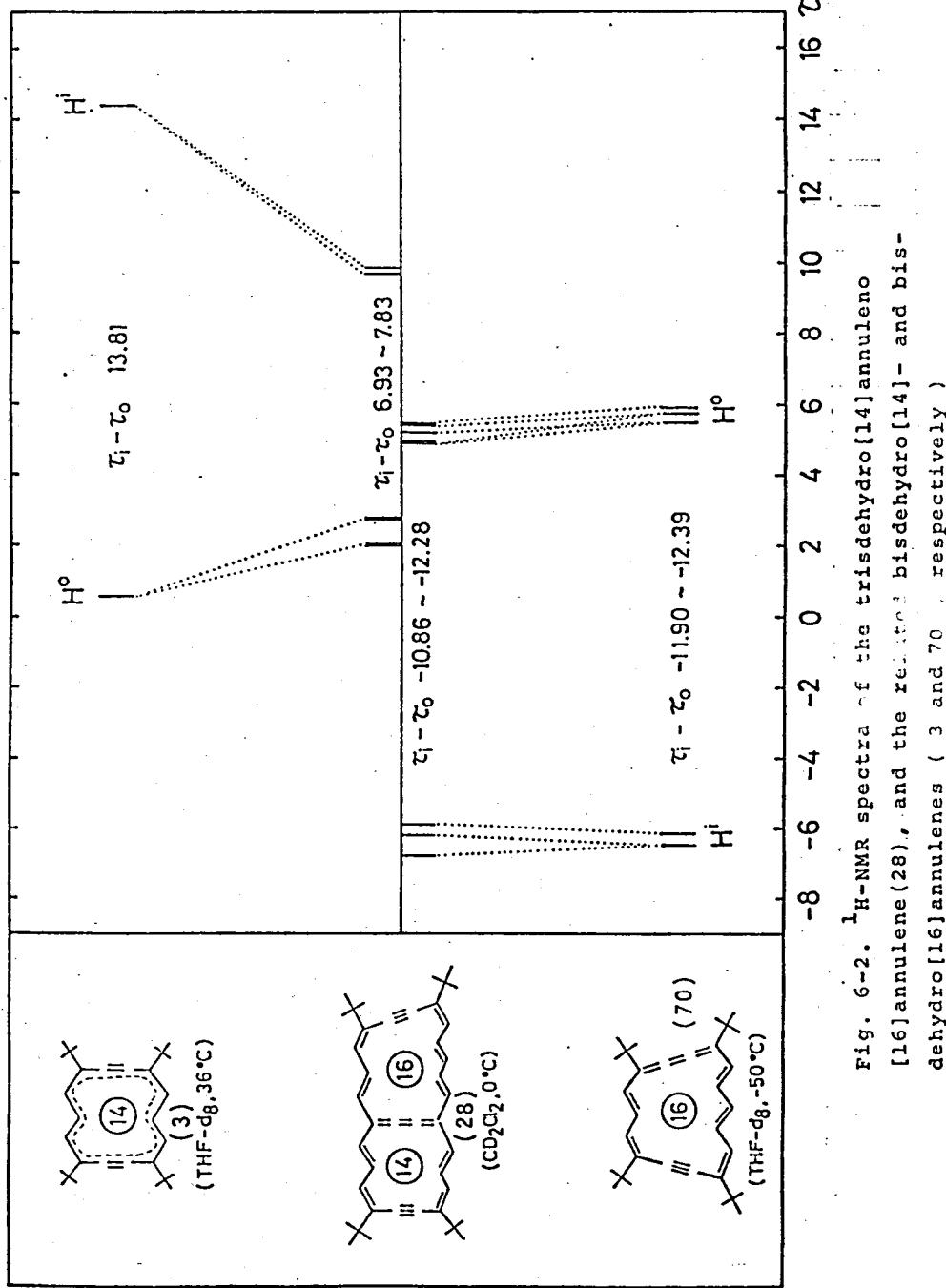


Fig. 6-2. ^1H -NMR spectra of the trisdehydro[14]annulene [16]annulene (28), and the related bisdehydro[14]- and bisdehydro[16]annulenes (3 and 70, respectively)

		0 °C	-30 °C	-55 °C
$H^i(16)$	H_g'	-6.82	-6.96	-7.04
	H_e'	-6.22	-6.38	-6.47
	H_b'	-5.92	-6.04	-6.11
$H^o(14)$	H_c'/H_d'	2.02, 2.06	2.04, 2.08	2.05, 2.09
	H_a'/H_f'	2.74, 2.78	2.77, 2.80	2.78, 2.81
$H^o(16)$	H_h'	4.91	4.96	4.98
	H_a'	4.94	4.98	5.00
	H_d'	5.21	5.26	5.29
	H_c'	5.42	5.48	5.52
	H_f'	5.46	5.50	5.52
$t\text{-}Bu(14)$		8.39	8.53	8.55
$t\text{-}Bu(16)$		9.22	9.26	9.29
$H^i(14)$	H_b'/H_e'	9.71, 9.85	9.76, 9.91	9.78, 9.94

Table 6-2. 1H -NMR parameters (τ values) of (28) in CD_2Cl_2 at 0 °C, -30 °C, and -55 °C

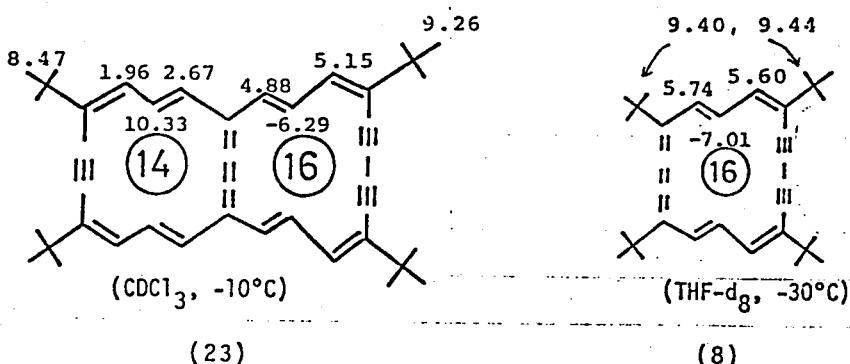


Table 6-3. 1H -NMR parameters of the tetrakisdedro[14]-annuleno[16]annulene (23) and trisdedro[16]annulene (8)

iv) 14員環部分のカップリング定数は $J=13.8$, 13.6 Hz とほとんど

ど等しく、 π 電子が高度に非局在化していることを示す。

一方、16員環は $J=11.5$, 15.0 Hz と大きく異なっており、結合

交換を示している。

以上の結果は、既に伊守田らにより tetrakisdehydro [4]annuleno

[6]annulene(23) に於いて見出された傾向とかなり類似して

いるが、幾つかの点で相異を示す。即ち、

母族に於いては、Trisdehydro [6]annulene(8, $\tau_1-\tau_6$

$-12.60 \sim -12.75$) の方が bisdehydro [6]annulene(70, $\tau_1-\tau_6$

$-11.90 \sim -12.39$) より大きな環電流効果を示すのに対し、これ

に 14 π 電子系を縮環させた tetrakisdehydro [4]annuleno[16]

annulene(23, $\tau_1-\tau_6 -11.17 \sim -11.44$) と trisdehydro [4]annuleno

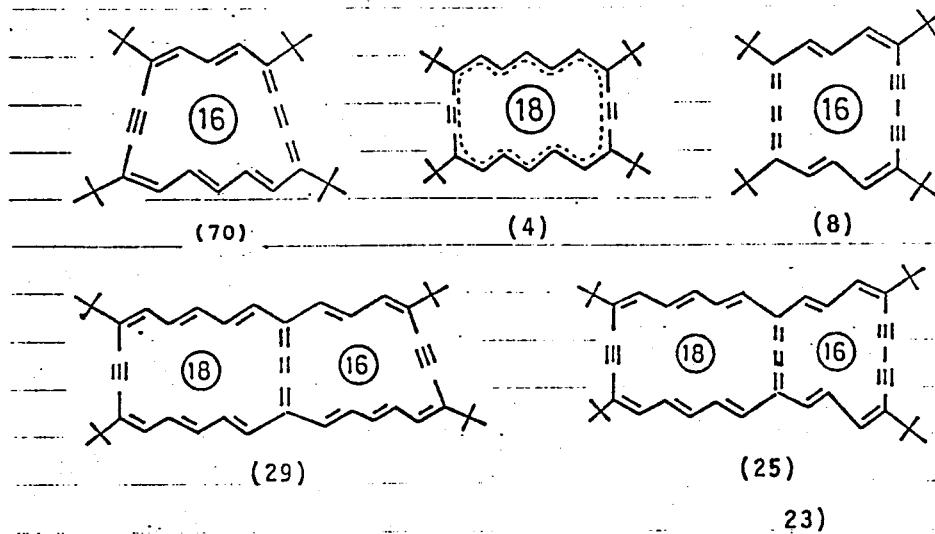
[6]annulene(28, $\tau_1-\tau_6 -10.86 \sim -12.28$) に於いては、ほとん

ど差は認められなくなる。又、14 π 電子系の環電流効果は

i) に述べたように、(28) < (23) となる。

従つて、トリステビドロ [4] アスレノ [6] アスレン (28)
はテトラキステビドロ [4] アスレノ [6] アスレン (23) と同様
に、14員環に大きな反磁性環電流の誘起を、又、16員環には
大きな常磁性環電流の誘起を示し、個々の環に独立に異なる
向きの環電流が誘起されていることを示唆している。しかし
がら、周辺24π電子系の寄与を現段階で全く否定することは
できず、寧ろ、周辺系の寄与が (28) と (23) に於いてめずかな
がら異なることを示唆しているのではないと考えら
れる。

3-3-1-4. Trisdehydro[16]annuleno[8]annulene (29).



次に、paratropicなbisdehydro[16]annulene(70)はdiatropicなbisdehydro[8]annulene(4)の縮環したTrisdehydro[16]annuleno[8]annulene(29)の性質と同じπ電子系²⁶⁾、[16]annulene部の構造が異なるtetrakisdehydro[16]annuleno[18]annulene(25)と比較して述べる。(29)の¹H-NMRスペクトルはFig-1に示すように、かなり複雑なパターンを示しているが、帰属は次の様に行なった。18員環の環内プロトンは τ 9~10付近にシグナル部分に分離したシグナルを示すが、16員環のshielding effectを考慮して、より高磁場の二組のもとをH_b, H_iに、他方

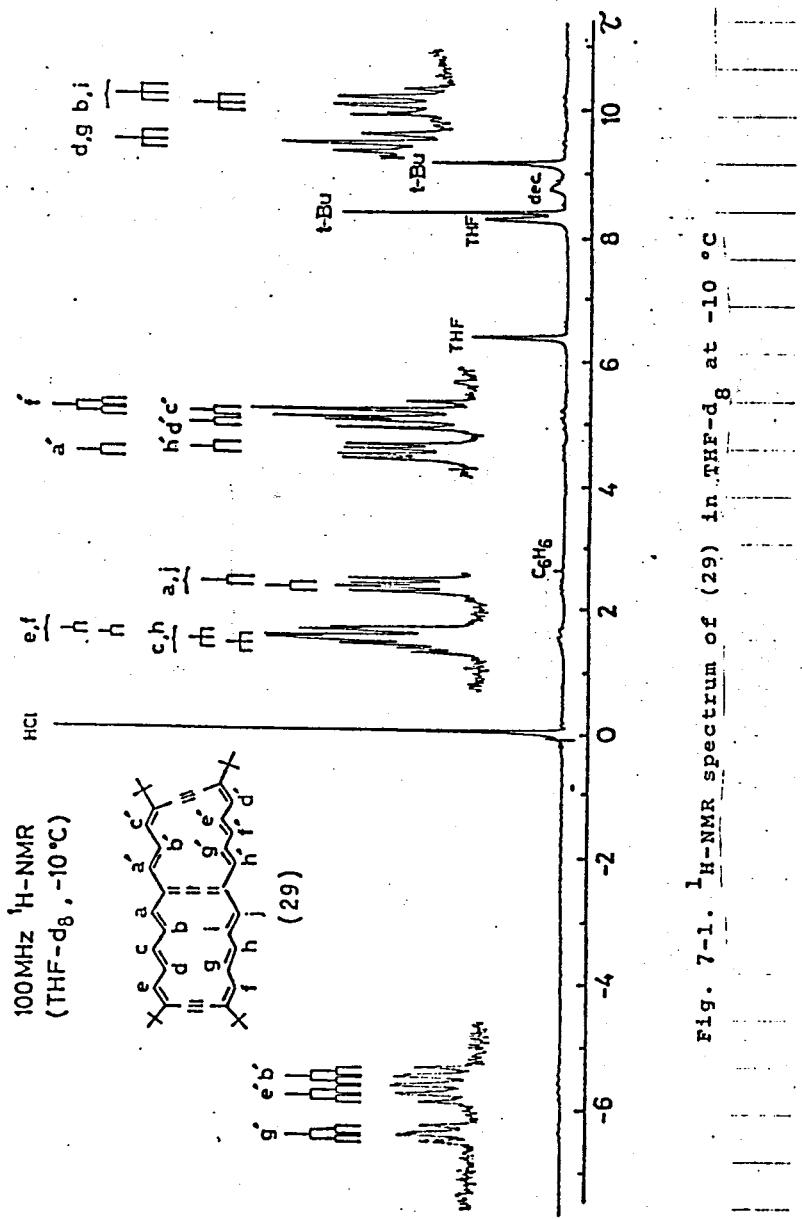


Fig. 7-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (29) in THF-d_8 at -10 °C

の τ を H_d, H_g に帰属した。 H_d, H_g を照射すると変化する二組

の d を H_e, H_f に、又変化する二組の τ を H_c, H_h に帰属した。

H_b, H_i の照射により変化する二組の d を H_a, H_j に帰属した。

一方、16員環は3-3-1-3を述べた(28)とほとんど等しいバ

ーンを示すが、同様にデカップルすることにより帰属した。

この際、ケミカルシフトの位置が極めて近い H_a' と H_h' の位置は

(28)の場合とは逆になっていた。 H_f' の dd は H_c' に重合して腐

端に見えているが、 CD_2Cl_2 中で測定すると分裂を観測でき

たので、一応その様な帰属をしておいた。さて、スペクト

ルから明らかのように、この分子に於いては 18π 電子系が強

い反磁性環電流の誘起を示すのに對し、 20π 電子系は強い常

磁性環電流の誘起を示した。又、カップリング定数は、 18π 電子系が $J=13.5\text{ Hz}$ (精密測定は行なっていない) と等しく、

非局在化していることを示すのに對し、 16π 電子系は $J=11.5$,

15.0 Hz と大きく異なりおり、結合交替を示唆している。又、

Table 7-1 には $^1\text{H-NMR}$ の パラメータを示す。

Fig 7-2 にはその模式図を示す。環内、

環外プロトンのケミカルシフトを母体である bisdehydro [6]annulene (4)

²⁶⁾ 及び Bisdehydro [6]annulene (70) ²³⁾ と比較する

と次の様な傾向を示す。(又, Tetrakisdehydro [6]annulene [18]

¹²⁾ annulene (25) の $^1\text{H-NMR}$ パラメータを Table 7-2 に示す。

(た。)

i) 18員環の環外プロトンは高磁場シフトするのに対し、環

内プロトンは低磁場シフトしており、反磁性環電流の尺度

$\tau_{\text{i}} - \tau_0$ 7.60 ~ 8.71 は母体である bisdehydro [18]annulene (4)

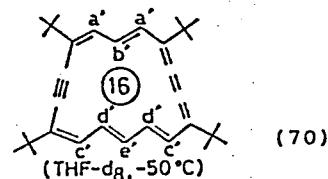
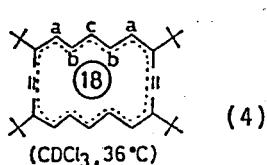
の $\tau_{\text{i}} - \tau_0$ 12.80 ~ 13.29 に比べて大きく減少している。特に

この減少の度合は、同じπ電子系である tetrakisdehydro

[16]annulene [18]annulene (25) の $\tau_{\text{i}} - \tau_0$ 8.26 ~ 9.29 より

わざかではあるが大きい。又、この場合、母核に於いては

18-membered ring		16-membered ring	
outer-proton	H _c /H _h 1.47, 1.54(t each, J=13.5) H _e /H _f 1.62, 1.66(d each, J=13.5) H _a /H _j 2.39, 2.47(d each, J=13.5)	inner-proton	H _g -6.35(dd, J=11.5, 15.0) H _e -5.71(dd, J=12.0, 14.5) H _b -5.42(dd, J=11.5, 15.0)
inner-proton	H _d /H _g 9.47(t, J=13.5) H _b /H _i 10.07, 10.18(t each, J=13.5)	outer-proton	H _a 4.53(d, J=15.0) H _h 4.60(d, J=15.0) H _d 5.00(d, J=12.0) H _c 5.17(d, J=11.5) H _f 5.24(dd)
t-Bu 8.37(s)		t-Bu 9.17(s)	
$\tau_i - \tau_0$ 7.60 ~ 8.71		$\tau_i - \tau_0$ -9.95 ~ -11.59	



outer-proton	H _c 0.13(t, J=13.0) H _a 0.62(d, J=13.0)
inner-Proton	H _b 13.42(t, J=13.0)
t-Bu	8.03(s)
$\tau_i - \tau_0$	12.80 ~ 13.29

inner-proton	H _d -6.49(t, J=13.5) H _b -6.15(t, J=13.5)
outer-proton	H _c 5.50(d, J=13.5) H _a 5.75(d, J=13.5) H _e 5.90(t, J=13.5)
t-Bu	9.34(s), 9.38(s)
$\tau_i - \tau_0$	-11.90 ~ -12.39

Table 7-1. ¹H-NMR parameters of the tetrakisdehydro[16]-annuleno[18]annulene(29), and the related bisdehydro[18]-(4) and [16]annulenes(70)

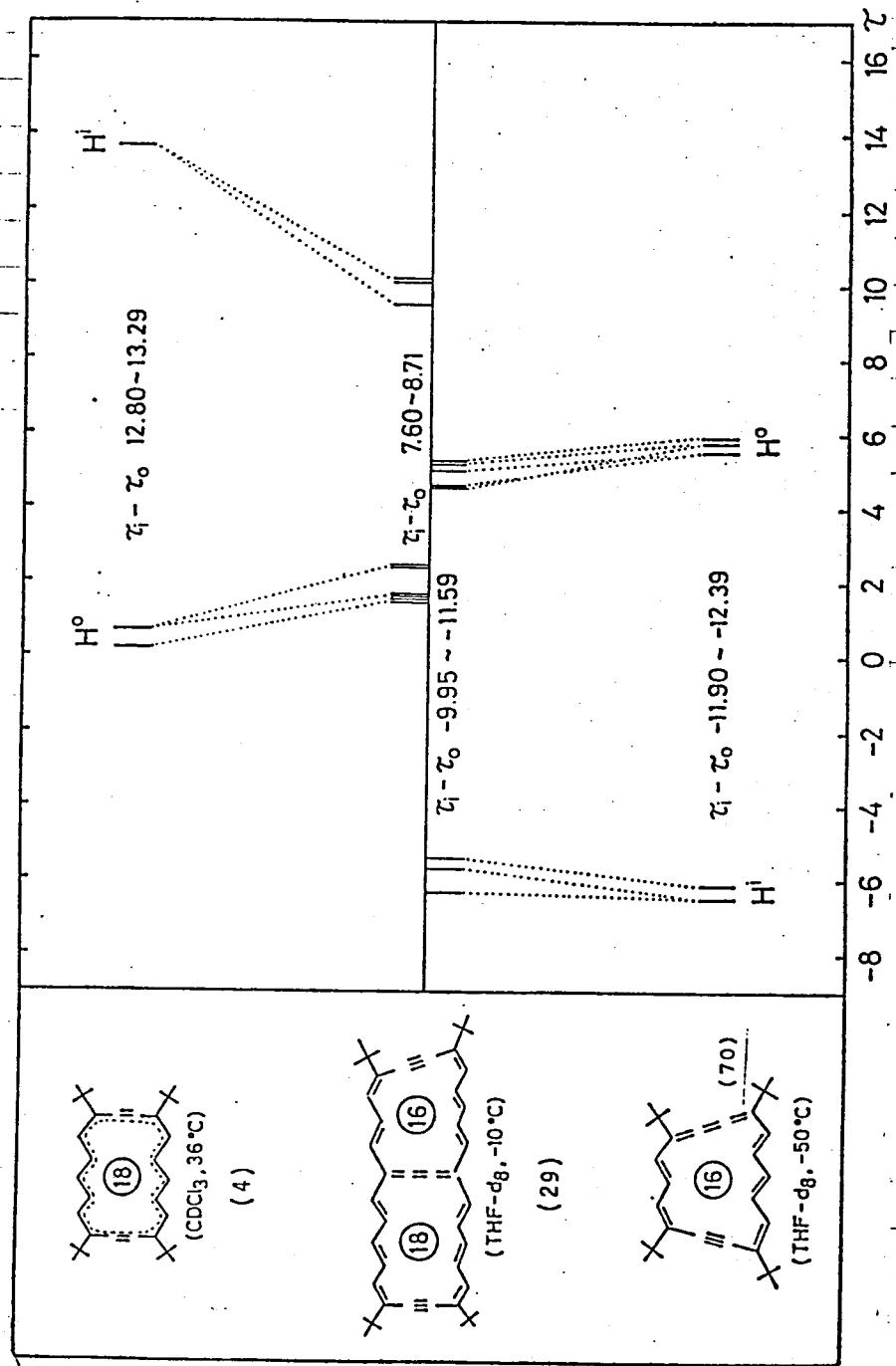


Fig. 7-2. ^1H -NMR spectra of the trisdehydro[16]annuleno[18]annulene(29) and the related bisdehydro[18]- and [16]annulenes(4 and 70 , respectively)

14π 電子系の方が 18π 電子系より大きな環電流効果を示すの

に対し、 16π 電子系を縮環させた場合には、 14π 電子系の環電流効果の方が逆に小さく現われている。

ii) - す、 16 員環の環内プロトンは低磁場シフトするのに對

し、環内プロトンは高磁場シフトしており、常磁性環電流

の尺度で $-T_0 - 9.97 \sim -11.59$ (母体である bisdehydro [16]

annulene (70) の $T_0 - 11.90 \sim -12.39$ に比べ 大きさは

減少しているが、その減少の度合は 18π 電子系の場合ほど大きくない。又、この減少の度合は、より大きな環電流

効果を示す 14π 電子系を縮環させた trisdehydro [4]annuleno

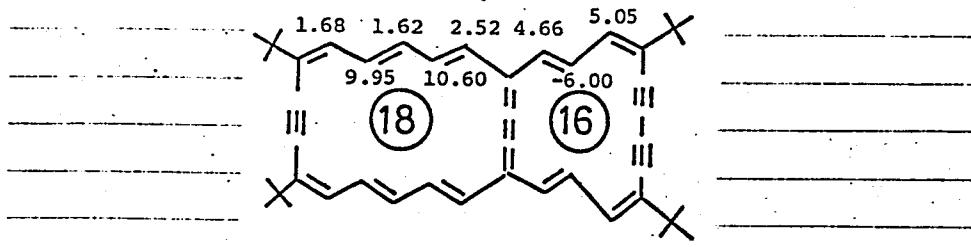
[16]annulene (28) よりも少し大きく現われており；

tetrakisdehydro [4]annuleno [16]annulene (23) 及び

tetrakis dehydro [6]annuleno [8]annulene (25) と同程度

である。

iii) 18π 電子系、 16π 電子系ともに、縮環位置に近いほど相



$(CDCl_3, 0^\circ C)$

1H -NMR parameters of the tetrakisdehydro[16]annuleno-[18]annulene (25).

手環の異方性を強く受ける。

以上の結果は、既に放野、仲りらにより合成された tetrakisdehydro-

[16]annuleno-[18]annulene (25) の傾向とよく類似しており、

この分子に於いても、 16π 電子系が本来の paratropicity を保持しようとするのに對し、 18π 電子系の diatropicity は著しく suppress される傾向を示すことが明らかとなつた。(か

(ながら、trisdehydro[14]annuleno-[16]annulene (28) を

見出された [16]annulene 部の構造による環電流効果の相異

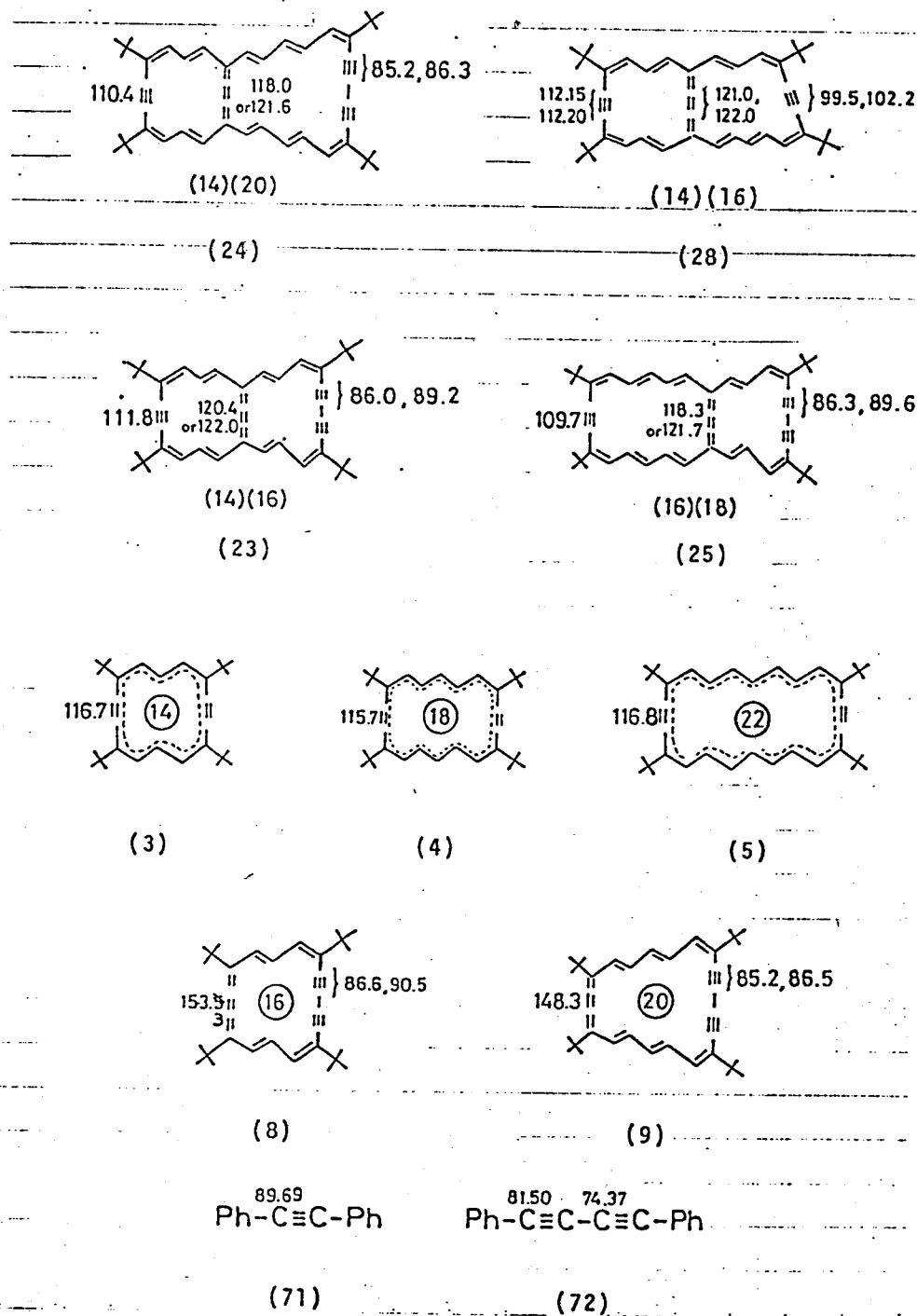
は、わずかながら認められるが、それほど大きくは現われないようである。

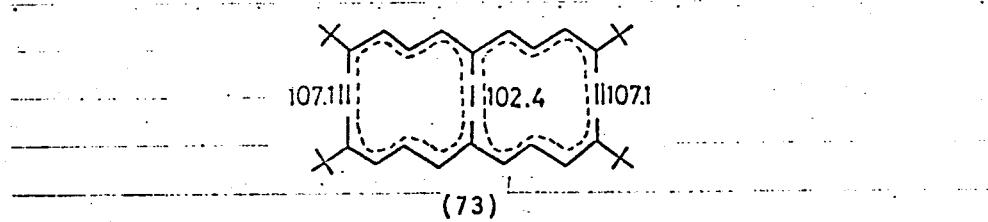
3-3-乙 ^{13}C -NMR 一々の構造について

Fig 8-1には、今回測定した tetrakisdehydro[4]annuleno[20] annulene(24) 及び trisdehydro[14]annuleno[16]annulene(28) の ^{13}C -NMR に於ける sp-混成炭素原子のケミカルシフトを参照化合物とともに示してある。

ビスデヒドロ[4n+2]アヌレン(3), (4), (5)は sp-混成炭素原子のシグナルを通常のアセチレン、ケムレン領域の中間に一本示すのみであり、これらの系の sp-混成炭素原子がアセチレン-ケムレンの hybrid nature を有することを示しており、オレフイン部のカップリング定数が $J=13.5\text{ Hz}$ と等しいこともこの様に高度に非局在化した構造を支持していると考
²⁾⁹⁾えられる。又、このケミカルシフトは等価な二つの resonance structure のアセチレン、ケムレン炭素原子に対し、夫々 $\delta=185\text{ ppm}$, 153 ppm を割り当えた 算術平均値 [$\delta=(185+153)/2 = 169\text{ ppm}$] ともよく一致している。²⁾一方、トリスデヒドロ[4n]

Fig. 8-1. ^{13}C -chemical shifts (δ values) of the sp-hybridized carbon atoms in the annulenoannulenes and the related compounds.





アスレン(8), (9)の Δ^p -混成炭素原子は通常のアセチレン

領域に分布、クムレン領域に1本のシグナルを示す。4n+2
電子系がブタトリエントシアセチレン・ユニットから成る図の様
な構造の寄与が大きいことを示しており、 ${}^1\text{H-NMR}$ で認められ
たカップリング定数 ($J=11, 15 \text{ Hz}$)もこの様な結合交替構造を支
持していると考えられる。⁹⁾ X, trisdehydro[4]annuleno[4]
annulene (73)の Δ^p -混成炭素原子は非常に近い位置に2本の
シグナルを示しており、この分子が三つのほぼ等価な Kekulé
構造の共鳴混成体と考えられることを示している。²⁾³⁰⁾

1. Tetrakisdehydro[4]annuleno[20]annulene (24)

complete decoupled spectrumは予想されたようR, *t*-Bu
基の千般炭素及びメチル炭素原子のシグナルが夫々2本づつ
現われ、不飽和炭素原子も15本のシグナルをすべて示す。

δp -混成炭素のシグナルは、更に off-resonance spectrum の結果を $tetrakisdehydro[4]annuleno[16]annulene(23)$ と比較して求めた。 δp -混成炭素原子については、本数が多く、明確な帰属はできていない。 δp -混成炭素原子のケミカルシフトに着目すると、次の様な傾向を示す。

- i) $\pi\pi$ 電子系の周辺 δp -混成炭素は通常のアセチレン領域に一本のシグナルを示し、その値は母体である $trisdehydro[20]annulene(9)$ とほとんど等しい。又、 1H -NMRで認められたカップリング定数 ($J=11.5, 15.0$ Hz) もこの様な結合交替構造を支持していると考えられる。
- ii)- 亦、 $\pi\pi$ 電子系の周辺 δp -混成炭素原子は母体である $bisdehydro[14]annulene(3)$ と $trisdehydro[4]annuleno[4]annulene(73)$ の中間にシグナルを示す。又、中央の δp -混成炭素原子は水素原子を持たない縮環位置のラジカル混成炭素原子とケミカルシフトが近く、一義的な帰属はでき

ないが、いずれの値をとっても母体である bisdehydro[4]

annulene(3)に近い。

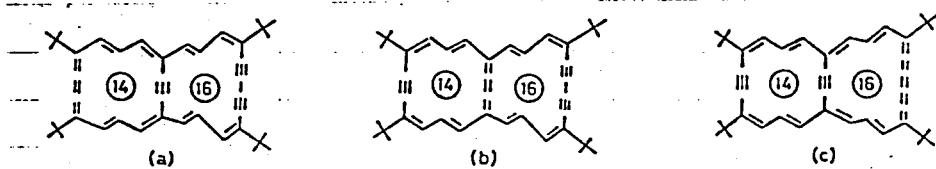
同様の傾向は tetrakisdehydro [4]annuleno[6]annulene (23) 及

び tetrakisdehydro [6]annuleno[8]annulene (25) に於いても

認められ、この傾向が tetrakisdehydro [n]annuleno[4n'+2]

annulene に一般的なものであることが確かめられた。

以上の結果は、例として (23) の場合を示したように、tetrakisdehydro



(23)

[n]annuleno[$4n'+2$]annulene (24), (23), (25) が ($4n'+2$) π /

電子系部分に於いて aromaticな π 電子構造を有する $\pi\pi^*$ の

canonical form (a), (b) の resonance hybrid と考えらるべき

を示唆しており、(c) の構造の寄与は認められない。この傾向

は真中の結合の単結合性が増加するアルキル置換ベンゾシク

ロブタジエンの構造と対照的である。この際、 $^1\text{H-NMR}$ を認め

31)

られた (δ + τ) π 電子系のカップリング定数のめざかず差 ($J = 13.2, 13.8 \text{ Hz}$) は $^{13}\text{C-NMR}$ の結果とともに、中央にブタトリエニ結合を有する構造 (b) の寄与がめざかずながら勝っていることを示唆している。^{11,12)}

2. Trisdehydro[4]annuleno[16]annulene (28)

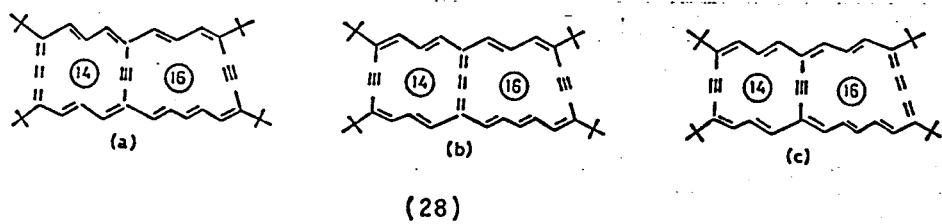
complete decoupled spectrum は $t\text{-Bu}$ 基の 4 級炭素原子及びメチル炭素原子のシグナルを大きく 3 本づつ示すが、ケミカルシフトの値及び分子の形を考慮すると、14員環側がケミカルシフト等価に現われていると考えられる。不飽和炭素原子は 4 本のシグナルを示し、予想より 2 本少ない、これは恐らく 14 員環の sp^2 -混成炭素原子が重なっていることに因ると考えられるが、積分による確認はまだ行なっていない。 sp^2 -混成炭素原子の帰属は、そのケミカルシフトが tetrakisdehydro[4]annuleno[16]annulene (23) に近い値を示すことを仮定して決めた。 \times 、 sp^2 -混成炭素原子は、分子に於ける対称性が失

なれば、シグナルが非常に多く、off-resonanceによる帰属は困難である。

^{13}C 電子系の周辺 sp -混成炭素原子は、母体である bisdehydro [4]annulene (3) より約 4.7 ppm 高磁場にシグナルを示し、中央の sp -混成炭素原子は (3) より約 4 ppm 低磁場にシグナルを示す。又、 ^{13}C 電子系の周辺 sp -混成炭素原子は通常のアセチレン領域より 10 ppm 以上低磁場にシグナルを示すが。 ^1H -NMRで認められたカップリング定数 ($J=11.5, 15.0 \text{ Hz}$) とともに結合交替構造を支持していると考えられる。又、この値は trisdehydro [4]annuleno [4]annulene (72) 及び中央の sp -混成炭素原子のケミカルシフトに極めて近い。tetrakisdehydro [6]annuleno [6]annulene (23) とのケミカルシフトの相異が母体の [6]annulene 部の構造に由来するものかどうかに関しては、bisdehydro [6]annulene (70) の ^{13}C -NMRが得られていないので明らかではない。又、例としてジエニルアセチレン

(71) とジフェニルジアセチレン(72)を示したように、アセチレン unit とジアセチレン unit の差はかなり大きい (ca. 8 ppm) ことが報告されている。³²⁾ 母体である bisdehydro [16]annulene (70) は非常に不安定であるから、歪に因る factor も考慮する必要があるが、これらをどの程度に評価するかは難かい問題である。³³⁾

以上の結果は、trisdehydro [4+4]annuleno[16]annulene (28) の π 電子系部分が aromatic な π 電子構造を有する 3 つの canonical form (a), (b) が主になされた resonance hybrid であることを示す。



図示している。すなはち、 $^1\text{H-NMR}$ で認められた π 電子系のカップリング定数のわずかな差 ($J=13.3, 13.7 \text{ Hz}$) は $^{13}\text{C-NMR}$ の結果とともに、やはり構造 (b) の寄与がわずかに勝つ、といふことを示唆しており、既述べた

Tetrakisdehydro [n]annuleno [$4n'+2$]annulene の傾向とも

一致している。又、周辺24V電子系としては(b)の構造の寄与を考えれば良い訳であるが、トリステヒドロ[14]アスレン
[16]アスレン(28)とテトラキスデヒドロ[4]アスレン[16]
アスレン(23)に於ける環電流効果の差は、(28b)と(23b)
の寄与がわずかながら異なる、といふと考へれば説明できるよ
うに思う。

3-3-3. 電子スペクトル

3-3-3-1. Tetrakisdehydro[4n]annuleno[4n'+2]annulene.

シクロヘキサン中、室温に於ける tetrakisdehydro[8]annuleno[20]annulene (26) 及び [4f]annuleno[20]annulene (24) の電子スペクトルを同様の構造を有する [4f]annuleno[16]annulene (23) 及び [16]annuleno[18]annulene(25) とともに Fig. 9-1 に示した。又、そのデータは Table 9-1 にまとめてある。但し、(23) 及び (25) は THF 中のデータである。又、(26) は余り安定ではなく、定性的な吸収極大のみを示してある。いずれも類似したかなり特徴的なスペクトラルパターンを示し、長波長部のブロードな吸収帶は、少々旋動構造の様なものが現われている点を除けば、デヒドロ[4n]アスレンに類似しているが、周辺が同じスピル電子系である [4f]annuleno[20]annulene (24) と [16]annuleno[18]annulene (25) に於いては、(24) の方が

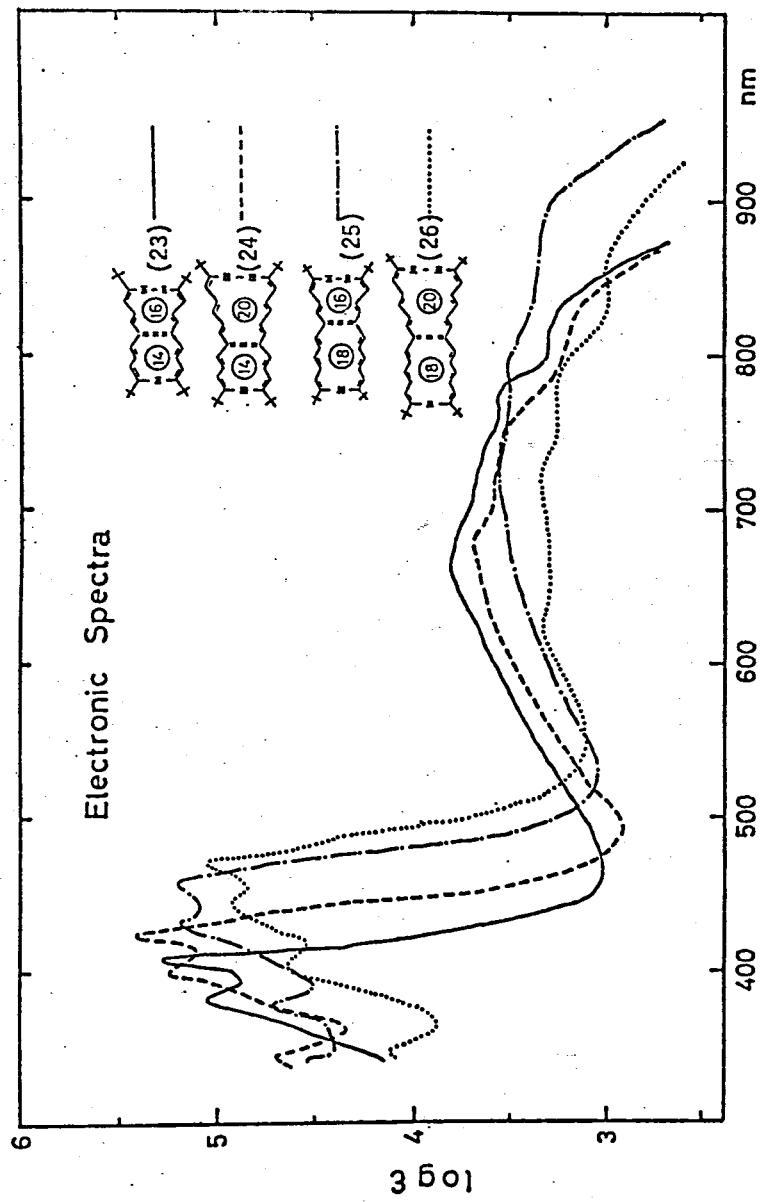


Fig. 9-1. Electronic spectra of tetrakisdehydroannulenes [14][16] (23), [14][20] (24), [16][18] (25) and [18][20] (26).
 (23) and (25) in THF
 (24) and (26) in cyclohexane

Table 9-1. Absorption maxima in electronic spectra
of the tetrakisdehydroannulenoannulenes (23), (24),
(25) and (26). (26): qualitatively.

[14][16]:(23)	[14][20]: (24)	[16][18]: (25)	[18][20]
233(16,600)	247sh(17,200)	250(17,500)	: (26)
240(17,100)	254sh(21,000)	281sh(13,100)	
265(14,700)	258sh(22,600)	293sh(14,100)	
278(14,800)	264.5(24,500)	304(15,600)	
304sh(37,300)	299(21,500)	324sh(21,800)	365
315.5(47,700)	330(40,600)	339(36,500)	387
329sh(41,300)	343.5(49,300)	377(51,400)	416sh
384(124,000)	386sh(74,900)	430(154,000)	440
<u>407(196,000)</u>	<u>399.5(173,900)</u>	<u>457(161,000)</u>	<u>467</u>
676(4,520)	<u>423.5(262,000)</u>	725(3,780)	481.5
750sh(3,120)	435sh(77,100)	792(3,380)	491.5
830sh(1,520)	600sh(3,040)	881(2,360)	623.5
	648sh(4,400)		715
	680(4,980)		776
	734sh(3,780)		
	812sh(1,630)		863

より短波長に吸収を示しており、"アセチレン-ケムレン" デ
ビドロ $[4n+z]$ アヌレン $[4n'+z]$ アヌレンとは異なる傾向を示す。
2)

3-3-3-2. Trisdehydro $[4n]$ annuleno $[4n+z]$ annulene

Tetrakisdehydro $[4]$ annuleno $[16]$ annulene (23) 及び $[16]$ annuleno
 $[18]$ annulene (25) とは 16π 電子系の構造が異なる Trisdehydro $[4]$
annuleno $[16]$ annulene (28) 及び Trisdehydro $[16]$ annuleno
 $[18]$ annulene (29) の電子スペクトルを Fig. 9-2, Fig. 9-3 に

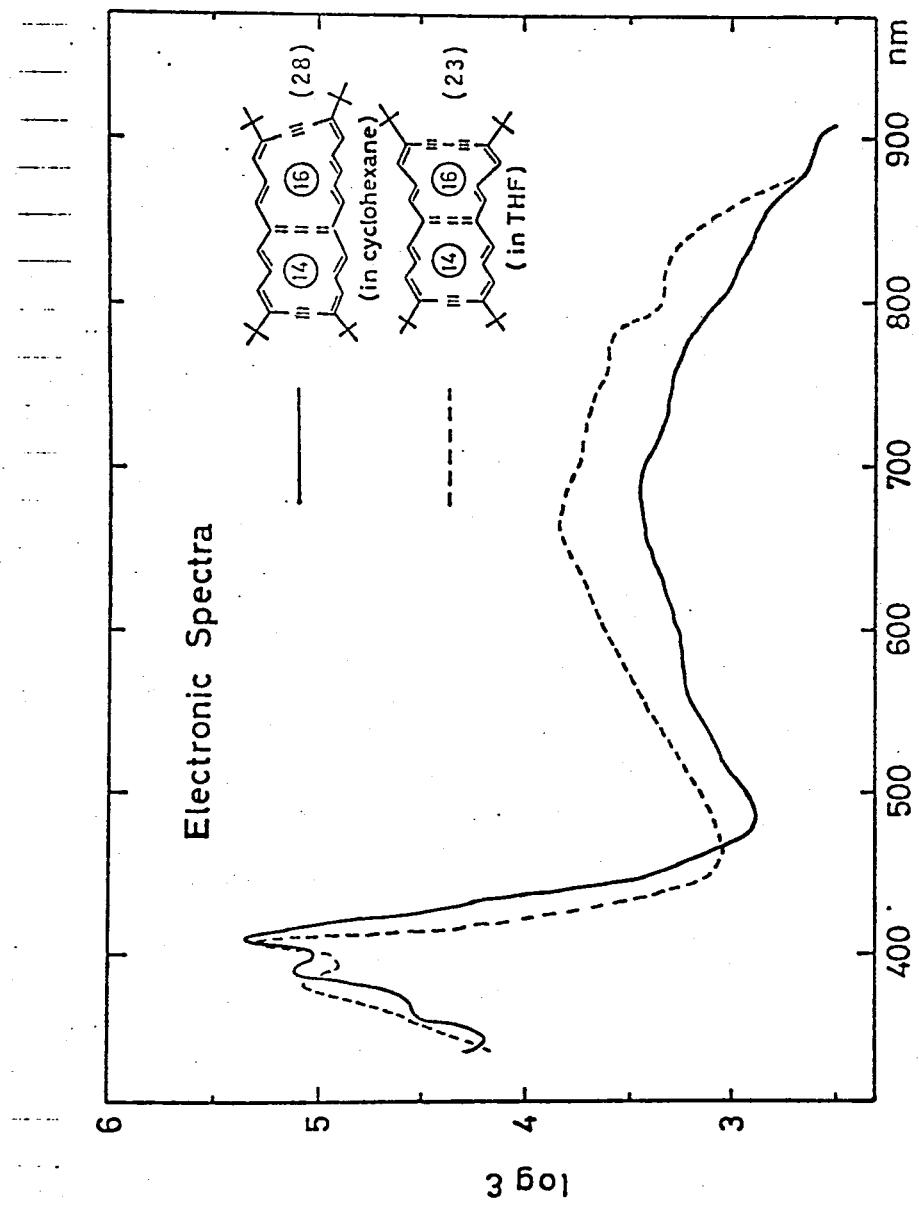


Fig. 9-2. Electronic spectra of trisdehydro[14]annuleno[16]annulene (28) and tetrakisdehydro[14]annuleno[16]annulene (23).

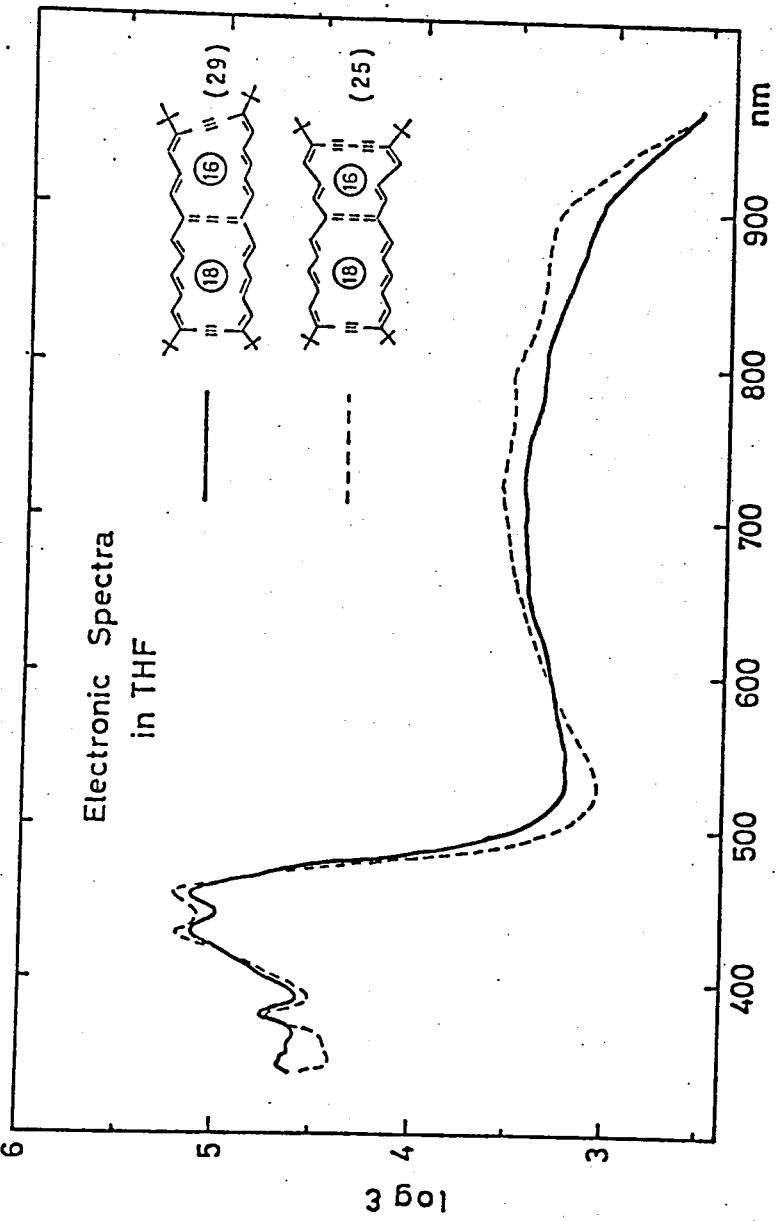


Fig. 9-3. Electronic spectra of trisdehydro[16]annuleno[18]annulene (29) and tetrakisdehydro[16]annuleno[18]annulene (25) in THF.

[14][16]: (28)	[14][16]: (23)	[24]: (10)
225sh(14,300), 239sh(18,100)	233(16,600), 240(17,100)	301(16,200)
245(18,700), 265(14,600)	265(14,700), 278(14,800)	312(18,900)
277(14,200), 299sh(22,000)	304sh(37,300), 315.5(47,700)	356sh(77,000)
311sh(43,200), 323(57,600)	329sh(41,300), 384(124,000)	<u>369(112,000)</u>
334sh(33,600), 371sh(55,500)	<u>407(196,000)</u> , 676(4,520)	392sh(39,900)
388(126,200), <u>409(206,300)</u>	750sh(3,120), 830sh(1,520)	417sh(5,080)
581sh(1,630), 676(2,630)		435sh(2,510)
750sh(1,840), 840sh(760)		614(2,150)
		660(2,000)
		730sh(1,330)
		820sh(382)

[16][18]: (29)	[16][18]: (25)
345(40,600), 349sh(45,000)	250(17,500), 281sh(13,100)
358(41,800), 378(56,800)	293sh(14,100), 304(15,600)
<u>431(130,100)</u> , <u>456(132,500)</u>	324sh(21,800), 339(36,500)
680sh(2,730), 733(2,780)	377(51,400), 430(154,000)
805sh(2,210), 910sh(1,120)	<u>457(161,000)</u> , 725(3,780)
	792(3,380), 881(2,360)

Table 9-2. Absorption maxima in the electronic spectra of the [14]annuleno[16]annulenes (28), (23) and the [16]annuleno[18]annulenes (29), (25), and trisdehydro[24]annulene (10).

示した。又、そのデータは Table 9-2 にまとめである。いずれも互いによく類似した、かなり特徴的なスペクトルパターンを示し、又、Trisdehydro系に於いても周辺電子数の増加に伴つて bathochromic shift が認められた。最強吸収極大波長は、[4]annuleno[16]annulene (28) と (23)、及び [6]annuleno

[18]annulene(29)と(25)の大きさに於いてほとんど完全に一致

しており、これらが互いに同じπ電子構造を有することを示

している。tetrakisdehydro [14]annuleno [16]annulene(23)はそ

の周辺系に相当する Trisdehydro [24]annulene(10)と比べると、

bathochromic shift 及び hyperchromism している点を除けばか

なり類似している。

ス、"アセチレン-ケムレン"

デビドロ[4]アヌレノ [6]アヌレン(28)及び(23)の電子スペ

クトルは、対応するオルト縮環テトラキスデヒドロ[14]アヌ

レノ[16]アヌレン(1)に比べ bathochromic shift と hyperchromism

を示しているが、これは恐らく両者のπ電子構造の差を反映

したものであろう。凡様の傾向は又ケの Entropy アヌレンから

成るアヌレノアヌレンに於いても認められた。²⁾

3-3-4. $[4n][4n+2]$ アスレンの環電流とREPEに関する考察

既に2-3-3で述べたように、環数の異なる場合にも、個々の環の $\tau_0 - \tau_i$ 値から求めたアスレノアスレンのREPE値は、ある程度理論的予想と良い一致を示したので、次に今回合成(た一連の $[4n][4n+2]$ アスレン)アスレンにフリミ、同様に $\tau_0 - \tau_i$ 値からREPE値を求めてみた。この際、ビスデヒドロ[16]アスレン(69)については、そのREPE値が得られていないうが、一応同一の直線関係を持つことを仮定して行った。この場合も、 $\tau_0 - \tau_i$ 値と1マは縮環位置に最も

Table 10-1. REPE of Annulenoannulenes

Tetrakisdehydro	REPE(β)	HS-REPE(β)
[14][16]:(23)	0.0010	0.005
[14][20]:(24)	0.0023	0.006
[18][16]:(25)	0.0026	0.005
[18][20]:(26)	0.0034	0.005
Trisdehydro		
[14][16]:(28)	0.0004	0.005
[18][16]:(29)	0.0023	0.005

近い値をとった。その計算値を HS-REPE とともに

Table 10-1 に示した。筆者らは、 $[4n]$ アスレン $[4n+2]$ アスレン

にアリの $^1\text{H-NMR}$ データの検討から、反芳香族系の $[4n]$ ア

スレンが本来の paratropicity を保持しようとあるのに対し

芳香族系の $[4n+2]$ アスレンの diatropicity が著しく減退

する傾向を示すことを明らかにしてきた。Table 10-1 に

示したように、環電流効果から求められた REPE 値は

非常に高い近似度はあるが、理論的予想ともある

程度一致している。

3-4. 実験の部

3-4-1. Tetra-t-butyl-tetrakisdehydro[18]annuleno[20]annulene

单環性ジケトン(31)

トリメチルシリルジケトン 30 (517mg, 0.367mmol) と $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (2.54g, 12.7mmol) のピリジン 30ml - 無水メタノール 10ml 溶液を $90^{\circ}C$ で約 1hr. リフラックスすると徐々に赤黒くならくる。室温に戻し、メ 50ml と エーテルを加え、二層分離、エーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (2N-HCl, 飽和 $NaHCO_3$ 水, 飽和 $NaCl$ 水), 乾燥 ($MgSO_4$) する。

溶媒を減圧濃縮して得られるオイルを少量のベンゼンに溶かし、アルミナ・クロマト (Merck, Akt II-III) を行ない、ベンゼンより溶出する。そのフラクションを更に濃縮し、シリカゲル・クロマト (Merck, Brockmann) を行ない、ベンゼンより溶出する。ベンゼン / n-ヘキサンより再結晶し、ジケトン (200mg, 47%) をあずき色微細結晶として得る。分析用サンプルはベンゼン / n-ペンタン (1:3) より再結晶してあずき色微細結晶。

mp 193.7-195.4 °C (dec.)

MS(EI): 664 (M^+)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 2175, 1678, 1583, 1003, 990

NMR(100MHz, $CD_3COCD_3-CS_2$, τ): 2.58-3.66(m, 20H, olefinic), 8.84(s, 18H, t-Bu), 8.90(s, 18H, t-Bu).

Anal. Calcd for $C_{48}H_{56}O_2$: C; 86.70, H; 8.49

Found : C; 86.68, H; 8.40

ジオール(32)

無水 THF (120ml) を窒素気流下に $-55^{\circ}C$ に冷却し、アセチレンガスを 70 分、 $-65^{\circ}C$ で通じる。その後再び窒素を通じ、n-BuLi (10.3ml, 15.4mmol) を $-54^{\circ}C$ ~ $-60^{\circ}C$, 10 分間滴下する。5 分後、ジケトン 31 (1023mg, 1.539mmol) の THF (50ml) 溶液を $-65^{\circ}C$,

20分間滴下し、更に-65°Cで50分間攪拌後、飽和NaHCO₃水70mlを滴下する。室温に戻し、二層分離、エーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水)、乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる赤橙色結晶を沪過し、n-ペンタンで洗浄するとジオール(884mg, 80.1%)を赤橙色微細結晶として得る。分析用サンプルはベンゼン- α -ヘキサンより再結晶して赤橙色微細結晶。

mp ca. 200 °C(dec.)

MS(EI): 716(M⁺)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3565-3465, 3280, 3220, 2175, 988

NMR(100MHz, CD₂Cl₂-CS₂, τ): 2.69-4.11(m, 20H, olefinic), 7.12(s, 2H, OH), 7.45(s, 2H, ethynyl), 8.84(s, 18H, t-Bu), 9.00(s, 18H, t-Bu)

Anal. Calcd for C₅₂H₆₀O₂: C; 87.10, H; 8.44

Found : C; 86.78, H; 8.38

ケトアルコール(33)

ジオール 32 (203mg, 0.283mmol)のベンゼン(16ml)-THF(2ml)溶液を窒素気流下、冰水を用いて8°Cに冷却する。攪拌下に1M KOBu^t溶液(1.6ml, 1.6mmol)を1分間加えるとすぐ赤黒くなる。更に-7~12°Cで1.5時間攪拌後、食塩水(20ml)を滴下し、二層分離、エーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水)、乾燥(MgSO₄)する。溶媒を減圧濃縮して得られるオイル状物をシリカゲルクロマト(Merck)1, 50%~75%ベンゼンより溶出するフラクションからケトアルコール(155mg, 79.5%)を深紫色結晶として得る。分析用サンプルはエーテル/ヘキサンより再結晶して金属光

沢を有する deep violet plates

mp >250 °C(dec.)

MS(EI): 690(M⁺), 633(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3425, 3310, 2180, 1665, 1580, 990

NMR(100MHz, CDCl₃-CCl₄, τ): 2.47-3.92(m, 20H, olefinic), 5.94(s, 1H, OH), 7.64(s, 1H, ethynyl), 8.84(s, 27H, t-Bu), 8.94(s, 9H, t-Bu)

Anal. Calcd for C₅₀H₅₈O₂: C; 86.91, H; 8.46

Found : C; 86.67, H; 8.51

メトキシケトン(34)

ケトアルコール33の209mg, 0.302mmol)のTHF(10ml)溶液に、ジメチル硫酸(0.12ml)とKOH(130mg)を加える。窒素雰囲気下に、室温で10時間攪拌後、飽和NaCl水25mlを滴下、二層分離、エーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaHCO₃水), 乾燥(MgSO₄)する。溶媒を減圧濃縮して得られるオイル状物をシリカゲルクロマト(15g)し、30%ベンゼン/n-ヘキサンより溶出するフラクションよりメトキシケトン(114mg, 53.5%)を赤茶色結晶として得る。分析用サンプルをエーテル/n-ヘキサンより再結晶して赤茶色結晶とし得たが、元素分析は合てない。

mp >250 °C(dec.)

MS(EI): 704(M⁺), 647(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3290, 2180, 1677, 1583, 990

NMR(100MHz, CDCl₃-CCl₄, τ): 2.44-4.31(m, 20H, olefinic), 6.77(s, 3H, OCH₃), 7.31(s, 1H, ethynyl), 8.82, 8.84(s each, 27H, t-Bu), 9.00(s, 9H, t-Bu)

環状グリコールモノメチルエーテル(35)

液体アンモニア(500 ml)中に、金属Li(228 mg, 32.9 mg 原子), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (60 mg)を加え、 LiNH_2 を調製する。攪拌下に-65°Cに冷却し、メトキシケトン

34(80 mg, 0.11 mmol)のTHF(30 ml)溶液を15分間滴下する。更に-65°Cで3時間攪拌後、塩化アンモニウム(1 g)を加え、アンモニアを除去する。水とエーテルを加え、二層分離、エーテル抽出後、洗浄(飽和 NaCl 水), 乾燥(MgSO_4)する。溶媒を減圧濃縮して得られるオイル状物をシリカゲル・クロマト(8 g)を行ない、30%ベンゼン/ヘキサン・フラクションから

404(58 mg, 73%)

30%ベンゼン/ヘキサン・フラクションから

405a(3 mg, 4%)

50%ベンゼン/ヘキサン・フラクションから

405b(7 mg, 9%)

を得る。分析用サンプルは両方ともエーテル/ペンタンより再結晶、どちらも赤橙色結晶。

(35a)

mp >250 °C(dec.)

MS(EI): 704(M^+), 647($\text{M}-t\text{-Bu}$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 2180, 990

NMR(100MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \tau$): 2.58-4.22(m, 20H, olefinic), 6.73(s, 3H, OCH_3), 7.93(br s, 1H, OH), 8.83(s, 18H, $t\text{-Bu}$), 8.92(s, 9H, $t\text{-Bu}$), 8.97(s, 9H, $t\text{-Bu}$)

Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_2$: C: 86.88, H: 8.58

Found : C: 86.61, H: 8.64

(35 b)

mp >250 °C(dec.)

MS(EI): 704(M⁺), 647(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2180, 990

NMR(100MHz, CDCl₃, T): 2.51-4.29(m, 20H, olefinic), 6.79(s, 3H, OCH₃), 8.54(br s, 1H, OH), 8.85(s, 18H, t-Bu), 8.94(s, 9H, t-Bu), 8.97(s, 9H, t-Bu)

Anal. Calcd for C₅₁H₆₀O₂: C: 86.88, H: 8.58

Found : C: 86.62, H: 8.68

7,12,24,27-テトラ-t-ブチル-8,10,25,33-
テトラキスデヒドロ[16.14.2][18]アメレ)

[20]アスレン(26)

グリコールモノメチルエーテル(35 b)(8mg, 0.01 mmol)のエーテル(10ml)溶液を窒素気流下に、攪拌しながら-50°Cに冷却する。SnCl₂·2H₂O(30mg, 0.14 mmol)と塩化水素を飽和させたエーテル(1ml)を加える。徐々に-30°Cまで昇温すると緑色を帯びた暗赤色溶液となり、更に-20°Cまで上げると濃緑色となる。冷 CH₂Cl₂と氷を加え、飽和NaHCO₃水にあける。二層分離、THCl₂抽出後、有機層を併せ、乾燥(MgSO₄)する。これをMgSO₄をためたカラムを通して、減圧濃縮して約5mlとする。n-ペンタンを加え、-30°Cで低温アルミナクロマト(Merck, 12%含水)を行ない、10% CH₂Cl₂/n-ペンタンで溶出するフラクションを乾固しない様に減圧濃縮し、CDCl₃を用いて溶媒交換し、CDCl₃溶液として、そのまま¹H-NMRを測定した。この際、乾固せると器壁に褐色物を残して分解していく。
¹H-NMRは(3-3 (1)), 電子スペクトルは(3-3 (3))参照。

双環性グリコール(40)

ジオールV 32 (139 mg, 0.194 mmol) と $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.80 g, 4.01 mmol) のピリジン (10 mL) / メタノール (3 mL) 混液を 62~68 °C, 約 1.5 時間搅拌する。その後, 室温に戻し, 水 (30 mL) を滴下すると赤褐色沈殿を生じる。沪過, 水洗後, ベンゼン (4 mL) に溶かし, シリカゲル (Merck, 15g) バクロマトし, ベンゼンより塔出するフラクションをベンゼン/n-ヘキサンより再結晶して, グリコール (44 mg, 32 %) を赤色結晶として得た。分析は合々ない。

red crystals

mp > 250 °C (dec.)

MS: 714 (M^+), 658 ($M+1-t\text{-Bu}$)

IR (KBr disk, cm^{-1}): 3575, 3450, 2175, 984

NMR (100MHz, THF-d₈, τ): 2.64-4.00 (m, 20H, olefinic), 7.59 (br.s, 2H, OH), 8.83, 8.97 (s each, 36H, t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₂H₅₈O₂: C: 87.35, H: 8.18

Found : C: 86.58, H: 8.78

(40) → (41) (及び 36 → 37) の試み

a). SnCl_2/HCl 法

- -60 °C で $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と塩化水素を飽和させたエーテルをグリコール 40 の THF 混液に加える。色はほとんど変化せず、昇温すると赤橙色が少し濃くなる。TLC では原料が残ってあらず、原点のみ。NMR にて同一条件下に測定 (たがく -60 °C ~ -70 °C), オレフィン領域が少しブロードになるだけ、ほとんど変化なし。
- 同様の反応を室温で行なうたが、色が少し濃くなるのみ。
- -10 °C で $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と濃塩酸を加えても全く同様

b) PBr_3 / ピリジン法

グリコールのピリジン溶液に室温で PBr_3 のピリジン溶液を加える。ほとんど変化なく、逆に茶色沈殿を生じる。TLCよりほとんど原料

c) $CrCl_2$ 法

グリコールのエーテル溶液に, $Cr(OAc)_3$ と塩化水素を飽和させたエーテルを加えたら、ほとんど変化なく、原料一如既往。

d) P_2I_4 法

グリコールのピリジン溶液に P_2I_4 を加えたが変化なく、原料のみ。

e) 濃硫酸

グリコールのTHF溶液に濃硫酸を加えると黒青色を呈するが、分解する。

f) Me_3SiI

グリコールの塩化メチレン溶液に Me_3SiI を加えると、低温(-50°C)で少し緑色を呈するが、TLCではすぐ退色する。このNMRを測定してもかが、原料は残りず、分解物は未同定物質で、低磁場、高磁場ともにピークは認められない。-20°Cで退色し、分解物は帯状の複雑なスポットなり、更に追跡はしない。

g) $Me_3SiI / SnCl_2$

グリコールの塩化メチレン溶液を-55°Cに冷却し、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ と Me_3SiI を加えると緑色溶液となる。-50°Cではかなり安定。NMRでは原料と異なるが、低磁場、高磁場にピークは認められず、はっきりとはわからぬ。少量のメタノールを加えると退色して赤褐色となる。

h) KI / 濃硫酸 in EtOH. 分解

i) PBr_3 / ベンゼン 生成物は不安定であるが、アスレ

ンズはない。

ジオール(42)

窒素気流下、無水 THF (50 ml) を -60°C に冷却し、アセチレンガスを -75~ -48°C で 30 分間通じる。n-BuLi (1.5M ヘキサン溶液; 10.8 ml, 16.2 mmol) を -60~ -52 °C, 5 分間ずつ滴下し、その後ジケトン 30 (660 mg, 16.2 mmol) の THF (50 ml) 溶液を 15 分間ずつ滴下し、-50 ~ -45°C で 1 時間攪拌後、飽和 NaHCO₃ 水 (50 ml) を滴下する。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO₄) する。溶媒を減圧濃縮するとジオールをオイルとして得た。

IR(NaCl, neat, cm⁻¹): 3300, 3220, 2140, 990

グリコール(43)

ジオールと Cu(OAc)₂ · H₂O (3 g) のピリジン / メタノール (3:1, 80 ml) 溶液を 65~72°C で 1 時間攪拌する。室温に戻し、水を加えると赤褐色沈殿を生じる。少量のベンゼンに溶かし、アルミナ (Merck, 20 g) でクロマトし、ベンゼンより溶出するフラクションを n-ヘキサンで結晶化させ、ヘキサンで洗浄すると、グリコール (280 mg, 2 step 40.0 %, based on 30) を黄橙色微細結晶として得た。

orange yellow crystals

NMR(60MHz, CCl₄, τ): 2.82~4.21(m, 21.8H, olefinic), 8.06(br.s, 2.5H, OH), 8.87, 8.96(s each, 35.7H, t-Bu), 9.85(s, 16H, SiMe₃)
SiH₃基の一部が残存し、代りに t-C₆H₅ に ethynyl のピ-クがわざかにある。

IR(NaCl, neat, cm⁻¹): 3300, 2130, 990

3-4-2. Tetra-t-butyl-tetrakisdehydro[14]annuleno[20]annulene

Witlig試薬(50)は山口、西岡らの方法に従って合成した。反応体(50)をかなり過剰に用いた方が収率は良いが、(50)の合成はかなり手間がかかるので、必要に応じて少なうに適量用いた。

テトラエンインケトン(51)

i) 窒素気流下に、NaH (60% in oil, 160 mg, 4.0 mmol) の DME (5 mL) 溶液を -15°C に冷却し、phosphonate (1.17 g, 4.4 mmol) の DME (12 mL) 溶液を 10 分間ずつ滴下し、25 分間攪拌して、phosphonate anion (50) を調製する。これに、ジエンインアルデヒド 49 (0.47 g, 2.0 mmol) の DME (8 mL) 溶液を滴下し、更に -15°C で 30 分間攪拌後、更に 0°C、2 時間攪拌、室温で 1.5 時間攪拌する。再び -10°C に冷却し、飽和 NH₄Cl 水 (50 mL) を滴下し、エーテル、水を加える。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和 NaCl 水)、乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる黄褐色オイルをシリカゲル (Mervck, 30 g) ウクロマト(、40% ベンゼン / ヘキサン → ベンゼンより溶出するフラクションを結晶化し、ベンタノンで洗浄し、ケトン (660 mg, 88%) を黄色結晶として得た。

ii) 窒素気流下に、NaH (60% in oil, 1311 mg, 32.8 mmol) の DME (80 mL) 溶液を -16°C に冷却し、Witlig 試薬 (8.73 g, 32.8 mmol) の DME (80 mL) 溶液を 1 時間 10 分かけ、-16°C ~ -14°C で滴下する。更に 40 分間攪拌後、アルデヒド 49 (7.70 g, 32.8 mmol) の DME (80 mL) 溶液を -15°C, 30 分間ずつ滴下し、更に -15°C で 1 時間攪拌後、デュワーに氷をためて終夜攪拌する。塩化アンモニウムの水溶液 (80 mL) を滴下し、二層分離し、水層をエーテル

抽出後、有機層を併せテ先ず(鹿和 NaCl 水)、乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる赤褐色オイルを 40% ベンゼン / ヘキサン (8ml) に溶かし、シリカゲル (Merck, 220g) ゾクロマト (40% ベンゼン / ヘキサン + ベンゼンより) で抽出するフラクションよりケトン (7.63g, 68.7%) を得た。母液を更にシリカゲル (Merck, 95g) ゾクロマト (ベンゼン) で抽出するフラクションより更に 0.3g を得た。
計 7.93g (71.4%) を黄色結晶として得た。

テトラエンジンアルデヒド(52)

窒素気流下に、無水 THF (200 ml) を -78 °C に冷却し、アセチレンガスを -45 °C ~ -78 °C で 1.5 時間通じる。再び窒素気流下、攪拌しながら *n*-BuLi (1.5 M *n*-ヘキサン溶液; 45 ml, 67 mmol) を -60 °C ~ -70 °C, 10 分間ずつ滴下し、5 分後に、ケトン 51 (5 g, 13.4 mmol) の THF (80 ml) 溶液を 10 分間ずつ滴下する。-65 °C ~ -20 °C で 2 時間攪拌後、Zn-H₂SO₄ (50 ml) を滴下した後、室温に戻し、更に 35 °C で 40 分間攪拌する。二層分離後、水層をエーテル抽出し、有機層を併せマグネッタ (飽和 NaCl 水、飽和 NaHCO₃ 水、飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO₄) する。溶媒を減圧濃縮して得られる赤褐色オイルをシリカゲル (Merck, 3% 含水, 90 g) を用いてクロマトを行ない、30% ベンゼン / ヘキサンへベンゼンより溶出するフラクションからアルデヒド (3.57 g, 86.0%) を slightly orange yellow needles として得た。分析用サンプルは *n*-ペンタンより再結晶し、slightly orange yellow needles。

mp 77.5-79.2 °C (dec.)

MS (EI): 310 (M^+), 295 ($M-CH_3$), 253 ($M-t-Bu$)

IR (KBr disk, cm⁻¹): 3254m, 2128m, 2095w, 1670s, 1604m, 1594m,
1553s, 998s

NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, T): -0.15 (d, J=8 Hz, H_a), 2.77 (dd, J=11, 15, H_e),
2.95 (dd, J=11, 15, H_f), 3.50 (dd, J=11, 15, H_d),
3.59 (d, J=15, H_c), 3.59 (d, J=11, H_g), 3.78 (d, J=8,
H_b), 6.29 (s, H_h), 8.83 (s, t-Bu), 9.75 (s, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₂₀H₂₆OSi: C; 77.36, H; 8.44

Found : C; 77.10, H; 8.45

アセタール(53)

アルデヒド 52 (2.01g, 6.49mmol) とオルトギ酸メチル (35ml), P-TsOH (8mg) を混ぜ、終夜攪拌する。炭酸カリウム (3g) を加え、1.5時間攪拌後、 K_2CO_3 をつめたカラムを通して、無水ベンゼンで洗浄後、溶媒を減圧濃縮し、更に真空ポンプで時間乾燥して得られる暗赤色オイルを次の反応に用いた。

ジアルデヒド (54)

アセタール 53 の THF (45ml) 溶液を窒素気流下、攪拌しながら $-25^{\circ}C$ に冷却する。 $n\text{-}BuLi$ (1.5M ヘキサン溶液; 5.2ml, 7.80mmol) を $-25^{\circ}C \sim -16^{\circ}C$ で 10 分間かけて滴下すると、溶液は濃紫色となる。10分後、ケトン 51 (2.32g, 6.20mmol) の THF (45ml) 溶液を $-20^{\circ} \sim -16^{\circ}C$, 5 分間で滴下する。更に $-20^{\circ} \sim -5^{\circ}C$ で 15 分間攪拌後、 $2N\text{-}H_2SO_4$ (30ml) を滴下し、 $40^{\circ}C$ で 1 時間攪拌後、エーテル 10ml を加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (飽和 $NaCl$ 水, 饱和 $NaHCO_3$ 水, 饱和 $NaCl$ 水), 乾燥 ($MgSO_4$) する。

溶媒を減圧濃縮して得られる結晶を $n\text{-}Pentan$ で洗浄すると、ジアルデヒド (1.60g, 43.3%) を slightly orange yellow crystals として得た。

分析用サンプルはエーテル/ $n\text{-}Pentan$ より再結晶して slightly orange yellow needles.

mp 153.8-154.4 °C (dec.)

MS (EI): 594 (M^+), 537 ($M-t_Bu$)

IR (KBr disk, cm^{-1}): 2141m, 1668vs, 1597s, 1558s, 996s, 966w

NMR(100MHz, CD₃COCD₃-CS₂, τ): 0.79(d, J=8, Ha), 2.78(dd, J=11, 15, Hf), 2.98(dd, J=11, 15, He), 3.37(d, J=15, Hc) 3.45(dd, J=11, 15, Hd), 3.55(d, J=11, Hg), 3.66(d, J=8, Hb), 8.85(s, t-Bu), 9.81(s, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₃₈H₅₀O₂Si₂: C; 76.71, H; 8.47
Found : C; 76.70, H; 8.50

ビス(トリメチルラリル)ジケトン(55)

窒素気流下, NaH(60% in oil; 322mg, 8.05 mmol)の無水DME(50ml)溶液を氷水で13°Cに冷却し, diethyl 3,3-dimethyl-2-oxo-butane phosphonate(2.25g, 9.35mmol)のDME(20ml)溶液を13°~16°C, 3分間ずつ滴下し, phosphonate anionを調製する。一度40°Cに昇温し, ジアルデヒド 54 (1.60g, 2.68mmol)のDME(70ml)溶液を36°~30°C, 10分間ずつ滴下すると溶液は赤黒くなる。2時間攪拌後, 氷水で冷却し, 水(150ml)を滴下すると沈殿を生じる。沪過すると赤茶色結晶が得られ, これを塩化メチレンに溶かし, 塩化メチレン抽出し, 有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮すると, ジケトン(1.25g)を slightly orange yellow powderとして得た。又, 母液をシリカゲルクロマトすることにより更に 0.20g を得た。
(計 1.45g, 71.0%)

分析用サンプルはエーテル/ヘキサンより再結晶して slightly orange yellow needles.

mp 178.9-179.6 °C(dec.)

MS(EI): 758(M⁺), 743(M-CH₃), 701(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2125m, 1670s, 1607s, 1579s, 1543s, 1008s, 991vs

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, τ): 2.25(dd, J=11.0, 14.5, H_b), 3.05(dd, J=11.0, 14.5, H_g), 3.16(dd, J=11.0, 14.5, H_e), 3.29(d, J=14.5, H_d), 3.42(dd, J=11.0, 14.5, H_f), 3.48(d, J=11.0, H_h), 3.59(d, J=14.5, H_a), 3.62(d, J=11.0, H_c), 8.85(s, t-Bu), 9.83(s, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₃₈H₅₀O₂Si₂: C; 79.09, H; 9.29

Found : C; 79.12, H; 9.32

ジケトン(56)

(*t*-BuAc)₂·H₂O (約33g, 11.7mmol)とビス(トリメチルシリル)ジケトン⁵⁵(433mg, 0.583mmol)のピリジン(30ml)-メタノール(8ml)溶液を攪拌しながら91°Cに温度を上げ、40分間加熱還流する。その後、冰水で冷却し、水(60ml)を滴下すると赤色沈殿を生じる。そのまま沪過し、得られた粗結晶を塩化メチレンに溶かし、二層分離後、有機層を洗浄(飽和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる赤褐色オイルをシリカゲル(Merck, 3%含水, 20g)クロマト(, 50%ベンゼン/n-ヘキサン・フラクションから濃いあずき色結晶とく、ジケトン(171mg, 47.8%)を得た。
分析用サンプルは、更にシリカゲル・クロマト(, 30%塩化メチレン/ヘキサン・フラクションを次にアルミナクロマト(, 15%塩化メチレン/ヘキサン・フラクションから得られる結晶を50%ベンゼン/ヘキサンより再結晶して、光沢のあるあずき色結晶。

mp ca.220 °C(dec.)

MS(EI): 612(M⁺)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2192w, 1687s, 1613m, 1578s, 1547m, 1013m, 996s

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, t): 2.23(dd, J=12.0, 14.5, H_b), 2.73(dd, J=11.0, 14.5, H_g), 2.82(dd, J=11.0, 14.5, H_e), 3.25(d, J=14.5, H_d), 3.32(d, J=14.5, H_a), 3.39(d, J=11.0, H_h), 3.51(dd, J=11.0, 14.5, H_f), 3.60(d, J=12.0, H_c), 8.83(s, t-Bu), 8.85(s, t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₄H₅₂O₂: C: 86.23, H: 8.55

Found : C: 86.23, H: 8.71

ジオール(57)

窒素気流下に、無水THF(90ml)を-60°Cに冷却し、アセチレンガスを-63°Cで1時間通じる。再び窒素気流下、攪拌しながらn-BuLi(1.5Mヘキサン溶液; 9.8ml, 14.7mmol)を-65°~-58°C, 2分間ずつ滴下する。10分後、ジケトン56(888mg, 1.45mmol)のTHF(50ml)溶液を-64°~-62°C, 10分間ずつ滴下し、30分間ずつ-50°Cまで昇温させた後、飽和NH₄Cl水(40ml)を滴下し、室温に戻す。二層分離し、水層をエーテル抽出、有機層を併せ洗浄(飽和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる結晶をn-ペンタンで洗浄し、ジオール(930mg, 96%)をvermillion crystalsとして得た。

分析用サンプルは、更にシリカゲル・クロマト(Merck, 3%含水)、40%塩化メチレン/ヘキサン・フラクションを更にアルミナクロマト(Merck, 12%含水)し、30%塩化メチレン/ヘキサン・フラクションから得られる結晶を50%ベンゼン/ヘキサンより再結晶してvermillion cubics。

mp 236.0-240.3 °C(dec.)

MS(EI) : 664(M⁺), 607(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹) : 3569m, 3515-3465w,br, 3313m, 2179w
991vs, 972m, 962, 940

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, T) : 2.42-2.88 and 3.14-3.70(m each, olefinic)
6.49(s, OH), 7.16(s, ethynyl), 8.62(s, 3 t-Bu)
8.75(s, t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₈H₅₆O₂ : C; 86.70, H; 8.49

Found : C; 86.59, H; 8.49

ケトアルコール(58)

窒素気流下に、ジオール 57 (139mg, 0.209mmol) の
ベンゼン(10ml)-THF(2ml) 溶液を攪拌しながら、氷
水で7°Cに冷却し、1M-KOBu^t溶液(1.25ml, 1.25mmol)
を1分間滴下すると、すぐ赤黒くなる。更に7°~11°C
で20分間攪拌後、飽和NaCl水(30ml)を滴下し、二層分
離後、水層をエーテル抽出し、有機層を併せ、洗浄(飽
和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得らる粗結晶を10%塩化メチレン
/ヘキサンに溶かし、アルミナクロマト(Merck, 12%含水,
17g), 5~10% 塩化メチレン/ヘキサン・フラクショ
ンによりケトアルコール(100mg, 75.2%)をあずき色結晶
として得た。

分析用サンプルは THF-エーテル-ヘキサンより再結晶して
reddish-brown cubics.

mp 250 °C(dec.)

MS(EI) : 638(M⁺), 581(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹) : 3465m,br, 3315m, 2179m, 1663s, 1602w, 1563s
, 1541m, 1010m, 988vs

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, τ) : 2.02(dd, J=12.0, 14.5, -CH=CH-CO-),
2.54-3.06 and 3.17-3.75(m each, olefinic),
7.56(s, ethynyl), 8.35(s, OH), 8.82(s, 3 t-Bu)
8.94(s, t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₆H₅₄O₂: C; 86.47, H; 8.52
Found : C; 86.20, H; 8.60

メトキシケトン(59)

ケトアルユール 58 (126mg, 0.197mmol) の THF (8mL) 溶液に, Me₂SO₄ (0.38mL, 3.95mmol) と KOH 粉末 (165mg, 2.96mmol) を加え, 窒素雰囲気下に, 2日間, 室温 (14°~18°C) で攪拌後, 未木で冷却し, 飽和 NaCl 水 (20mL) を漏下する。二層分離後, 木層をエーテル抽出し, 有機層を併せ, 洗浄(飽和 NaHCO₃ 水, 饽和 NaCl 水), 乾燥(MgSO₄)する。

香媒を減圧濃縮して得られるオイルをアルミナ・クロマト (Merck, 1.5% 合水, 46g) で, 30%ベンゼン/ヘキサン・フラクションよりメトキシケトン (79mg, 62%) を reddish brown crystals として得た。

この化合物は溶液状態で分解しやすく, 分析は合々くない。

mp > 220 °C(dec.)

MS(EI): 652(M⁺), 595(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3310m, 2185m, 1681s, 1607w, 1570s, 1009m,
990vs, 951m

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, τ): 2.17(dd, J=12.0, 14.5, -CH=CH-CO-),
2.62-3.10 and 3.21-3.71(m, olefinic), 6.78(s, OCH₃),
7.63(s, ethynyl), 8.83(s, t-Bu × 3), 8.86(s, t-Bu)

環状グリコールモノメチルエーテル(60)

液体アンモニア 400 ml と金属 Li (260 mg, 37 mg 原量),

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (50 mg) よりリチウム・アミドを調製する。

攪拌下に -70°C に冷却し, メトキシケトン 59 (79 mg, 0.12 mmol) の THF (15 mL) 濃液を 5 分間ずつ滴下する。

更に, $-70^{\circ}\sim -65^{\circ}\text{C}$ で 6 時間攪拌後, NH_4Cl (2.6 g) を加える。アンモニアを留去し, 水, エーテルを加え, 二層分離し, 水層をエーテル抽出後, 有機層を併せ, 洗浄 (飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO_4) する。

溶媒を減圧濃縮して得られるオイルをアルミナ (Merck, 1.5% 含水) でクロマトし,

30% ベンゼン / ヘキサン・フラクションから

59 (10 mg, 13%)

ベンゼン・フラクションから

60a (17 mg, 22%)

1% エーテル / ベンゼン・フラクションから

60b (14 mg, 18%)

を得る。

分析用サンプルはエーテル / ヘキサンより再結晶 (マ

60a, orange crystals; 60b, deep orange crystals

(60a)

mp 261 °C (dec.)

MS(EI): $652(\text{M}^+)$, $595(\text{M}-\text{t-Bu})$, $538(\text{M}-2\text{t-Bu})$, $481(\text{M}-3\text{t-Bu})$

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3480m, 2190w, 987vs, 941m,

NMR($100\text{MHz}, \text{CD}_2\text{Cl}_2, \tau$): 2.31-3.10 and 3.36-4.17 (m each, olefinic), 6.60(s, OH), 6.76(s, OCH_3), 8.82(s, 2 t-Bu), 8.93(s, t-Bu), 8.97(s, t-Bu)

Anal. Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{56}\text{O}_2$: C; 86.45, H; 8.64

Found : C; 85.94, H; 8.88

(60 b)

mp ca. 255 °C(dec.)

MS(EI): 652(M⁺), 595(M-t-Bu), 538(M-2t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3500-3350w, 2180w, 989vs, 959m

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, τ): 2.25-3.09 and 3.33-4.14(m each, olefinic), 6.62(s, OH), 6.78(s, OCH₃), 8.83(s, 2 t-Bu), 8.92(s, t-Bu), 8.95(s, t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₇H₅₆O₂: C; 86.45, H; 8.64

Found : C; 86.11, H; 8.70

7,12,22,25-tetra-tert-butyl-8,10,13,29-

tetrakisdehydro[16.10.2][4]annuleno[20]annulene

(24)

窒素気流下に、60b(40mg, 0.063mmol)の無水エーテル(35ml)溶液を搅拌下に-40°Cに冷却し, SnCl₂·2H₂O(150mg)と塩化水素を飽和させたエーテル(30ml)を加えると、溶液はすぐに緑色になる。更に-40°Cで30分間搅拌後、冷塩化メチレン(10ml)を加え、氷水にあける。二層分離後、有機層を洗浄(飽和NaHCO₃水、飽和NaCl水)、乾燥(MgSO₄)する。次にMgSO₄をためたカラムを通して、n-ペンタノンで洗い流す。

溶液を減圧濃縮して得られるdark green solidを塩化メチレン(3ml)に溶かし、n-ペンタノン(27ml)を加え、低温(-10°C)でアルミナクロマト(Merck, 12%含水, 100g)を行ない、10%塩化メチレン/ペンタノン・フラクションから[14]アヌレノ[20]アヌレン(23mg, 61%)をdark green crystalsとして得た。

分析用サンプルはエーテル/メタノールより再結晶してdeep green needles with metallic lustre。

mp ca. 218-225 °C(dec.)

MS(EI): 604(M⁺, very weak)

(FD): 605(M+1)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2180w, 987s, 959m

Anal. Calcd for C₄₆H₅₂: C; 91.33, H; 8.67

Found : C; 90.68, H; 8.79

¹³C-NMR(CDCl₃, δ-values): 28.4, 31.6, 34.5, 37.3, 85.2, 86.3,
110.4, 118.0, 121.6, 130.8, 133.0, 134.5, 135.1,
135.5, 136.1, 136.4, 137.4, 137.5, 137.8

¹H-NMR, 電子スペクトルは 3-3 参照

CT-complex (61)

[14] アスレノ [20] アヌレン(10mg, 0.017mmol) のベ
ンゼン(3.5ml) / メタノール(3.5ml) 混液に, 2,4,7-ト
リニトロフルオロベンゼン(10mg, 0.034mmol) のベンゼ
ン(5ml) / メタノール(3.5ml) 混液を加える。10分
間くらいいずれ少しづつ沈殿(玄)し, 1時間ごほとんど析出
する。沪過し, ベンゼン / メタノール(1:1) で洗浄する
と, CT-complex (8mg, 53%) が finely dark green
crystalsとして得られた。

mp >220 °C(dec.)

Anal. Calcd for C₅₉H₅₇O₇N₃: C; 77.02, H; 6.24, N; 4.57

Found : C; 76.65, H; 6.20, N; 4.62

3-4-3. Tetra-t-butyltrisdedro[14]annuleno[16]annulene

トリエンジンアセタール(63)

アルデヒド 62 (2.5g , 8.79 mmol) と $\text{CH}(\text{COMe})_3$ ($\approx 5\text{ mL}$),
 $p\text{-TsoH}$ (45 mg) を終夜搅拌し, アセタールを調製する。
炭酸カリウム (2g) を加え, 1時間搅拌後, 炭酸カリウム
を フメカカラム を通し, 無水ベンゼンで洗浄後, 滤液を
減圧濃縮し, 更に真空ポンプでよく乾燥するとアセターネ
ル (3.04 g , 91.0%) を brownish crystals として得た。

ジアルデヒド(64)

窒素気流下に, アセタール 63 (3.04 g , 7.99 mmol) の無
水 THF (50 mL) 溶液を搅拌しながら -60°C に冷却する。
 $n\text{-BuLi}$ (1.5M ヘキサン溶液; 6.5 mL , 9.8 mmol) を -60°
 $\sim -50^\circ\text{C}$, 5分間ずつ滴下し, その後10分間ずつ -25°C へ昇
温させると, 最初黒みを帯びた溶液は徐々に赤味を帶び
てくる。再び -60°C に冷却し, テトラエントインケトン
51 (1.87 g , 4.99 mmol) の THF (50 mL) 溶液を10分間
ずつ滴下する。再に30分間ずつ -20°C へ昇温し, 再び -60°C
へ冷却して, $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$ (60 mL) を滴下する。室温(約
 25°C)で1時間搅拌後, 二層分離し, 水層をエーテル抽出
後, 有機層を併せて洗浄(飽和 NaCl 水, 饱和 NaHCO_3 水,
飽和 NaCl 水), 乾燥(MgSO_4)する。

溶液を減圧濃縮して得られる dark red oil をシリカゲ
ル(Merck, 12% 含水, 80 g)でクロマト(, ベンゼン
 $\sim 1\%$ エーテル / ベンゼン・フラクション)よりジアルデ
ヒドを brownish red oil として得る。

$n\text{-Pentan}$ より結晶化して yellow crystals.

(しかし, 溶解度が高く, 溶液状態で余り安定でなく, 無
理に単離しても低收率(24%)なので, オイルのまま次の
の反応に用了いた。

mp 106.9-108.4^{°C}(dec.)

MS(EI): 568(M⁺)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2145m, 1672vs, 1663vs, 1598s, 1558s,
995s, 972s

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, T): -0.20(d, J=8, 1H, Ha or Ha'), -0.19(d,
J=10, 1H, Ha or Ha'), 2.39(dd, J=11.0, 15.0, 1H,
Hd), 2.79(dd, J=11.0, 15.0, 1H, Hd' or Hf'),
2.94(dd, J=11.0, 15.0, 1H, Hd' or Hf'), 3.37-3.63
(m, 5H, Hc, He, Hc', He', Hg'), 3.67(d, J=10, 1H,
Hb or Hb'), 3.71(d, J=8, 1H, Hb or Hb'), 8.82(s, 9H
, t-Bu), 8.84(s, 9H, t-Bu), 9.79(s, 9H, SiMe₃)
9.88(s, 9H, SiMe₃)

ビス(トリメチルシリル)ジケトン(II)

窒素気流下, NaH (60% in oil; 602mg, 15.1mmol)
の無水DME(40ml)溶液を搅拌下, 氷水 \sim 14°Cに冷却
し, diethyl 3,3-dimethyl- α -oxo-butanephosphonate
A(4.15g, 17.6mmol)のDME(40ml)溶液を13~16°C,
7分間滴下する。一度40°Cに昇温し, ジアルデヒド
64(4.99mmol)のDME(60ml)溶液を25°~30°C,
20分間滴下する。更に25°Cで1時間20分搅拌後, 氷
水で冷却し, 飽和NH₄Cl水(50ml)を滴下する。二層
分離し, 水層をエーテル抽出後, 有機層を併せて洗浄(
飽和NaHCO₃水, 饽和NH₄Cl水), 乾燥(MgSO₄)する。
溶媒を減圧濃縮して得られるdark red oilをベンゼン
に溶かし, シリカゲル(Merck, 3%含水, 90g)クロ
マトを行ない, ベンゼンへ1%エーテル/ベンゼン・フ
ラクションからジケトン(1.16g, 32% based on 503)
をyellow crystalsとして得た。

分析用サンプルは石油エーテルから再結晶して, yellow

crystals.

mp 181.0-182.0(decomp.)

MS(EI): 732(M⁺), 675(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 2145m, 1673s, 1572s, 1006s, 988s

NMR(100MHz; CD₂Cl₂, T): 2.26(dd, J=12.0, 15.0, 1H, -CH=CH-CO-) 2.27(dd, J=12.0, 15.0, 1H, -CH=CH-CO-), 2.65-3.69

(m, 12H, other olefinic), 8.85(s, 18H, 2 t-Bu)

9.82(s, 9H, SiMe₃), 9.92(s, 9H, SiMe₃)

Anal. Calcd for C₄₈H₆₆O₂Si₂: C; 78.84, H; 9.10

Found : C; 79.05, H; 9.36

環化反応の検討(65, 27 の生成)

次頁に示した条件検討から次の結果が明らかとなつた。

i) No.①~⑥ 通常のFavorskij反応の条件より低温

再現性が悪く、低収率(分解物も多い)

ii) No.⑦以降 液体アンモニアの沸点附近、滴下及び反応時間を短かくする。

overall yieldは良いが、目的とする 27 は低収率(65は好収率)、再現性は良い。

iii) No.⑭ 単離した 65 の環化:

No.⑮ 原料 65 の回収と分解

iv) 塩基として NaOH

65 のみ生成、低収率。

v) cf ⑪, ⑫ 以下に示す様にして THF の量を増やす。

1hr 後でも既に 27 がかなり生成し、逆に 65 はほとんど生成せず。

(注) 条件検討の収率はオイル or amorph. としてあり、實際はもう少し低いであろう。)

No.	NH ₃	KOH	II	THF	実験条件	27a	27b	65
①	400ml	2.0g	120mg (0.163mmol)	30ml	-30°~ -10°C, 8hr. ズ漏下, 更に -40°C, 12hr. 搅拌	—	12mg (12%)	26mg (27%)
②	750ml	8.6g	448mg (0.682mmol)	70ml	-50°~ -30°C, 12hr. ズ漏下	—	—	—
③	350ml	0.48g	118mg (0.167mmol)	40ml	-50°C, 2hr. ズ漏下, 更に -50°~ -28°C ズ終夜搅拌	—	—	—
④	350ml	0.45g	127mg (0.173mmol)	40ml	-55°~ -5°C, 13分 ズ漏下, 更に -51°~ -30°C ズ終夜搅拌	9mg (9%)	7mg (9%)	18mg (18%)
⑤	350ml	0.8g	127mg (0.173mmol)	45ml	-62°~ -65°C, 1hr. ズ漏下 更に -60°~ -55°C ズ終夜搅拌	—	—	—
⑥	400ml	0.94g	160mg (0.218mmol)	45ml	-50°~ -55°C, 4hr. ズ漏下 更に -50°C; 2hr. 搅拌	—	—	57mg (45%)
⑦	400ml	1.5g	132mg (0.180)	45ml	-36°~ -44°C, 3hr. ズ漏下, 更に -40°C ズ 4hr. 搅拌	7mg (6%)	4mg (4%)	59mg (56%)
⑧	350ml	1.5g	116mg (0.158)	45ml	-35°~ -28°C, 3hr. ズ漏下, 更に -29°~ -33°C, 3.5hr. 搅拌	9mg (10%)	11mg (12%)	42mg (45%)
⑨	350ml	1.5g	126mg (0.173)	45ml	-33°~ -30°C, 10分 ズ漏下, 更に -26°~ -32°C, 2.5hr. 搅拌	8mg (8%)	10mg (10%)	48mg (48%)
⑩	700ml	5.5g	426mg (0.581)	80ml	-35°~ -28°C, 2.5hr. ズ漏下 更に -32°~ -28°C, 2hr. 搅拌	—	—	—
⑪	600ml	3.8g	286mg (0.390)	80ml	-28°~ -36°C, 4.5hr. ズ漏下 更に 30分 搅拌	22mg (9%)	23mg (10%)	123mg (53%)
⑫	700ml	3.5g	286mg (0.390)	80ml	-28°~ -35°C, 5.5hr. ズ漏下, 更に -30°C, 1hr. 搅拌	53mg (23%)	49mg (21%)	67mg (21%)
⑬	800ml	3.5g	287mg (0.364)	80ml	-35°C, 3hr. ズ漏下, 更に 1hr. 搅拌, KOH 1g 追加して 1hr. 搅拌	—	—	173mg (71%)
⑭	350ml	3g	65 153mg (0.260)		-40°~ -28°C, 2.5hr. ズ漏下, 更に -30°C ズ 1hr. 搅拌	—	—	85mg (74%)
⑮	400ml	NaOH 1.5g	175mg (0.247)	35ml	-32°~ -28°C, 4hr. ズ漏下 更に -33°~ -28°C, 終夜搅拌	—	—	29mg (20%)

双環性グリコール(27)

液体アンモニア 1.4 l を少量の Na と乾燥後, KOH 粉末 (6.12g, 109mmol) を加えよく懸濁させる。高稀釈条件下に、ケトン 11 (501mg, 0.683mmol) の THF (130ml) 溶液を -29° ~ -30°C で 10 時間かけ蒸下する。(反応は 1 時間後でも TLC で確認され、比較的速い) 更に、-30°C で 1 時間搅拌後、-50°C で冷却し、NH₄Cl (11.5g) を加え、アンモニアを留去する。水とエーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和NaCl水), 乾燥(MgSO₄) する。

溶液を減圧濃縮して得られる brownish yellow solid を 30% ベンゼン / ヘキサンに溶かし、アルミナ (Merck, 1.5% 含水, φ3 × 15 cm) でクロマトし、

ベンゼン ~ 5% エーテル / ベンゼン・フラクションから

27a (88mg, 22%) brownish yellow crystals

~ 20% ~ 50% エーテル / ベンゼン・フラクションから

27b (67mg, 17%) yellow crystals

を得る。

27b はエーテル / ペンタンより再結晶し; yellow crystals (27a は十分精製できず、アスレン化もきれいに進行しない。)

(27a)

mp 204-209 °C (dec.)

MS(EI): 588(M⁺, very weak), 531(M-t-Bu), 530(vs), 474(M-2 t-Bu)
(FD): 588(M⁺), 589(M+1, vs)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3563m, 3500-3100m, br, 2198w, 989s, 970s

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, T): 2.20-3.95(m, 14H, olefinic), 7.72(s, 1H, OH), 7.89(s, 1H, OH), 8.78(s, 9H, t-Bu), 8.80(s, 9H, t-Bu), 8.90(s, 18H, 2 t-Bu)

(27b)

mp 170-175 °C (dec.)

MS(EI): 588(M⁺), 531(M-t-Bu), 530vs, 474(M-2 t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3575m, 3500-3300m(br), 2190w, 982s, 959s

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, T): 2.25-2.66(m), 2.99(dd, J=11.0, 15.5),

3.37-3.99 (m, 34H, olefinic),

7.70(s, 1H, OH), 7.86(s, 1H, OH), 8.78(s, 9H, t-Bu)

8.80(s, 9H, t-Bu), 8.91(s, 18H, 2 t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₂H₅₂O₂: C; 85.66, H; 8.90

Found : C; 85.37, H; 9.29

ケタルコール(65)

液体アンモニア(800 ml)を少量のNaで乾燥後, KOH粉末(3.5g)をよく懸濁させる。高稀釈滴下漏斗を用い、ジケトン^{II}(267mg, 0.364mmol)のTHF(80ml)溶液を2時15分かけ、-35°Cで滴下する。更に1.5時間搅拌後, KOH粉末(1g)追加し, 1時間搅拌後, NH₄Cl(10g)を加え, アンモニアを留去する。水, エーテルを加え, 二層分離し, 水層をエーテル抽出後, 有機層を併せてろ過(飽和NaCl水), 乾燥(MgSO₄)する。

溶媒を減圧濃縮して得られる黄褐色固体をアルミナ(Merck, φ3×13cm)でクロマトし, ベンゼンより溶出するフラクションからケタルコール(153mg, 71%)を黄橙色結晶として得た。

MS(FD): 588(M⁺)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3500-3150m, br, 3310m, 2200w, 2090w, 1665s
1004m, 990s, 980s, 967s, 957m

5,8,18,21-tetra-tert-butyl-6,19,25-trisdehydro

[12,10,2] [4] annuleno [16] annulene (28)

窒素気流下、グリコール 27 b (54 mg, 0.092 mmol) の無水エーテル (40 ml) 溶液を攪拌下、-60°C に冷却し、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (204 mg, 0.90 mmol) を加え、続いで塩化水素を飽和させたエーテル (4 ml) を滴下すると緑色となる。-60°C で 30 分間攪拌後、10 分間で -30°C に昇温し、更に 5 分間攪拌後、n-ペンタンを加える。急いだアルミナ (Merck, 12% 含水, $\phi 3 \times 12 \text{ cm}$) でクロマトを行なうと原点附近に薄いピンク色の帯が残る。溶媒を減圧濃縮して得られる dark green solid を CH_2Cl_2 (0.5 ml) に溶かし、n-ペンタン (50 ml) を加えて薄め、アルミナ (Merck, 9% 含水, $\phi 4 \times 11 \text{ cm}$) でクロマトを行なう (0°C)。2% 塩化メチレン / n-ペンタン・フラクションを約 25 ml しまで減圧濃縮し、n-ペンタンで 25 ml に薄め、再びアルミナ (Merck, 9% 含水, $\phi 4 \times 14 \text{ cm}$) でクロマトを行なう (0°C) 2% 塩化メチレン / n-ペンタン・フラクションを濃縮し、エーテル / メタノールより再結晶すると [4] アスレ [16] アスレン (34 mg, 68%) を deep green crystals として得た。

mp ca 190°C (dec)

MS (EI) : 554 (M^+)

^1H -NMR, 電子スペクトル, ^{13}C -NMR は 3-3 参照

IR (KBr disk) : 2149 vw, 991 s, 967 s

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ -values) : 28.0, 28.1 (16), 31.4 (4), 49.9, 56.0 (16),
59.2 (4), 99.5, 102.2, 112.15, 112.20, 121.0, 122.0, 126.8
127.5, 128.8, 130.1, 130.7, 131.4, 131.9, 132.7, 133.3, 134.4
134.9, 135.3, 135.5, 135.9, 140.5, 142.0, 146.3, 148.5

3-4-4. Tetra-t-butyltrisdehydro[16]annuleno[18]annulene

ジアルデヒド(67)

アセタール 53 [アルデヒド 52 (2.47g, 7.95mmol) と CH₃(OMe)₃ (45mL), P-TsOH (20mg) より調製] の無水 THF (40mL) 溶液を窒素気流下、攪拌しながら -40°C に冷却する。n-BuLi (1.5M ヘキサン溶液; 6.33mL, 9.50mmol) を -40°C で 5 分間かけず滴下すると溶液は deep violet となる。20 分間で -15°C に昇温し、再び -40°C に冷却した後、ケトン 66 (2.67g, 7.15mmol) の THF (40mL) 溶液を -40°C, 15 分間で滴下する。更に -40° ~ -30°C で 30 分間攪拌後、Zn-H₂SO₄ (40mL) を滴下し、30°C で 30 分間攪拌する。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和 NaCl 水, 饱和 NaHCO₃ 水, 饱和 NaCl 水), 乾燥(MgSO₄) する。

溶媒を減圧濃縮して得られる dark red oil をシリカゲル (Merck, 3% 含水, 130g) でクロマトを行ない、1 ~ 2 % エーテル / ベンゼン・フラクションよりジアルデヒドを dark red oil として得た。これをそのまま次の反応に用いた。

ビス(トリメチルシリル)ジケトン(68)

窒素気流下、NaH (60% in oil; 846 mg, 21.2mmol) を無水 DME (50mL) に懸濁させ、未水で 15°C に冷却し、diethyl 3,3-dimethyl-2-oxo-butanephosphonate (5.8g, 24.6mmol) の DME (50mL) 溶液を 16° ~ 13°C, 15 分間で滴下する。一度 37°C に昇温した後、ジアルデヒド 67 (7.15mmol) の DME (70mL) 溶液を 35° ~ 30°C, 20 分間で滴下する。更に 30° ~ 25°C で 1 時間攪拌後、氷水で冷却し、飽和 NH₄Cl 水 (50mL) を滴下する。二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄(飽和 NaCl 水, 饱和 NaHCO₃ 水, 饱和 NaCl 水), 乾燥(MgSO₄) する。

溶媒を減圧濃縮して得られる dark-red oil に n-ヘキサン 10 ml を加え、シリカゲル (Merck, 3% 含水, 140 g) でクロマトを行ない、60% ベンゼン / ヘキサンへベンゼン・フラクションから dark-red oil を得る。これを再度、シリカゲル (Merck, 3% 含水, 90 g) でクロマトを行ない、ベンゼン・フラクションを減圧濃縮し、n-ペントンより結晶化させ、メタノールを加え、ジケトン (507 mg) を orange powder として得る。母液は再度シリカゲル (Merck, 3% 含水, 90 g) でクロマトを行ない、ベンゼン・フラクションを同様に結晶化させ、更に (637 mg) を得る。(計 1,144 g, 59.0 % based on 66.)

mp 135-140 °C (dec.)

MS (EI): 784 (M^+), 699 ($M - CO^{t-Bu}$)

双環性グリコール (69)

液体アンモニア 1.7 l を少量の Na で乾燥後、KOH 粉末 (6.1 g, 0.11 mol) をよく懸濁させる。高稀釈滴下漏斗を用い、ジケトン 68 (356 mg, 0.453 mmol) の THF (100 ml) 溶液を -30° ~ -29 °C, 6 時間で滴下する。更に -30° ~ -29 °C で 40 分間攪拌後、-40 °C に冷却し、NH₄Cl (11.5 g) を加え、NH₃ を留去する。

水とエーテルを加え、二層分離し、水層をエーテル抽出後、有機層を併せて洗浄 (飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO₄) する。

溶媒を減圧濃縮して得られる brownish yellow solid をベンゼンに溶かし、アルミナ (Merck, 1.5% 含水, φ3×11 cm) でクロマトを行ない、

ベンゼン～5%エーテル/ベンゼン・フラクションから

69a, 60mg (21%), オレンジ色結晶。

20%～30%エーテル/ベンゼン・フラクションから

69b, 46mg (16%), 黄色結晶

を得た。

(69b)

MS(EI): 570 (M^+), 583 ($M-Bu^+$), 526 ($M-2Bu^+$),

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3555, 3400, 2190w, 990s.

トリステヒドロ[16]アスビ[18]アスレン

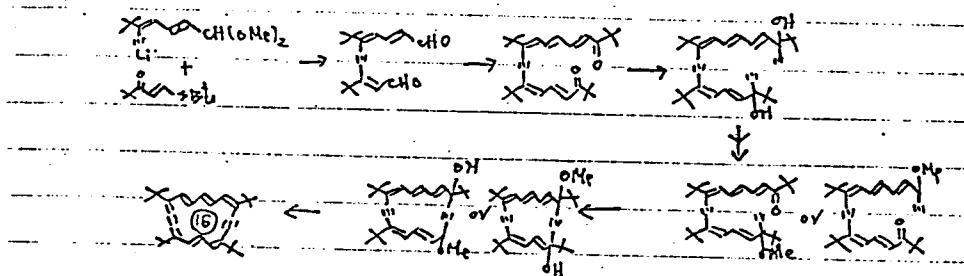
環状グリコール(69b)のTHF- d_8 溶液にNMR $\tau_2-\tau$ 中で、塩化
ズム(IV)とDClを飽和させたTHF- d_8 溶液を加えると濃緑色を呈する。

-30°Cで30分間放置後、NMRを測定した。

x. 電子スペクトルの測定は、グリコールのTHF溶液に塩化
ズム(IV)とHClを飽和させたエーテル溶液を1%の濃度とする
ように加え、30分間、-30°Cで反応させたのち、室温で測定
した。徐々にではあるが分解が認められるが、短時間では
再現性を示す。

- 1) For recent reviews on annulenes, see, a) F. Sondheimer, *Proc. Robert A. Welch Conf. Chem. Res.*, 12, 125 (1969); b) F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.*, 28, 331 (1971); c) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.*, 5, 81 (1972); d) F. Sondheimer, *Chimia*, 28, 163 (1974); e) T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, and I. Murata, "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry", Vol. 1 and Vol. 2, Hirokawa, Tokyo; f) *Pure Appl. Chem.*, 44, 885 (1975); g) Chapter 15 in "The Chemistry of Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2", ed. by S. Patai, John Wiley (1978)
- 2) For a recent review on annulenoannulenes, see, M. Nakagawa, *Angew. Chem.*, 91, 215 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 202 (1979).
- 3) T. M. Cresp and F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 194 (1977).
- 4) S. Nakatsuji, ^{M. Morigaki}, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1233 (1975).
- 5) M. Osuka, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1649 (1977).
- 6) see, 2); 第4回非ベンゼン系芳香族化學討論會(大阪)予稿集 p 221 (1978)
- 7) M. Iyoda, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 4213 (1979).
- 8) K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3157 (1972).
- 9) S. Nakatsuji and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3927 (1975).
- 10) Y. Yoshikawa, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, in preparation.
- 11) Y. Yoshikawa, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, in the press.
- 12) K. Sakano, T. Nakagawa, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, in preparation.
- 13) M. Osuka, Y. Yoshikawa, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3719 (1977).
- 14) M. M. Midland, *J. Org. Chem.*, 40, 2250 (1975).
- 15) S. Akiyama, et al., unpublished results.
- 16) F. Sondheimer, private communication.
- 17) Y. Yoshikawa, et al., unpublished results.
- 18) M. Murray, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Allenen bzw. Kumulen", Houben-Weyl, band V / 2a p 963 (1977).
- 19) S. Nakatsuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3723 (1977).
- 20) 第41春季年会(大阪)予稿集 II p 974
- 21) G. Sturz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2349 (1964).
- 22) Y. Yoshikawa, M. Iyoda, and M. Nakagawa, to be published.
- 23) Y. Yoshikawa, S. Nakatsuji, F. Iwatani, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1737 (1977); see Chap. 1.

24) 従々、ビスデヒドロビジアレンの合成に於いても、次の様に行なえば收率は向上するのではないかと考えられる。



- 25) Y. Yoshikawa, M. Iyoda, and M. Nakagawa, to be published.
- 26) M. Iyoda and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3161 (1972).
- 27) C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Nakagawa, and M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.*, 2791 (1976).
- 28) F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey, and R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4595 (1962); F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc.*, 297A, 173 (1967).
- 29) N. A. Bailey and R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, A290, 94 (1966).
- 30) H. Nakanishi, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, 1515 (1977).
- 31) W. Winter and H. Straub, *Angew. Chem.*, 90, 142 (1978).
- 32) J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie, and R. Steur, *Tetrahedron Lett.*, 1371 (1973).
- 33) E. K. Jensen and J. Wirz, *Angew. Chem.*; 85, 723 (1973).
- 34) S. Nakatsuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 3723 (1977).
- 35) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, and I. Agranat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 5268 (1978).

謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始暖かい御指導と励ましを賜わりました中川正澄大阪大学名誉教授に心から感謝いたします。

常に暖かい御指導、御助言を頂きました村田一郎教授に心から感謝いたします。

実験結果に関して、興味深く討論してくれました新宮啓司助教授に心から感謝いたします。

常に暖かい励ましと御指導をしてくれました秋山修三長崎大学教授と小倉文夫広島大学教授に心から感謝いたします。

直接の御指導と暖かい励ましを頂き、論文作成にも協力してくれました伊与田正彦博士に心から感謝いたします。

第1章の研究に対して御指導下さり、暖かく励ましてくれました中辻慎一博士に心から感謝いたします。

理論家の面から、有益な御助言を頂きました相原淳一博士に感謝いたします。

本研究を行なうにあたり、多くの御助言や励ましを頂き、又論文作成にも協力してくれました中の研究室の皆様に心から感謝いたします。

北海道大学時代、親身に御指導をしてくれました野口順蔵北海道大学名誉教授に心から感謝いたします。

多大な御協力を頂いたNMR実験室の李健一博士、土居幹嗣、安達清治氏、質量分析室の安達広氏、元素分析室の奥宮正和、林かずよ、広部友子の各氏に御礼を申し上げます。又、質量分析の一節を測定してくれました国立公害研究所 安原昭夫博士に感謝いたします。

正誤表

頁	行	誤	正
3	8	テトラメチル	テトラメチル
4	7	ジケンインケトン	ジケンインケトン
1	8	得.....	得られること(消えている)
5	12	環電子	環電流
20	11	磁環電流	磁性環電流
28	16	(lower 36mg)	(lower RF (36mg))
	23.	副生成物の	副生成物との。
29.	7.	ジイソアビルアミン	ジイソアビルアミン
32	5.	痕跡量づくを	痕跡量づくも
49	3.	見らんべりる。	見られる。
"	9.	その周辺	その周辺系
54	8	必ずし。	必ずし。
65	7.	考え直される。	考えられる。
74	3.		○印マ } 実験的に (消えている)
77	11.	真黒い。のよう	真黒い。のよう
79	16.	少々白濁する。	少々白濁する。
133	7.	20π電子系の固有の	20π電子系は固有の
142	2.		, and the related. (消えている)
144	1.	$J = 13.2, 13.6 \text{ Hz}$	$J = 13.3, 13.7 \text{ Hz}$
153	1.	= $^1\text{H-NMR parameters}$.	Table 7-2. $^1\text{H-NMR parameters}$... (表れる)
166	2.	and tetrakisdehydro [4]annuleno [16] annulene	[\rightarrow]
176	20.	離, CH_2Cl_2 .	離, CH_2Cl_2
	28	(3-3 (1))	(3-3-1-1)
"		(3-3 (3))	(3-3-3-1)
177	24.	NMR 1 条件	NMR 2 条件
178	3.	合に	徐々に
190	19.	エーテル (<u>30</u> ml)	エーテル (<u>3</u> ml)
199	24.	24.6 mmol) <u>の</u> DME	24.6 mmol) <u>の</u> DME

P31.8行目、次のデータが抜けている。

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3300, 2080, 1680, 1590, 1000

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CCl_4): 2.62-4.37(m, 8H, olefinic),
6.65(s, 3H, OCH_3), 6.74(s, 1H, ethynyl),
8.76, 8.80, 8.87, 8.93(s each, 36H, t-Bu).