



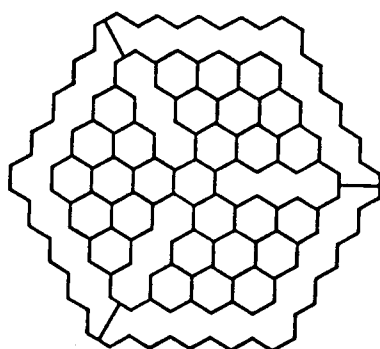
Title	アヌレノアヌレンの研究
Author(s)	吉川, 幸宏
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24330
rights	
Note	

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

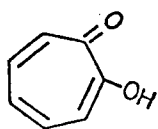
大阪大学理学部
吉川幸宏

目 次		
0	序	1
1.	ビスデヒドロ [6]アレン	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.	$[4n+2]$ アレン $[4n'+2]$ アレン	36
2-1.	序	36
2-2.	合 成	41
2-2-1.	トリスデヒドロ [8]アレン [18]アレン	41
2-2-2.	テトラキスデヒドロ [4]アレン [8]アレン	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.	トリスデヒドロ [8]アレン [18]アレン	47
2-3-1-2.	テトラキスデヒドロ [4]アレン [8]アレン	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(σ - π)の関係	73
2-4.	実験の部	76
2-4-1.	トリスデヒドロ [18]アレン [18]アレン	76
2-4-2.	テトラキスデヒドロ [14]アレン [18]アレン	86
3.	$[4n]$ アレン $[4n'+2]$ アレン	91
3-1.	序	91
3-2.	合 成	99
3-2-1.	テトラキスデヒドロ [8]アレン [20]アレン	99

3-2-2.	テトラキスデヒドロ[14]アズレン[20]アズレン	105
3-2-3.	トリスデヒドロ[14]アズレン[16]アズレン	110
3-2-4.	トリスデヒドロ[16]アズレン[18]アズレン	114
3-3	結果と考察	118
3-3-1.	^1H -NMR	118
3-3-1-1.	テトラキスデヒドロ[18]アズレン[20]アズレン	118
3-3-1-2.	テトラキスデヒドロ[14]アズレン[20]アズレン	127
3-3-1-3.	トリスデヒドロ[14]アズレン[16]アズレン	136
3-3-1-4.	トリスデヒドロ[16]アズレン[18]アズレン	146
3-3-2.	^{13}C -NMR, 一分子の構造に71マー	154
3-3-3.	電子スピントル	163
3-3-3-1.	テトラキスデヒドロ[4n]アズレン[4n+2]アズレン	163
3-3-3-2.	トリスデヒドロ[4n]アズレン[4n+2]アズレン	165
3-3-4.	[4n]アズレン[4n+2]アズレンの環電荷とREPE に関する考察	170
3-4.	実験の部	1
3-4-1.	テトラキスデヒドロ[18]アズレン[20]アズレン	172
3-4-2.	テトラキスデヒドロ[14]アズレン[20]アズレン	180
3-4-3.	トリスデヒドロ[14]アズレン[16]アズレン	192
3-4-4.	トリスデヒドロ[16]アズレン[18]アズレン	199

0 序

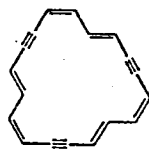
芳香族性の問題は化学に於ける基礎的概念の一つであり、古くから化学者の関心の的であったが、トロポロン¹⁾に於ける芳香族性の発見は、非ベンゼン系芳香族化合物の研究を著しく刺激し、最近の大きな進歩の端緒をなした。³⁾ベンゼンの高級類似体である環状ポリオレフィン即ちアマレンは最も典型的な非ベンゼン系芳香族化合物である。アマレン合成



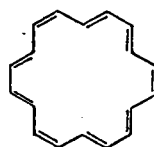
(1)



(2)



(3)



(4)

の道はポリアセチレン化学の分野からひらかれ、多数のアマレンが合成されるようになった。⁴⁾即ち、Sondheimerはアセチレン化学の知識を駆使して、初めて[18]アマレン(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 12.0)にシグナルを与え、

[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

められた。⁶⁾、この際注目すべきなのは、(4)の前駆体である

トリステリドロ [18]アヌレン(3)に於いても反磁性環電流の

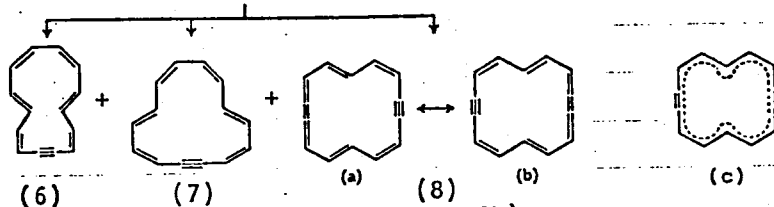
誘起が認められることで、これはsp²-混成炭素原子だけでなく

sp-混成炭素原子もこの様なπ電子の非局在化に参与でき

ることを示す。す、彼らは次の様な経路でモノステリドロ [4]



(5)



アヌレン (6,7) の合成を行なった際に、^{6b)}予期しない副生成物と

して 1,8-ビスステリドロ [4]アヌレン (8) が生成し、⁷⁾高展の芳

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) ↔ (b) で示

される等価な Kekulé 構造の 共鳴混成体 であり、対

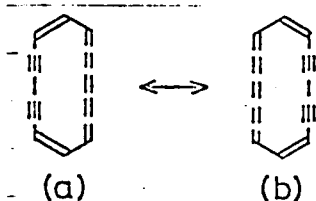
称的な構造(c)で示すことができる点で、アセチレン結合の

みを含み(6,7)の様な通常のステリドロアヌレンとは著しく異なる

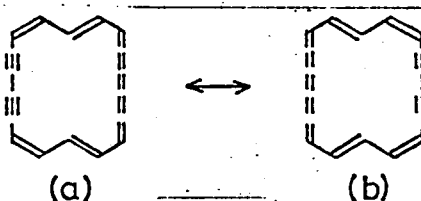
7) ている, $\times$, $\times$ 線構造解析の結果は, この様な結合交替を
持たない構造を支持している。^{7b)} $\times$, 分子内にアセチレン, 7

4レン結合を含せたため, 安定した 配座(conformation)を創っている。

これとは独立に, 中りはアセチレン結合がクムレン結合に移



(9)

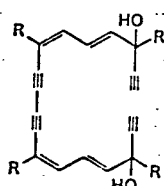


(10)

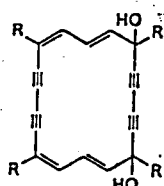
行しやすいことを考慮し,⁸⁾ (9), (10) のような系を合成できる
ならば, 恐らく等価な Kekulé 構造の 共鳴混成体 として
芳香族性を示すであろうと考え, その合成を検討していた。

岸島らは, この様な系の最初の例として, テトラ-メチル-

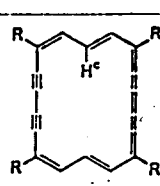
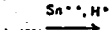
テトラキスデヒドロ [18] アヌレン ($R=CH_3$) の合成に成功した。⁹⁾ この際



(11)



(12)



(13)

(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 配座 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、R = t-Bu が安定性、溶解性及びアヌレン環に対する電子

的影響が小さい点で優れていることが示された。⁽¹⁰⁾ 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、ジケノインケトン(14, m=1) のニ量化による環状グリコ

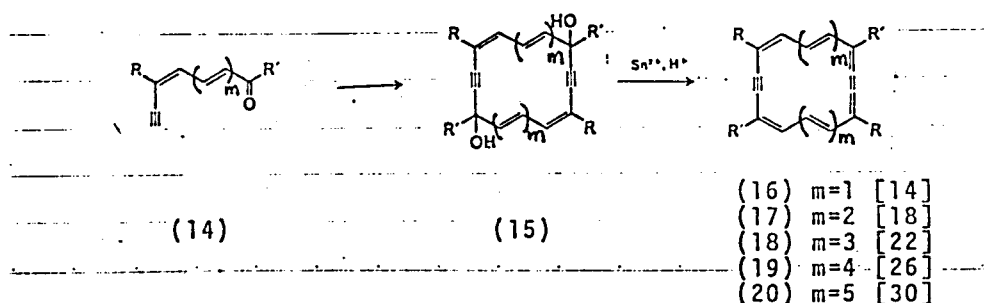
ール(15, m=1) が KOH/liq NH₃ という条件下に得られるこ

を見出し、4置換ビスデヒドロ[14]アヌレン(16)の合成に成

功した。⁽¹¹⁾ この環状ニ量化反応は極めて高収率で進行するもの

で、伊与田らはこの反応を高級ポリエンインケトンへ適用す

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



成を行なった。^{4f,8)12)} これらはいずれも配座が安定し、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。芳香族アヌレンがたとえ Hückel 則の条件を満たしていても、環が大きくなるにつれ、次第に芳香族性が低下し、ポリオレフィ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 [n+2] アヌレンはいずれも配座が安定で、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通じていると考えられる。環の増大に伴っ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、^{13,14)} 中々類似の分子形態を有するデヒドロアヌレンに於いては、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きさの近似的尺度となると考えた。¹⁵⁾ 実際、下に示すように (Table 1)

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

$[4n+2]$	Inner protons τ_i	Outer protons τ_o	Chemical shift $\tau_i - \tau_o$
[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

$\tau_i - \tau_o$ は環の増大に伴って単調に減少していることが明らかである。⁴⁶⁾

環電流により引き起こされるケミカルシフトの大きさ($\Delta\sigma$)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)で割ったものに近似的に比例すると

考えられている。¹⁶⁾

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

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⁾。従っ

て、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

$\tau_i - \tau_o$ を分子の面積(S)で割った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 電子数 n に対しプロットす

ると Fig 1 の様ななめらかな曲線が得られる。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(21)

をとると、ビスデヒドロ [4] は $\tau = 3$ 、ビスデヒドロ [8] ア

レンは $\tau = 3$ となる。一方、Fig 2 には、理論的に計算された

アヌレンの環電流をベンゼンの面積当りに換算し、同様に π

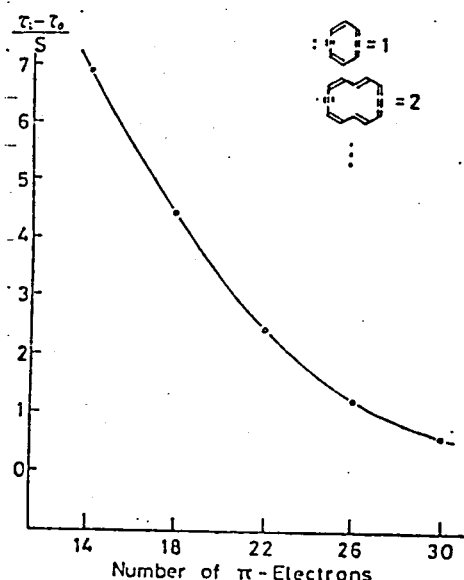


Fig. 1. Decrease of diamagnetic ring current in tetra-t-butyl-bisdehydro $[4n+2]$ annulenes

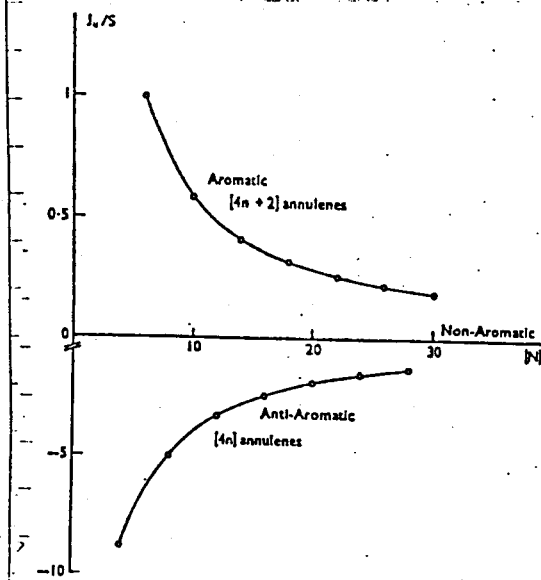


Fig. 2. Ring-current intensity per unit benzene area (J_u/S) in the annulenes as a function of ring-size

電子数に対しプロットしたものである。¹⁴⁾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 $[4n+2]$ アヌレン (16) ~ (20) の 1H -NMR の挙動から非常に

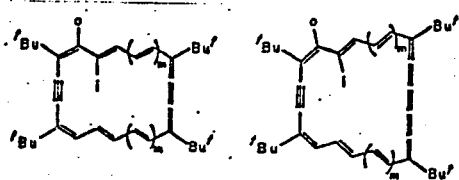
高い近似ではあるが、環の増大に伴ない環電流が減少すると

いう理論的な予測が実証されたと考えられる。¹⁴⁾又、環の増大

に伴う結合交替の増大は 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] アヌレン^{7b)} (8) 及びビスデヒドロ [8] アヌレン^{4) 19a)} (17) はほとんど平面構造であり、アセチレン結合とク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] アヌレン (18) に於いては若干の結合交替が見られ、sp-sp² 結合にわずかながらアセチレン性とクムレン性の差が認められた。^{19b)} 従って、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 はアヌレンの 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、中以下の合成したビスデヒドロ [4n+2] アヌレン及びトリステヒドロ [4n] アヌレンの REPE 値を計算し、既に述べた ρ - π 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

7トと共鳴エネルギーの間には、何らかの下地となるものが
 必ずしもあつたわけではないが、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つてきた。²²⁾

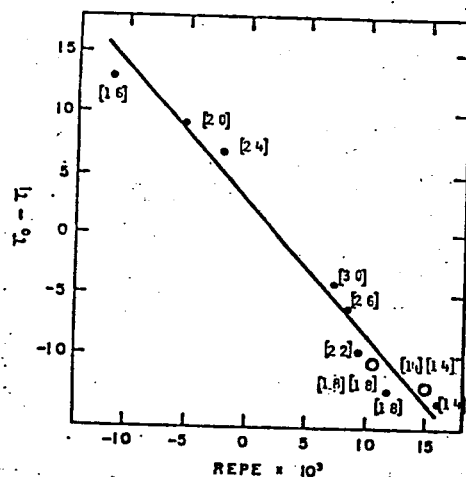


Figure 3. A plot of $\tau_0 - \tau_1$ of dehydro[n]annulenes vs. REPE (δ) of the annulenes.

- 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) 吉田孝一・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), 裳華房 (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" (竹原訳), 東京化学同人 (1971); 最近の文献では 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, C_{4n+2} アレンに於ける共鳴 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と理論的に導いた。

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

但し, S : アレン環の面積

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

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

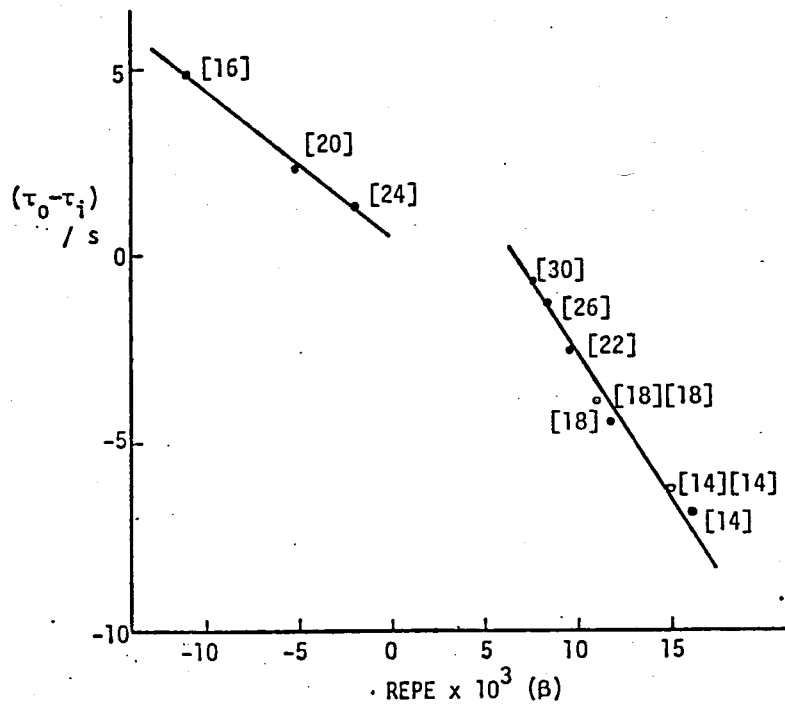
H : 外部磁場

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

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

HS-REPE に対してプロットすると次の様になり、かなり直線性す

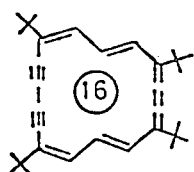
良い。



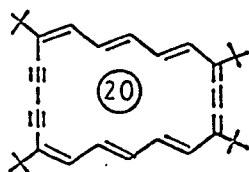
1. Bisdehydro[16]annulene (11)

1-1 序

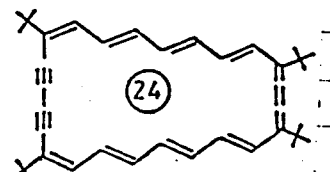
4n個の π 電子を含み、芳香族系アヌレンとは逆向きの常磁
 性環電流の誘起を示す²⁾反芳香族系アヌレンは既に幾つかのも
 のが知られていたが、ほとんどすべてそのものが配座安定性が
 悪く、系統的知見に乏しかった。³⁾⁴⁾既に述べたビスデヒド
 ロ[4n+2]アヌレンは著しい反磁性環電流の誘起を示し、配座
 も安定していることから、^{3a)5)}中述らはこれに類似の構造を持つ
 た Trisdehydro[4n]annulene^{6) 7) 8)}(1),(2)及び(3)が合成出来
 れば、反芳香族アヌレンについて系統的知見が得られるので
 はないかと考え、この合成を行なった。^{3a)9)}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、 $^1\text{H-NMR}$
 はほとんど温度依存性を示さず、配座(conformation)は安定で、か



(1)



(2)



(3)

なり平面に近い構造をとっているものと考えられる。芳香族系アヌレンと同様、反芳香族系アヌレンに於いても、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づくことが理論的に予想されていた。^{3b)10-13)}ここに述べたトリステヒドロ[4n]アヌ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通しており、この系の系統的な¹H-NMRの挙動よりはじめて、[4n]アヌ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な予創が¹¹⁾実証された。又、これらの $\tau_0 - \tau_i$ 値とそのR E P E値の間には芳香族性アヌレンと同様な直線関係がHess, Schaadにより¹⁴⁾示された。この様に、トリステヒドロ[6]アヌレン(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)のような結合交替構造を支持している。⁷⁾⁹⁾既に、[4n]アヌレンに於いても

結合交替がいさいほど常磁性環電流が大きくなること Pople,

Untch^{2c)}により理論的に予想されていた。又、伊与田、中川ら

は annelated annulene の研究に於いて、 $[4n+2]$ アヌレンに

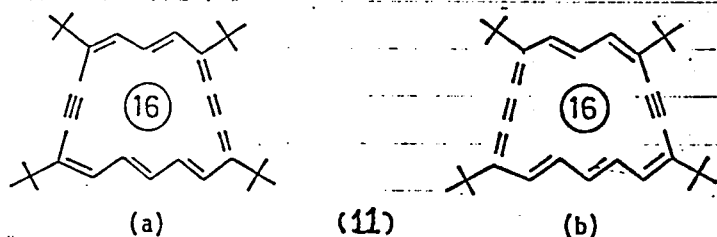
ベンゼノイドが縮環すると、アヌレンの反磁性環電流は減退するが、

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、アヌ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。^{3a)5b)}そこで

筆者は、(a)、(b) の様な等価な Kekulé 構造を書き、し



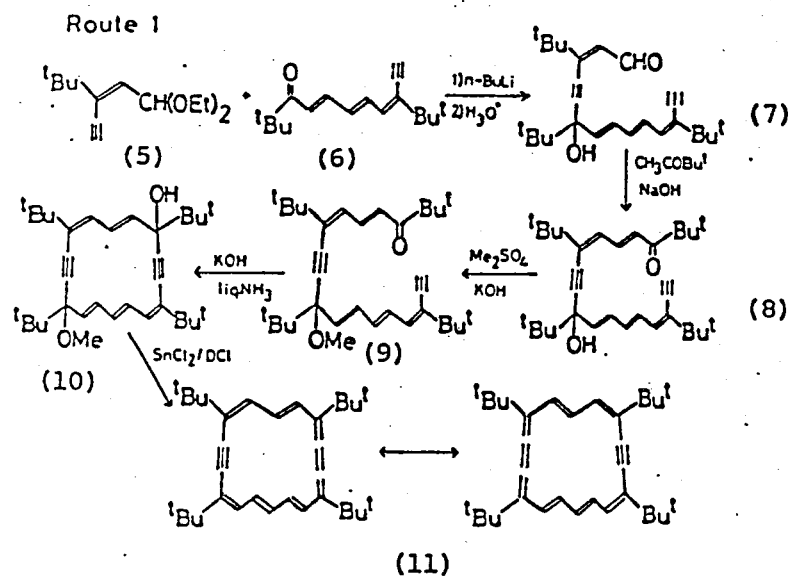
かも 配座 の安定した bisdehydro [16]annulene (11)

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

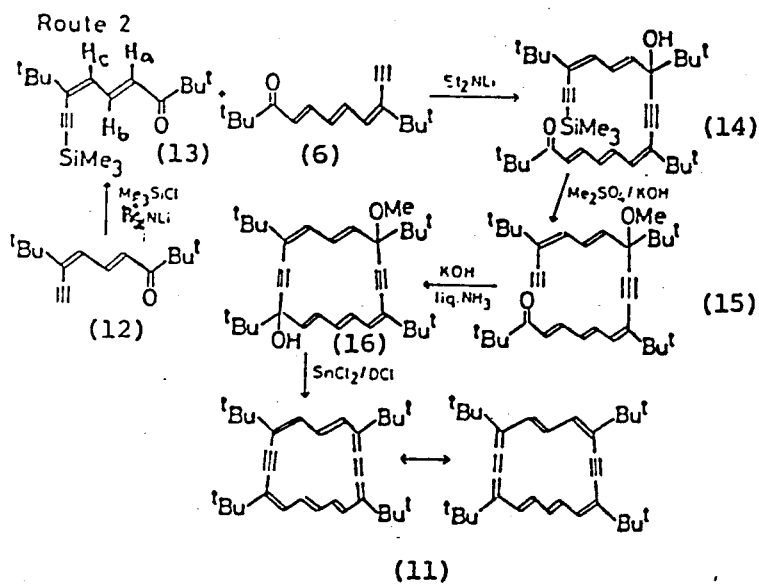
期待できるのではないかと考え、この合成を行なった。

1-8. 合成

合成は最初, 中辻, 岩谷らの方法に従⁹⁾い 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 粉末を懸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 1.8% という低収率ながらも, 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] として得た。この反応は非常に副生成物が多く, 精製が困難であり, 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, 次にもっと短い経路による(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 LiNEt_3 を用いることにより, カルボニル基存在下にエチニル基もトリメチルシリル化するという方法を開発¹⁵⁾した。筆者は, この方法を取り入れ, Scheme 1-2 に従って行なった。ジエンインケトン(12)を低温で LiNEt_3 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7%の収率で得た。(14)を常法に従ってマメトキシケトン(15, 収率77%)とし、この THF 溶液を高稀紙条件下に、 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 [$\text{mp } 253.1^\circ \sim 259.9^\circ \text{C (dec.)}$; $M^+ 476$] 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。非常に副生成物が多いが、(16a)のジアステレオマー[16b, 無色結晶, $\text{mp } 276.0 \sim 280.8^\circ \text{C (dec.)}$; $M^+ 476$] が痕跡量得られた。(16a)の THF- d_8 溶液に -80°C で塩化スズ(II) と DCl を飽和させた

THF-d₈ 溶液を加え、徐々に-50℃まで昇温すると、溶液は濃紫色を呈し、ビスデヒドロ [16] アヌレン (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℃で最大となるものの30%程度しか反応は進行せず、-20℃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] アヌレン (1) に比べて (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. ^1H -NMR

-50 °C での (11) の ^1H -NMR スペクトルを Fig 1-1 に、 α のパラメーターを Table 1-1 に示した。帰属はデカップルにより決めた。環内プロトン H_d, H_b は夫々で -6.49, -6.15 に 2 組のものシグナルを示し、環外プロトンも H_c, H_a は夫々で 5.70 と 5.75 に 2, H_e は 5.90 に 1 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。 α , 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った。¹⁶⁾¹⁷⁾ にもかかわらず、常磁環電流の尺度 $\tau_0 - \tau_i$ 11.65 ~ 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 $\tau_0 - \tau_i$ 12.61 ~ 12.75 に比べむしろ若干減少している。(11) は ^1H -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 $\text{THF}-d_8$ at -50°C

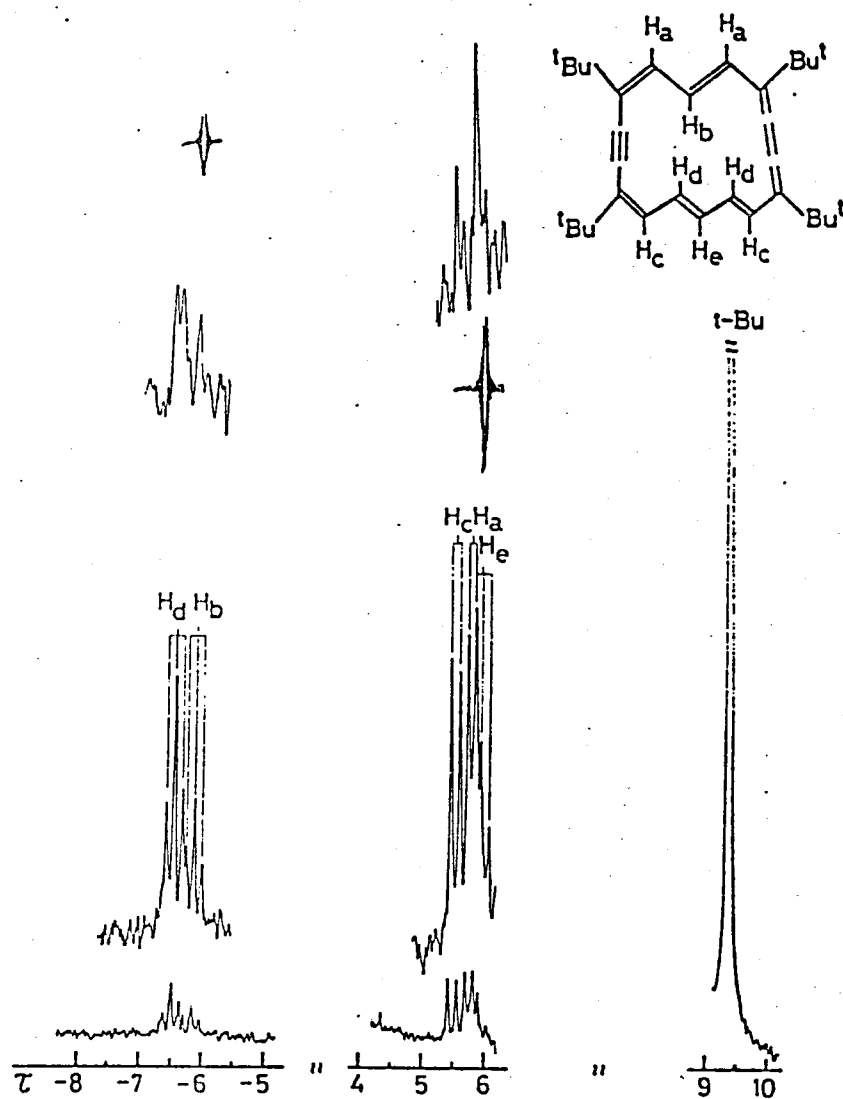


Fig.1-1. ^1H -NMR Spectrum of (11) in $\text{THF}-d_8$ at -50°C .

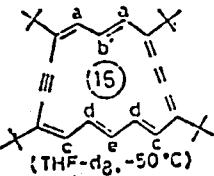
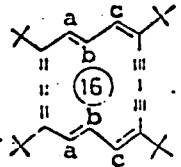
	Outer-(τ_o)	Inner-(τ_i)	$\tau_o - \tau_i$
 (15) (THF- d_8 , -50°C)	H_c 5.50(d, J=13.5) H_a 5.75(d, J=13.5) H_e 5.90(t, J=13.5) t-Bu 9.34(s), 9.38(s)	H_d -6.49(t, J=13.5) H_b -6.15(t, J=13.5)	11.65 ~ 12.39
 (16) (THF- d_8 , -30 °C)	H_c 5.60(d, J=11.0) H_a 5.74(d, J=15.0) t-Bu 9.40(s), 9.44(s)	H_b -7.01(dd, J=11.0, 15.0)	12.61 ~ 12.75

Table 1-1. 1H -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-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 1H -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だと考えられる。

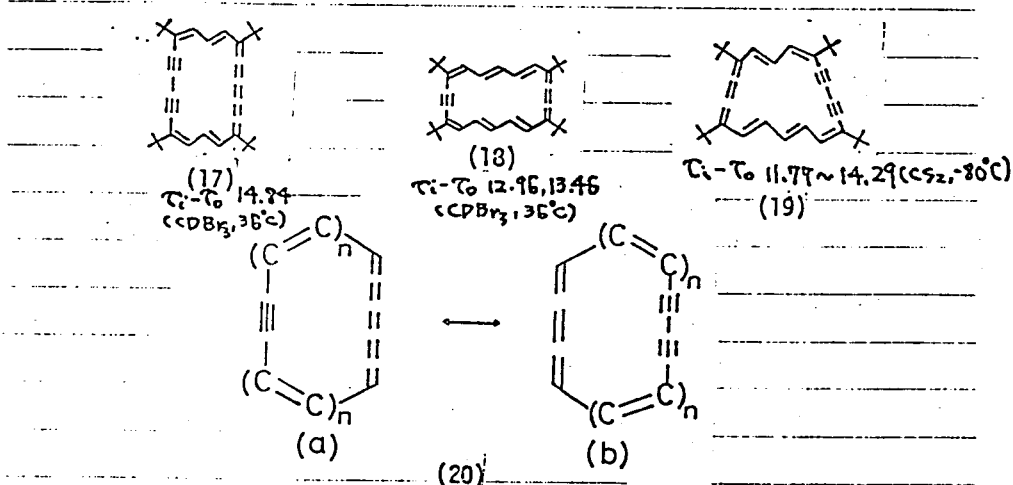
これに関連して、大須賀らは対称的なテトラキスデヒドロ [8]

アヌレン (17) x はビスデヒドロ [8] アヌレン (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] アヌ

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 [16] アヌ



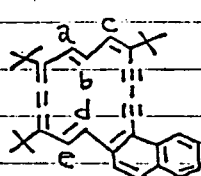
レン (11) は既に述べたように大きな歪をもつと推定され、

トリスデヒドロ [18] アヌ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

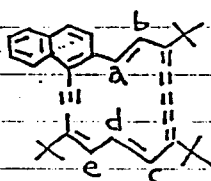
と推定される。^{1), 21)} ス, 最近, 縮環位置の異なる二個のナフトトリステヒドロ [6] アヌレンが安蘇らにより合成された。¹⁹⁾ この



$\tau_c - \tau_d$ 4.7

$\tau_a, c - \tau_b$ 8.6

(21)



$\tau_b - \tau_a$ 11.6

$\tau_c, e - \tau_d$ 11.7

(22)

両者の $^1\text{H-NMR}$ に於いてはかなりの差が認められ, (21) は恐らく環の歪の故に分子が平面からずれているのではないかと推定されている。しかしながら, ナフタレンという安定な benzenoid 系縮環した場合でも, 芳香族系アヌ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, 芳香族系アヌレンは平面からのわずかなずれに余り敏感でないが, 他の π 電子系 (既に述べたベンゼノイドも, スズ章で述べる [4n] アヌレンも) との縮環により大きく影響されるのに対し, 芳香族系アヌレンは他の 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に思われる。

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、 $\pi(16a) \rightarrow (11)$ の反応は定量的に進行しないので(nmrでca. 30% conversion, しか
し一定しない)、正確な値を算出できず、縦軸には相対的な吸収をlog scaleとっている。長波長領域の非常に
ブロードな吸収帯は[4n]アレンに特徴的なものである。⁶⁻⁹⁾²⁰⁾

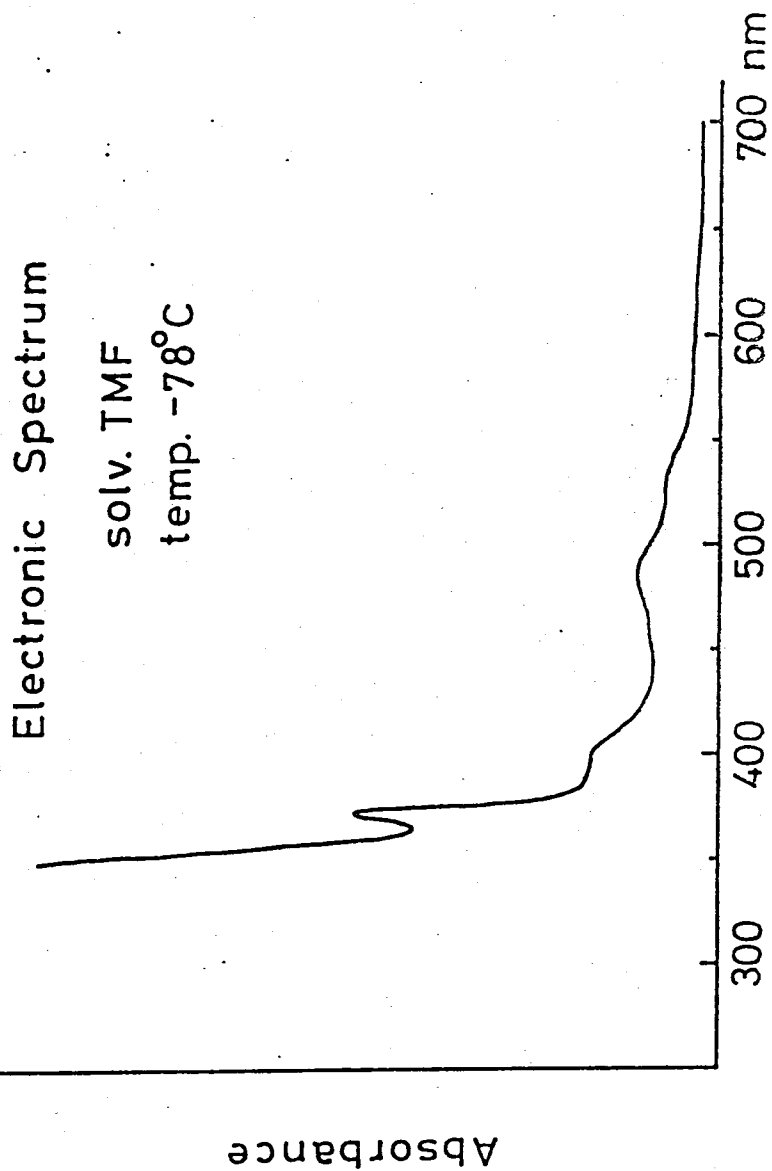


Fig. 1-2. Electronic Spectrum of (11).

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 薄膜で測定した。
- ^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を内部規準に用いて, τ 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を内部規準に用いて, δ 値で表記した。
- 電子スペクトルの測定は, 日立ESP-3T型自記分光光度計を用いた。
- 薄層クロマトグラフィーは Merck Kieselgel GF₂₅₄ (Typ 60) 及び Merck Aluminiumoxid GF₂₅₄ (Type E) を使用した。
- カラムクロマトグラフィーは 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。

1-4. Tetra-*t*-butylbisdehydro[16]annulene*

環状グリコールモノメテル(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, 71 mmol)を加えてよく懸濁させる。高稀釈用滴下漏斗を用いて, メトキシケトン **9** (412mg, 0.864 mmol)の無水THF (50 ml) 溶液を -55°C ~ -30°C で30時間かけで滴下する。更に -30°C で攪拌後, NH_4Cl (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(MgSO_4)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)でクロマト精製し, 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ったが, 硝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 (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 値が非常に近いので, それ以上のクロマト精製は困難であった。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, 予過, 洗浄して, ジアステレオマーの一方を無色結晶(5mg, 1.2%)として得た。lower R_f のものも結晶化はうまくいかず, 副生成物の混合物なので, 構造は良くわからなかった。

mp 145.3-150.3 $^{\circ}\text{C}$ (dec.)

MS : 476(M^+), 419($\text{M}-t\text{-Bu}$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3400, 2950, 2925

NMR(60MHz, CCl_4 , τ): 2.67-4.57(m, 8H, olefinic), 6.87(s, 3H, OMe_3), 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	

ジエンインケトン (13)

窒素気流下に、ジイソブピルアミン (765mg, 7.56 mmol) の無水 THF (25 ml) 溶液を撈拌しながら -70°C に冷却し、 $n\text{-BuLi}$ (4.60 ml, 6.88 mmol; $n\text{-}$ 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, 2.75 mmol) の THF (25 ml) 溶液を滴下させると、溶液の黄味が濃くなる。7 分間撈拌後、 Me_3SiCl (3g, 27.50 mmol) を急速に加えると、溶液は元の色に戻る。更に 10 分間撈拌後、飽和 NaHCO_3 水 (50 ml) 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、有機層を併せ洗淨 (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ンケトン (0.70g, 88%) を淡黄色結晶として得た。

分析用サンプルは $n\text{-}$ ヘキサンより再結晶して淡黄色針状結晶

pale yellow crystals	
mp 71.1–73.8 $^{\circ}\text{C}$	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, $t\text{-Bu}$)	
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(1.0 ml, 9.6 mmol)の無水THF(40 ml)溶液を -70°C に冷却し, $n\text{-BuLi}$ ($n\text{-}$ ヘキサン溶液; 5.58 ml, 8.70 mmol)を2分間滴下する。5分後, ケトン6(1.70 g, 6.96 mmol)の無水THF(50 ml)溶液を $-85^{\circ}\sim -75^{\circ}\text{C}$, 15分間滴下する。5分後, ケトン13(1.00 g, 3.48 mmol)のTHF(50 ml)溶液を $-82^{\circ}\sim -57^{\circ}\text{C}$, 14分間滴下する。更に10分間攪拌して -50°C とし, 飽和 NH_4Cl 水(100 ml)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。溶媒を減圧濃縮し得られる黄褐色オイルをシリカゲル(Wako C-200, 100 g)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(960 mg, 52%)を黄色記状固体として得た。

yellow amorph.

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3460, 2125, 1670, 1590

NMR(60MHz, CCl_4 , τ): 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, $t\text{-Bu}$)
9.86(s, 7.5H, SiMe_3)

④ オレフィンプロトンが多く, SiMe_3 が少なく現われるのは, 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(465 mg, 0.869 mmol)の無水THF(35 ml)溶液を攪拌しながら氷/塩浴で冷却し, ジメチル硫酸(0.5 ml, 5.2 mmol)と KOH 粉末(0.5 g, 8.9 mmol)を加える。室温で窒素雰囲気下に6時間攪

拌後、再び水/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-ヘキサンより露出するフラクションより、メトキシ
ケトン(319mg, 77.1%)を黄色泡状固体として得た。

環状グリコールモノメチルエーテル(16)

液体アンモニア 700 ml を金属 Na で乾燥後、KOH 粉末
(2.0g, 35 mmol) をよく懸濁させる。高粘度用滴下漏
斗を用い、メトキシケトン 15 (198mg, 0.415 mmol)
の THF (30 ml) 溶液を $-35^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ 、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は帯状である)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

製を行なっても、Rf値が近過ぎて分離はできなかった。
higher Rfのフラクションをn-ヘキサンより結晶化させると、環状グリコールモノメチルエーテル 16a (7mg, 3.5%) を無色結晶として得た。又、lower Rf フラクションよりニ種類の無色結晶 16b 及び 16c を痕跡量づくと得、16c がもう一つのグリコールモノメチルエーテルのジアステレオマーであることをMSより確かめた。

(16a) colorless crystals

mp 253.1-259.9 °C(dec.)

MS: m/z 476 (M^+ , very weak), 444 ($M-CH_3$), 419 ($M-t-Bu$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3560, 3500-3200, 2960, 985

NMR(100MHz, $CDCl_3$, τ): 2.71-4.34(m, 8H, olefinic), 6.68(s, 3H, OMe_3), 8.88(s, 1H, OH), 8.80, 8.81, 8.90, 8.94(s each, 36H, t-Bu)

Anal. Calcd for $C_{33}H_{48}O_2$: 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, CS_2 , τ): 2.87-4.48(m, 8H, olefinic), 6.78(s, 3H, OMe_3), 8.40(br.s, 1H, OH), 8.86, 9.00, 9.02(s each, 36H, t-Bu)

室温で $SnCl_4 \cdot H_2O/HCl$ in THF処理すると、鮮やかな赤棕色を呈する。色はビ「ス」チロ「ン」の類似に類似しているが、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, CS_2 , τ): 2.77-4.46(m, 8H, olefinic), 6.83(s, 3H, OMe_3), 8.40(br.s, 1H, OH), 8.86, 8.90, 9.02, 9.08(s each, 36H, t-Bu)

1.8 - ビスデヒドロ [16] アスレン (11)

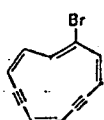
以下の操作はすべて NMR チューブ中で行った。

NMR チューブ中、グリコール 16a (3.1 mg) を THF- d_8 (0.3 mL) に溶かししておく。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- d_8 溶液 (この際、SnCl₂ をあらかじめできるだけ溶かししておく) を 3 滴加え、更に少量の SnCl₂ 粉末を加え、ガラス棒で撹拌する。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 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、及び一週間保存した後に測定したものである。又、 -50°C より低温になるにつれてピークが少しブロードになり、多重度には少し任意性がある。 -40°C ではほとんど変らず、更に高温になるにつれて、ピークは徐々に小さくなる。特に、 -20°C では極端にピークが小さくなってしまう、かなり速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、原料は全然残っていないが、分解物の構造は調べない。又、アスレン (II) は TLC につけようとしても色は残らず、すぐ分解する。

- 1) Y. Yoshikawa, S. Nakatsuji, F. Iwatani, S. Akiyama, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1737 (1977).; 吉川 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. Kikeda, *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)



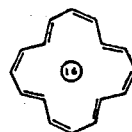
bromobisdehydro [12]annulene に於いては、
臭素原子が大きいために環内に入り得ず、
配座は安定し、環内7プロトンが δ -6.4 という
著しい低磁場にシグナルを示す。

- K.G. Untch, D.C. Wyszocki, *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] アニリンにおける結合交替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った。このような原子価異性を測定する手段として、低温での ^1H -NMR の測定が考えられるが、(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] アニリンの環内プロトンが -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。



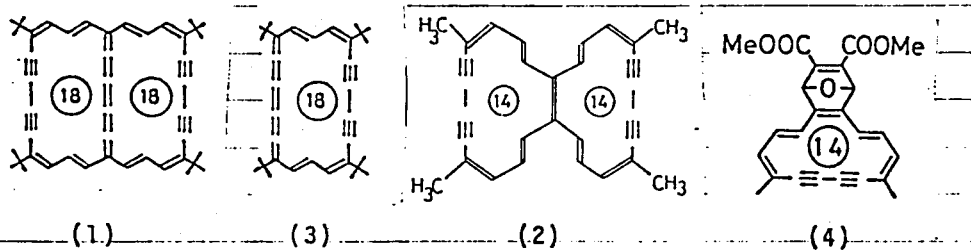
- J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 573 (1971); For reviews on valence tautomerizations, see a) G. Schröder, J. F. M. Oth, and R. Merényi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 752 (1965); b) B. Decock-Le Révérend and P. Goudmand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 389 (1973); c) L. A. Paquette, *Angew. 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学討論会(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2章 $[4n+2]$ アヌレン $[4n+2]$ アヌレン

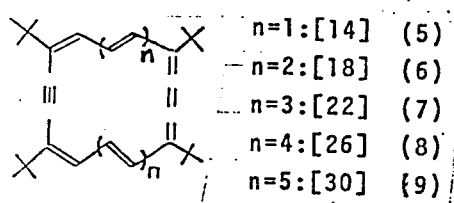
2-1. 序

アヌレンの化学の著しい進歩とともに、アヌレンにベ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。³⁾⁴⁾⁵⁾ そこで、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、アヌレンにアヌレンが縮環したアヌレンアヌレンが、アヌレンの化学における次の主要な研究課題となった。⁶⁾ として、その最初の例は1975年、中村ら及び Sondheimer らにより独立に報告された。^{7) 8)}

テトラキスデヒドロ $[18]$ アヌレン⁹⁾ (3) が2個縮環した Hexakis dehydro $[18]$ annuleno $[18]$ annulene (1) は極めて安定な化

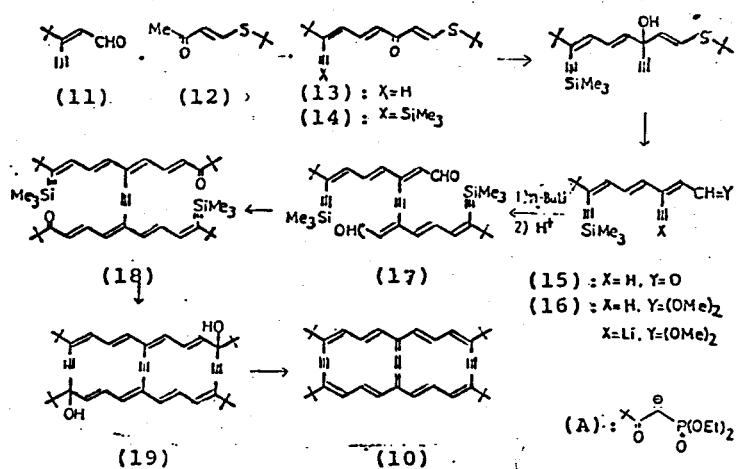


化合物であり、 $^1\text{H-NMR}$ より極めて強い反磁性環電流の誘起を示す。す、 Ha を D で置換えた化合物の合成により、言い換えると最低磁場にシグナルを示すのは Ha であることが確かめられた。一方、(8)はやはり反磁性環電流の誘起が認められたが、その大きさは比較物質(4)より著しく減少しており、⁸⁾水素原子間の反発により分子が少しねじれていることを示唆している。次に、中川らは一連の母核となる化合物がすべて含まれているビスデヒドロ[4n+2]アヌレンが8個縮環したトリステヒドロアヌレノアヌレンの合成について検討を行なった。秋山は先ず、ビスデヒドロ[4n]アヌレン(5)の8個縮環した



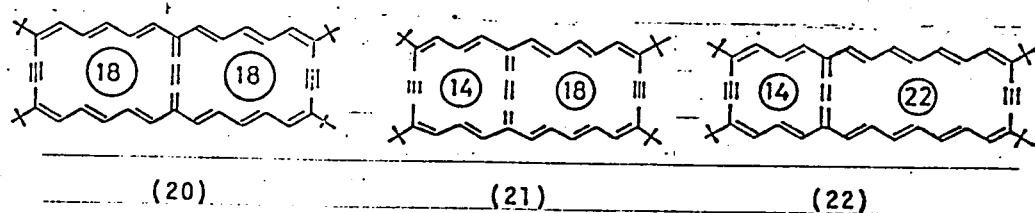
トリステヒドロ[4n]アヌレノ[4n]アヌレン(10)の合成に成功した。合成法は次に示した通りであり、その合成に於いては幾つかの興味ある反応が見出された。(13)→(14)の反応はカ

ルボニル基存在下にエチニル基をトリメチルシリル化できる方法で、筆者もこの反応を用いてビスデヒドロ [16] アマレンを合成したことは既に述べた(第1章)。又、この際、ジアリデヒド (17) にピナコロンを縮合さ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 (11) 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

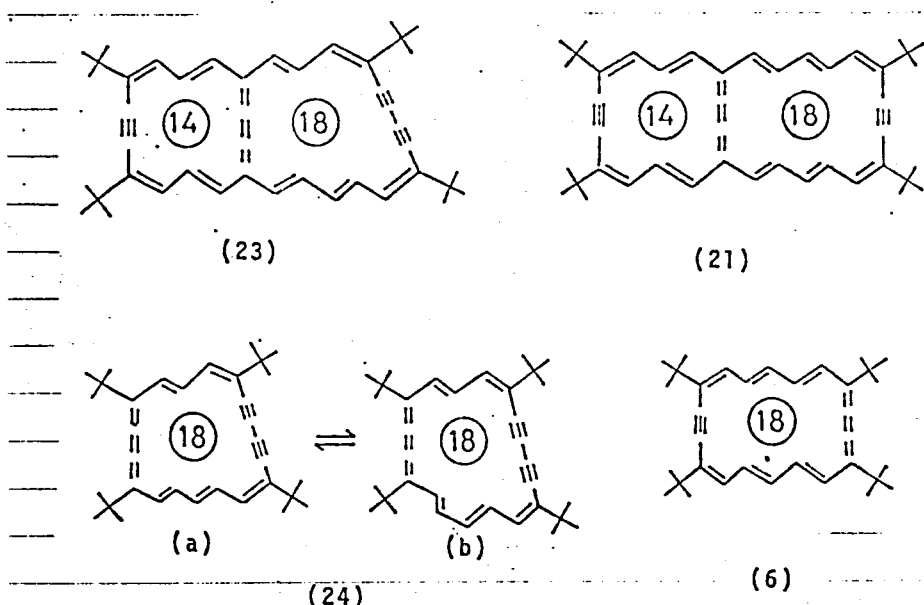


へ滴下することにより、 Me_3Si 基の開裂とともに閉環反応が起こり、(19) の bicyclic glycol が極めて高収率で得られる

ことが見出された。(19)を SnCl_2/HCl 処理することにより得ら
 れたトリスデヒドロ [4] アヌレ) [4] アヌレン(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デヒドロ [8] アヌ
 レ) [8] アヌレン(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, トリスデヒドロ [18] アヌレ) [8] アヌレン
 (20) の合成を行なった。¹²⁾ この後, 相異なるビスデヒド
 ロ [4n+2] アヌレンから個縮環したトリスデヒドロ [4] アヌレ
) [18] アヌレン(21)及びトリスデヒドロ [4] アヌレ) [22] ア
 ヌレン¹³⁾ (22) の合成が中絶により行なわれた。¹⁴⁾



x, 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, 非対称なトリスデヒドロ [8] アヌレン(24)の

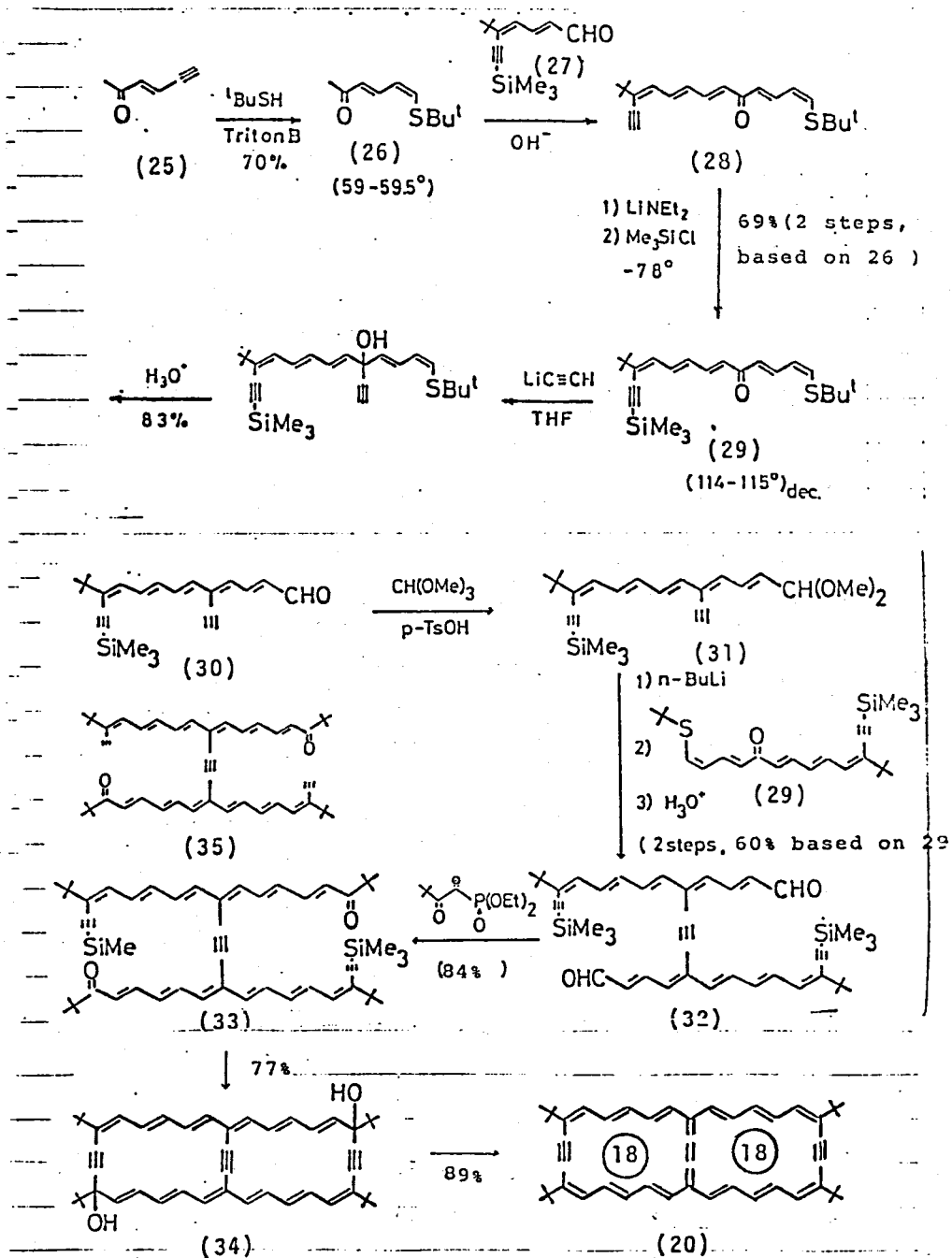


環電荷効果が対称的なビスデヒドロ[8]アヌレン(5)に比べ減少しないことを述べた。x, この分子は配座(conformation)が安定ではなく, (a), (b) の種の異性体の平衡にあることも^{15), 16)} ¹⁶⁾ NMRより示されている。筆者はこの分子にビスデヒドロ[4]アヌレン(5)を縮環させた場合に, 環電荷効果及び conformational mobility にどのような影響が現われるかに興味を持ち, テトラキスデヒドロ[4]アヌレン[8]アヌレン(23)の合成を行なった。

2-2 合成

2-2-1 Trisdehydro [18]annuleno[18]annulene (20)¹²⁾

合成は scheme 2-1 に従って行なった。クロトンアルデヒドより3段階で得られるケトン¹⁷⁾ (25) のエタノール溶液を Triton B 存在下, t -BuLi のエタノール溶液に ca. 15℃ 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ペ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 LiNEt₂ でリチオ化した後, Me₃SiCl 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 溶液を LiC≡CH/THF 中へ滴下し,¹⁸⁾ 酸転位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。さき (31) → (32) の反応の際, 秋山は n -BuLi / -70° という条件で,¹⁰⁾ 大須賀は LiNEt₂ / -65°C という条件を用いているが,¹⁹⁾ いずれ



Scheme 2-1.

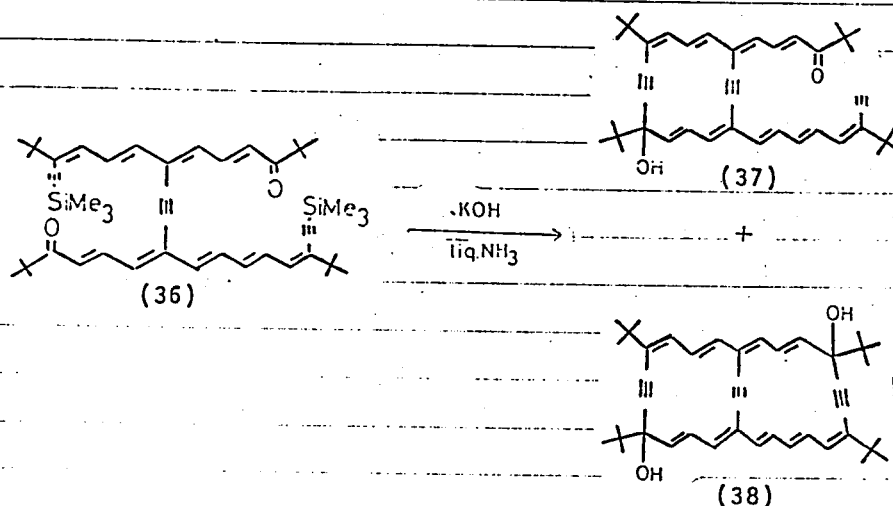
も余り収率は満足すべきものではなく(前者 39%, 後者 26%),
更には再現性も良くならなかったため, 筆者はビスデヒドロ [6]
アズレン合成の際に用いた $n\text{-BuLi}/\text{ice-salt}$ という条件を用い
た。即ち, アルデヒド (30) より常法に従って合成したアセテ
ール (31) の THF 溶液に $n\text{-BuLi}$ を -10°C ~ -15°C で加えてリチオ化し
、続いてケトン (29) の THF 溶液を滴下し、酸処理するとジ
アルデヒド (32) が収率 61% (based on (29)), 赤色針状晶
として得られた。又、この反応は再現性も良い。従来の方法
が低収率であったのは、低温で、リチオ化が十分に進行して
いなかったことに因ると考えられる。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、収率は余り少
なく、又反応時間も長時間必要であった。¹⁰⁾¹⁹⁾²⁰⁾ 新たに NaH を

11) 用いたところ、ジケトン(33)の収率は84%に向上した。この方法は反応時間が短かく($\approx 1hr$), 非常にきれいに進行するもので、以後広く用いられている。⁶⁾ α , γ -ケトン(35)が不安定であるのに対し、 α , δ -トリメチルシリル誘導体(33)は極めて安定であった。ジケトン(33)のTHF溶液を高稀釈条件下, KOH粉末を懸濁させた液体アンモニア中へ滴下すると, ジアステレオマーの混合物として, 双環性グリコール[34, 黄橙色結晶, mp $> 280^\circ$ (dec.), $M^+ 666$]を得た。(34)は一般の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 で塩化スズ(Ⅱ)と濃塩酸を加えると, 目的とするトリステヒドロ[8]アレン[18]アレン(20)が収率89%で得られた。(20)は比較的安定な深緑色結晶 (mp $> 280^\circ\text{C}$ (dec.))であり, 有機溶媒に極めて難溶性である。 α , この難溶性のため, α , γ -トリニトロフルオレノンとのCT-complexの生成

は確認できなかった。

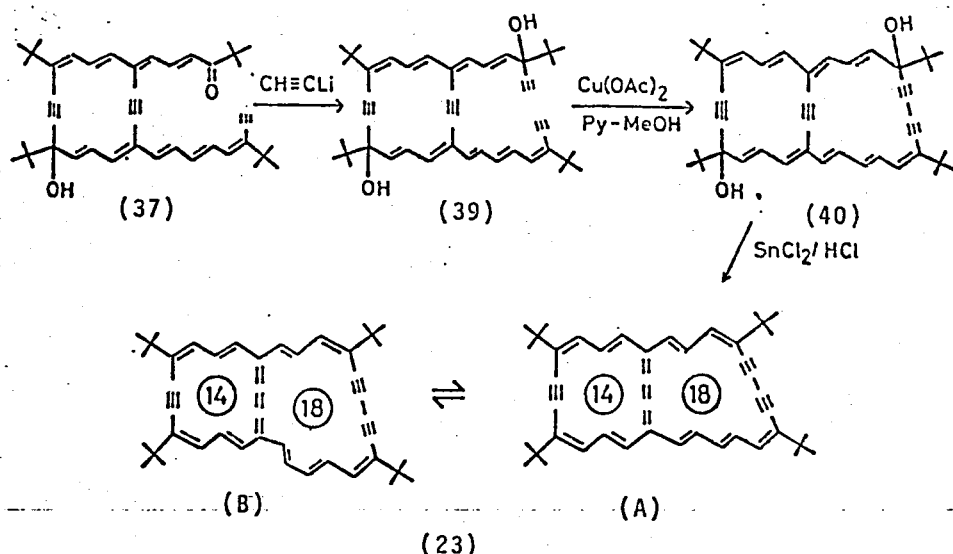
2-2-2 Tetrakisdehydro [4]annuleno [18]annulene (23)

後に述べるように (see, 3-2-3), 筆者はジケトン (36) の



Favorskii反応を行なうと、実験条件によらずには、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 LiC≡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(II)と約60℃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



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]アヌレン[18]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. トリスデヒドロ [18] アヌレン [18] アヌレンジ (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単純なスペクトルパターンを示す。環内プロトンは $\delta 11$ 及び $\delta 12$ 付近に δ のシグナルを示し、環外プロトンは $\delta 0 \sim 1$ に δ と δ のシグナルを示し、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デヒドロ [18] アヌレン (6) 及び周辺基役系であるビスデヒドロ [30] アヌレン (9) と比較したのも 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) アヌレン アヌレンの 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 δ 低磁場にシフトしている。

* δ : doublet; δ : triplet

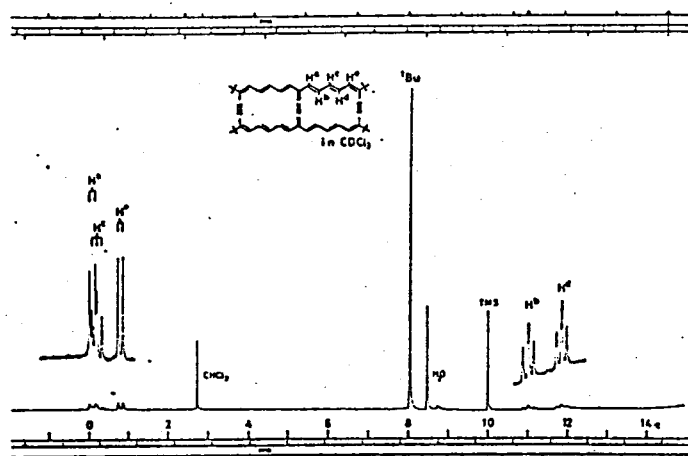
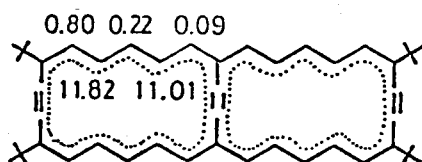


Fig.2-1. 100 MHz NMR spectrum of (20) in CDCl_3

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

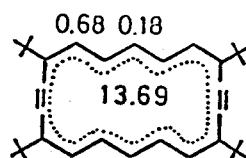
H^a	0.17 (d, $J=14$);	H^c	0.29 (t, $J=13$);	H^e	0.83 (d, $J=12$)
H^b	11.07 (dd, $J=13, 14$)	H^d	11.90 (dd, $J=12, 13$)		
t-Bu	8.13 (s)				



$\tau_i - \tau_o$ (20)

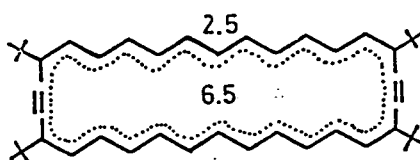
10.92, 10.79, 10.21

11.73, 11.60, 11.02



$\tau_i - \tau_o$ (6)

13.01, 13.51



$\tau_i - \tau_o$ (9)

4.01

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

ii) 既に¹⁰⁾ [4][4] π 電子系に於いて見られた傾向ではあるが縮環位置からの距離の増加に伴う高磁場シフトがこの場合、非常に明瞭に見られている。

これらの特徴は、2個の異なる環を縮環させた [4][8] π

電子系¹³⁾ (21) 並びに [4][22] π 電子系¹⁴⁾ (22) に於いても明瞭に見ら

れる。従って、非対称型のアヌレノアヌレンの¹H-NMRの

傾向は、アヌレノアヌ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、よく説明することもできる。一

方、[8][8] π 電子系(20)の $\tau_i - \tau_0$ 10.4 ~ 11.73 はその周辺

であるビスデヒドロ [3]のアヌレン(9)の $\tau_i - \tau_0$ 4.0 に比べ²²⁾

はるかに大きい値をとっている。更に、ビスデヒドロ [3]

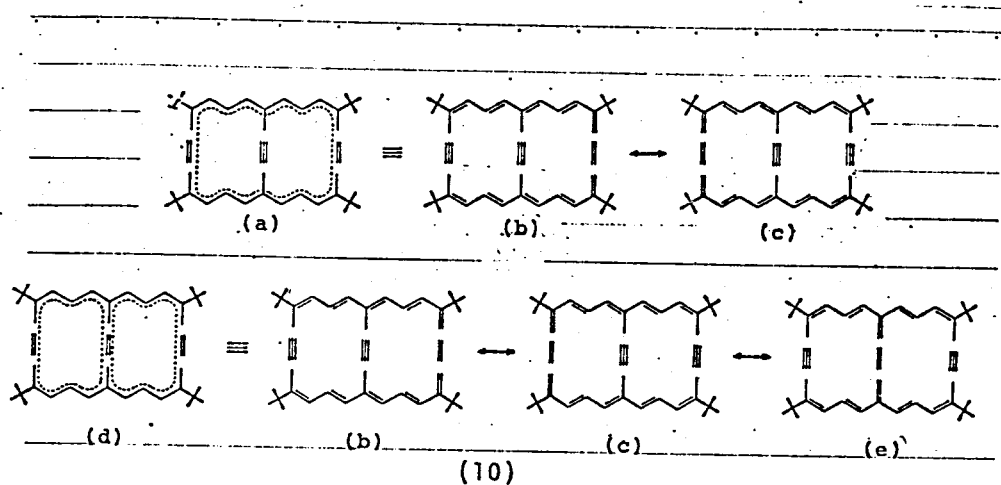
アヌレン(9)は非常に不安定であるが、それに比べると

リスデヒドロ [8]アヌレノ [8]アヌレンは、はるかに安定な

化合物である。これらの事実は [8][8] π 電子系が架橋アセ

チレンによる弱い振動を受けた周辺30 π 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
 の環を有する対称型のアヌレノアヌレンの¹H-NMRスペク
 トルに於ける特徴は非対称型アヌレノアヌレンの場合と全く
 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
 ると考えることにより説明することができる。(しかしながら
 対称型のアヌレノアヌレンに於いては、夫々の環に等しい環
 電流が誘起されると考えられるから、真中の結合を通る電流
 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いうことになってしまう。従来より
 ナフタレンの環電流が周辺10π電子系に沿って流れると考え
 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⁾ ⁶⁾²⁴⁾ [H] [H] π電子系が周辺共役系(a)であるとする、ニフ
 の canonical form (b), (c)の共鳴混成体と考えるこ
 とができるから、中央のsp²-sp²結合は周辺のsp²-sp²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+4] π 電子系を2個の14 π 電子系が成る(d)であるとする、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 σ - π 結合はほぼ等しいアセチレン-ケ
 ムレンの hybrid nature を持つと予想できる。

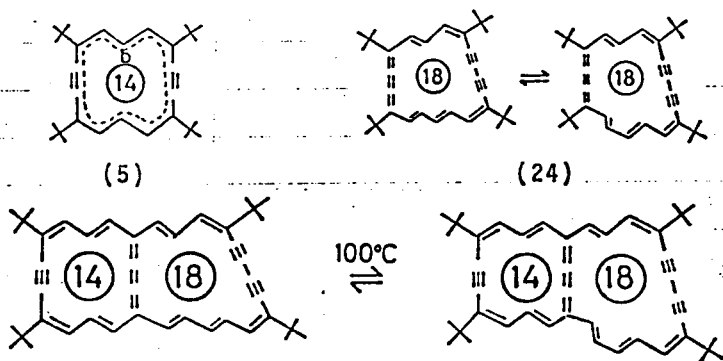
実際に得られた ^{13}C -NMR 及び X 線構造解析の結果はどちらも
 2個の14 π 電子系の縮環系であることを支持している。従って、
 たとえ等しい環からできている対称型アスレン/アスレンであ
 っても、周辺共役系ではなく、独立の環電流が夫々の環に誘
 起されていることを強く示唆している。

2-3-2. Tetrakisdehydro [4]annulene [8]annulene (23)

(1) 高温スペクトル

Tetrakisdehydro [4]annulene [8]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ったが、高温では比較的簡単なパターンを示した。CDBr₃中、100°Cに於けるスペクトルをFig3-1に示した。この温度では、二つの配座異性体は速い平衡にあつて区別できず、両者の平均化位置に夫々のシグナルを示す。各プロトンの帰属は、母体である



ビスデヒドロ [4]アヌレン⁽¹⁵⁾及びトリスデヒドロ [8]アヌレン^{(15), (19)} (24)のスペクトルを考慮して、次のように決めた。まず、母体のビスデヒドロ [4]- (5) 及びトリスデヒドロ [8]ア

100MHz ^1H -NMR
(CDBr_3 , 100°C)

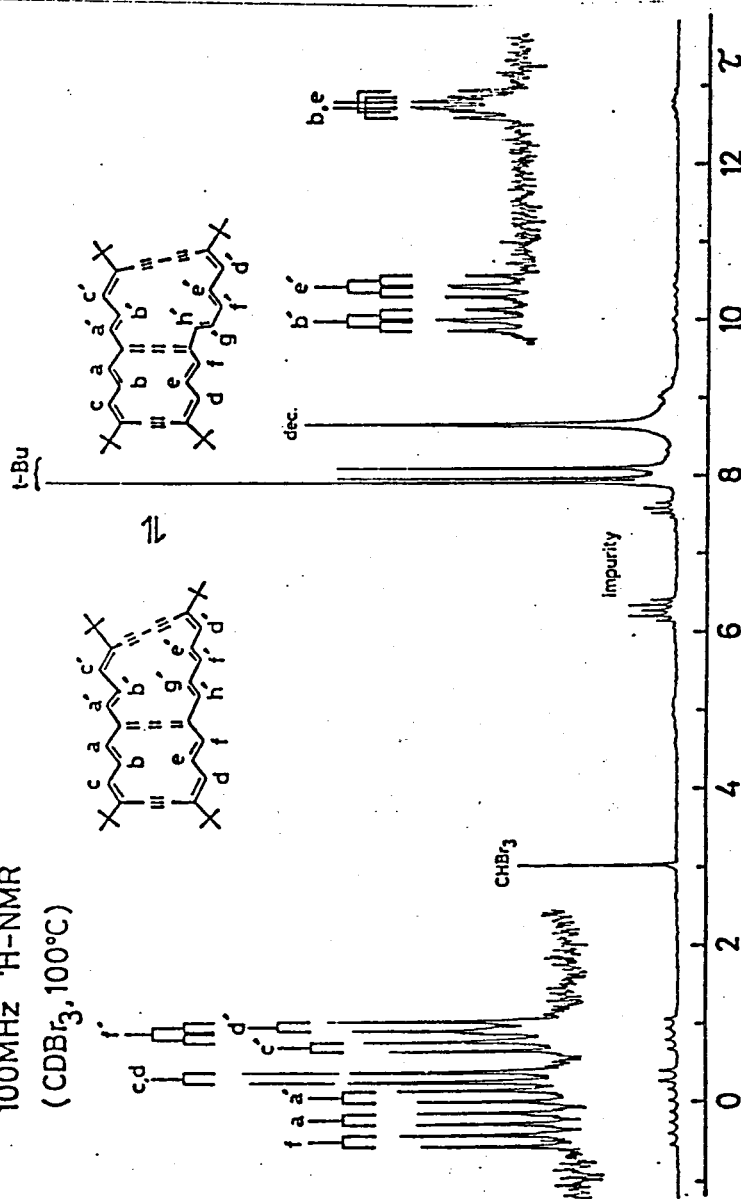


Fig. 3-1. ^1H NMR Spectrum of the Tetrakisdehydro[14]annuleno[18]annulene (23)
in CDBr_3 at 100°C.

スレノ (24) に於いて、その環内プロトンは夫々で14個並びに
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7.4も近い値の2組のddを18員環に、7.3付近
の2組のものを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まのプロトンが帰属でき
る。7.3付近の2組のものは、ケミカルシフトが非常に近いた
め選択的な照射はできないので、一義的に帰属はできない。
Ha, Hf は分子の geometry を考慮して推定したもので、必ず
も確実なものではない。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
かとなった。又、このスペクトルには2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 Hg, Hh 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。7.4 ~ 7.0 のシグナルは後に示すように、一

90MHz ^1H -NMR
(CDBr_3 , 140 °C)

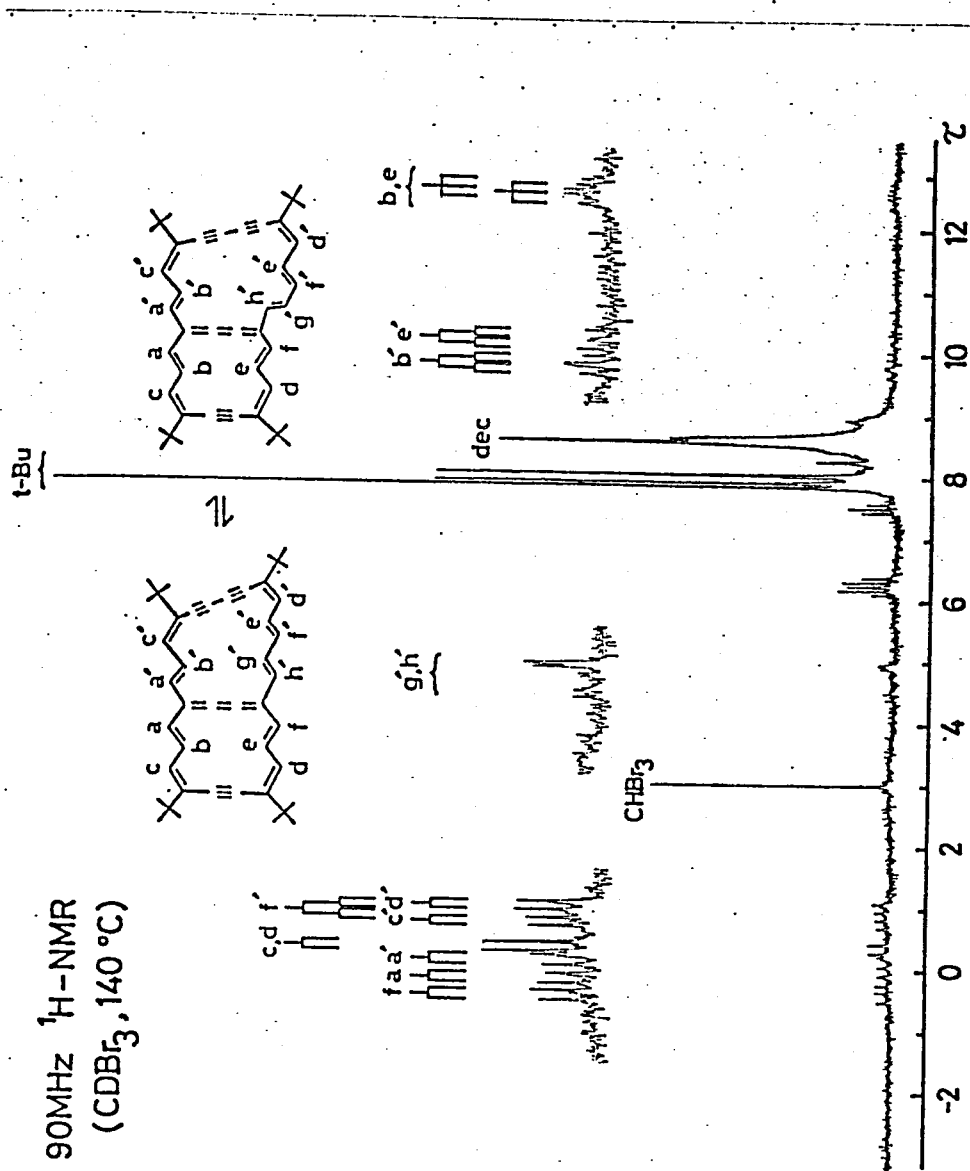


Fig. 3-2. ^1H NMR Spectrum of the Tetrakisdehydro[14]annuleno[18]annulene
(23) in CDBr_3 at 140 °C.

応、平均化した位置であるが、この温度では分解が速く、デカップルによる確認はできなかった。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、母体であるトリスデヒドロ [18] アヌレン (24) と全く同様の構造をとっていることが明らかである。

(c) 低温スペクトル

次に、 -40°C に於ける ^1H -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 (23 A), (23 B) の平衡混合物を示している。環外プロトンに相対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ったが、環内プロトンについては母体であるトリスデヒドロ [18] アヌレンと同様 (23 B) の存在比が大きいことを仮定し、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つに分裂している。

100 MHz ^1H -NMR
($\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CS}_2$, -40°C)

OUTER-H

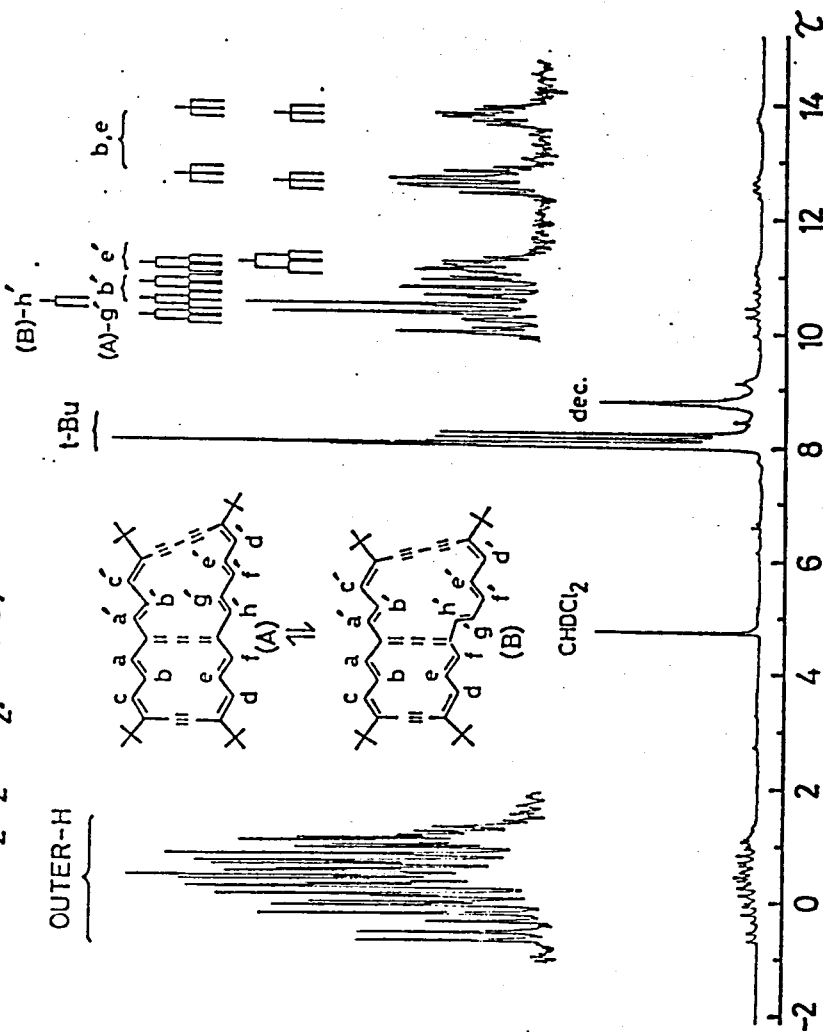
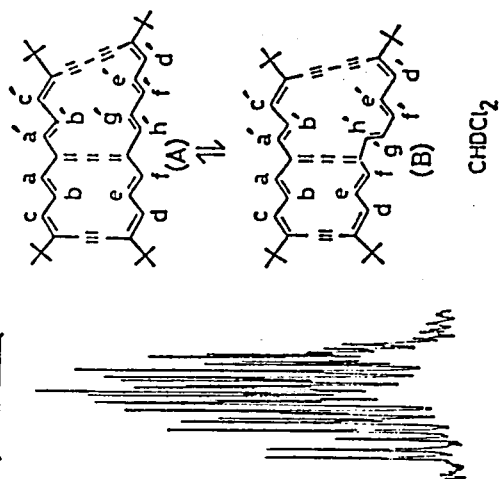


Fig. 3-3. ^1H NMR Spectrum of the Tetrakisdehydro[4]annuleno[18]annulene (23) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2\text{-CS}_2$ at -40°C .

環内プロトンのうちdのシグナルを示すのは(b)-H_bのみであり、そのようR帰属した。

b) Fig 3-4 に示したようR, 100℃でHeに帰属したシグナルは0℃までほとんど変化しない。x, 更に温度を下げても少々複雑になるだけで、ケミカルシフトの位置は余り変わらないので、その位置をHeと帰属した。

c) 残る18員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員環の環内プロトンH_b, Heは20℃からbroadになり, 0℃では元の位置から高磁場, 低磁場に夫々シフトした二つの吸収帯に分離する。この際積分比を考慮して, 低磁場側の二組のものを(b)-H_b, Heに, 高磁場の二組のものを(A)-H_b, Heと推定した。しかし, この際(A)の存在比が多くなった場合には, 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 ^o (14)	H _a /H _f	-0.41(d) -0.13(d)	-0.44(d), -0.16(d)	-0.32(d), -0.22(d)	-0.23(br.d) 0.05(br.d)
	H _c , H _d	0.36(d)	0.34(d)	0.31(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 ^o (18)	H _a ,	0.16(d)	0.10(d)	0.04(d)	0.28(d)
	H _c ,	0.76(d)	0.73(d)	0.69(d)	0.92(d)
	H _f ,	0.93(dd?)	0.95(dd?)	0.89(dd?)	?
	H _d ,	1.05(d)	1.00(d)	0.95(d)	1.18(d)
H ⁱ (18)	H _b ,	9.80(t-like)	9.93(dd)	10.11(dd)	10.50(t-like)
	H _e ,	10.20(dd)	10.37(dd)	10.57(dd)	10.97(dd)
t-Bu		7.85(s)	7.88(s)	7.88(s)	8.12(s)
		7.94(s)	7.94(s)	7.93(s)	8.18(s)
		8.05(s)	8.06(s)	8.06(s)	8.30(s)
					8.33(s)
	H _g , H _h ,	4.42~5.05(m)			

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

14-membered ring		18-membered ring
outer-proton	-0.75 ~ 1.36(br.m)	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)	H _b , 9.89 ~ 10.74(br.m) H _e , 10.97(t-like)
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)	(B)-H _h , 10.34(d)
		12.63(br.t)	(B)-H _b , 10.69(t-like)
			(A)-H _g , 10.11 ~ 11.14(m)
	(A)-H _b /H _e	13.69(br.t)	(A)-H _b , 10.86 ~ 11.23(br.m)
		13.75(br.t)	(A)-H _e , (B)-H _e
t-Bu	8.00(s), 8.06(s), 8.17(s), 8.23(s)		

Table 3-3. ^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)	(A)-H _g , 10.20(dd)
		12.65(t)	(B)-H _h , 10.40(d)
		13.71(t)	(A)-H _b , 10.46(dd?)
		13.77(t)	(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)

ことは言うまでもない。又、環内プロトンの3つの吸収帯の比は、(A), (B)の存在比が逆になっても変わらないから、スペクトル上の区別は無理であり、H₁をDで置換えた化合物が必要であろう。

25)

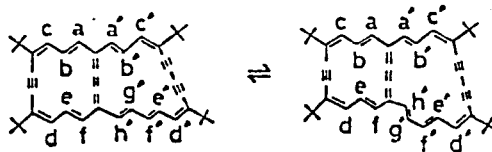
(3) 温度変化

Fig 3-4は¹H-NMRの温度変化をオレフィン素についてのみ示したものであり、各パラメーターはTable 3-1~3-4にまとめられている。

20℃では、付員環の縮環位置に近い環外プロトンH_a, H_gがbroadになり、環内プロトンH_b, H_cは分裂の様子がわからないうほど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℃では、付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、2つのbroadな吸収帯に分離する。一方、

100MHz ^1H -NMR
($\text{CD}_2\text{Cl}_2 - \text{CS}_2$)



-2 0 2 4 6 8 10 12 14 τ

OUTER-H

INNER-H

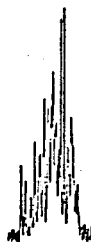
20°C



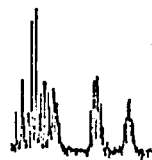
0°C



-20°C



-40°C



-2 0 2 4 6 8 10 12 14 τ

Fig. 3-4

18員環部の縮環位置に近いHa, Hbがbroadになるが, 縮環位置から遠いHc, 更に回転している二重結合と同じ側にあったHf, He, Hdはほとんど変らない。

-20°Cでは, 環外水素は非常に複雑な多重線となり, どちらの環に属するものか, はっきりわからない。14員環の環内プロトンは幾つかbroadではあるが, (B)-Hb, Heに相当する二組のもと(A)-Hb, Heに相当する二組のもとになる。-すなわち, 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Heがbroadになり, 代って, 反対側のHbがスピン分裂に分裂し, 更に回転している二重結合に結合した(A)-Hb, (B)-Hbが夫々d, 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なシグナルはみられなくなる。

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 (な) しいのに対し、rigid な骨格を有すると考え

られる。何員環が著しく 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、同様の傾向はペンタキスデヒドロ [6] アマレン [8] ア

27)

マレンに於いても認められた。又、何員環の環内プロトンは

互の配座異性体間で 1ppm 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。

回転している二重結合上のプロトン H_g, H_h は、高温で、配
座異性体間の交換が速くなると (A), (B) で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

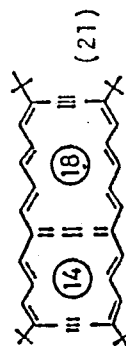
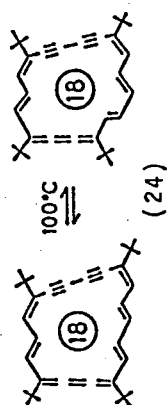
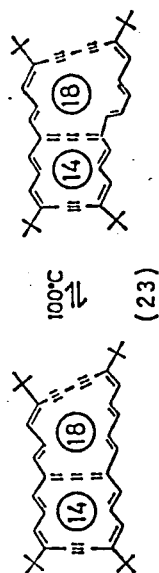
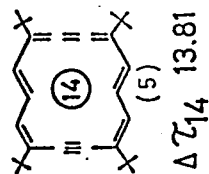
る。-40℃ に於けるスペクトルに於いては、環外プロトンに

相当する領域は複雑で、帰属できないが、 $\tau=0.69 \sim 1.30$ にシグナルを示す。一方、環内プロトン領域では、(A)-H_{g'}が $\tau=10.20$ に、(B)-H_{H'}が $\tau=10.40$ にシグナルを示す。従って、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、
 $\tau_{H_{g'}}: 4.76 \sim 5.75$; $\tau_{H_{H'}}: 4.86 \sim 5.85$
この値は、140℃に於ける実験値 $\tau=4.42 \sim 5.05$ に近く、この点から H_{g'}, H_{H'}に因るシグナルと考えられる。

(5). 反磁性環電流($\tau_i - \tau_o$)値の比較.

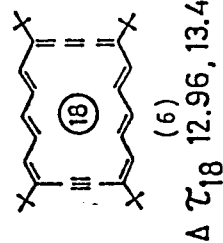
Fig 3-5 R は、各種の [4] アスレン [18] アスレン (23), (21) の環内水素と環外水素のケミカルシフトの差 $\Delta\tau$ を母体であるビスデヒドロ [4] アスレン (5) と比べる種の [18] アスレン (24), (6) とともに比較してある。トリステヒドロ [14] アスレン [18] アスレン (21) をみると明らかなように、アスレン アスレンの 18 員環の環内プロトンが母体の環内プロトンに比べはるかに低磁場シフトするにもかかわらず、環外プロトンも低

Fig. 3-8. Diamagnetic Ring Current ($\tau_i - \tau_o$) of the Dehydro[14]annuleno[18]-
annulene (23), (24), and the Related dehydroannulenes (5, 28, and 6).



$\Delta \tau_{14}$ 12.82, 13.29

$\Delta \tau_{18}$ 9.30 ~ 10.98



磁場 シフト を示すことは、アヌレン アヌレンの NMR
スペクトルの大きな特色であった。⁶⁾ そして、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して
いない系に於いても同じように現われている。すなわち、縮環位置
からの距離に伴う高磁場シフトも明らかに認められた。同
じような傾向は付員環に於いても認められる。従って、これ
らの ¹H-NMR の傾向は、アヌレン アヌ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。

以上まとめると、非対称で、等価な Kekulé 構造の書きなぐり
リスデヒドロ [18] アヌレンは対称なビスデヒドロ [18] アヌレ
ンに比べ、環電流が減少しているという傾向が、これにビスデ
ヒドロ [14] アヌレン (5) と縮環させたアヌレン アヌレン (23)
に於いても同様に現われることが明らかとなった。

トリスデヒドロ [18] アヌレン (24) は -100°C でやるとすべきの

シグナルがシャープに現われるのに対し、(23)が -40°C ではやくも sharp になるのは、やはりH員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 $[4n+2]$ アレン $[4n'+2]$ ア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37の吸収帯から成っており、aromatic な $[4n+2]$ アレンと同様、長波長部から 'Lb, 'La, 'B band である。²⁸⁾ π 電子の増加に伴って非常に規則的に bathochromic shift を示しており、特に興味深いことに、 $[8][8]\pi$ 電子系(20)は周囲の π 電子数が等しい $[4][22]$ π 電子系(22)と極めて近い $\lambda_{\max}$ 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、 $[8][8]\pi$ 電子系(20)のデータを母体であるビステヒドロ $[18]$ アレン(6)及び周囲系である(9)とともにまとめがある。既に、ビステヒドロ $[4n+2]$ アレンに於いては、 26π 電子系(8)と 30π 電子系(9)が非常に近く、特に 30π 電子系(9)は芳香族系のア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、 $[8][8]$

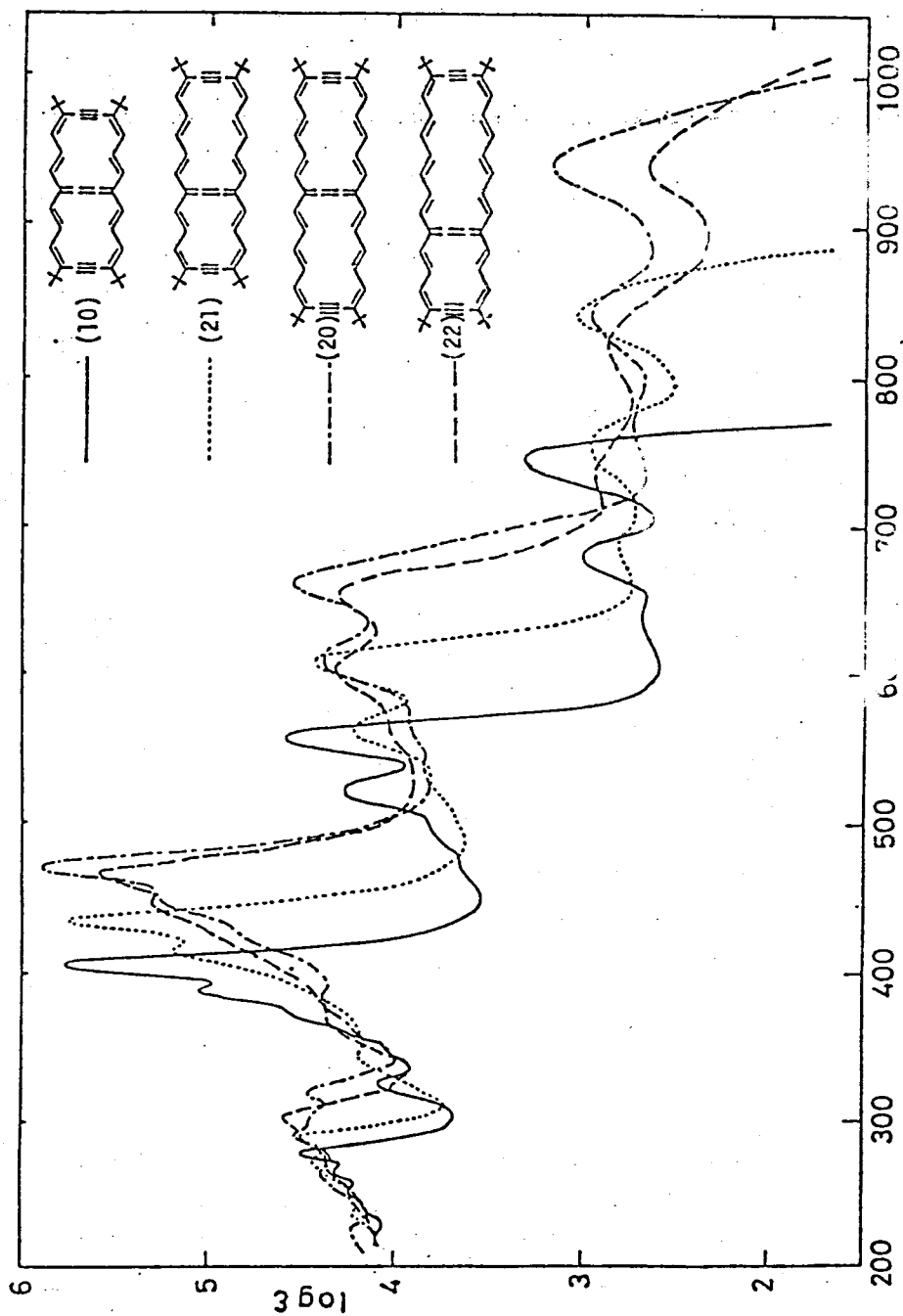


Fig. 2-3. Electronic Spectra of trisubstituted hydroannulenoannulenes (10), (21), (20), and (22)

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(447000)	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)		

π 電子系(20), [4][π] π 電子系(22)のスペクトルは, 同じ
 周辺 30π 電子系であつても, 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。

ストラキスデヒドロ [4] アスレノ [18] アスレン(23)は
 まだ定性的な電子スペクトルは得られていないが, 主要な
 吸収帯を比較すると次の様になる。

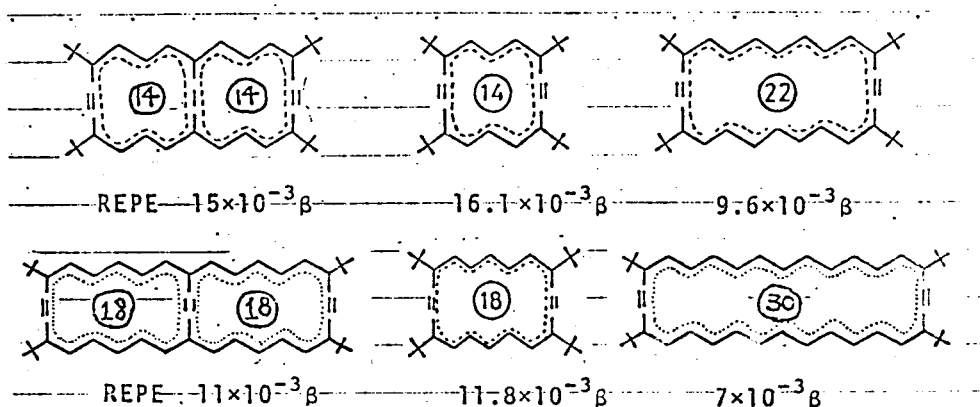
	¹ B	¹ L _a	¹ L _b
(23)	(412.0), 430.0	(550.0), 587.0	(725), 804
(21)	(417.0), 435.5	(564.5), 609.0	(685, 760), 845 n

既に, 非対称なトリスデヒドロ [18] アスレン(24)の電子スペクト
 ルは, 対称なビスデヒドロ [18] アスレン(6)より短波長シフ
 トする傾向が認められている¹⁵⁾¹⁹⁾が, 同様な傾向がアスレノアス
 レン(23)及び(21)に於いても見られた。

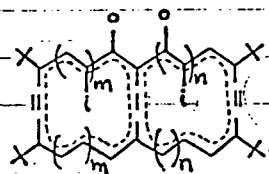
2-3-3. REPE値と反磁性環電流の強さ($\tau_0 - \tau_i$)

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レンの $\tau_0 - \tau_i$ 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。最近にヤマ、彼らは先に述べた方法を用いてアレンアレンの REPE 値を計算し、アレンアレンの芳香族性が周辺系より寧ろ、個々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⁾ 中リらは既に、トリスデヒドロ [4] アレン / [4] アレン (10) の NMR データを母体のビスデヒドロ [4] アレン (5) 及び周辺系のビスデヒドロ [2,2] アレン (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ていたが、彼らの求めた REPE 値も次に示すように (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] アレン / [8] アレン (20) についても示され、



2つの環が等しいアヌV)アヌレンの $\tau_0 - \tau_i$ を REPE 値
 に対しプロットしたものが、デヒドロアヌレンと同一の直線
 関係を示すことが認められた(P9, Fig 3 参照, O印
 ニつのアヌV)アヌレンを示してある。)。そこで、実験的に
 求めたケミカルシフトから逆に REPE 値が求められる
 かと考え検討してみた。この場合、 $\tau_0 - \tau_i$ 値としては縮
 環位置に最も近いものをもった。アヌV)アヌレンの全共鳴



エネルギー RE は、各環の RE の和から求められ、次に

	$\tau_0 - \tau_i$	$\text{REPE} \times 10^3 (\beta)$	$\text{RE}(\beta)$	total $\text{RE}(\beta)$
[14][14]:(10) [14] [14]	-12.46	13.56	0.190	0.380
	-12.46	13.56	0.190	
[14][18]:(21) [14] [18]	-12.82	13.87	0.194	0.404
	-10.24	11.67	0.210	
[18][18]:(20) [18] [18]	-11.07	12.38	0.223	0.446
	-11.07	12.38	0.223	
[14][22]:(22) [14] [22]	-12.59	13.68	0.192	0.385
	-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、アヌレノアヌレンの 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

	$\text{REPE}(\beta)$	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、 $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフトから REPE 値を求

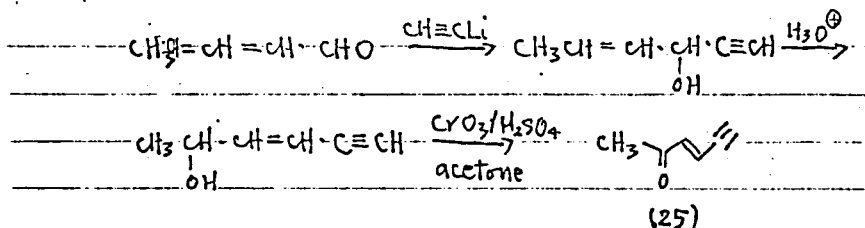
めることは言うまでもなく非常に粗い近似ではあるが、

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)}



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

t-BuSH (29.9 ml, 0.263 mole) のエタノール (170 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、徐々に黒くなってくる)。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 (Mg SO₄) 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-^tBu),

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ったものであるが、3-2-1 における出発物質となり、収率の向上・条件改善も行なったので、今改めて書いてある。

(注) この反応は、後に Triton B の黒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った。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てやることにより、1,6 付加物の生成することがわかった。又、Triton B の水溶液を用いても問題ない。(BuLi⁺N⁻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った。(25) のケトンは蒸留しようと温度を 60℃ まで上げた際、重合し出しま、真黒い のようになることがあり、ヒドロキソンを入れた方が良く、又、蒸留しないでも若干収率は下がるが、安全である。次の例は、蒸留せずに行なった。

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℃), 攪拌しながら、ケトン 25 (蒸留せず, 25 は 50% で生成したと仮定して; 8.7 g, 0.0924 mol) のエタノール (50 ml) 溶液を 30 分間点滴下する。その後は、前の操作に同じ。ケトン (9.5 g, 56%) を淡黄色針状晶として得た。

ペンタエンインケトン(28)

ジエンインアルデヒド 27 (5.6g, 23.9 mmol) のエタノール(70ml)溶液に, 窒素気流下, 攪拌しながら, ケトン 26 (2.90g, 15.9 mmol) の THF (45ml) 溶液を加え, 氷/塩浴で -10°C に冷却する。NaOH (1.3g, 31.8 mmol) の水(7ml)-エタノール(8ml)溶液を -9°C から -7°C に 15分間滴下し, 室温に戻し更に 1.5時間攪拌する。その後, 再び氷/塩浴で冷却し, 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。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, 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と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(9.9 ml, 95.4 mmol) の無水 THF (120 ml) 溶液を -50°C に冷却する。攪拌しながら $n\text{-BuLi}$ (1.5 M $n\text{-ヘキサン}$ 溶液; 53 ml, 79.5 mmol) を 10分間滴下し LiNEt_3 とする。更に -90°C に冷却し, ケトン 28 の無水 THF (100 ml) 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(22.5 ml, 159 mmol) を急速に加えると赤褐色に戻る。更に 5分間攪拌後, 飽和 NH_4Cl (水(100 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, 100g) 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させると, ケトン (3.60g, 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($M-t\text{-Bu}$), 327($M-\text{SiMe}_3$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 2127, 1640, 1609, 1597, 990, 760, 732

NMR(100MHz, CDCl_3 , τ): 2.13-3.82(m, 8H, olefinic), 8.57(s, 9H, *t*-Bu), 8.84(s, 9H, *t*-Bu), 9.75(s, 9H, SiMe_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{OSSi}$: 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, 攪拌しながら *n*-BuLi (1.5M *n*-ヘキサン溶液; 18.9 mL, 28.4 mmol) を 13 分間かけろ下すると少量白濁する。ケトン 29 (2.25g, 5.62 mmol) の THF (30 mL) 溶液を $-65^\circ\sim -60^\circ\text{C}$, 25 分間ろ下し, 更に $-60^\circ\sim -32^\circ\text{C}$ で 1 時間攪拌後, $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (35 mL) をろ下する。温度を 30°C に昇げ 1.5 時間攪拌後, 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, 飽和 NaHCO_3 水, 飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO_4) する。溶媒を減圧濃縮すると得られる結晶を *n*-ヘキサンのろ下洗浄し, アルデヒド (1.50g, 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($M-t-Bu$)

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

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

Anal. Calcd for $C_{24}H_{56}O_4Si$: 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 CH_3OMe_2 (12 mL) と少量の $p-TsOH$ を加え、終夜攪拌する。これに K_2CO_3 (2 g) を加え1時間攪拌後、 K_2CO_3 をろめたカラムでろ過し、無水ベンゼンで洗浄する。溶媒を減圧濃縮し、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。

シアルデヒド(32)

アセタール 31 (2.92 mmol) の無水 THF (30 mL) 溶液を窒素気流下、氷/塩浴で $-10^\circ C$ に冷却する。攪拌しながら、 $n-BuLi$ (1.5 M ヘキサン溶液; 2.34 mL, 3.51 mmol) を $-8^\circ C \sim -4^\circ C$, 3分間滴下する(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、これを湿気による消費量とみなす。従って、この際の有効量は 2.14 mL (3.21 mmol) である。)。5分後、ケトン 29 (1.05 g, 2.63 mmol) の THF (25 mL) 溶液を $-6^\circ C \sim -4^\circ C$, 30分間滴下する。更に、 $-5^\circ C \sim -3^\circ C$ で1時間攪拌後、2N- H_2SO_4 (35 mL) を滴下し、 $38^\circ C \sim 45^\circ C$ で1時間攪拌する。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, 飽和NaHCO₃水, 飽和NaCl水), 乾燥(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, 50.5% based on 29)を赤色結晶として得た。

分析用サンプルはベンゼン/ヘキサン(1:1)より再結晶して赤色針状晶。

mp 162.5-163.1 °C(dec.)

MS: 646(M⁺), 589(M-^tBu)

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), 2.7-3.8(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, 氷冷下で3,3-dimethyl-2-oxobutane phosphonate(1.95g, 8.26 mmol)の無水DME(30 ml)溶液を滴下すると, 徐々に泡が出水素が発生する。40°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, ジアルデヒド32(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は進行する。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-ヘキサンより再結晶して朱色結晶。

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 (40 ml) 溶液を窒素気流下に氷水で冷却し、金属 Li (0.50g, 86.5mg atom) 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 32 (289 mg, 0.445mmol) のベンゼン (35 ml) 溶液を窒素気流下に撹拌しておく。これに、上記 phosphonate anion 溶液を 1 時間 45 分撹拌して得られた上澄み液 (16 ml) をとって徐々に滴下すると黒っぽく濁る。そのまま室温で 3 日間撹拌後、氷水で冷却し、2N-H₂SO₄ (50 ml) 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、有機層を併せて洗淨 (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結晶をアセトニトリルで洗淨して、ジケトン (203 mg, 56.2%) を朱色結晶として得た。(この際用いた (EtO)₂P(O)CH₂CO₂Et は調製直後のものを用いているが、この方法では残薬が古くなるに従

7 収率が低下し、反応にも長時間必要とした。)

ジケトン (35)

ジアリデヒド 32 (322 mg, 0.496 mmol) のエタノール / THF (1:1, 50 ml) 溶液を窒素気流下に、ピナコロソ (4 ml, 29.0 mmol) を加え、氷 / 塩で冷却し、攪拌しながら NaOH (0.2 g, 5.00 mmol) のエタノール / 水 (1:1, 2 ml) 溶液を 5 分間で滴下する。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 時間攪拌後、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 (MgSO₄) 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, 10 g) 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-ヘキサンより結晶化し、n-ヘキサンで洗浄するとジケトン (92 mg, 27.8 %) を暗橙色結晶として得た。しかし、デシケータ中、1 日乾燥しておくとほとんど分解していた。

双環性グリコール (34)

液体アンモニア (900 ml) を少量のナトリウムで乾燥後、KOH 粉末 (4 g, 71.3 mmol) をよく懸濁させる。高稀釈用滴下漏斗を用い、ジケトン 33 (147 mg, 0.181 mmol) の THF (60 ml) 溶液を -54° ~ -28 °C, 14 時間で滴下する。更に 5 時間攪拌後、NH₄Cl (5 g, 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(MgSO₄)する。溶媒を減圧濃縮して得られる結晶を7-ヘキサノールで洗淨し, 粗グリコール(93mg, 27%)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(一般の有機溶媒に難溶であり, 分析は十分合致しなかった。)を得る。ジアステレオマーの相互分離は難溶性のため困難であった。

orange yellow crystals

mp > 280 °C(dec.)

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

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3550, 990

NMR(100MHz, acetone-d₆:CS₂=1:1, T): 2.69-4.06(m, 20H, olefinic)

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

Anal. Calcd for C₄₈H₅₈O₂: C; 86.44, H; 8.77

Found : C; 85.86, H; 8.86

テトラ-tert-ブイルトリスデヒドロ

[14.14.2][18]アヌレン [18]アヌレン(20)

双環性グリコール 34 (37mg, 0.056 mmol)の塩化メチレン(200ml) / THF(10ml)溶液を窒素気流下に, 氷/塩溶で-10℃以下に冷却し, 攪拌しながら塩化スズ(II)・2水和物(0.3g, 1.3 mmol)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℃で攪拌後, 氷水を加え, 二層分離し, 水層をエーテル抽出後, 有機層を併せて洗淨(水, 稀NaHCO₃水, 水), 乾燥(MgSO₄)する。溶媒を減圧濃縮して得られる濃青緑色結晶をTHF(約50 ml)に溶かし, アルミナ(Merck, 20g)でクロマト処理を行ない, 更にアルミナ(Merck, W-200, 20g)

ミクロマトを通し, THFで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, 再過, 洗浄 (THF, エーテル, n-ペンタン) (マアヌ V) アヌレン (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 で確認した。

deep green crystals

mp > 280 °C(dec.)

MS: 632(M⁺), 575(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm⁻¹); 990

NMR(100MHz, CDCl₃, 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 C₅₂H₆₄O: 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

アヌ V) アヌレン ^{0.012 mmol} 20 (8mg) の THF (70ml) 溶液に, 2, 4, 7-trinitrofluorenone (9mg, 0.029 mmol) の THF (5ml) 溶液を加える。8 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過し, 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-butyltetraakisdedro[14]annuleno[18]annulens

(37)の合成に74又は第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; 4 ml, 6 mmol) 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。再び窒素気流下は, ケトアルコール 37 (118 mg, 0.200 mmol) のTHF (35ml) 溶液を10分間滴下し, 更に30分間 -30°C に昇温した後, 飽和 NH_4Cl 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 (MgSO_4) 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% 含水, $\phi 3 \times 13 \text{ cm}$) 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 (30 mg, 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 (40 mg), 黄褐色固体

を得る。

双環性グリコール (40)

ジオール 39 (30 mg, 0.049 mmol) のピリジン (7ml) / メタノール (2ml) に $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.3g) を加え, 攪拌下に, 63°C ~ 72°C で2時間反応させる。冷却後, 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 (MgSO_4) 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%含水, 15g) をクロマトし, 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]アヌレン [8]アヌレン (23)

窒素気流下にて, グリコール (10mg, 0.016 mmol) 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 (0.5ml) を加えると紫色を呈する。 $-50^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$ 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, 飽和 NaHCO_3 水, 飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO_4) する。溶液の色は深紫色。TLC 上は緑。溶媒を減圧濃縮し, アルミナ (Merck, 3%含水, $\phi 3 \times 7\text{mm}$) をクロマトし, 3%エーテル/ペンタンより溶出するフラクションよりアヌレン (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).

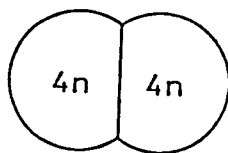
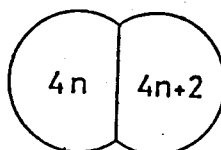
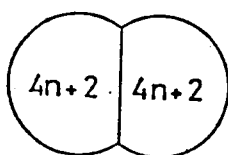
- 9) T. Katakami, S. Tomita, K. Fului, and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, 225 (1972); S. Tomita and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 302 (1976).
- 10) S. Akiyama, M. Iyoda, and M. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6410 (1976).
- 11) G. Sturz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2349 (1964).
- 12) M. Osuka, 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) 大須賀正就 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, 268 (1963)
- 26) see 18); この場合には, 回転する二重結合に付いた H_d, H_e, H_f が broadning しやすいのに対し, rigid な骨格に付いた 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. Agranat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5268 (1978).

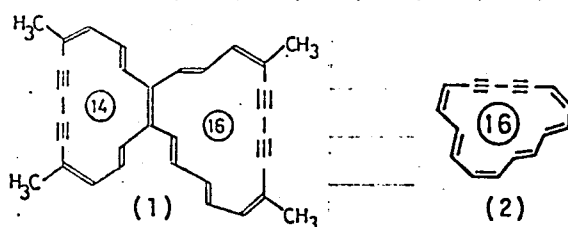
第3章 $[4n]$ アヌレン $[4n+2]$ アヌレン

3-1. 序

最近, アヌレンの化学に於ける著しい発展とともに,¹⁾ 各個の $[4n+2]$ アヌレンが縮環したアヌレノアヌレンが合成され, その性質に興味を持たれている。²⁾ 一方, 芳香族系の $[4n]$ ア

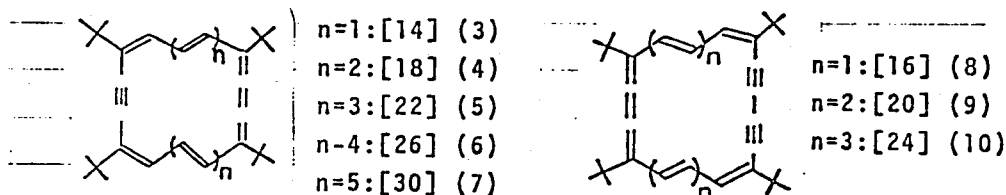


ヌレンと芳香族系の $[4n+2]$ アヌレンが縮環したアヌレノアヌレンが周辺 $4n$ π 電子系としての性質を示すのか, 或は個々の環の性質を示すのかは興味深い問題であり, 次の研究課題となったのは当然の成り行きであつた。従来, このタイプの化合物としては, Sondheimer らによるテトラキスデヒドロ $[4]$ アヌレノ $[6]$ アヌレン(1)が知られているだけであつた。³⁾

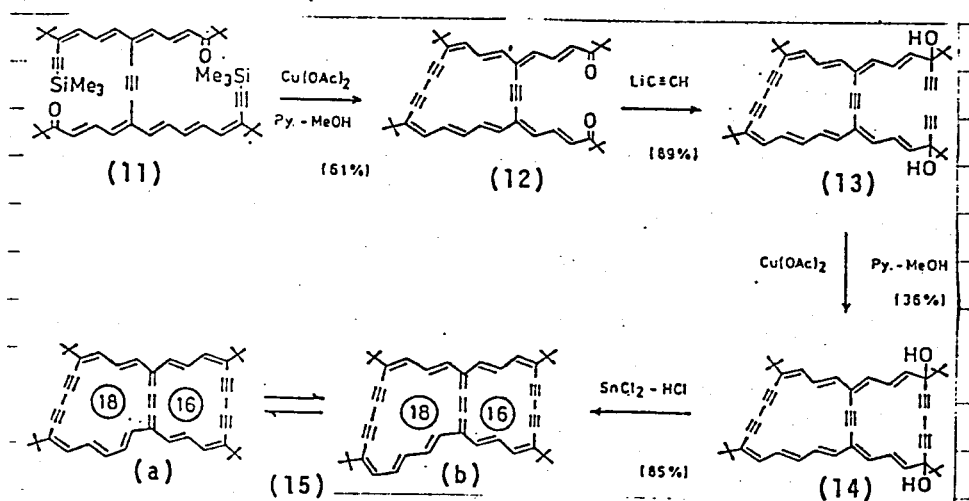


Sondheimer et al. (1977)

しかしながら、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 , 14 員環部
の芳香族性も 16 員環部の反芳香族性も余り大きくないこと、
しかも、比較化合物であるビスデヒドロ $[16]$ アマレン (2) の
conformation が安定していないため直接の比較ができない
ことなど、このような縮環系の性質に関して余りはっきりとし
た結果は得られていなかった。中川研究室に於いては、この
ようなアマレン アマレンに関する系統的知見を得るため、既
に合成されている芳香族系ビスデヒドロ $[4n+2]$ アマレンにト

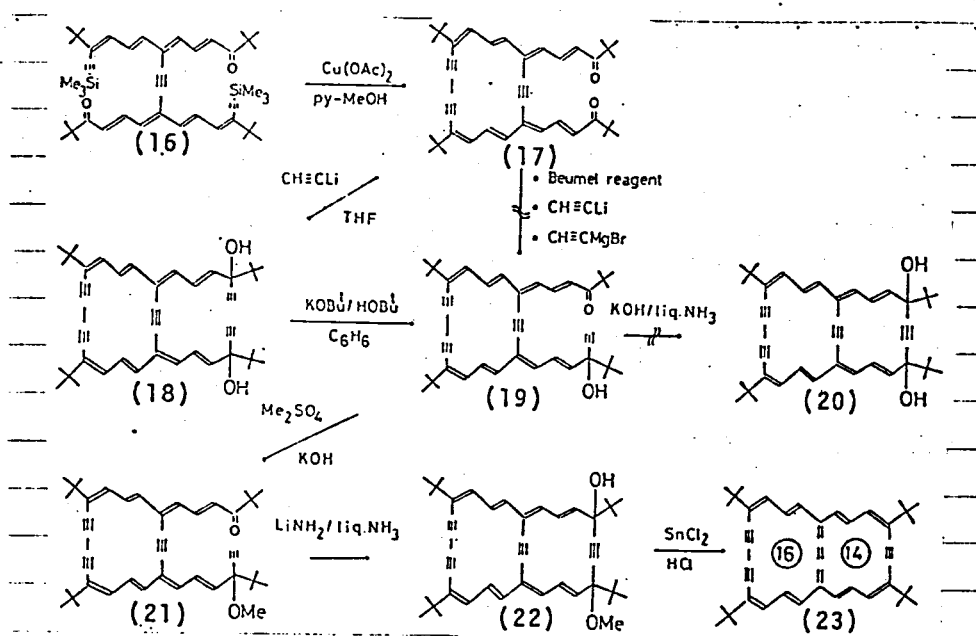


リスデヒドロ [4+7] アヌレンを縮環させた系の合成について検討していた。当研究室の中村らは、先ずトリスデヒドロ [6]



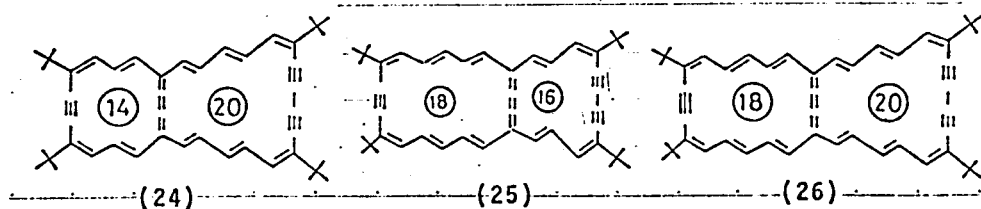
アヌレン(8)⁴⁾にトリスデヒドロ [18] アヌレン⁵⁾(第2章参照)が縮環したペンタキスデヒドロ [6] アヌレノ [18] アヌレン(15)の合成に成功した。⁶⁾そして、この分子に於いては18員環の二重結合は(a)≡(b)のように回転していることがその¹H-NMRにより示された。x, 18員環の環内プロトン, 環外プロトンは夫々高磁場, 低磁場に大きくシフトし, 強い反磁性環電流の誘起が認められ。一方, 16員環にはその逆の強い常磁性環電流の誘起が認められた。しかしながら, 回転した二重結合に7

いたプロトンについて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単純化していく目的のためには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) をピリジン/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のカップリングが起こり、単環性ジケトン (17) 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。中述、伊与田らは、ジケトン (17) のモノエチル化を行なえば、それに続く Favorskii 反応によって、トリステロド [4] アヌレン [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



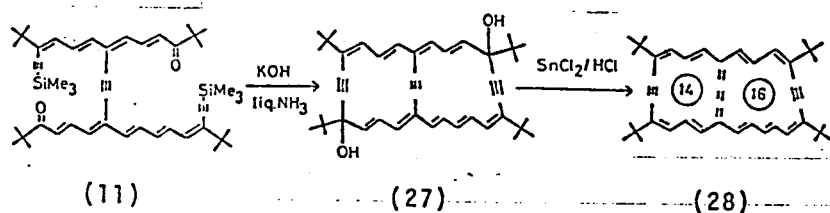
られたのはジケトン(17)の回収 或は ジオール(18)のみであ
 り、二段階のエチニル化が一段より速いことを示唆してい
 る。続いて、伊与田はジオール(18)の retro-ethynylation の
 KOBu[†]を用いる条件下に 段階的 に進行して、ケトアルコ
 ール(19)が得られることを見出した。当初、(19)の Favorskii
 反応により、二環性グリコール(20)が得られると期待されたが、
 実際には(19)は分解するのみであり、新たにメトキシケトン(21)
 の THF 溶液を低温で LiNH_2 存在下の 液体アンモニア中へ滴下

することにより、双環性グリコ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。このようにして得られたテトラ
 キスデヒドロ[4]アヌレン[6]アヌレン(23)は予想通り⁷⁾ H-
 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
 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)及びトリステヒドロ[6]アヌレン⁴⁾(8)に
 比べ、16 π 電子系は固有の paratropicity を保持しよう
 するのに対し、14 π 電子系の diatropicity は著しく減退
 するという傾向を示す。筆者は、この系列に於いて系統的
 な知見を得たいと考え、芳香族系アヌレンとして環電流
 効果のより小さなトリステヒドロ[6]アヌレン⁹⁾(9)を縮環さ



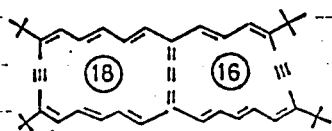
せたテトラキスデヒドロ [18] アヌレノ [20] アヌレン (26) ¹⁰⁾ 及び [14] アヌレノ [20] アヌレン (24) ¹¹⁾ を類似の経路により合成した。又、これと平行して、[16] アヌレノ [18] アヌレン (25) の合成が、阪野、仲ツにより行なわれた。¹²⁾

一方、中述はジケトン (11) の Favorskii 反応を試みているが、生成物の構造に関し又は明らかにされていない。筆者は、糸



件さえ選べば、ジケトン (11) から一段階で双環性グリコール (27) が得られるのではないかと考え、この合成を行なった。この結果得られるトリスデヒドロ [14] アヌレノ [16] アヌレン (28) は、先に述べたテトラキスデヒドロ [14] アヌレノ [16] アヌレン (23) とは 16 π 電子系の構造が異なっており (この点に関し又は第 1 章参照)、このような構造の変化が π 電子系に及ぼす影響を比較できる点、興味深いと考えられる。更に、

筆者はこの系について系統的知見を得たいと考え、同様の経路によりトリスデヒドロ [16] アマレン [18] アマレン (29) の合成を行なった。



(29)

アマレン アマレンの化学における残された最も興味深い問題は、 n 個の反芳香族系 $[4n]$ アマレンから成るアマレン アマレンが周囲 $4n+2$ の π 電子系としての性質を示すのか、或は個々の $4n$ π 電子系としての性質を示すのかという点である。

筆者はこの系の合成について試みたので、まず第一に於いて簡単に述べる。

3-2. 合成

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

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℃で $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と処理すると,

トリメチルシリル基の開裂とともに酸化のカップリングが起

こり, 単環性ジケトン (31) を収率 47% で得た。(31) の THF

溶液を Midland の方法 ¹⁴⁾ に従って, リチウムアセチドの

THF 溶液へ滴下するとジオール (32) を収率 80% で得た。次

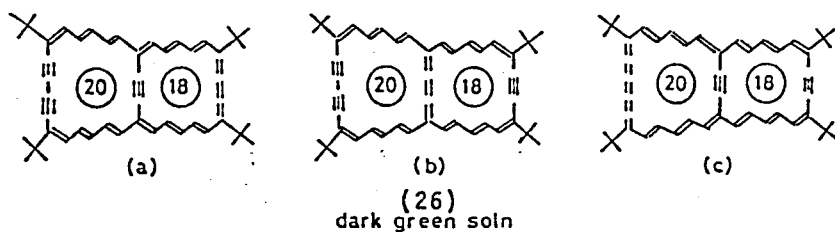
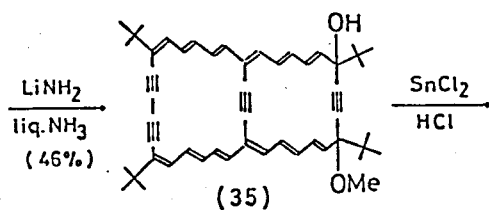
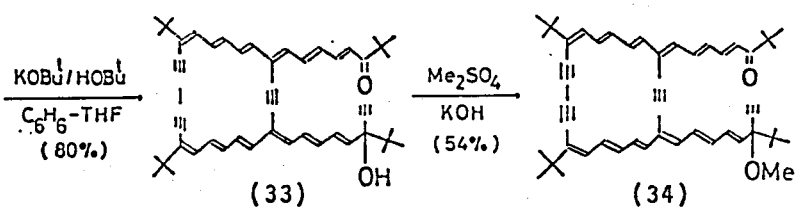
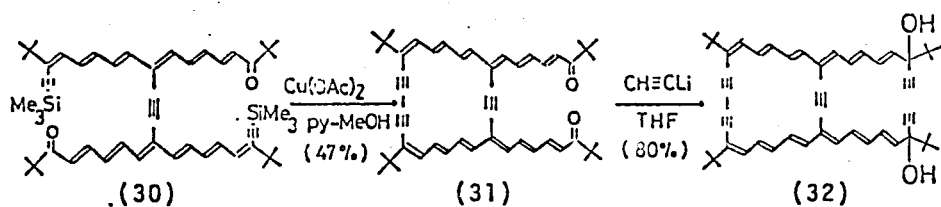
に, (32) のベンゼン/THF (8:1) 溶液中へ 1M KOBu の $t\text{BuOH}$

溶液を滴下すると, 一フタケチニル基が脱離したケトアル

コール (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



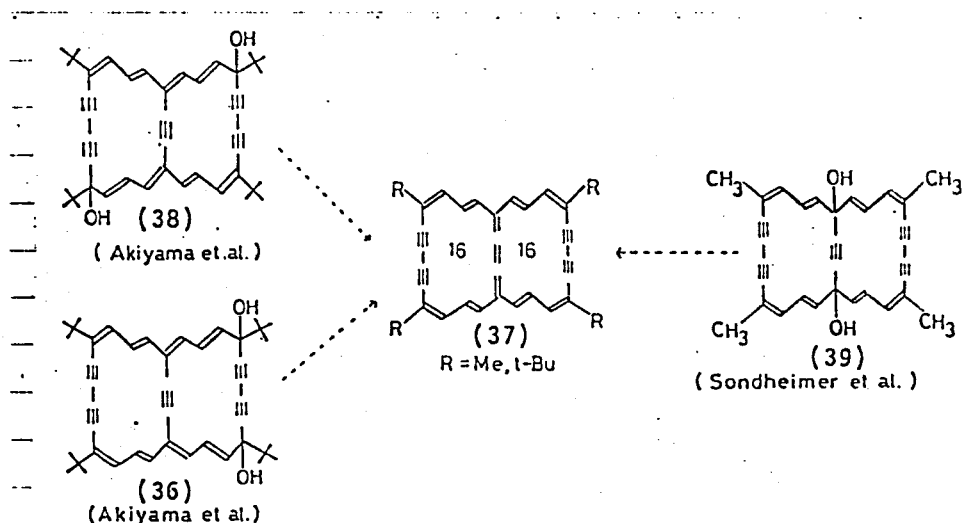
Scheme 4-1

ア中、リチウムアミドの溶液中へ -65°C まで滴下し、反応混合物をシリカゲルマ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 [18]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。x, 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。

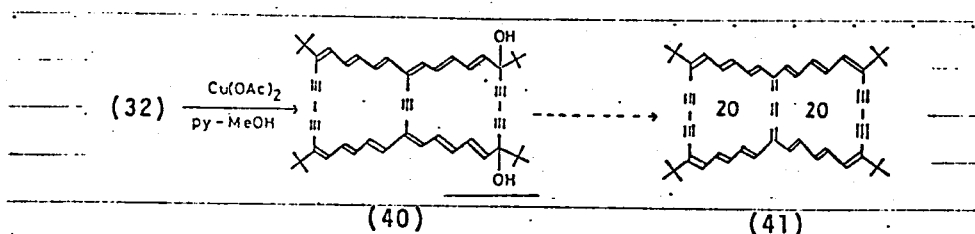
(2) Pentakisdehydro [20]annuleno [20]annulene (41) の

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 [16]アヌレノ [16]アヌレノ

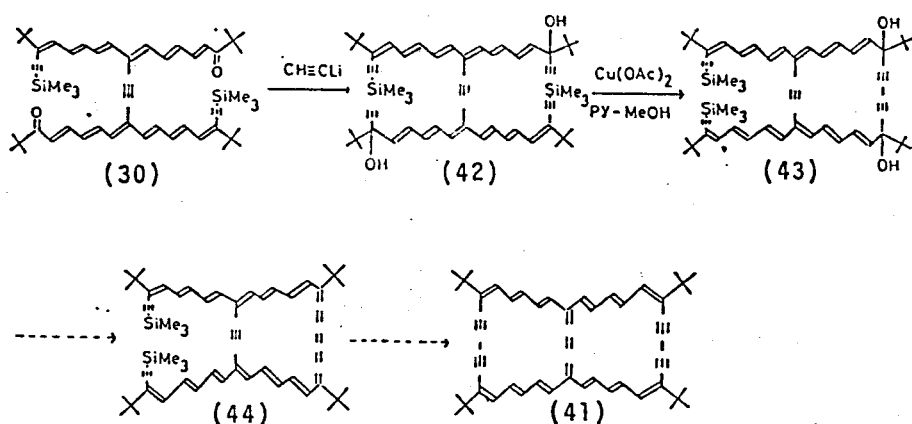


(37)は得られていない。²⁾¹⁵⁾又、秋山は環状グリコールの異性体(38)の合成も行なっているが、やはり還元的脱ヒドロキシ化反応には成功していない。²⁾¹⁵⁾一方、Sondheimerらはこれとは独立に、同じタイプのグリコールの異性体(39)の合成を行なったが、¹⁶⁾還元的脱ヒドロキシ化には成功していない。筆者はこの原因を(37)に於ける大きな歪に因ると考え、更に環を大きくした[20][20] π 電子系ならば、歪が減少して反応が進行するのではないかと考え、その合成を試みた。²⁾¹⁷⁾合成の出發物質としては、既に述べたジオール(32)を用い、秋山とほぼ

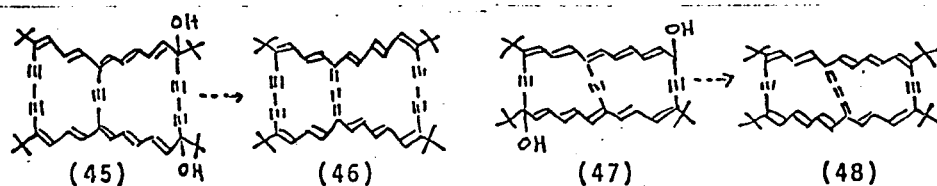


同様に行なった。ジオール(32)をピリジン/メタノール中、酢酸銅で処理することにより、双環性グリコール(40)を赤色結晶 $[\text{mp} > 250^\circ\text{C} (\text{dec.}), \text{M}^+ 714]$ として、収率 32% で得た。問題の還元的脱ヒドロキシ化反応は最も一般的なる SnCl_2/HCl (in ether), $\text{SnCl}_2/\text{conc. HCl}$ をはじめとして、 PBr_3/py ; CrCl_2 ; P_2I_4 ; $\text{c. H}_2\text{SO}_4$; $\text{Me}_3\text{SiI}/\text{SnCl}_2$; $\text{KI}/\text{c. H}_2\text{SO}_4\text{-EtOH}$ etc, 種々のフムレン化反応¹⁸⁾を利用して検討したが、分解或は原料回収で、目的とする [40] アヌレン [40] アヌレン(41)を得ることはできなかった。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 $[\text{4n}][\text{4n}]\pi$ 電子系以外のすべて $[\text{4n+2}]\pi$ アヌレン, $[\text{4n+2}]\pi$ アヌレン [4n+2] アヌレンのみならず, $[\text{4n}]\pi$ アヌレン; $[\text{4n}]\pi$ アヌレン [4n+2] アヌレンも】に於いて進行するこ

とは、中リ研究室に於いて既に明らかにされている。²⁾ 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、酸化のカップリングにより単環性グリコール(43)

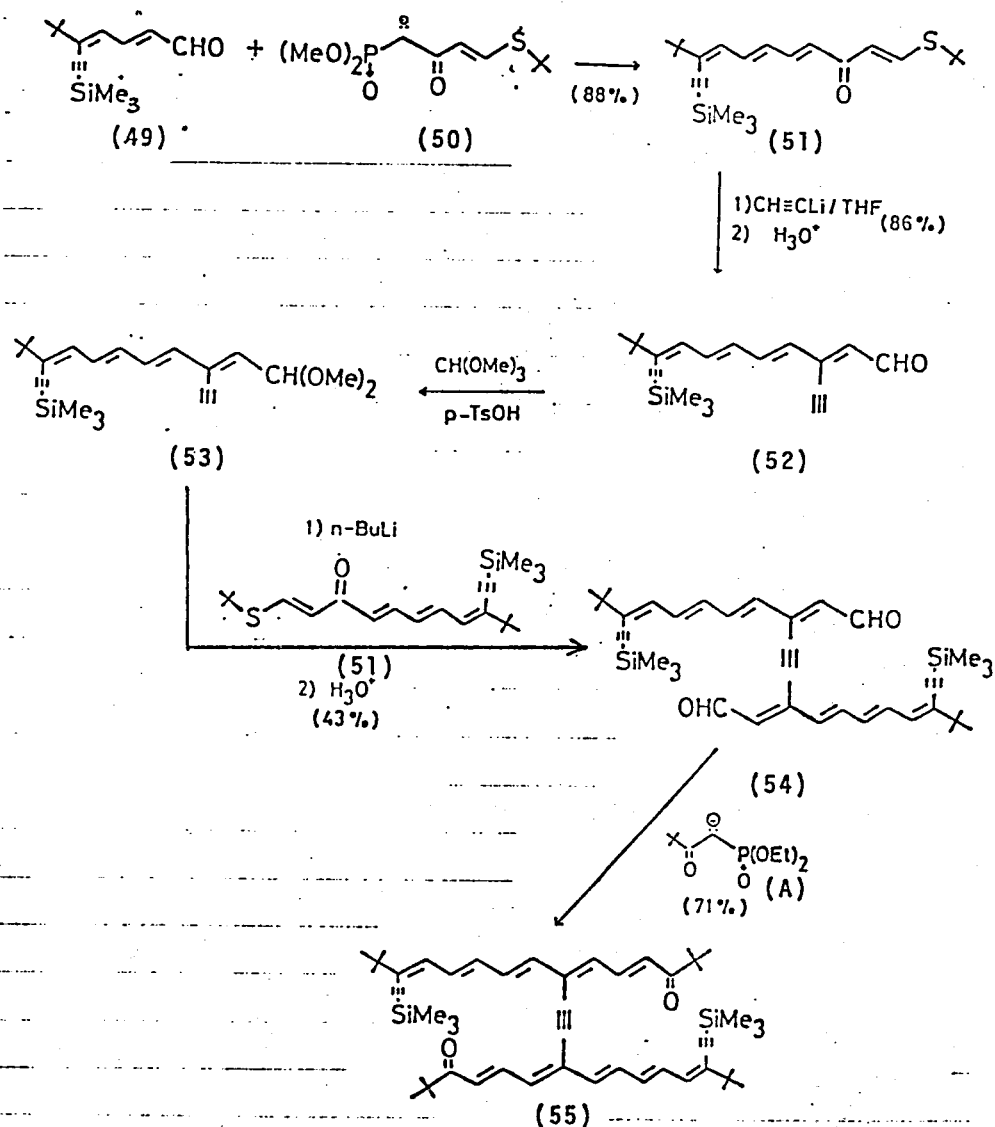


を得たが、(43)→(44)の還元的脱ヒドロキシシリル化及び進行せず、目的物(41)を得るには至っていない。又、最近、阪野は、テトラキスデヒドロ[16]アヌレン[18]アヌレン(25)の合成中間体を用いて、二種の双環性グリコール(45)及び(47)を合成した。が、還元的脱ヒドロキシシリル化には成功していない。



3-2-2 Tetrakisdehydro [4]annuleno [20]annulene (24)¹¹⁾

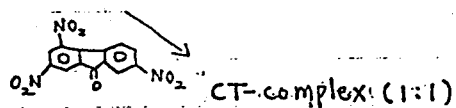
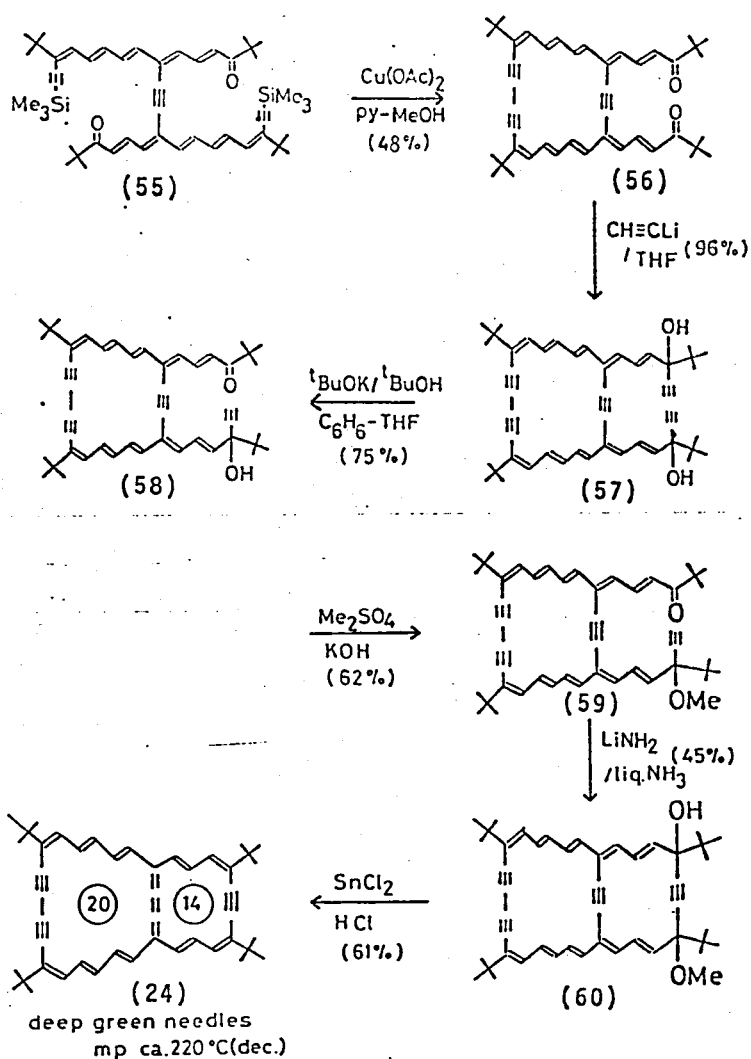
出発物質としては, Trisdehydro [4]annuleno [8]annulene³⁴⁾の



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) を²⁰⁾ 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 溶液に滴下し,¹⁴⁾ 生成するアルコールを単離せずに酸転位させると, 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, $n\text{-BuLi}$ 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-²¹⁾ α -oxo-butanephosphonate から調製した carbanion (A) を作用させると, 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℃で酢酸銅(II) と処理するとトリメチルシリル基の脱離とともに酸化のカップリングが起こり、単環性ジケトン(56) を収率48%で得た。ジケトン(56) の THF 溶液をリチウムアセチドの THF 溶液中^{H)}へ滴下するとジオール(57) を収率96%で得た。(57) のベンゼン/THF(5:1) 溶液中へ 1M KOBu の *t*-BuOH 溶液を滴下すると、-7℃で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 粉末とジメチル硫黄を加え、反応させるとメトキシケトン(59) を収率55%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℃で滴下し、得られた反応混合物をシリカゲルでクロマト分離すると、回収の(59, 13%)の他に双環性グリコー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22%, 18%で得た。(60b) のエーテル溶液中へ -40℃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
tetraakisdehydro [4] annuleno [20] annulene (24) を収率
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 $[\text{mp } 218 \sim 225^{\circ}\text{C (dec.)}]$ 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, $\text{mp } > 220^{\circ}\text{C (dec.)}]$ を収率53
%で与えた。

3-2-3 Trisdehydro [14]annuleno [16]annulene (28)²⁾

ジケトン(11)の合成は中述の方法に従って行なったが、若
手の収率の向上及びジアルデヒド(64)を結晶化することな
らなかった、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に従って合成した。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 $n\text{-BuLi}$
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 として収率24%で得た。

(64)は溶解度が高く、 $\times$ 、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- α -oxo-butanephosphonate より調
製した carbanion (A)の DME 溶液中へ加えると²¹⁾、ジケトン



(11) を収率 32% (2 steps, based on 51) で得た。

次に、ジケトン(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²³⁾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員環のみが環化し、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℃以下)ではケトアルコール(65)が主に生成し(収率71%)、-28℃~-30℃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)は夫々収率22%, 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つ

24).
た。x 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った。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ってい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スズ
(II)と塩化水素を飽和させたエーテル溶液を加え、0℃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[16]アヌレン(70)の著しい不安定性に²³⁾
も拘らず、比較的安定(0℃, 3daysで分解, -30℃ではかな
り保存できる)な 深緑色結晶 [mp ca 190℃
(dec.)]であった。この様な [4n+2] アヌレンの縮環による

[4n] アヌレンの安定化は、既に述べたテトラキスデヒドロ

[4n] アヌレン [4n'+2] アヌレンに於いてもある程度みられ
7)10)11)12)

たが、この場合特に著しいように思われた。

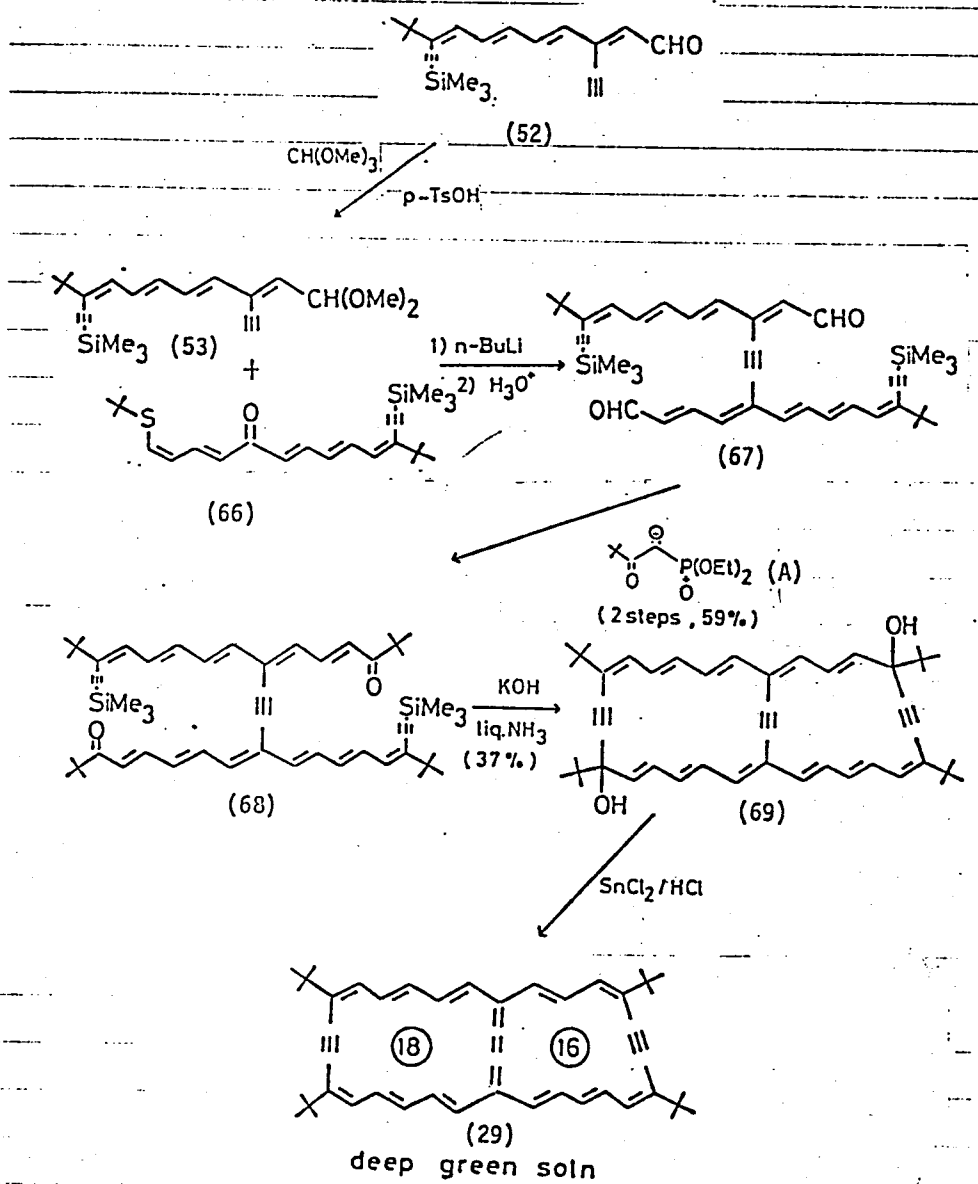
3-2-4 Trisdehydro [16] annuleno [18] annulene (29)²⁵⁾

既に 3-2-3 に於いて述べた様に、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ったの

で、筆者は類似の経路で (29) の合成を行なった。

出発物質としては、アルデヒド (52) とケトン (66) を用
い、Scheme 7 に従って合成した。常法により (52) より得
られるアセタール (53) を $n\text{-BuLi}$ で処理することによりリチ
ウム誘導体とした。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

DME溶液を作用させると²¹⁾、ジケトン(68)が収率59%(8 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 $-29^{\circ}\sim-30^{\circ}\text{C}$ で滴下すると、双環性グリコールのジアステロオマー(69a), (69b)が夫々21%, 16%で得られた。(69b)のエーテル溶液に低温で、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 trisdehydro [16] annuleno [18] annulene (29) が深緑色溶液として得られた。(しかしながら、(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くるのが認められ(約10 mg/10 mlの濃度で)、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 $^1\text{H-NMR}$ 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ていないが、濃縮の

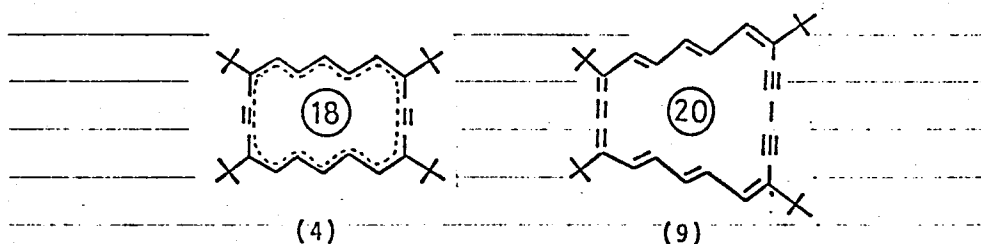
際係内をアルゴン置換し、少なくとも濃厚溶液ではアルゴン雰囲気下、 -10°C でも分解するので、その単離はできなかった。×、低温(-10°C)でのクロマト精製(Merck, Al_2O_3 , 20%含水)はできるが、やはり濃縮の際に分解する。そこで $^1\text{H-NMR}$ の測定に際しては、NMRチューブ中、グリコール(69b)の THF-d_8 溶液に低温で塩化スズ(II)とDCIを飽和させた THF-d_8 溶液を3滴加え、 -10°C で測定した。この際、時間をおくと徐々にではあるが、(29)のシグナルの減少がみられた。×、3-3-3で述べる様に、直接法で電子スペクトルを測定した際にも(室温)、わずかながら徐々に(29)の分解が認められた。tetrakisdehydro [16] annuleno [18] annulene (25) 比較的に安定であるの¹²⁾に対し、(29)が不安定であるのは、やはり[16]アヌレン型における歪²³⁾に因るものであろう。

(カ1章参照)

3-3 結果と考察

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

3-3-1-1. Tetraakisdehydro[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⁾ X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 電子が非局在化した系であることを示す。²⁷⁾ 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、⁹⁾ X線構造解析は結合交替を示すことと $^{13}\text{C-NMR}$ より示されている。さき(4)を(9)に縮環させた(26)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFig 4-1に示した。X線のパラメータは、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

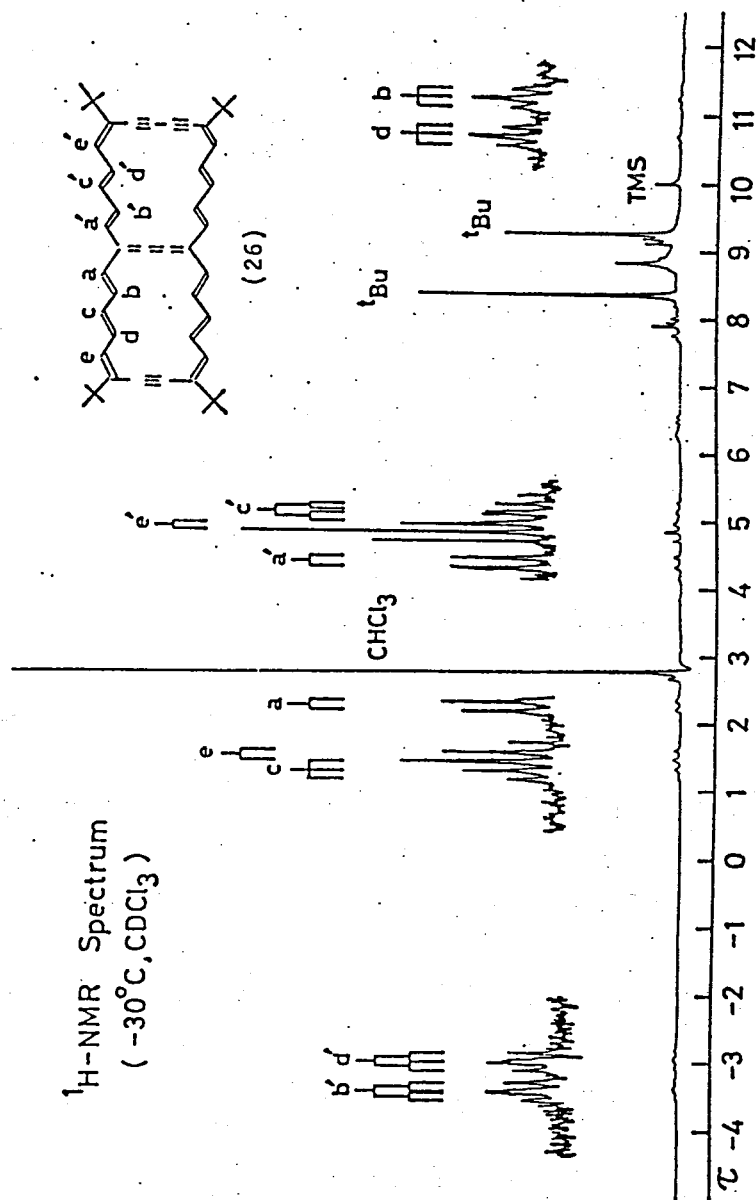


Fig. 4-1. ¹H-NMR spectrum of (26) in CDCl₃ at -40 °C

18員環の環内プロトンは δ 11付近に2個の α のシグナルを示すが, 20員環の shielding effect を考慮して, 縮環位置に近いHb をより高磁場側に帰属した。Hb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 α はd に変化する。従って, 前者はHa, 後者はHcと帰属できる。次にHdに照射すると, 真中のd がs に変化し, Hcの α はd となる。従って, 環外プロトンに於いても縮環位置に最も近いHaはHeより高磁場となり, Hb, Hd 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 δ 7-8付近に2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Hbと決めた。Hb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がd に変化する。従って, 前者をHa, 後者をHcに帰属した。更にHd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、環内水素が著しく低磁場に、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

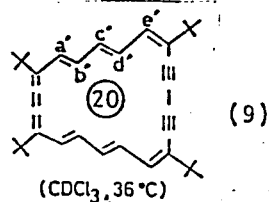
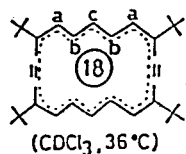
(9) と模式的に比べてみたのが Fig 4-8 (各 parameter は

Table 4-1) であり、これより次の様な特徴が明らかとなった。

i) 18 π 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 $\tau_i - \tau_o$ 8.93 ~ 9.87 は母体である *bisdehydro*[18]annulene (4) の $\tau_i - \tau_o$ 12.80 ~ 13.29 に比べて大きく減少している。

ii) 20 π 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 $\tau_i - \tau_o$ -7.80 ~ -8.58 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_b 13.42 (t, J=13.0)
t-Bu	8.03
$\tau_i - \tau_o$ 12.80 ~ 13.29	

inner-proton	$H_{d'}$ -3.86 (dd, J=11.0, 15.0) $H_{b'}$ -3.69 (dd, J=11.0, 15.0)
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	9.32 (s), 9.35 (s)
$\tau_i - \tau_o$ -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)

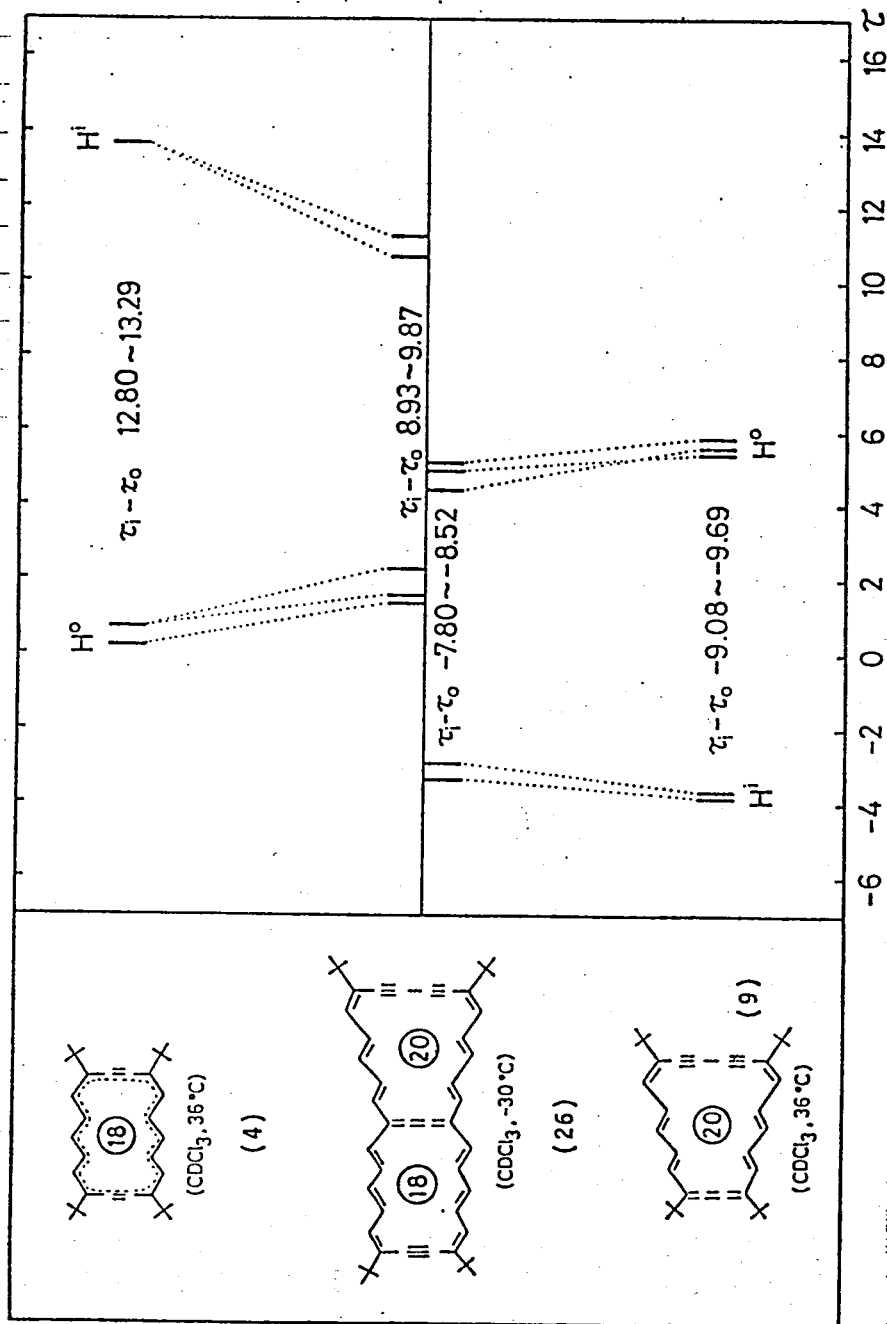


Fig. 4-2. ^1H -NMR spectra of the tetrakisdehydro[18]annuleno[20]annulene (26), and the related bisdehydro[18]- and trisdehydro[20]annulenes (4 and 9, respectively)

の $\tau_1 - \tau_0$ $-9.08 \sim -9.59$ 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、20 π 電子系が本来の paratropicity を保持しようとするのに対し、18 π 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 , H_e 並びに 20 員環の H_c , H_e が逆になっているのは、本来そのケミカルシフトが約 0.5 ppm 異なっている結果であり、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 $J = 13.5 \text{ Hz}$ と等しく、18 π 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

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
$\text{H}^{\text{I}}(20)$	H_{b}'	-3.31	-3.35	-3.38
	H_{d}'	-2.87	-2.90	-2.94
	H_{c}	1.34	1.34	1.34
$\text{H}^{\text{O}}(18)$	H_{e}	1.56	1.55	1.55
	H_{a}	2.28	2.28	2.28
$\text{H}^{\text{O}}(20)$	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
$\text{H}^{\text{I}}(18)$	H_{d}	10.61	10.62	10.66
	H_{b}	11.15	11.18	11.21

るが、20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。 7, 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。

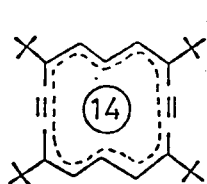
以上の結果は、伊与田がテトラキスデヒドロ [4] アズレン [16]

アズレン(23)に於いて見出した傾向とよく一致しており、こ

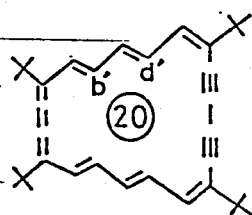
これらのアヌレノアヌレンの $(4n+2)$ 貝環には大きな diatropicity が、 $\times$ 、 $4n$ 貝環には大きな paratropicity が観測されることから、 $[4n]$ アヌレノ $[4n+2]$ アヌレンにおいて個々の環にそれぞれ異なる環電流が誘起されていることがわかる。但し、 $(4n+2)$ 貝環の diatropicity が $4n$ 貝環の paratropicity より大きく減少していることは興味深く、周辺系の寄与を全く否定することは、現段階ではできない。

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²⁸⁾ 強い反磁性環電流の誘起を示し、その X 線結晶解析によれば、



(3)



(9)

平面構造をとり、結合交替していない、 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 電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⁾このスツが縮環した Tetrakisdehydro [4]annuleno

[20]annulene (24) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig 5-1 に示し

た。各プロトンの帰属は次の様に決めた。

4員環の環内プロトン H_b を照射すると、 π 電子のシールド効果の組の d プロトンに変化するが、20員環の shielding effect を考慮して、

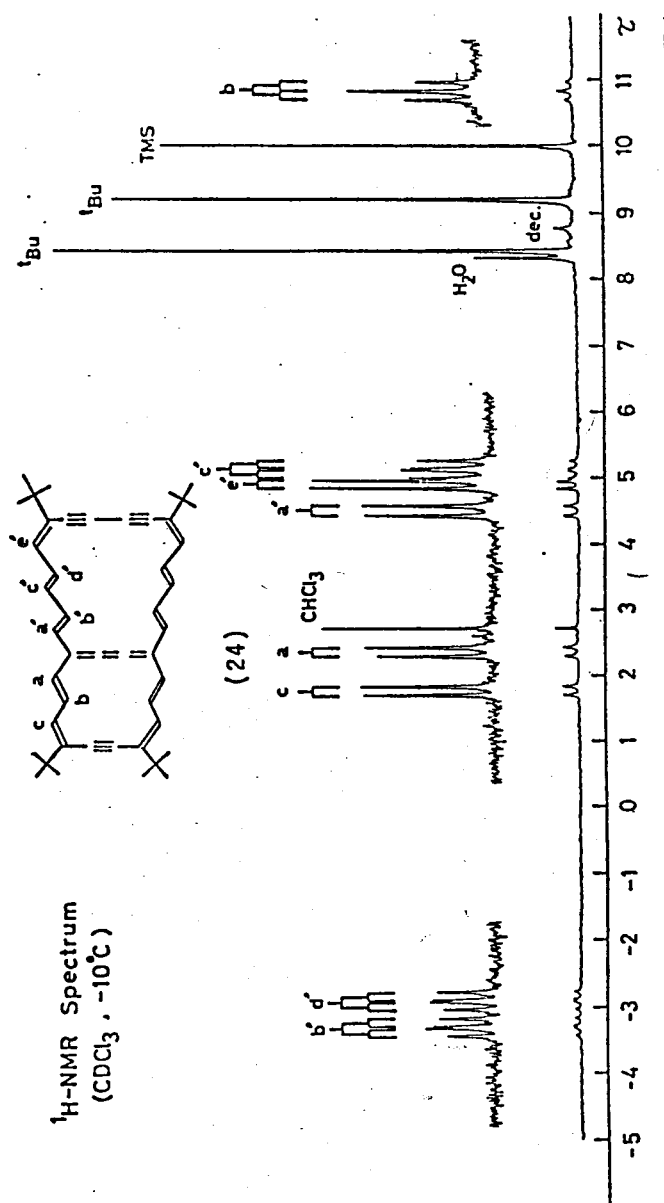


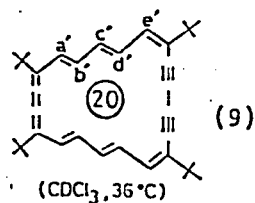
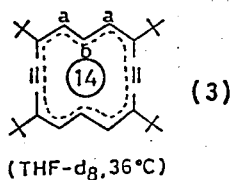
Fig. 5-1. ¹H-NMR spectrum of (24) in CDCl₃ at -10 °C

より高磁場側をHa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、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 -5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。さき、Table 5-1には $^1\text{H-NMR}$ のパラメータを、又Fig 5-2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 trisdehydro [20] annulene (9) と比べみると、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 _b 14.39 (t, J=13.5)
t-Bu	8.10 (s)
$\tau_i - \tau_o$ 13.81	

inner-proton	H _d -3.86 (dd, J=11.0, 15.0) H _b -3.69 (dd, J=11.0, 15.0)
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	9.32 (s), 9.35 (s)
$\tau_i - \tau_o$ -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)

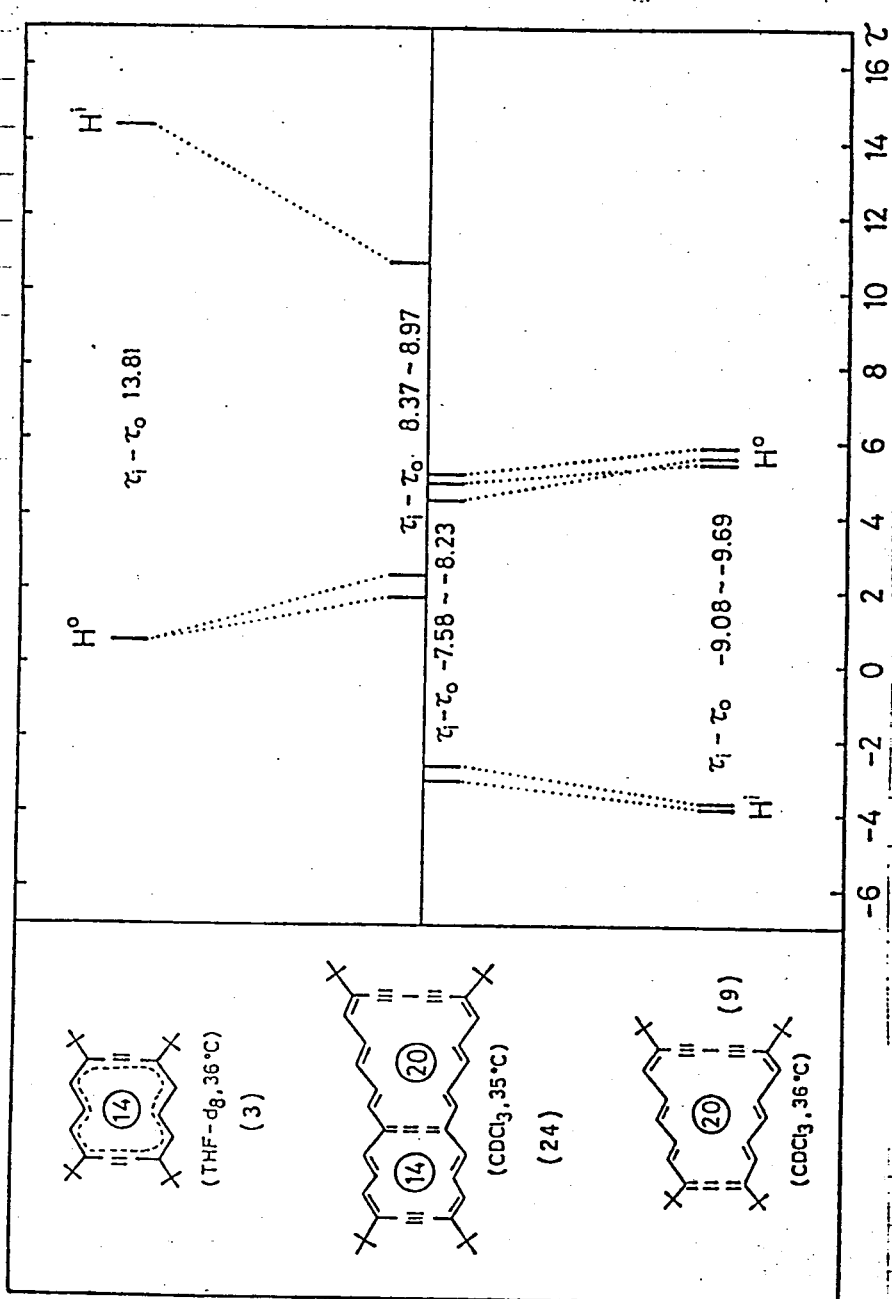


Fig. 5-2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the tetrakisdehydro[14]annulene [20]annulene (24), and the related bisdehydro[14]- and tris-dehydro[20]annulenes (3 and 9, respectively)

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
 $\tau_i - \tau_o$ 8.37 ~ 8.97 は母体である bisdehydro [4]annulene (3)
 の $\tau_i - \tau_o$ 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 14 π 電子系 (3, $\tau_i - \tau_o$ 13.81) の方が 18 π 電子系
 (4, $\tau_i - \tau_o$ 12.80 ~ 13.29) より大きな環電流を示すのに対し
 , 20 π 電子系を縮環させた場合には、14 π 電子系 (24, $\tau_i - \tau_o$
 8.37 ~ 8.97) の方が 18 π 電子系 (26, $\tau_i - \tau_o$ 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) π 電
 子系として [6]アレンを縮環させた tetrakisdehydro [4]annuleno
 [16]annulene (23, $\tau_i - \tau_o$ 7.66 ~ 8.37)⁷⁾ と tetrakisdehydro
 [6]annuleno [18]annulene (25, $\tau_i - \tau_o$ 8.26 ~ 9.29)¹²⁾ を比較
 した場合にも認められ、又後に述べる trisdehydro [4]annuleno
 [16]annulene (28, $\tau_i - \tau_o$ 6.93 ~ 7.83)²²⁾ と trisdehydro [16]
 annuleno [18]annulene (29, $\tau_i - \tau_o$ 7.60 ~ 8.71)²⁵⁾ 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 $\tau_1 - \tau_0 = 7.58 \sim 8.23$ は母体である trisdehydro [20]

annulene (9) の $\tau_1 - \tau_0 = 9.08 \sim 9.69$ に比べて大きさはわずかに

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、[14] annulene [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対し、 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

った。

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 効果は小

さくなり、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 $J_{ab}=13.8$, $J_{bc}=13.2$ Hz

とほとんど等しく, 14π電子系が高度に非局在化してい

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 Hz と大きく異なり, 後に述べる

13C-NMR の結果とともに, 20π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} がわずかに異なることは, 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, これに関しでは 13C-NMR の議論 (3-3-2) のところ

で述べる。

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

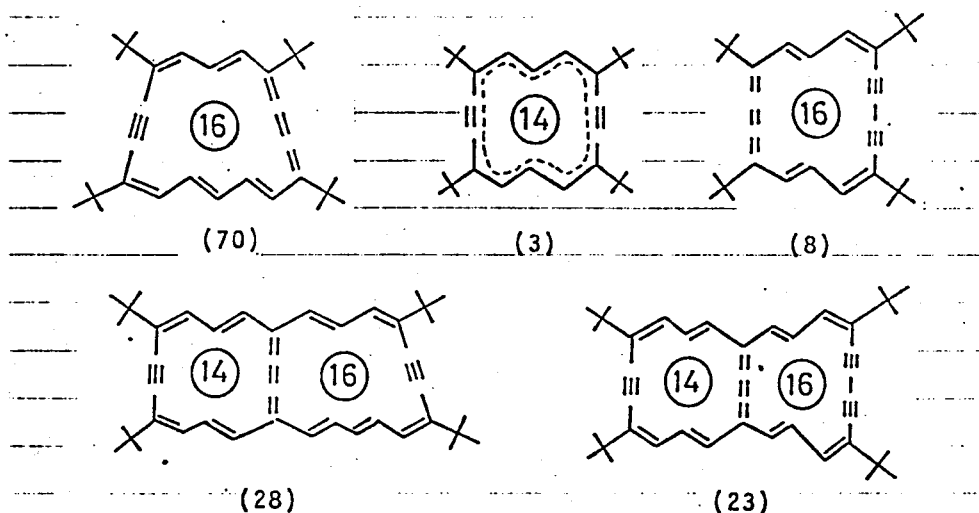
に異なる環電流が誘起されていることを示しているが, 周遊

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 [6]annulene (28)



既に第1章で述べたように, Trisdehydro [6]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り, Bisdehydro [6]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²³⁾。これらの分子に強い反磁性環電流の誘起を示す Bisdehydro [4]annulene(3)⁸⁾を縮環させた Trisdehydro [4]annuleno [6]annulene(28)と Tetrakisdehydro [4]annuleno [6]annulene(23)⁷⁾の¹H-NMR は以下に述べる様に, [6]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われかなり複雑になるが、各プロトンの帰属は次の様にしな行なった。

τ 10 付近にある 14 員環の環内プロトンは、ケミカルシフトが近すぎて、区別して照射することはできなかったが、Hb, Hc の照射により τ 8 及び τ 9 付近の夫々ス組づつの δ が σ に変化する。このうち、Ha, Hf 及び Hc, Hd 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 Ha, Hf 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、 τ -6 ~ τ -7 にシグナルを示す 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 τ 5 付近の環外プロトンのうち、 σ 組の δ が σ に変化する。この様な変化は Hb' 以外には考えられず、 $\times$ 変化する δ は 14 員環の deshielding effect を考慮して、より低磁場側を Hd, 他方を Hc' と帰属した。 $\times$,

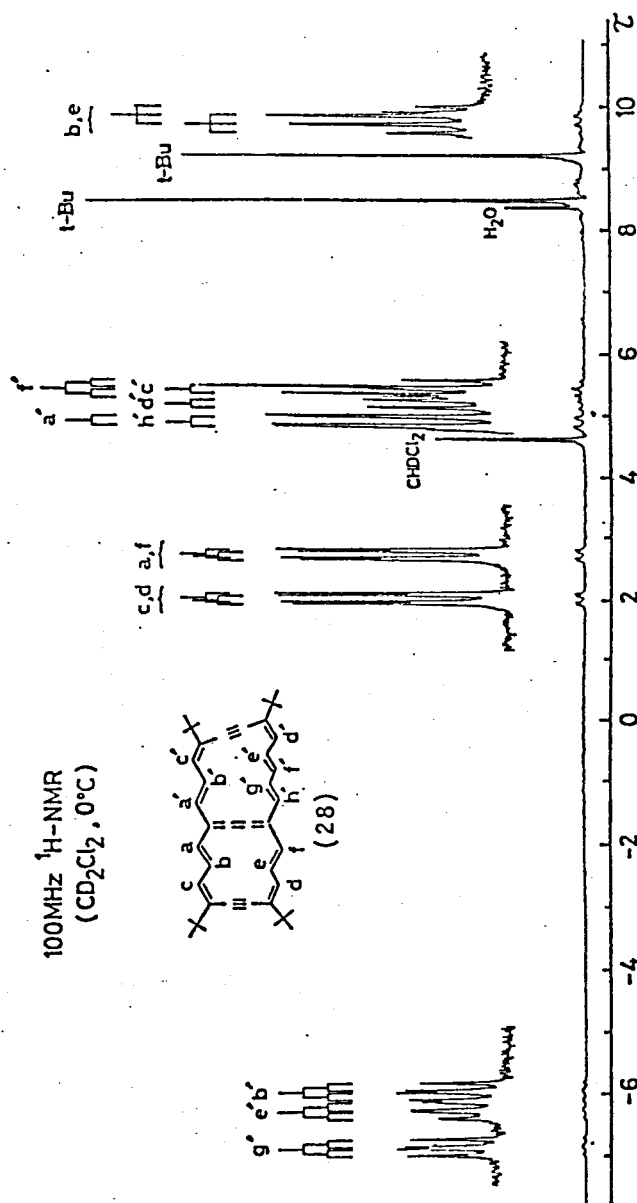


Fig. 6-1. ^1H -NMR spectrum of (28) in CD_2Cl_2 at 0°C

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_f とし、その照射によって変化する δ を
 H_f' , δf を H_f' に帰属した。× He' を照射することにより H_f' を確か
めた。この際、 He' は H_b より低磁場にシグナルを示すのは母体
である bisdehydro [6] annulene (70) が本来有しているケミ
カルシフトの差に因る。²³⁾ この様にして、この分子に於いては、
14 π 電子系が強い反磁性環電流の誘起を示すのに対し、16 π
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っ
た。×、このスペクトルは Table 5-2 に示したように、本質
的な温度依存性は示さず、conformation は rigid であると考え
られる。また、Table 5-1 には 1H -NMR のパラメーターを、×
Fig 5-2 には模式図で示したように、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)⁸⁾ 及
び bisdehydro [6] annulene (70)²³⁾ と比べてみると、次の様な
特徴が明らかとなる。×、参考のために、(28) と同じ π 電

子系である tetrakisdehydro [4]annuleno [16]annulene のケミカル
7)
シフトも 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しており, 反磁環電流の尺度

$\tau_i - \tau_o$ 6.93 ~ 7.83 は母体である bisdehydro [4]annulene (3)

の $\tau_i - \tau_o$ 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 [4]annuleno [6]

annulene (23) の $\tau_i - \tau_o$ 7.66 ~ 8.37 より更に大きく減少して

いる点は興味深い。ii) -c, 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, 常磁性環電流の尺度 $\tau_i - \tau_o$ -10.86 ~ -12.28 は母体

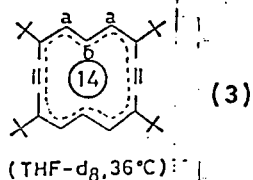
である bisdehydro [16]annulene (70) の $\tau_i - \tau_o$ -11.90 ~ -12.39

に比べ, 大きさはほとんど減少していない。

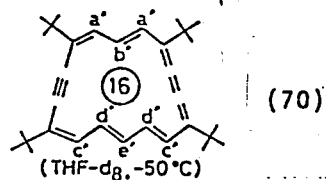
iii) 14 π 電子系, 16 π 電子系ともに, 縮環位置に近いほど

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)
$\tau_i - \tau_o$ 6.93 ~ 7.83		$\tau_i - \tau_o$ -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)
$\tau_i - \tau_o$ 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)
$\tau_i - \tau_o$ -11.90 ~ -12.39	

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

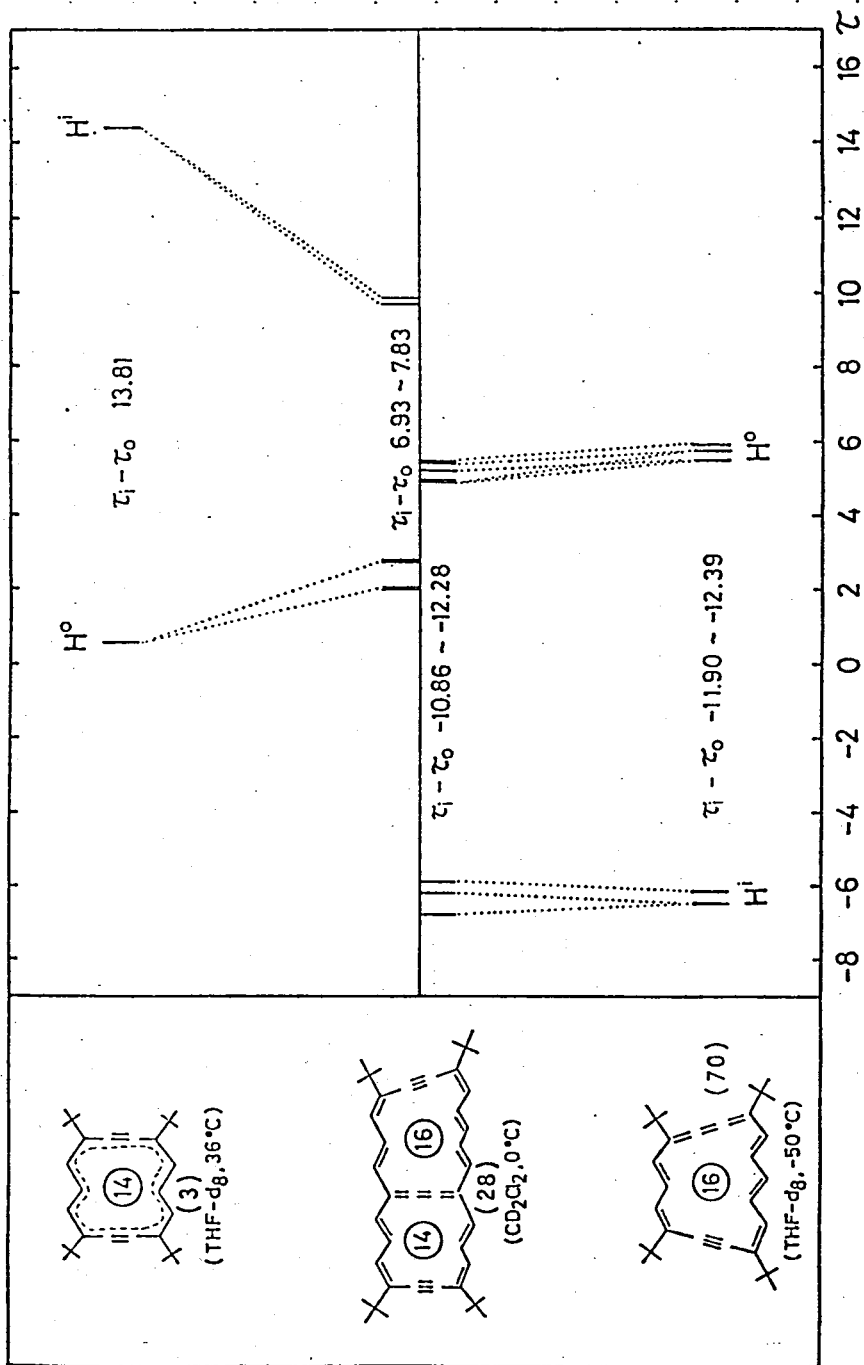


Fig. 6-2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the trisdehydro[14]annulene [16]annulene (28), and the related bisdehydro[14]- and bisdehydro[16]annulenes (3 and 70 respectively)

		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-Bu(14)		8.39	8.53	8.55
t-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

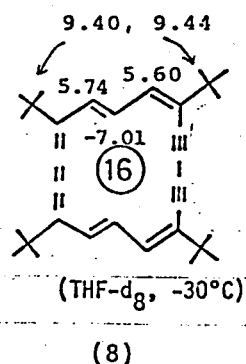
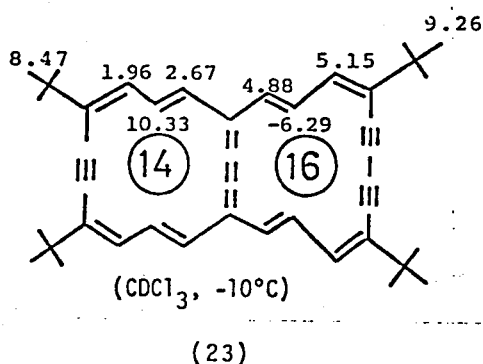


Table 6-3. 1H -NMR parameters of the tetrakisdedro[14]-annuleno[16]annulene (23) and triseddro[16]annulene (8)

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

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 $J=11.5, 15.0 \text{ Hz}$ と大きく異なっており, 結

合交替を示している。

以上の結果は, 既に伊与田らにより 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⁷⁾

いるが, 等しい点で相異を示す。即ち,

母核に於いては, Trisdehydro [6]annulene (8, $\pi-\pi_0$

$-12.60 \sim -12.75$) の方が bisdehydro [6]annulene (70, $\pi-\pi_0$

$-11.90 \sim -12.39$) 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 [6]

annulene (23, $\pi-\pi_0 -11.17 \sim -11.44$) と trisdehydro [4]annuleno

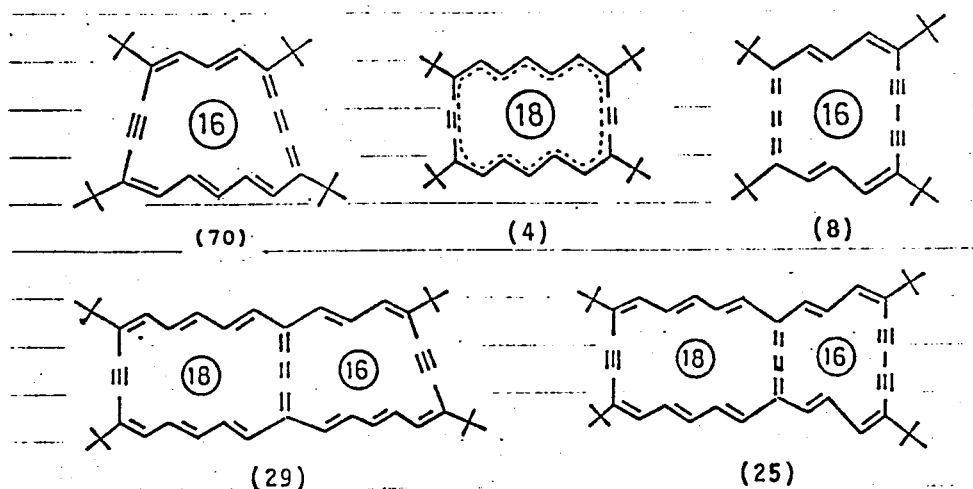
[6]annulene (28, $\pi-\pi_0 -10.86 \sim -12.28$) に於いては, ほとん

ど差は認められなくなる。x, 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。

従って、トリステビドロ [4] アヌレノ [6] アヌレン (28) はテトラキステビドロ [4] アヌレノ [6] アヌレン (23) と同様に、14員環に大きな反磁性環電流の誘起も、 π , 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 of 環電流が誘起されていることを示している。しかしながら、周辺 24π 電子系の寄与を现阶段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) に於いてわずかながら異なっていることを示唆しているのではないかと考えている。

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



次に, paratropic な bisdehydro [16]annulene (70) と diatropic な bisdehydro [8]annulene (4) の縮環した Trisdehydro [16]annuleno [8]annulene (29) の性質を同じ π 電子系で, [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 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは Fig. 7-1 に示したように, 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 π の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 π 組のものを H_b , H_i に, 他方

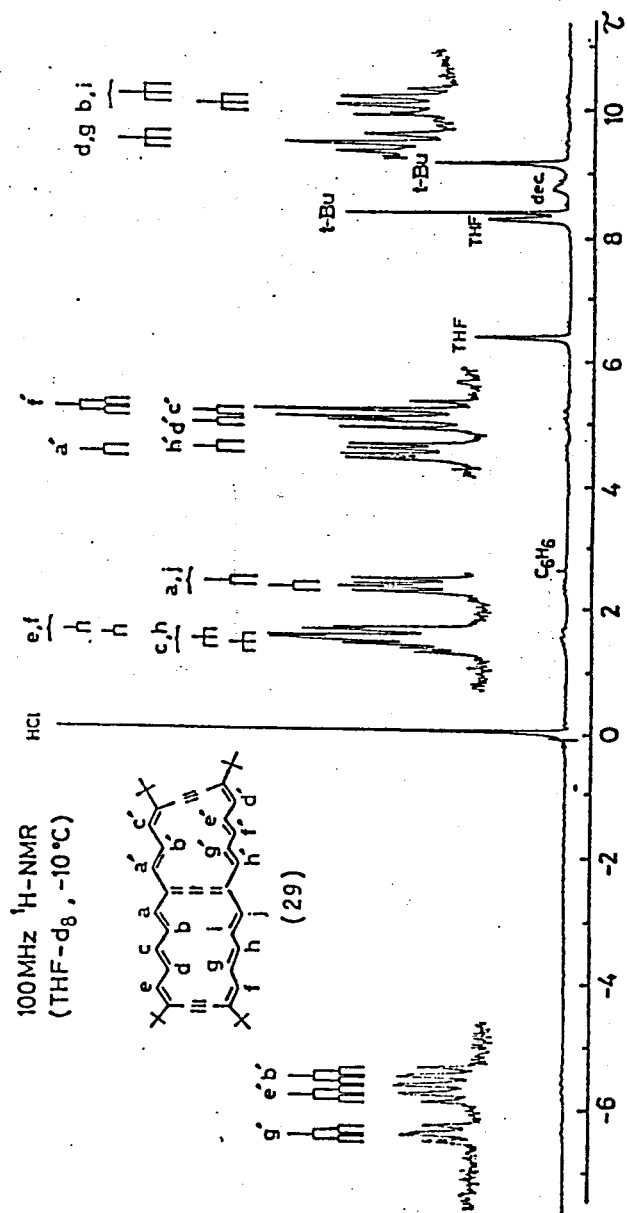


Fig. 7-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (29) in THF- d_8 at -10°C

のものを 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、 π 変化する二組のものを 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 で述べた (28) とほとんど等しいパターンを示すが、同様にデカップルすることにより帰属した。

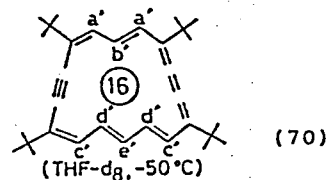
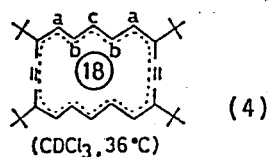
この際、ケミカルシフトの位置が極めて近い H_a' と H_h' の位置は (28) の場合とは逆になっている。 H_f' の dd は H_c' に重なって左端しか見えていないが、 CD_2Cl_2 中で測定すると分裂を観測できたので、一応その様な帰属をしておいた。さき、スペクトルから明らかなように、この分子に於いては 18π 電子系が強い反磁性環電流の誘起を示すのに対し、 20π 電子系は強い常磁性環電流の誘起を示した。 π 、カップリング定数は、 18π 電子系が $J=13.5$ Hz (精密測定は行なっていない) と等しく、非局在化していることを示すのに対し、 16π 電子系は $J=11.5, 15.0$ Hz と大きく異なっており、結合交替を示唆している。 π 、

Table 7-1 には $^1\text{H-NMR}$ のパラメー

ターを、 α , Fig 7-2 にはその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 [18]
annulene (4) ²⁶⁾ 及び Bisdehydro [16]annulene (70) ²³⁾ と比較する
と次の様な傾向を示す。 α , Tetrakisdehydro [16]annuleno [18]
annulene (25) ¹²⁾ の $^1\text{H-NMR}$ パラメータを Table 7-2 に示
(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、 π 磁性環電流の尺度
 $\tau_{\text{H}} - \tau_{\text{D}}$ 7.60 ~ 8.71 は母体である bisdehydro [18]annulene (4)
の $\tau_{\text{H}} - \tau_{\text{D}}$ 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]annuleno [18]annulene (25) の $\tau_{\text{H}} - \tau_{\text{D}}$ 8.26 ~ 9.29 より
わずかながらあるが大きい。 α , 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)
$\tau_i - \tau_o$	7.60 ~ 8.71	$\tau_i - \tau_o$	-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)
$\tau_i - \tau_o$	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)
$\tau_i - \tau_o$	-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)

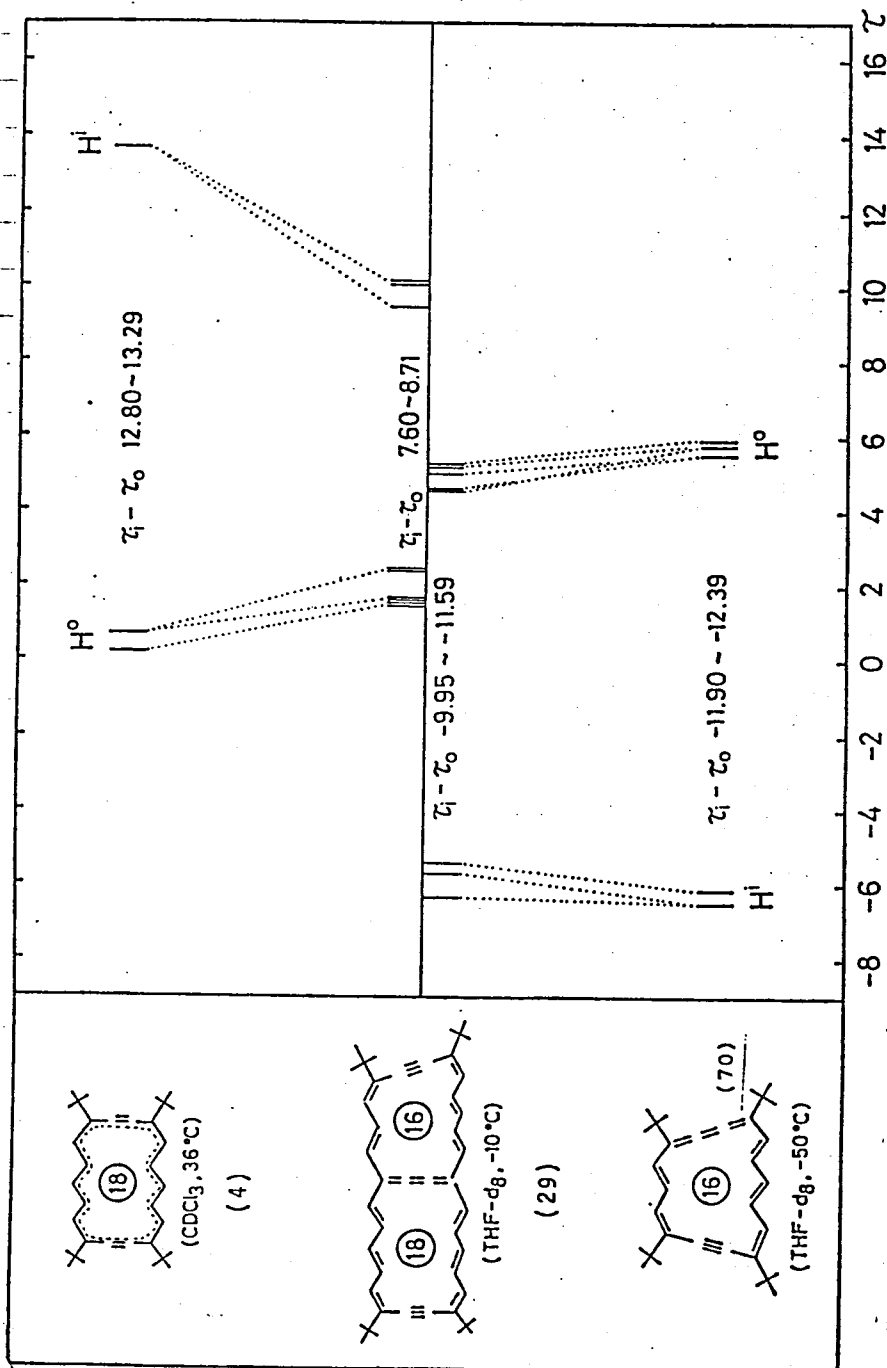
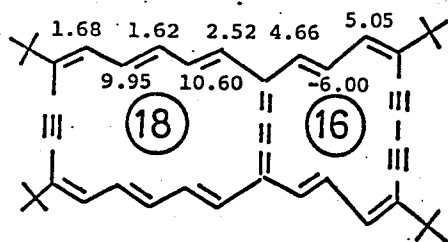


Fig. 7-2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the trisdehydro[16]annulene[18]annulene(29) and the related bisdehydro[18]- and [16]annulenes(4 and 70 , respectively)

14 π 電子系の方が18 π 電子系より大きな環電流効果を示すのに対し、16 π 電子系を縮環させた場合には、14 π 電子系の環電流効果の方が逆に小さく現われている。

ii) - 系, 16員環の環内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で τ_0 -9.95 $\sim$ -11.59 は母体である bisdehydro [16]annulene (70) の τ_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 18 π 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14 π 電子系を縮環させた trisdehydro [4]annuleno [6]annulene (28) よりも少し大きく現われており、tetrakisdehydro [4]annuleno [6]annulene (23) 及び tetrakisdehydro [6]annuleno [8]annulene (25) と同程度であった。

iii) 18 π 電子系, 16 π 電子系ともに、縮環位置に近いほど相



(CDCl₃, 0°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、既に阪野、仲りらにより合成された tetrakisdehydro

[16]annuleno[18]annulene (25)¹²⁾ 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対し、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った。(か

ながら、trisdehydro[14]annuleno[16]annulene (28)²²⁾ まで

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。

3-3-2 ^{13}C -NMR —その構造について—

Fig 8-1には、今回測定した tetrakisdehydro [4]annuleno [20]

annulene (24) 及び trisdehydro [4]annuleno [6]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も通常のアセチレン, ク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-クムレンの hybrid nature を有することでも示しており, オレフィ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え

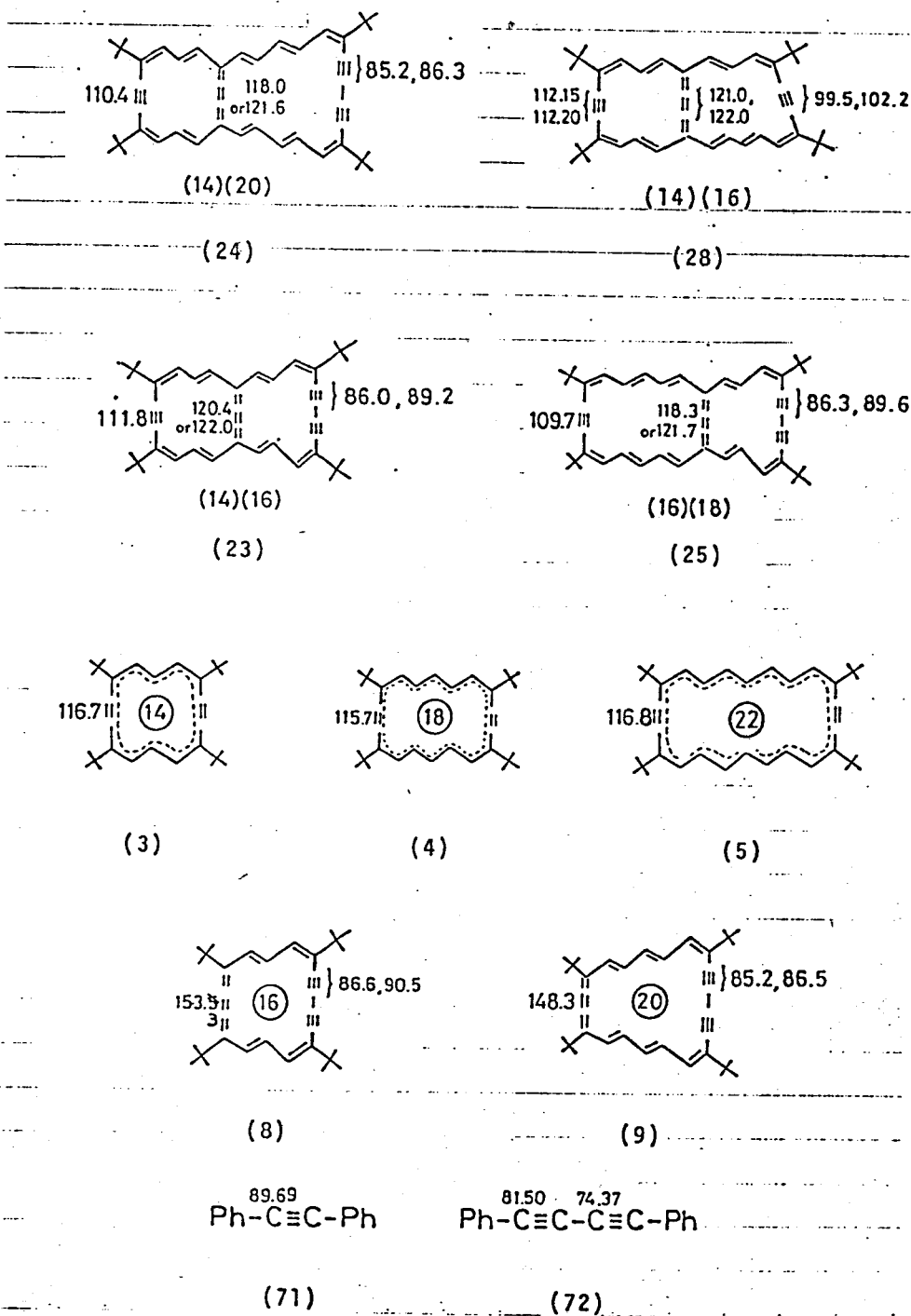
られる。²⁾⁹⁾ ス, このケミカルシフトは等価な $n=7$ の resonance

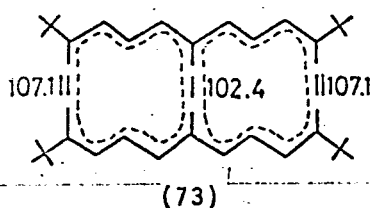
structure のアセチレン, クムレン炭素原子に対し, 夫々 $\delta=$

85ppm , 153ppm を割り当てた算術平均値 $[\delta=(85+153)/2=$

$119\text{ppm}]$ ともよく一致している。²⁾ 一チ, 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.





アヌレン(8), (9)のsp-混成炭素原子は通常のアセチレン領域にのみ、クムレン領域に1本のシグナルを示し、4n π電子系がブタトリエンと3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、¹H-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⁾ ス, trisdehydro [4]annuleno [4]annulene (73)のsp-混成炭素原子は非常に近い位置に3本のシグナルを示しており、この分子が3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は予想されたように、t-Bu基の4級炭素及びメチル炭素原子のシグナルが夫々3本ずつ現われ、不飽和炭素原子も15本のシグナルをすべて示す。

sp -混成炭素のシグナルは、更に off-resonance spectrum の結果を tetrakisdehydro [4]annuleno [6]annulene (23) と比較して求めた。 sp^2 -混成炭素原子については、本数が多く、明確な帰属はできない。 sp -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。

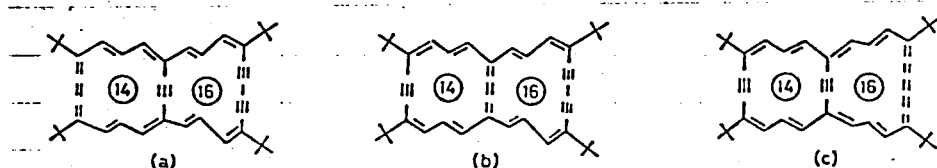
i) 20 π 電子系の周囲 sp -混成炭素は通常のアセチレン領域にあるもののシグナルを示し、その値は母体である trisdehydro [20]annulene (9) とほとんど等しい。又、 1H -NMR で認められたカップリング定数 ($J=11.5, 15.0$ Hz) もこの様な結合交替構造を支持していると考えられる。

ii) - オ, 14 π 電子系の周囲 sp -混成炭素原子は母体である bisdehydro [14]annulene (3) と trisdehydro [4]annuleno [14]annulene (73) の中間にシグナルを与える。又、中央の sp -混成炭素原子は水素原子を持たない縮環位置の sp^2 -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。

ないが、いずれの値をとっても母体である bisdehydro[4]annulene(3)にかなり近い。

同様の傾向は tetrakisdehydro [4]annuleno [6]annulene (23) 及び tetrakisdehydro [16]annuleno [8]annulene (25) に於いても認められ、この傾向が tetrakisdehydro [4n]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)

[4n]annuleno [4n'+2]annulene (24), (23), (25) は $(4n'+2)\pi$

電子系部分に於いて aromatic な π 電子構造を有する π の

canonical form (a), (b) の resonance hybrid と考えられること

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、³¹H-NMR で認め

られた $(4n+2)$ π 電子系のカップリング定数のわずかな差 ($J = 13.5, 13.8 \text{ Hz}$) は ^{13}C -NMR の結果とともに、中央にブタトリエン結合を有する構造 (b) の寄与がわずかながら勝つてい^{11,12)} ることを示唆している。

8. 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示すが、ケミカルシフトの値及び分子の形を考慮すると、 π 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 24 本のシグナルを示し、予想より本数少ない。これは恐らく π 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)¹¹⁾ に近い値を示すことを仮定して決めた。 π 員環の sp^2 -混成炭素原子は、分子に於ける対称性から

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

14π 電子系の周遊 sp -混成炭素原子は、母体である bisdehydro [4]annulene (3) より約4.5ppm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4ppm低磁場にシグナルを示す。又、 16π 電子系の周遊 sp -混成炭素原子は通常のアセチレン領域より10ppm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($J=11.5, 15.0$ 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]annulene [4]annulene (72) に於ける中央の sp -混成炭素原子のケミカルシフトに極めて近い。tetrakisdehydro [4]annulene [6]annulene (23) とのケミカルシフトの相異は母体の [6]annulene 部の構造に由来するものかどうかに関し又は、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、例としてジフェニルアセチレン

(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 ($\approx 8 \text{ ppm}$) ことが報

告されている。³²⁾

母体である bisdehydro [16]annulene (70) は非常に

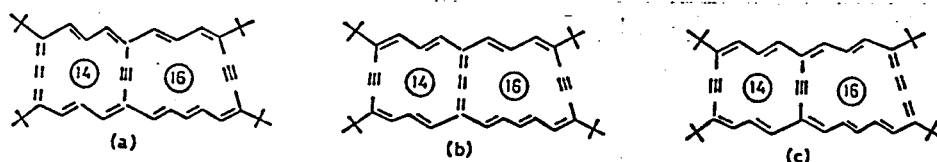
不安定であるから、³³⁾ 歪に因る factor も考慮する必要があるが

、これらほどの程度に評価することは難しい問題である。

以上の結果は、tridehydro [4]annuleno [6]annulene (28) の 4

π 電子系部分が aromatic な π 電子構造を有する 7 の canonical

form (a), (b) が主になつた resonance hybrid であることを示



(28)

唆している

。又、¹H-NMR で認められた 4 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 ¹³C-

NMR の結果とともに、やはり構造 (b) の寄与がわずかに

勝つていていることを示唆しており、既に述べた

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

一致している。又、周辺 24π 電子系としては(b)の構造の奇
奇と考えれば良い訳であるが、トリスデヒドロ[14]アヌレノ
[16]アヌレン(28)とテトラキスデヒドロ[14]アヌレノ[16]
アヌレン(23)に於ける環電流効果の差は、(28b)と(23b)
の奇数がわずかながら異なっていると考えれば説明できるよ
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 $[18]$ annuleno $[20]$ annulene (26) 及び $[14]$ annuleno $[20]$ annulene (24) の電子スペクトルを同様の構造を有する $[14]$ annuleno $[16]$ annulene (23) 及び $[16]$ annuleno $[18]$ annulene (25) とともに Fig 9-1 に示した。*, そのデータは Table 9-1 にまとめられている。但し, (23) 及び (25) は THF 中のデータである。*, (26) は余り安定ではなく, 定性的な吸収極大のみを示している。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帯は, 少々振動構造の様なものも現われている点を除けば, デヒドロ $[4n]$ アヌレンに類似している。*, 周辺の π 電子数が増加するにつれて bathochromic shift しているが, 周辺が同じ π 電子系である $[14]$ annuleno $[20]$ annulene (24) と $[16]$ annuleno $[18]$ annulene (25) に於いては, (24) の方が

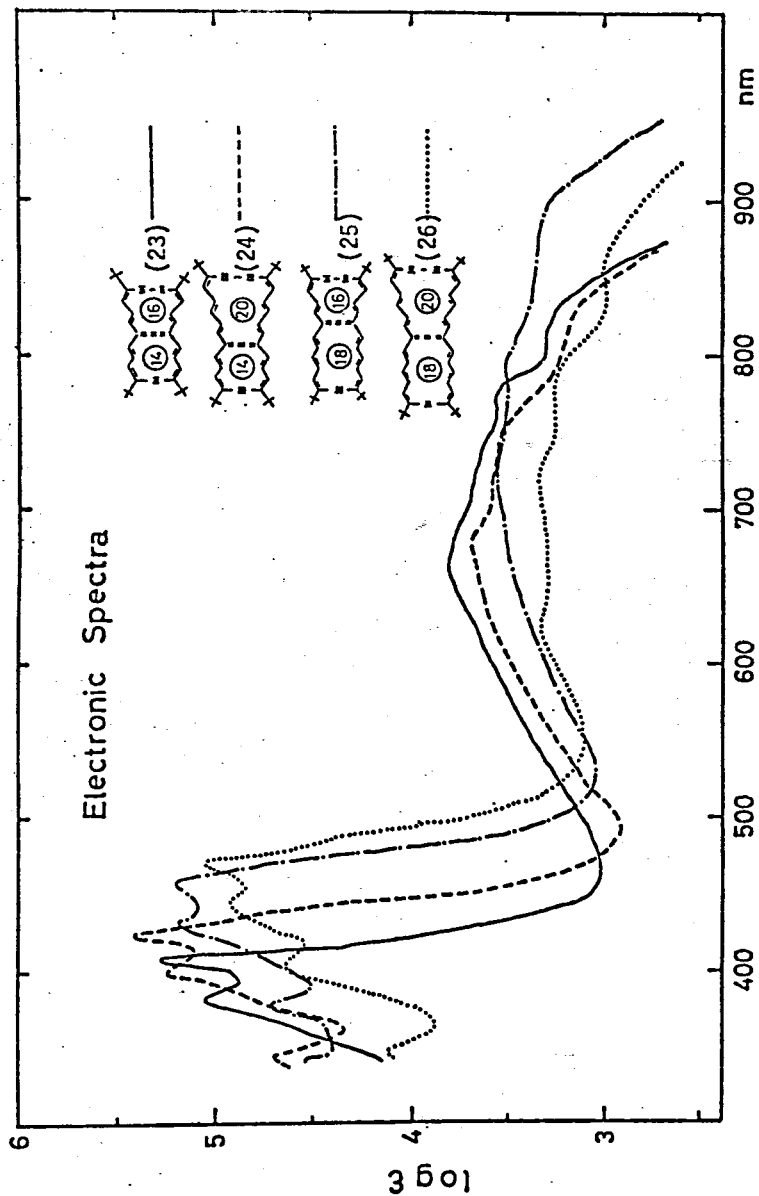


Fig. 9-1. Electronic spectra of tetrakisdehydroannulenoannulenes —
 [14][16] (23), [14][20] (24), [16][18] (25) and [18][20] (26).
 (23) and (25) in THF
 (24) and (26) in cyclohexane

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>	399.5(173,900)	<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)		863
	812sh(1,630)		

より短波長に吸収を示しており、"アセチレン-74レン" デ
2)
ヒドロ [4n+2] アレン [4n'+2] アレンとは異なる傾向を示す。

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

Tetrakisdehydro[4f] annuleno [16] annulene(23) 及び [16] annuleno

[18] annulene (25) とは 16 π 電子系の構造が異なる Trisdehydro[4f]

annuleno [16] annulene (28) 及び Trisdehydro [16] annuleno

[18] annulene (29) の電子スペクトルを夫々 Fig 9-2, Fig 9-3 に

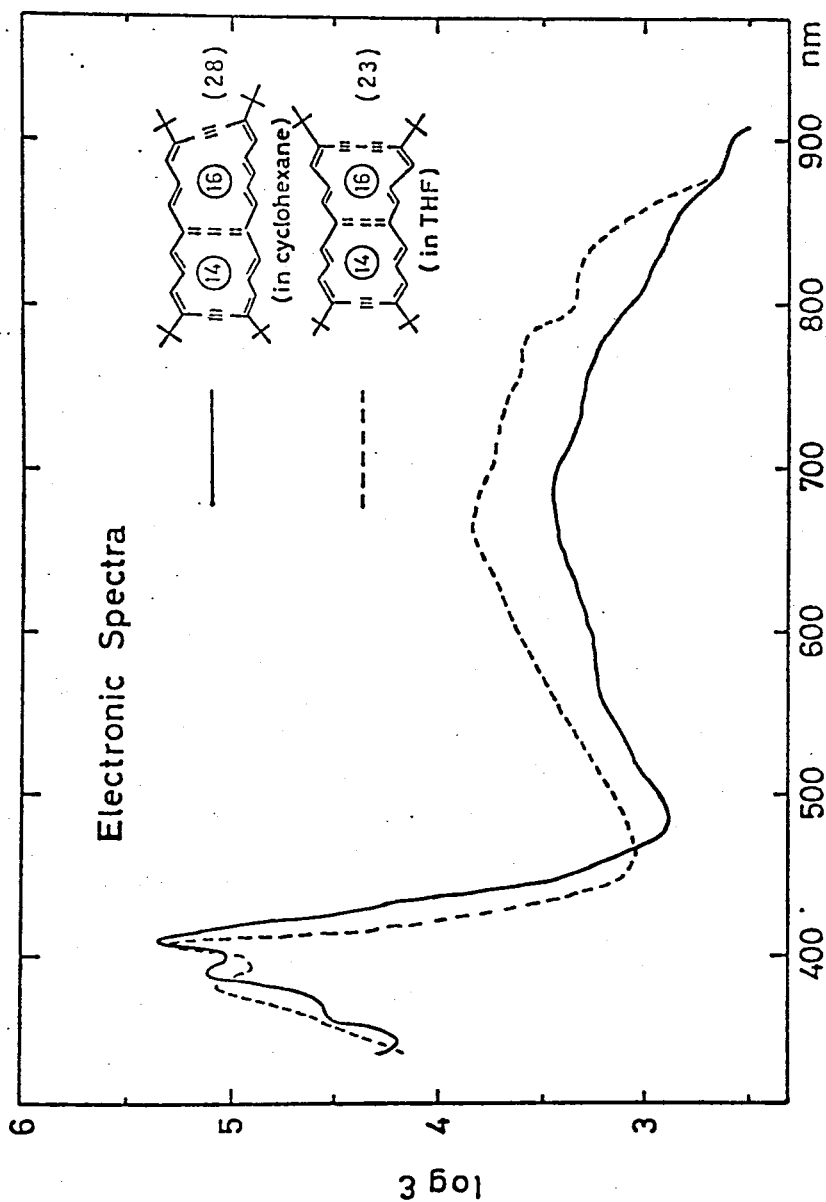


Fig. 9-2. Electronic spectra of trisdehydro[14]annuleno[16]annulene (28) and tetrakisdehydro[14]annuleno[16]annulene (23).

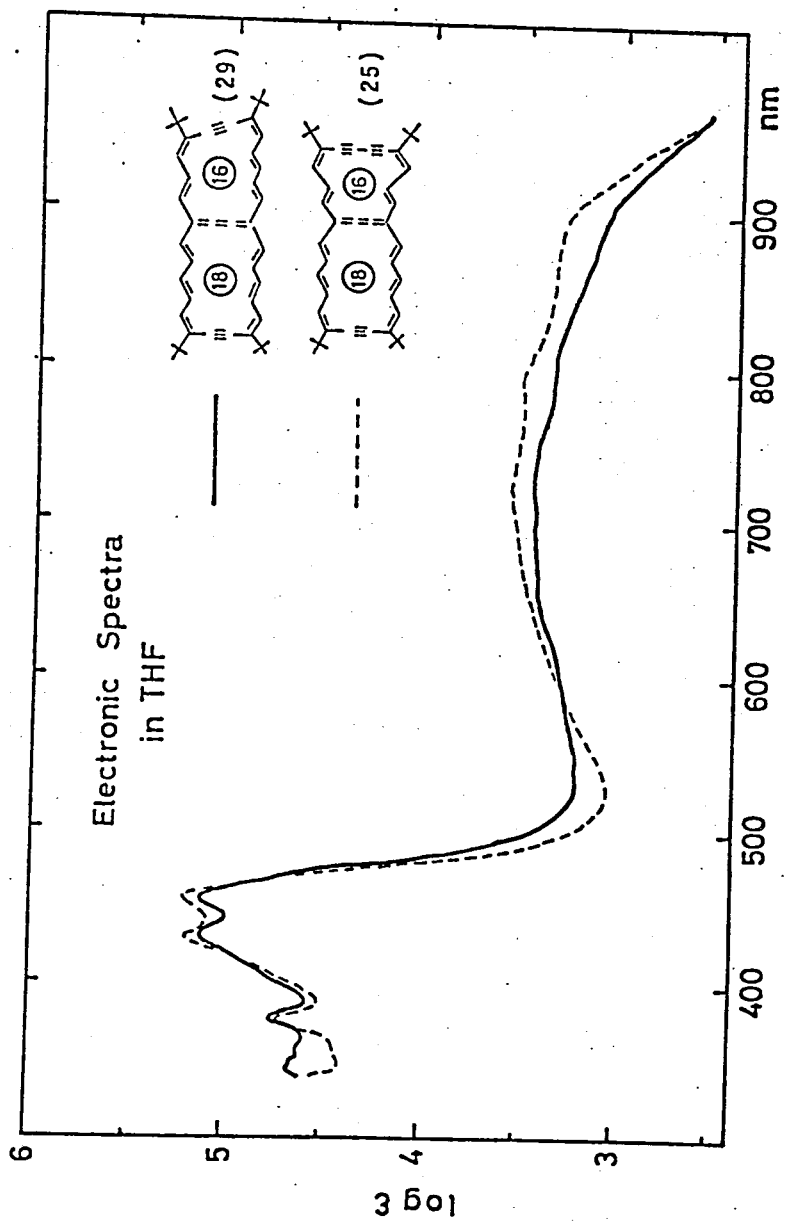


Fig. 9-3. Electronic spectra of trisdehydro[16]annuleno[18]annulene (29) and tetrakisdehydro[16]annuleno[18]annulene (25) in THF.

[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)
431(130,100), <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ラルパターンを示し、又、Trisdehydro系に於いても周辺π電子数の増加に伴って bathochromic shift が認められた。最強吸収極大波長は、[14]annuleno[16]annulene (28) と (23)、及び [16]annuleno

[18] annulene (29) と (25) の犬々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。tetradecahydro [14] annulene [16] annulene (23) はそ
の同列系に相当する Trisdehydro [14] 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-クムレン"

デヒドロ [14] アヌレン [16] 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
レン [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
したものである。同様の傾向はスケの [14] アヌレンから
成る アヌレン アヌレンに於いても認められた。²⁾

3-3-4. $[4n]$ アヌレン $[4n+2]$ アヌレンの環電流と 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 $\tau_0 - \tau_i$ 値から求めたアヌレンアヌレンの REPE 値は、

お程度理論的予想と良い一致を示したので、次に今回

合成した一連の $[4n]$ アヌレン $[4n+2]$ アヌレンについて、同様に

$\tau_0 - \tau_i$ 値から REPE 値を求めてみた。この際、ビステヒド

ロ[16]アヌレン(69)については、その REPE 値が得られて

いないが、一応同一の直線関係を持つことを仮定して

行なった。この場合も、 $\tau_0 - \tau_i$ 値と i 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 $[4n]$ アレン / $[4n+2]$ アレン にていすの $^1\text{H-NMR}$ データの検討から、芳香族系の $[4n]$ アレンが本来の paratropicity を保持しようとするのに対し、芳香族系の $[4n+2]$ アレンの 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 値は非常に若い近似値はあるが、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

単環性ジケトン (31)

トリメチルシリルジケトン 30 (517 mg, 0.367 mmol) と $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.54 g, 12.7 mmol) のピリジン 30 ml - 無水メタノール 10 ml 溶液を 90°C で約 1 hr. リフラックスすると徐々に赤黒くなってくる。室温に戻し、水 50 ml 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 (5% N-HCl , 飽和 NaHCO_3 水, 飽和 NaCl 水), 乾燥 (MgSO_4) する。

溶媒を減圧濃縮し、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. IV) 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 (200 mg, 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、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, $\text{CD}_3\text{COCD}_3\text{-CS}_2$, τ): 2.58-3.66(m, 20H, olefinic),
8.84(s, 18H, *t*-Bu), 8.90(s, 18H, *t*-Bu)

Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_2$: C; 86.70, H; 8.49
Found : C; 86.68, H; 8.40

ジオール (32)

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

20 分間滴下し, 更に -65°C で 50 分間攪拌後, 飽和 NaHCO_3 水 70 ml 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 (MgSO_4) する。

溶媒を減圧濃縮して得られる赤橙色結晶を濾過し, n -ペンタンで洗浄するとジオール (884 mg, 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- n -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 (100 MHz, CD_2Cl_2 - CS_2 , 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 $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{O}_2$: 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 (203 mg, 0.283 mmol) のベンゼン (16 ml) - THF (2 ml) 溶液を窒素気流下, 氷水を用いて 8°C に冷却する。攪拌下に 1M KOBU^+ 溶液 (1.6 ml, 1.6 mmol) を 1 分間加えるとすぐ赤黒くなる。更に $5 \sim 12^{\circ}\text{C}$ で 1.5 時間攪拌後, 食塩水 (20 ml) 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 (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 (Merck) に, 50% ~ 75% ^{ベンゼン/ヘキサン} より溶出するフラクションからケトアルコール (155 mg, 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 $>230^{\circ}\text{C}(\text{dec.})$

MS(EI): $690(\text{M}^+)$, $633(\text{M}-\text{t-Bu})$

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3425, 3310, 2180, 1665, 1580, 990

NMR(100MHz, CDCl_3 - CCl_4 , 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 $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{O}_2$: 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 209 mg, 0.302 mmol) の THF (10 ml) 溶液に, ジメチル硫酸 (0.12 ml) と KOH (130 mg) を加える。窒素雰囲気下, 室温で 10 時間攪拌後, 飽和 NaCl 水 5 ml 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 NaHCO_3 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 (15 g) に, 30% ベンゼン/n-ヘキサンより露出するフラクションよりメトキシケトン (114 mg, 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て得るが, 元素分析は合っていない。

mp $>250^{\circ}\text{C}(\text{dec.})$

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

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3290, 2180, 1677, 1583, 990

NMR(100MHz, CDCl_3 - CCl_4 , τ): 2.44-4.31(m, 20H, olefinic), 6.77(s, 3H, OCH_3), 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 分間で滴下する。更に -65°C で 2 時間攪拌後, 塩化アンモニウム (1 g) 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, 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してどちらも赤橙色結晶。

(35 a)

mp $>250^\circ\text{C}$ (dec.)

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

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

NMR(100MHz, CD_2Cl_2 , τ): 2.58-4.22(m, 20H, olefinic.), 6.73(s, 3H,

OCH_3), 7.93(br s, 1H, OH), 8.83(s, 18H, t-Bu),

8.92(s, 9H, t-Bu), 8.97(s, 9H, t-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($M-t\text{-Bu}$)

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

NMR(100MHz, CDCl_3 , τ): 2.51-4.29(m, 20H, olefinic), 6.79(s, 3H, OCH_3), 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 $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{O}_2$: 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]アヌレン
[20]アヌレン(26)

グリコールモノメチルエーテル(35 b)(8 mg, 0.01 mmol)のエーテル(10 ml)溶液を窒素気流下に、攪拌しながら-50°Cに冷却する。SnCl₂・2H₂O(30 mg, 0.14 mmol)と塩化水素を飽和させたエーテル(1 ml)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 CH_2Cl_2 と氷を加え、飽和 NaHCO₃ 水にあける。二層分離、 CH_2Cl_2 抽出後、有機層を併せ、乾燥(MgSO₄)する。これをMgSO₄ を詰めたカラムを通し、減圧濃縮して約5 ml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% CH_2Cl_2 / 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、 CDCl_3 を用いて溶媒交換し、 CDCl_3 溶液として、そのまま¹H-NMRを測定した。この際、乾固さ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 32 (139 mg, 0.194 mmol) と $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.80 g, 4.01 mmol) のピリジン (10 ml) / メタノール (3 ml) 溶液を $62^\circ \sim 68^\circ \text{C}$, 約 1.5 時間攪拌する。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。濾過, 水洗後, ベンゼン (4 ml) に溶かし, シリカゲル (Merck, 15 g) をクロマトし, ベンゼンより溶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。分析は合っていない。

red crystals

mp > 250°C (dec.)

MS: 714 (M^+), 558 ($\text{M}+1-\text{t-Bu}$)

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

NMR (100 MHz, THF-d_8 , 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 $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_2$: C; 87.35, H; 8.18
Found : C; 86.58, H; 8.78

(40) $\rightarrow$ (41) (及び 36 $\rightarrow$ 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 溶液に加える。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 では原料が残っており, 原点のみ, NMR 同一条件下に測定したが ($-60^\circ \sim -70^\circ \text{C}$), オレフィン領域が少しブロードになるだけで, ほとんど変化なし。
- 同様の反応を室温で行ったが, 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、後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, $Cr(OAc)_2$ と塩化水素を飽和させたエーテルを加えたが, ほとんど変化なく, 原料しか残らず。

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 ($-50^\circ C$) で少し緑色を呈するが, TLC ではすぐ退色する。この NMR を測定してみたが, 原料は残っておらず, 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。 $-20^\circ C$ で退色し, 分解物は帯状の複雑なスポットなり, 更に追跡はしていない。

g) $Me_3SiI / SnCl_2$

グリコールの塩化メチレン溶液を $-55^\circ C$ に冷却し, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ と Me_3SiI を加えると緑色溶液となる。 $-50^\circ C$ 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ない。少量のメタノールを加えると退色し, 赤褐色となる。

h) KI / 濃硫酸 in EtOH. 分解

i) PBr_3 / ベンゼン 生成物是不安定であるが, アナレ

ンズはない。

ジオール(42)

窒素気流下, 無水 THF (60 ml) を -60°C に冷却し, アセチレンガスを $-75^{\circ}\text{C} \sim -48^{\circ}\text{C}$ で 30 分間通じる。n-BuLi (1.5M ヘキサン溶液; 10.8 ml, 16.2 mmol) を $-60^{\circ}\text{C} \sim -52^{\circ}\text{C}$, 5 分間で滴下し, その後ジケトン 30 (660 mg, 16.2 mmol) の THF (50 ml) 溶液を 15 分間滴下し, $-50^{\circ}\text{C} \sim -45^{\circ}\text{C}$ で 1 時間攪拌後, 飽和 NaHCO_3 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 (MgSO_4) 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 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3g) のピリジン/メタノール (3:1, 80 ml) 溶液を $65^{\circ}\text{C} \sim 72^{\circ}\text{C}$ 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, 20g) 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, CCl_4 , 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, SiMe_3)

5H, 基の-部が成環し, 代りに 6.87 に ethynyl のピークがみえる。

IR(NaCl , neat, cm^{-1}): 3300, 2130, 990

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

Withig 試薬 (50) は山口, 西岡らの方法に従って合成した。反応は (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, 必要に応じて次のように適量を用いた。

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 (6 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 分間撹拌して, 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 分間撹拌後, 更に 0°C , 2 時間撹拌, 室温で 1.5 時間撹拌する。再び -10°C に冷却し, 飽和 NH_4Cl 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 (MgSO_4) 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 (Mevck, 30 g) でクロマトし, 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, ペンタンで洗浄し, 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, Withig 試薬 (8.73 g, 32.8 mmol) の DME (80 mL) 溶液を 1 時間 10 分おきに, -16°C ~ -14°C で滴下する。更に 40 分間撹拌後, アルデヒド 49 (7.76 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 時間撹拌後, デュワーに氷を詰め終夜撹拌する。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赤褐色オイルを 40% ベンゼン / ヘキサン（8 ml）に溶かし、シリカゲル（Merck, 220g）でクロマトし、40% ベンゼン / ヘキサン ~ ベンゼン により溶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）でクロマトし、ベンゼンで溶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。

テトラエンジノアルデヒド(52)

窒素気流下に，無水 THF (200 ml) を -72°C に冷却し，アセチレンガスを $-45^{\circ}\text{C} \sim -72^{\circ}\text{C}$ で 1.5 時間通じる。再び窒素気流下，攪拌しながら $n\text{-BuLi}$ (1.5M $n\text{-}$ ヘキサン溶液；45 ml, 67 mmol) を $-60^{\circ} \sim -70^{\circ}\text{C}$ ，10 分間滴下し，5 分後に，ケトン 51 (5g, 13.4 mmol) の THF (80 ml) 溶液を 10 分間滴下する。 $-65^{\circ} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の時間攪拌後，2N- H_2SO_4 (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，有機層を併せて洗浄（飽和 NaCl 水，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赤褐色オイルをシリカゲル（Merck, 3% 含水，90g）を用いてクロマトを行ない，30% ベンゼン/ヘキサン～ベンゼンより溶出するフラクションからアルデヒド (3.57g, 86.0%) を slightly orange yellow needles として得た。分析用サンプルは $n\text{-}$ ペンタンより再結晶し，slightly orange yellow needles。

mp $77.5\text{--}79.2^{\circ}\text{C}$ (dec.)

MS(EI): 310(M^+), 295($\text{M}-\text{CH}_3$), 253($\text{M}-\text{t-Bu}$)

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

NMR(100MHz, CD_2Cl_2 , τ): -0.15(d, $J=8\text{Hz}$, 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, SiMe_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{OSi}$: 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 (2.01 g, 6.49 mmol) と オルトギ酸メチル (35 ml), $p\text{-TsOH}$ (8 mg) を混ぜ、終夜撹拌する。炭酸カリウム (3 g) を加え、1.5 時間撹拌後、 K_2CO_3 をめたカラムを通し、無水ベンゼンで洗浄後、溶媒を減圧濃縮し、更に真空ポンプで長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 (45 ml) 溶液を窒素気流下、撹拌しながら -25°C に冷却する。n-BuLi (1.5 M ヘキサン溶液; 5.2 ml, 7.80 mmol) を $-25^\circ\text{C} \sim -15^\circ\text{C}$ 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 (2.32 g, 6.20 mmol) の THF (45 ml) 溶液を $-20^\circ \sim -15^\circ\text{C}$ で 5 分間滴下する。更に $-20^\circ \sim -5^\circ\text{C}$ で 15 分間撹拌後、2 N- H_2SO_4 (30 ml) を滴下し、 40°C で 1 時間撹拌後、エーテル 10 ml 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, 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結晶を n-ペンタンで洗浄すると、ジアルデヒド (1.60 g, 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-ペンタンより再結晶して slightly orange yellow needles.

mp $153.8\text{--}154.4^\circ\text{C}(\text{dec.})$

MS(EI): 594 (M^+), 537 ($M-t\text{Bu}$)

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

NMR(100MHz, $\text{CD}_3\text{COCD}_3\text{-CS}_2$, 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, SiMe_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Si}_2$: C; 76.71, H; 8.47
Found : C; 76.70, H; 8.50

ビス(トリメチルシリル)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℃に冷却し, diethyl 3,3-dimethyl-2-oxo-butane phosphonate(0.85g, 9.35 mmol)のDME(20ml)溶液を13~16℃, 3分間滴下し, phosphonate anionを調製する。一度40℃に昇温し, ジアルデヒド 54(1.60g, 0.68 mmol)のDME(70ml)溶液を36~30℃, 10分間滴下すると溶液は赤黒くなる。長時間攪拌後, 氷水で冷却し, 水(150ml)を滴下すると沈殿を生じる。濾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(MgSO_4)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。x, 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-CH_3), 701(M-t-Bu)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 2125m, 1670s, 1607s, 1579s, 1543s, 1008s, 991vs

NMR(100MHz, CD_2Cl_2 , τ): 2.25(dd, $J=11.0, 14.5$, Hb), 3.05(dd, $J=11.0, 14.5$, Hg), 3.16(dd, $J=11.0, 14.5$, He), 3.29(d, $J=14.5$, Hd), 3.42(dd, $J=11.0, 14.5$, Hf), 3.48(d, $J=11.0$, Hh), 3.59(d, $J=14.5$, Ha), 3.62(d, $J=11.0$, Hc), 8.85(s, t-Bu), 9.83(s, SiMe_3)

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Si}_2$: C; 79.09, H; 9.29

Found : C; 79.12, H; 9.32

ジケトン(56)

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (約33g, 11.7 mmol)とビス(トリメチルシリル)ジケトン(433mg, 0.583 mmol)のピリジン(30 ml)-メタノール(8 ml)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、氷水で冷却し、水(60 ml)を滴下すると赤色沈殿を生じる。そのままろ過し、得られる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(MgSO_4)する。

溶媒を減圧濃縮し、得られる赤褐色オイルをシリカゲル(Merck, 3%含水, 20g)でクロマトし、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し、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・クロマトし、30%塩化メチレン/n-ヘキサン・フラクションを次にアルミナクロマトし、15%塩化メチレン/n-ヘキサン・フラクションから得られる結晶を50%ベンゼン/n-ヘキサンより再結晶し、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, τ): 2.23(dd, J=12.0,14.5, Hb), 2.73(dd, J=11.0,14.5, Hg), 2.82(dd, J=11.0,14.5, He), 3.25(d, J=14.5, Hd), 3.32(d, J=14.5, Ha), 3.39(d, J=11.0, Hh), 3.51(dd, J=11.0,14.5, Hf), 3.60(d, J=12.0, Hc), 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 (90 ml) 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, 撹拌しながら n-BuLi (1.5 M ヘキサン溶液; 9.8 ml, 14.7 mmol) を -65°~-58°C, 2 分間逐滴下する。10 分後, ジケトン 56 (888 mg, 1.45 mmol) の THF (50 ml) 溶液を -64°~-62°C, 10 分間逐滴下し, 30 分間 -50°C まで昇温させた後, 飽和 NH₄Cl 水 (40 ml) 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, 得られる結晶を n-ペンタンで洗浄し, ジオール (930 mg, 96%) を vermilion crystals とし, 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) し, 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, vermilion 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, CD ₂ Cl ₂ , τ):	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 C ₄₈ H ₅₆ O ₂ :	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, 0.209 mmol) のベンゼン (10 ml) - THF (2 ml) 溶液を攪拌しながら, 氷水で 7°C に冷却し, 1M-KOBu^t 溶液 (1.25 ml, 1.25 mmol) を 1 分間ごとに滴下すると, すぐ赤黒くなる。更に 7°~11°C で 20 分間攪拌後, 飽和 NaCl 水 (30 ml) 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, 得られる粗結晶を 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) に, 5~10% 塩化メチレン / ヘキサン・フラクションよりケトアルコール (100 mg, 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, 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, CD_2Cl_2 , τ): 2.02(dd, $J=12.0, 14.5$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$),
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 $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{O}_2$: C; 86.47, H; 8.52
Found : C; 86.20, H; 8.60

メトキシケトン(59)

ケトアルコール 58 (126mg, 0.197mmol) の THF (8mL) 溶液に, Me_2SO_4 (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 ($14^\circ \sim 18^\circ\text{C}$) で攪拌後, 氷水で冷却し, 飽和 NaCl 水 (20mL) を滴下する。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 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アルミナクロマト (Merck, 1.5% 含水, 468) (, 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, 63%) 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, 分析は合っていない。

mp $> 220^\circ\text{C}(\text{dec.})$

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

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

NMR(100MHz, CD_2Cl_2 , τ): 2.17(dd, $J=12.0, 14.5$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$),
2.62-3.10 and 3.21-3.71(m, olefinic), 6.78(s, OCH_3),
7.63(s, ethynyl), 8.83(s, t-Bu x 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 原子),
Fe(NO₃)₃·9H₂O (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) 溶液を 5 分間滴下する。
更に, -70° ~ -65°C で 6 時間攪拌後, NH₄Cl (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 (MgSO₄) 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

60 a (17 mg, 22%)

1% エーテル / ベンゼン・フラクションから

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

(60 a)

mp 261 °C(dec.)

MS(EI): 652(M⁺), 595(M-^tBu), 538(M-2^tBu), 481(M-3^tBu)

IR(KBr disk, cm⁻¹): 3480m, 2190w, 987vs, 941m,

NMR(100MHz, CD₂Cl₂, τ): 2.31-3.10 and 3.36-4.17(m each,
olefinic), 6.60(s, OH), 6.76(s, OCH₃), 8.82(s, 2 t-Bu),
8.93(s, t-Bu), 8.97(s, t-Bu)

Anal. Calcd for C₄₇H₅₆O₂: 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-^tBu), 538(M-2^tBu)

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, 0.063 mmol) の無水エーテル (35 ml) 溶液を攪拌下に -40 °C に冷却し, SnCl₄·2H₂O (150 mg) と塩化水素を飽和させたエーテル (30 ml) を加えると, 溶液はすぐに緑色になる。更に -40 °C で 30 分間攪拌後, 冷塩化メチレン (10 ml) 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 をつめたカラムを通し, n-ペンタンで洗い流す。

溶媒を減圧濃縮して得られる dark green solid を塩化メチレン (3 ml) に溶かし, n-ペンタン (27 ml) 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/ペンタン・フラクションから [14] アヌレン [20] アヌレン (23 mg, 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 $\text{C}_{46}\text{H}_{52}$: C; 91.33, H; 8.67

Found : C; 90.68, H; 8.79

^{13}C -NMR(CDCl_3 , 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)

[4] アズレン [20] アズレン³⁴ (10mg, 0.017mmol) のベンゼン (3.5ml) / メタノール (3.5ml) 溶液に, 2,4,7-トリニトロフルオレノン (10mg, 0.034mmol) のベンゼン (5ml) / メタノール (3.5ml) 溶液を加える。10分間くらいで少しブツ沈殿し出し, 1時間ほどほとんど析出する。析出し, 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 $\text{C}_{59}\text{H}_{57}\text{O}_7\text{N}_3$: 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 $\text{CH}(\text{OMe})_3$ (25 ml), p-TsOH (45 mg) を終夜撹拌し, アセタールを調製する。炭酸カリウム (2g) を加え, 1 時間撹拌後, 炭酸カリウムをフメタカラムを通し, 無水ベンゼンで洗浄後, 溶媒を減圧濃縮し, 更に真空ポンプでよく乾燥するとアセタール (3.04g, 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 (3.04g, 7.99 mmol) の無水 THF (50 ml) 溶液を撹拌しながら -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°C ~ -50°C , 5 分間で滴下し, その後 10 分間 -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帯びてくる。再び -60°C に冷却し, テトラエンインケトン

51 (1.87g, 4.99 mmol) の THF (50 ml) 溶液を 10 分間で滴下する。更に 30 分間 -20°C へ昇温し, 再び -60°C へ冷却して, $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (60 ml) を滴下する。室温 (約 25°C) で 1 時間撹拌後, 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, 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 dark red oil をシリカゲル (Merck, 12% 含水, 80g) でクロマトし, ベンゼン ~ 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 -ペンタンより結晶化して 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収率 (24%) なので, オイルのまま次の反応に用いた。

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; 602 mg, 15.1 mmol) の無水 DME (40 ml) 溶液を攪拌下, 氷水で 14°C に冷却し, diethyl 3,3-dimethyl-2-oxo-butanephosphonate A (4.15 g, 17.6 mmol) の DME (40 ml) 溶液を 13~16°C, 7 分間づつ滴下する。一度 40°C に昇温し, ジアルデヒド 64 (4.99 mmol) の DME (60 ml) 溶液を 25~30°C, 20 分間づつ滴下する。更に 25°C で 1 時間 20 分攪拌後, 氷水で冷却し, 飽和 NH₄Cl 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 NaHCO₃ 水, 飽和 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, 90 g) でクロマトを行ない, ベンゼン~1% エーテル/ベンゼン・フラクションからジケトン (1.16 g, 3.6% 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(dec.)

MS(EI): 732(M^+), 675($M-tBu$)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 2145m, 1673s, 1572s, 1006s, 988s

NMR(100MHz, CD_2Cl_2 , τ): 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, $SiMe_3$), 9.92(s, 9H, $SiMe_3$)

Anal. Calcd for $C_{48}H_{66}O_2Si_2$: 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った。

- i) No. ①~⑥ 通常のFavorskii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付近, 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。

- ⑮ 条件検討の収率はオイル or amorph. としてであり,
実際はもう少し低いであろう。))

No	NH ₃	KOH	11	THF	実験条件	27a	27b	65
①	400ml	2.0g	120mg (0.163mmol)	30ml	-30°~ -40°C, 8hr. まで滴下, 更に -40°C, 12hr. 攪拌	—	12mg (12%)	25mg (27%)
②	750ml	8.6g	478mg (0.682mmol)	70ml	-50°~ -30°C, 12hr. まで滴下	—	—	—
③	350ml	0.48g	118mg (0.165mmol)	40ml	-50°C, 2hr. まで滴下, 更に -57°~ -28°C まで終夜攪拌	—	—	—
④	350ml	0.15g	127mg (0.173mmol)	40ml	-55°~ -51°C, 13分まで滴下, 更に -51°~ -30°C まで終夜攪拌	9mg (9%)	7mg (7%)	18mg (18%)
⑤	350ml	0.8g	127mg (0.173mmol)	45ml	-62°~ -65°C, 1hr. まで滴下 更に -60°~ -55°C まで終夜攪拌	—	—	—
⑥	400ml	0.94g	160mg (0.218mmol)	45ml	-50°~ -55°C, 4hr. まで滴下 更に -50°C, 2hr. 攪拌	—	—	57mg (45%)
⑦	400ml	1.5g	132mg (0.180)	45ml	-36°~ -44°C, 3hr. まで滴下, 更に -40°C まで 4hr. 攪拌	7mg (6%)	4mg (4%)	59mg (56%)
⑧	350ml	1.5g	116mg (0.158)	45ml	-35°~ -28°C, 3hr. まで滴下, 更に -29°~ -33°C, 3.5hr. 攪拌	9mg (10%)	11mg (12%)	42mg (45%)
⑨	350ml	1.5g	126mg (0.173)	45ml	-33°~ -30°C, 10分まで滴下, 更に -26°~ -32°C, 2.5hr. 攪拌	8mg (8%)	10mg (10%)	48mg (48%)
⑩	700ml	5.5g	426mg (0.581)	80ml	-35°~ -28°C, 2.5hr. まで滴下 更に -32°~ -28°C, 2hr. 攪拌	—	—	—
⑪	600ml	3.8g	286mg (0.390)	80ml	-28°~ -36°C, 4.5hr. まで滴下 更に 30分 攪拌	22mg (9%)	23mg (10%)	123mg (53%)
⑫	700ml	3.5g	286mg (0.390)	80ml	-28°~ -35°C, 5.5hr. まで滴下, 更に -30°C, 1hr. 攪拌	53mg (23%)	49mg (21%)	67mg (21%)
⑬	800ml	3.5g	267mg (0.364)	80ml	-35°C, 3hr. まで滴下, 更に 1.5hr. 攪拌, KOH1g 追加 12hr. 攪拌	—	—	173mg (71%)
⑭	350ml	3g	65 153mg (0.260)		-40°~ -28°C, 2.5hr. まで滴下, 更に -30°C まで 1hr. 攪拌	—	—	85mg 0.4x
⑮	400ml	NaOH 1.5g	175mg (0.245)	35ml	-32°~ -28°C, 4hr. まで滴下 更に -33°~ -28°C, 終夜攪拌	—	—	29mg (20%)

双環性グリコール (27)

液体アノモニア 1.4 l を少量の Na で乾燥後, KOH 粉末 (6.12 g, 109 mmol) を加えてよく懸濁させる。高稀釈条件下に, ケトン 11 (501 mg, 0.683 mmol) の THF (130 ml) 溶液を $-29^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ で 10 時間かけて滴下する。(反応は 1 時間後でも EOB の生成が TLC で確認され, 比較的速い。) 更に, -30°C で 1 時間攪拌後, -50°C に冷却し, NH_4Cl (11.5 g) を加え, アノモニアを留去する。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 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, $\phi 3 \times 15 \text{ cm}$) 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

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

20% ~ 50% エーテル / ベンゼン・フラクションから

27 b (67 mg, 17%) yellow crystals

を得る。

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

(27 a)

mp $204\text{--}209^{\circ}\text{C}$ (dec.)

MS(EI): $588(\text{M}^+)$, very weak, $531(\text{M}-\text{t-Bu})$, $530(\text{vs})$, $474(\text{M}-2 \text{ t-Bu})$

(FD): $588(\text{M}^+)$, $589(\text{M}+1)$, vs)

IR(KBr disk, cm^{-1}): 3563m , $3500\text{--}3100\text{m}$, br, 2198w , 989s , 970s

NMR(100MHz , CD_2Cl_2 , τ): $2.20\text{--}3.95(\text{m}, 14\text{H}, \text{olefinic})$, $7.72(\text{s}, 1\text{H},$

$\text{OH})$, $7.89(\text{s}, 1\text{H}, \text{OH})$, $8.78(\text{s}, 9\text{H}, \text{t-Bu})$,

$8.80(\text{s}, 9\text{H}, \text{t-Bu})$, $8.90(\text{s}, 18\text{H}, 2 \text{ t-Bu})$

(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, CD_2Cl_2 , τ): 2.25-2.66(m), 2.99(dd, $J=11.0, 15.5$),

3.37-3.99 (m, 24H, 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 $C_{42}H_{52}O_2$: C; 85.66, H; 8.90

Found : C; 85.37, H; 9.29

ケトアルコール(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(80 ml)溶液を2時45分かけて, $-35^{\circ}C$ で滴下する。更に1.5時間撹拌後, KOH粉末(1g)追加し, 1時間撹拌後, NH_4Cl (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褐色固体をアルミナ(Merck, $\phi 3 \times 13 cm$)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トアルコール(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, 続いて塩化水
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, 冷 n -ペンタンを加える。急いでアルミナ
(Merck, 12% 含水, $\phi 3 \times 12 \text{ cm}$) でクロマトを行なうと原
点付近に薄いピンク色の帯が残る。溶媒を減圧濃縮し
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 5 mL しまで
減圧濃縮し, n -ペンタンで 7.5 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] アヌレ
[16] アヌレン (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เปクトル, ^{13}C -NMR は 3-3 参照

IR (KBr disk): 2147 vw, 991 s, 967 s

^{13}C -NMR (CDCl_3 , δ -values): 28.0, 28.1 (16), 31.4 (14), 34.9, 36.0 (16)

37.2 (14), 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 $\text{CH}(\text{OMe})_3$ (47ml), $p\text{-TsOH}$ (20mg) より調製] の無水 THF (40ml) 溶液を窒素気流下, 撹拌しながら -40°C に冷却する。 $n\text{-BuLi}$ (1.5M ヘキサン溶液; 6.33ml, 9.50mmol) を -40°C で 5 分間かけて滴下すると溶液は 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 56 (2.67g, 7.15mmol) の THF (40ml) 溶液を -40°C , 15 分間で滴下する。 更に $-40^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ で 30 分間撹拌後, $2\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (40ml) を滴下し, 30°C で 30 分間撹拌する。 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, 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 dark red oil をシリカゲル (Merck, 3% 含水, 130g) でクロマトを行ない, 1~8% 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; 846mg, 21.2mmol) を無水 DME (50ml) に懸濁させ, 氷水で 15°C に冷却し, diethyl 3,3-dimethyl-2-oxo-butanephosphonate (5.8g, 24.6mmol) の DME (50ml) 溶液を $16^\circ\text{C} \sim 13^\circ\text{C}$, 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 $35^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$, 20 分間で滴下する。 更に $30^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ で 1 時間撹拌後, 氷水で冷却し, 飽和 NH_4Cl 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, 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 dark-red oil に n-ヘキサン 10 mL を加え, シリカゲル (Merck, 3% 含水, 140g) でクロマトを行ない, 60% ベンゼン / ヘキサン ~ 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, 90g) 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-ペンタンより結晶化させ, メタノールを加え, ジメトン (507mg) を orange powder とし得る。母液は再度シリカゲル (Merck, 3% 含水, 90g) 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 (637mg) を得る。(計 1,144g, 59.0% based on 66.)

mp 135-140 °C(dec.)

MS(EI): 784(M^+), 699($M-CO^tBu$)

双環性グリコール (69)

液体アノモニア 1.7 L を少量の Na で乾燥後, KOH 粉末 (6.1g, 0.11 mol) をよく懸濁させる。高稀釈滴下漏斗を用い, ジメトン 68 (356mg, 0.453 mmol) の THF (100 mL) 溶液を $-30^{\circ}\sim -29^{\circ}\text{C}$, 6 時間滴下する。更に $-30^{\circ}\sim -29^{\circ}\text{C}$ で 40 分間攪拌後, -40°C に冷却し, NH_4Cl (11.5g) を加え, NH_3 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 brownish yellow solid をベンゼンに溶かし, アルミナ (Merck, 1.5% 含水, $\phi 3 \times 11$ cm) でクロマトを行ない,

ベンゼン/5% エーテル/ベンゼン/7773 から

69a, 60 mg (21%), オレンジ色結晶

20% ~ 30% エーテル/ベンゼン/7773 から

69b, 46 mg (16%), 黄色結晶

を得た。

(69b)

MS (EI): 640 (M^+), 583 ($M-BH$), 526 ($M-2BH$),

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

トリスデヒドロ [16] アスレン [18] アスレン

環状グリコール (69b) の THF- d_8 溶液に NMR チューブ中で、塩化
スズ(II) と HCl を飽和させた THF- d_8 溶液を加えると濃緑色を呈する。

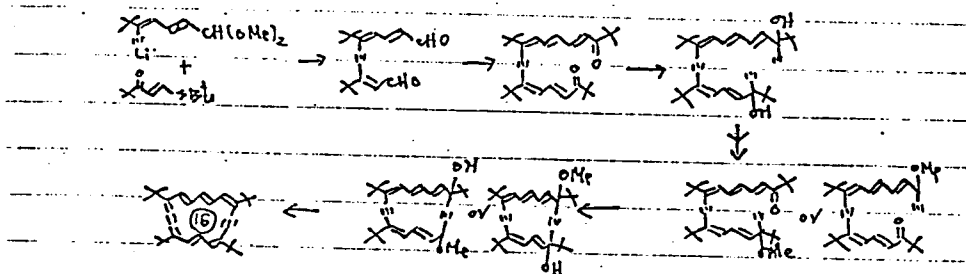
-30°C で 30 分間放置後、NMR を測定した。

※、電子スペクトルの測定は、グリコールの THF 溶液に塩化
スズ(II) と HCl を飽和させたエーテル溶液を 1% の濃度となる
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II回非ベンゼン系芳香族化学討論会(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. Kumulenen", 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) 従って、ビスデヒドロロ6ジアルレンの合成に於いても、次の様に行なえば収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、興味深く討論して頂き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頂き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頂い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、暖かく励まして下さっ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、論文作成にも協力して頂い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頂い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。

多大な御協力も頂いた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、質量分析の一部を測定して頂いた国立公害研究所 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-メタル	テトラメタル
4	7	ジケンインケトン	ジエンインケトン
6	8	得.....	得られること(消える)
5	12	環電子	環電流
20	11	磁環電流	磁性環電流
28	16	(lower (36mg)	(lower k_f (36mg)
	23	副生成物の	副生成物の.
29	4	ジソプロピルアミン	ジソプロピルアミン
32	5	痕跡量ブユモ	痕跡量ブユモ
49	3	見られる。	見られる。
6	9	その周辺	その周辺系
54	8	必...	必ずし。
65	7	考えられる。	考えられる。
74	3		0印で 実験的に } (消える)
77	11	真黒い = のように	真黒い色のよう
79	16	少量白濁する。	少々白濁する。
133	7	20π電子系の固有	20π電子系は固有の
142	2		, and the related. (消える)
144	1	$J=13.2, 13.6 \text{ Hz}$	$J=13.3, 13.7 \text{ Hz}$
153	1	= $^1\text{H-NMR}$ parameters...	Table T-2. $^1\text{H-NMR}$ parameters... (消える)
166	2	and tetrakisdehydro [4] annuleno [16] annulene	()
176	20	離, H_2Cl_2 .	離, CH_2Cl_2
	28	(3-3 (1))	(3-3-1-1)
	4	(3-3 (3))	(3-3-3-1)
177	24	NMR 同一条件	NMR 同一条件
178	3	徐々に	徐々に
190	15	エーテル (30 mL)	エーテル (3 mL)
199	24	24.6 mmol) の DME	24.6 mmol) の DME

P31.8行目, 次のデータが抜けてゐる。

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

^1H -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).