



Title	芳香族性及び反芳香族性デヒドロアヌレンの研究
Author(s)	中辻, 慎一
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24450
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士學位論文

芳香族性及び芳香族性デトロ
アミンの研究

中 辻 慎 一

(第一章) 1,8-ビステトロ[14]アタリニ誘導体の研究

1) 序 --- 1

2) Tri-t-butyl, acetylannuleneの合成 --- 2

3) Tri-t-butyl, carboxyannulene
合成の試み --- 6

4) Di-t-butyl, diphenyl-1,8-bis-
dehydro[14]annuleneの位置
異性体の合成 --- 7

5) Di-t-butyl, diphenyl, dimethoxy-
1,8-bisdehydro[14]annuleneの合成 --- 9

6) Di-t-butyl, diphenyl, dihydroxy-
1,8-bisdehydro[14]annulone合成の試み --- 10

7) 結果と考察 --- 11

8) 実験の部 --- 20

(第二章) テトロ[4N]アタリニの研究

1) 序 --- 46

2) [16] π 電子系 --- 49

3) [20] π 電子系 --- 55

4) [24] π 電子系 --- 58

5) 結果と考察 --- 61

6) 実験の部 --- 83

(第三章) [4N+2][4N]縮環アタリニの研究

1) 序 --- 121

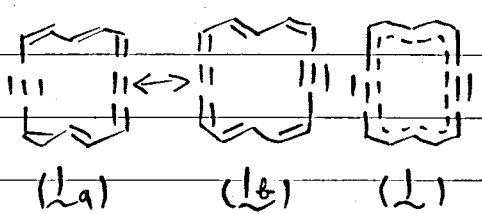
2) 合成経路 --- 123

3) 実験の部 --- 130

(第一章) 1,8-ビステトロ[14]アタレン高導体の研究

順序

1,8-ビステトロ[4]アレン(1)は右図の様、等価なKekulé式(1a)↔(1b)を
 書く事が出来、(1)として表す事が出来る。この合成は[4]アレン合成の際、副生成物として、1960年、H. Sondheimerらにより合成されている。
 この化合物は、NMRスペクトル²⁾更にはX線解析³⁾により、D_{2h}平面構造を有しており、(1)として表す事が出来るものとされている。更に、陽性置換反応をアチル結合隣接位に受け⁴⁾古典的意味での芳香族性⁵⁾も確認されている。



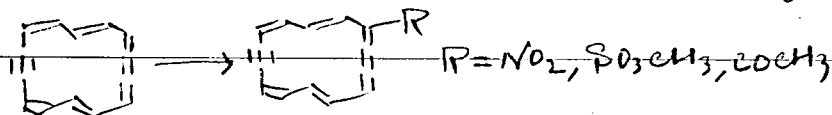
中川研究室においては、シエン-ケトン=分子の分子間二量に於けるアレン合成における画期的反応(Favorskii反応)が開発され⁶⁾得られる環状グリコールの脱ヒドロキシ化反応⁷⁾により、(1)の骨格を有する1,8-ビステトロ[4]アレンが合成出来る様になった。⁸⁾

筆者らもこの1,8-ビステトロ[4]アレンの高誘導体を合成し、特にベンゼン系列と対比させ、この骨格の有する化学的、物理的性質に關する知見を得る事を試みた。⁹⁾

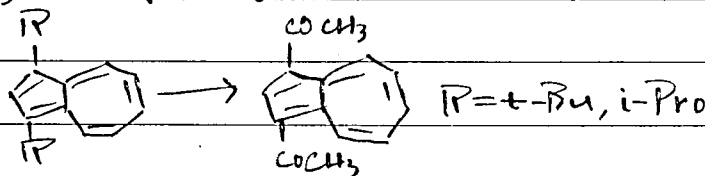
2) Tri-*n*-butylacetylannuleneの合成¹⁰⁾

i) 陽性置換反応

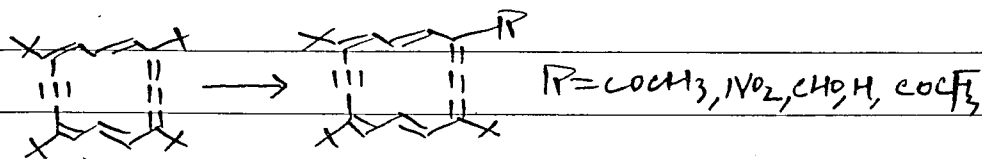
其中において、¹⁰⁾系に、無置換の1,8-ビステトラコ[4]アレンは、種々の陽性置換反応をアセチル結合隣接位に受ける事が F. Sondheimer らにより報告されている。⁴⁾



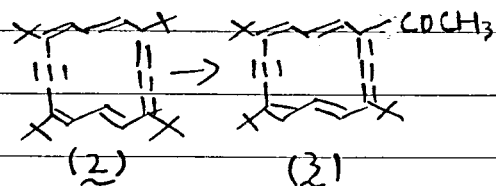
一方、同じ非ベンゼン系芳香族の化素において重要な位置を占めるアスレンにおいても種々の陽性置換反応が検討された。特に、K. Imafuer らは脱アルキル化を伴う種々の陽性置換反応を報告している。¹¹⁾ 例之は、



以上の事を考慮すれば、中川研究室において合成された⁹⁾テトラ-*n*-ブチル、1,8-ビステトラコ[4]アレンにおいても、*n*-ブチル基が「カイトン」で脱離(易い)事から、脱アルキル化を伴う陽性置換反応が進行する可能性が有ると考之、種々の反応を検討した。



A. acylation (acetylation)

アシル化剤として無水酢酸、塩化アセチルを用い、種々のリス酸を検討してみた。更に、


 Olahの用いた $(\text{CH}_3\text{CO})^+\text{BF}_4^-$ あるいは Olah の $(\text{CH}_3\text{CO})^+\text{PbCl}_5^-$ の様な oxocarbenium ion も使用してみた。
 その結果、アシル化剤として無水酢酸、リス酸としては mild な $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ あるいは SnCl_4 を用いた場合、更に oxocarbenium ion を用いた場合、反応が非常に低収率ながら進行する事を見出した。⁽¹⁴⁾ この場合、反応は1個の脱+βの基を伴って、やはりアセチル隣接位に起るという事が、NMR スペクトルより明らかとなった。種々条件検討を行ない、改良した結果、 CHCl_3 を溶媒として、 SnCl_4 , Ac_2O を用い、 140°C , 30 sec. という条件下⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾ で 8.2% (回収率, 75.7%) という収率で、目的とするアセチルアレン(3)を合成した。このアレンは赤茶色の安定な結晶である。なお、このアレンは別途合成によるものと完全に構造が一致した。

B. nitration, formylation, debutylation, trifluoroacetylation の試み.

ニトロ化に関しては、mild なニトロ化剤である無水酢酸中硝酸銅⁽⁴⁾⁽⁶⁾ という条件下で、低温短時間では原料回収、低温長時間あるいは室温位の温度の反応条件下でも分解が進行し、新しい化合物の生

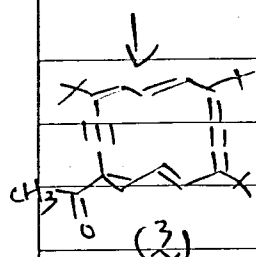
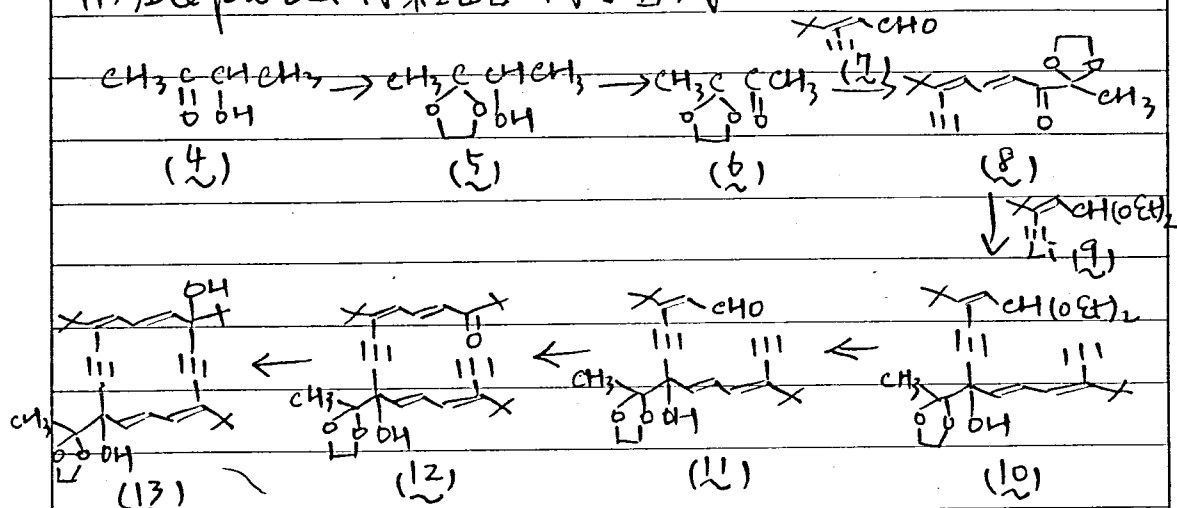
成は認められなかった。かなり強力なニトロ化剤である
テトラニトロメタン¹⁷⁾を用いた場合、室温10分間反応
させると分解した。

Vilsmyer試薬によるホルミル化の嘗試は¹⁷⁾原料が
回収されるのみで反応は進行しなかった。

脱セラム基を伴った、アセチル化の進行する事から考
え、強い酸を働かせると脱セラム基を伴ったプロトン化
が起こるのではないかと¹⁸⁾という考えから、トリフルオロ酢酸
を用いたdebutylation反応を行なった。当初、ア
ズレン(2)に混入していた不純物が反応し、新しい化合物
らしいものが得られた¹⁹⁾が、純粋な(2)について行うと反
応は進行せず、原料回収のみであった。

後述の如く、アセチルアズレン(2)のハロホルム反応は、ア
ズレン環が酸化剤に対して不安定であるため、かなり困難
であった。そこで、トリフルオロアセチル化においては、アルカリ処
理することによってカルボニ酸が得られるものと考え、トリフル
オロアセチル化²⁰⁾を行なった。四塩化炭素中 $ZnCl_2$ 及び
(CF_3CO)₂Oを働かせると黄白色スポンジ状の新しい化合物
の生成を認められたが、後処理中に分解した。何か
complexの生成に可能性もあり、それ以上の追求は
行われなかった。なお、他の条件下では回収あるいは
分解であった。

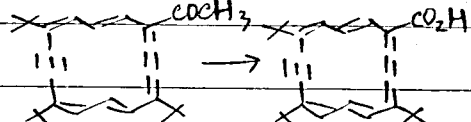
ii) stepwise 経路による合成



アセトニ(4)をアセチル化し、Jones 酸化により得たケトン(6)をターブチルエニールアルデヒド(7)とアルドール縮合(8)を42%で得た。ターブチルエニールアセタール(9)はこの

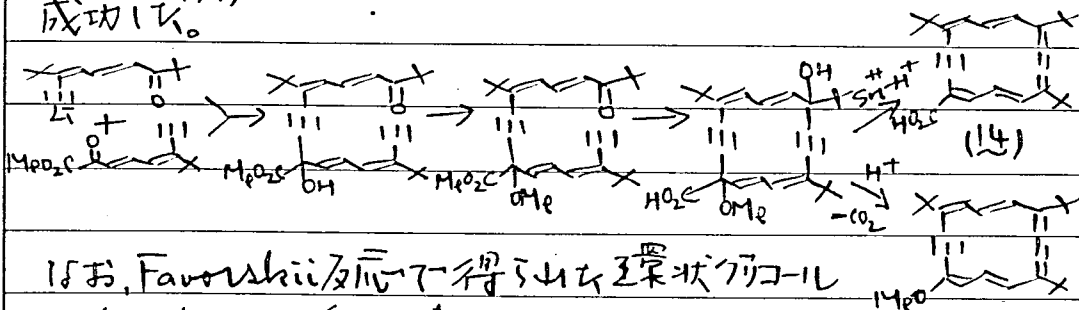
ケトン(8)を滴下して(10)を得た。これを希酒石酸エタール溶液により水解すれば、選択的にアセタール結合のみ水解され、2段階61%の収率でアルデヒド(11)を得た。これをピナフロンのアルドール縮合すれば、ケトン(12)が69%の収率で得られた。このケトン(12)に液体アモニア中KOH粉末を作用させるというFavorskii反応⁶⁾を行なって、環状グリコール(13)のジエステラーを得たが、これらは分離精製が難しく、塩化第3スと塩化水素を飽和したエーテルを作用させ、赤茶色の結晶を得た。この化合物はスファトリニタリ陽性置換反応⁷⁾により得られた化合物と同一である事がわかる。(13)→(3)の段階でメタヒドロキシル化と同時にケタールも水解され、直接(3)となっている事が明らかとなる。(3)は(13)から2段階10%の収率で得られた。

3) Tri-*t*-butyl, carbocycloannulene 合成の試み¹⁰⁾

アヌニカルボン酸を合成²³⁾し、
 酸解離定数 (pK_a)²⁴⁾ を測定す
 る目的で、アセチルアヌニ(3)の110 $^\circ$ C、

114 $^\circ$ C¹⁶⁾ を行なった。ヨードホルム反応²⁵⁾ あるいは次亜臭
 素酸リター^{23a)} との反応で新しい化合物の生成をuv
 及び電子スเปクトルにおいて確認し、非常に低
 収率であったため、カルボン酸を高純度精製するまでに
 至らなかった。アヌニ環の酸化反応に対して不安定である。
 なお、得られた化合物の定性的データは、佐竹により合成した
 アヌニカルボン酸(14)のデータ¹⁰⁾¹⁵⁾ と一致した。

後に佐竹は下記のルートによりアヌニカルボン酸の合成に
 成功した。¹⁰⁾¹⁵⁾



なお、Favorskii 反応で得られた五員環状ケトン
 の塩化第一スチルベン誘導体¹⁵⁾ によりアヌニカル
 ボン酸(14)を、酸との反応で脱炭酸を伴って、メチンアヌニ(15)
 を生成し得るわけであるが、後者は特に新しい aromatiza-
 tion の反応として注目される。

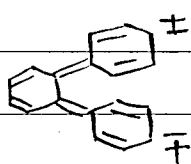
得られたアヌニカルボン酸(14)の pK_a は種々の pH 値における電
 子スเปクトルの測定²⁴⁾¹⁶⁾ より $pK_a \approx 6$ とわかり、安息香酸の $pK_a \approx 5.5$
 と極めて近い値を示す事がわかった。従って、このデータからも14員
 環アヌニ π 電子の高度に非局在化している事が明らかとなり、
 10)も、新しい見地からこの化合物の芳香族性に対する見方を考へる。

4) Di-*t*-butyl, diphenyl-1,8-bisdehydro[14]annulene の位置異性体の合成²⁷⁾

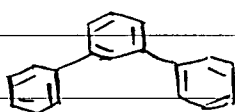
ベンゼン系列において、オルト、メタ、パラ 3 種の異性体がある
様に、アヌレン系列においても置換基の位置によって 3 種
の異性体が考えられる。置換基として *t*-Bu 基、Ph 基を選び
る者の比較を行なった。

既にパラ体は福井⁶⁾、オルト体は野本²⁸⁾により合成が完成
しているが、筆者は野本に引き続いてメタ体の合成を
行なった。メタ体については、ベンゼン系列においても、アヌ
レン系列においてもキライド構造を取り得ないという事か
ら、新しい性質が期待された。

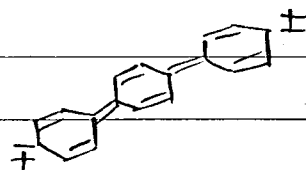
ベンゼン系列 (ターフェレ)



オルト体

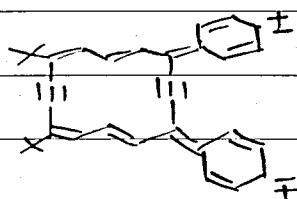


メタ体

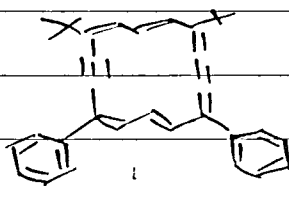


パラ体

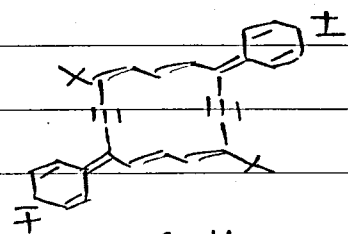
アヌレン系列



オルト体

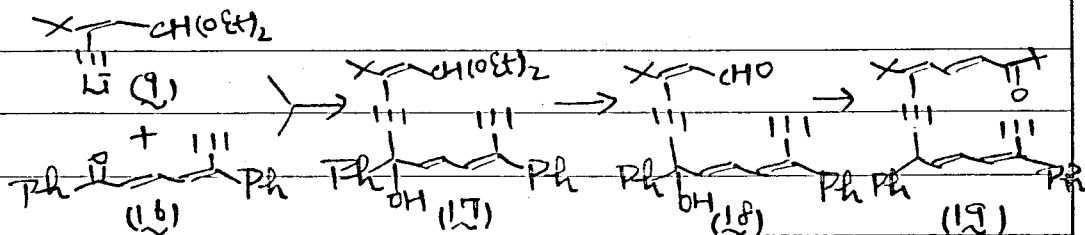


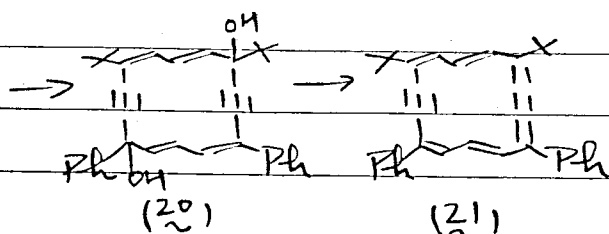
メタ体



パラ体

メタ体の合成経路は次の通りである。





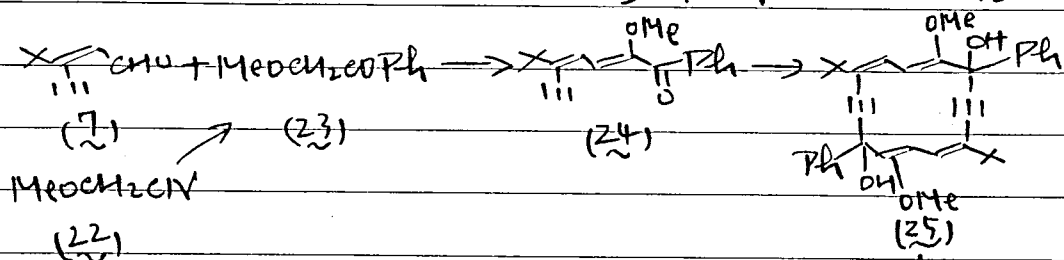
4-フェニルエニルアセタールの塩(17)にケトン(16)を滴下
 して得られるアセタール(17)を1%酒石酸水溶液で加水分
 解すれば2段階で4%の収率でアルデヒド(18)が得ら
 れる。このアルデヒドをピナコロンとアルコール縮合すればケトン
 (19)が80%の収率で得られる。ケトン(19)にFavorskii
 反応を行なえば、環状グリコール(20)のジアステオマーが
 得られるが、このものは単離精製する事なく、塩化第一スズ
 と塩化水素を飽和エーテルを作用させること2段階
 20%の収率で目的とするメタアレン(21)が得られる。
 この化合物は赤みがかった緑色の安定な結晶である。

得られるメタ体とオルト体、パラ体の電子スเปクトルは非
 常によく類似しており、一見励起状態におけるキイ
 ド構造の寄与はオルト体、パラ体ともそれほど大きくはな
 いのではないかと考えられるが、これらのアレンのUV吸収
 から具体的議論をする事はかなり困難であろうと考
 えられる。

3者のPMRスเปクトルもよく類似してゐるが、CMRスペ
 クトルにおいてsp炭素について差異が見られた。

5) Di-*t*-butyl diphenyl dimethoxy-1,8-bisdelzdro
[14]annuleneの合成²⁷⁾

1,8-ビスデルドロ[14]アヌレンの電子スเปクトルに及ぼす置換基の効果、特に遷移モーメントの方向に關して知見を得る目的で標記化合物の合成を行なった。



メチルトリブチルシリル(23)にPhMgBrを僅かせ、水解するとケト(23')が得られる。これを α -ブチルイン

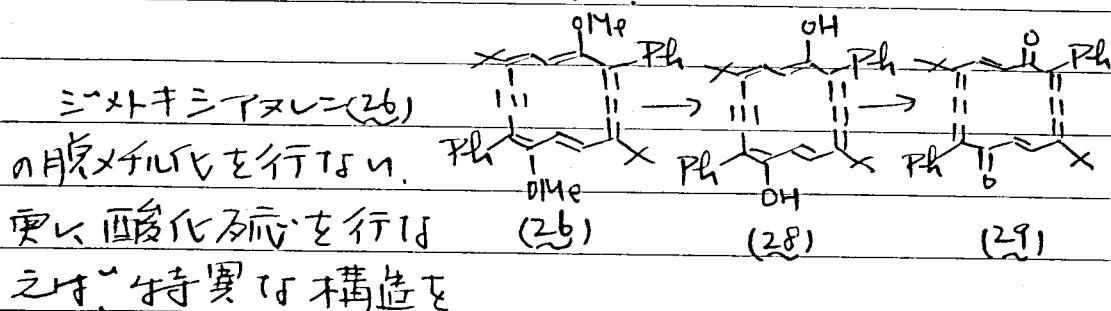
ニアルデヒド²¹⁾(7)とアルドール縮合すると80%の収率で比較的不安定な油状物として(24)が得られる。この場合OMe基の障害を考へた配置の異なる異性体の得られる可能性もあったが、実際には(24)のみが得られた。

ケト(23')にFavorskii反応を行って環状グリコールのジアステロマーを得たが、これらの単離精製は容易でなく、crudeのグリコールで還元的脱ヒドロキシル化を試みた。求めたアヌレン(26)はケト(24)から2段階33%の収率で得られた。このアヌレンは紅色の安定な結晶である。

母体11ライ本(27)との電子スเปクトルの比較から、アヌレン環の電気遷移モーメントの方向を予想した。これは名古屋大学田中教授らによる蛍光スเปクトルの測り

定及び理論的計算³²⁾と合致するに至らなかった。

b) Di-*t*-butyl, diphenyl, dihydroxy-1,8-bisdehydro
[14]annulene 合成の試み



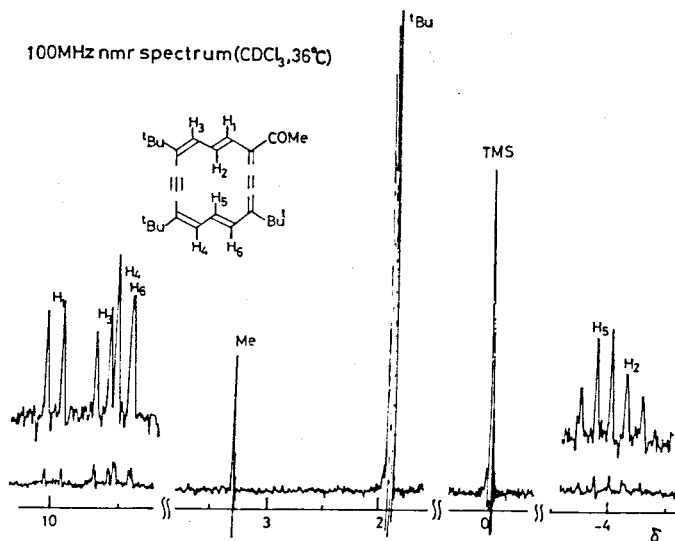
有する14員環³¹⁾ (29)が得られる可能性がある。よ
して (26) からニアルコール³¹⁾ (28) の合成を試みた。

強い脱メチル化剤である BBr_3 , BeI_2 を作用させ³³⁾ 原料が分解するのみで (28) は得られなかった。アル=
環がカルイス酸に対して不安定であるため、この反応は容
易でないと考えられるが、*tert*-ブチル基を試みるならば
脱*tert*-Bu化は充分進行する可能性がある。³⁴⁾ 現在、福
岡に於て脱*tert*-Bu化の試みがなされている。

7) 結果と考察

§. アセチルアズレン

陽性置換反応及びstepwiseな経路で合成したアセチルアズレン(3)のNMRスペクトルを(Fig. 1)に示す。



(Fig. 1)

この様に(3)に強い反磁性環電流の誘起が認められるが母体アズレン(2)に比べて対称性が低下しているため、各ピークは複雑化している。これはデカップリングを繰返す事によりassignした。

(Fig. 2)に(3)のUVスペクトルを(2)と比較して示す。この様に[14]π系アズレンに特徴的な337nmの吸収帯が存在し、10nmも母体アズレン(2)に比べて各吸収帯ともbathochromic shiftしている。この事は陽性置換反応の追跡に非常都合である。

δ-ヒステトロ[14]アレン
の位置異性体

オルト体(30), メタ体(21),

パラ体(27)の性質, ¹H

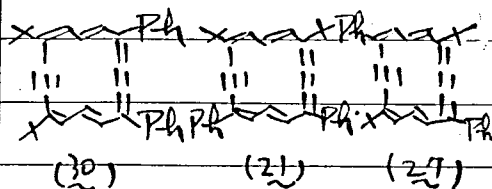
NMRスペクトル, IRス

ペクトル, UVスペクトル,

及び¹³C NMRスペクトル

について, 3者の比較

を試みる。



(Table 1.) 以下3者の結
晶状態, 融点を比較

した。

(Fig. 2)

(Fig. 3) 以下室温に

おける3者の¹H NMR

スペクトルをテトラヒドロ

体, テトラフェニル体と共に

(Table 1.)

模式的に示した。この様々3者とも強い反磁生環

電流の誘起が認められるが, 非常に強く似た吸収マ

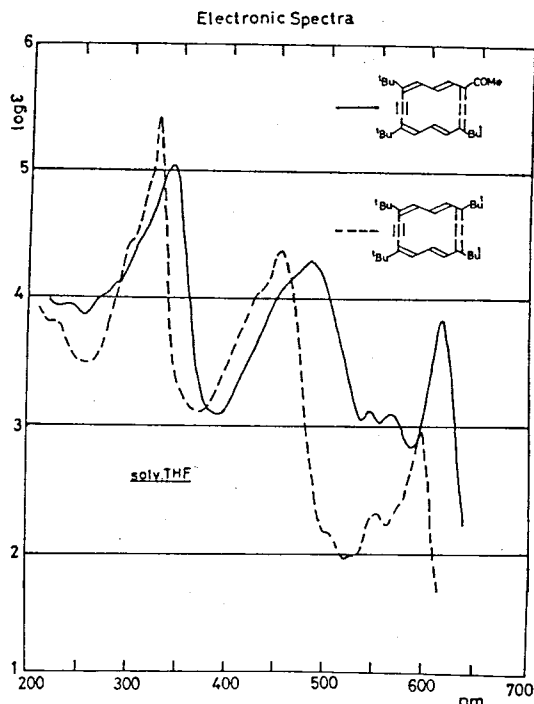
パターンを示している。メタ体(21)について, 芳香側の環外

水素は他の2者より低場約0.1~0.15 ppm 低磁場側

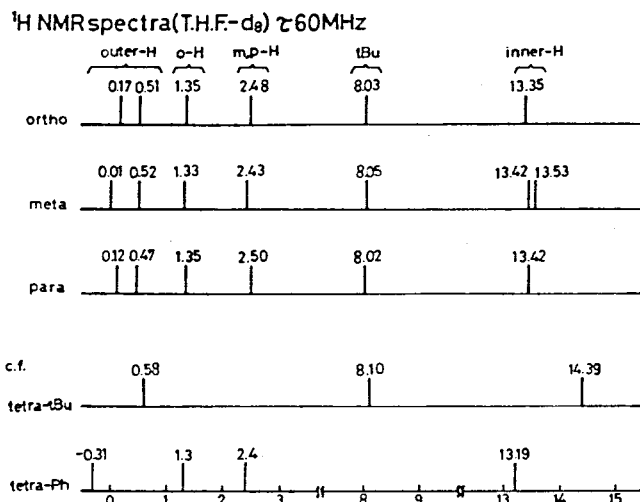
にシフトしており, 芳香の異性効果に反応づけられる。

環内水素は芳香側では他の2者とは殆んど一致し

たが, 非芳香側, 即ち芳香の反対側は約0.1~0.15 ppm

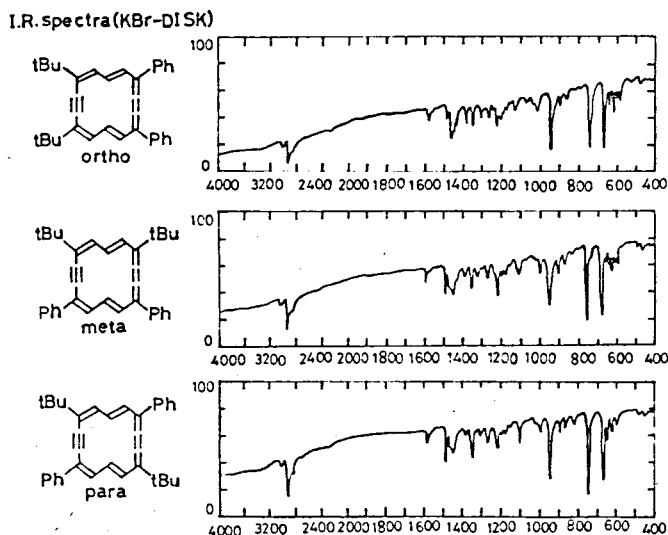


高磁場側にシフトしている。しかし、これらの化学シフトから置換基の効果を評価する事はかなり難しく思われる。



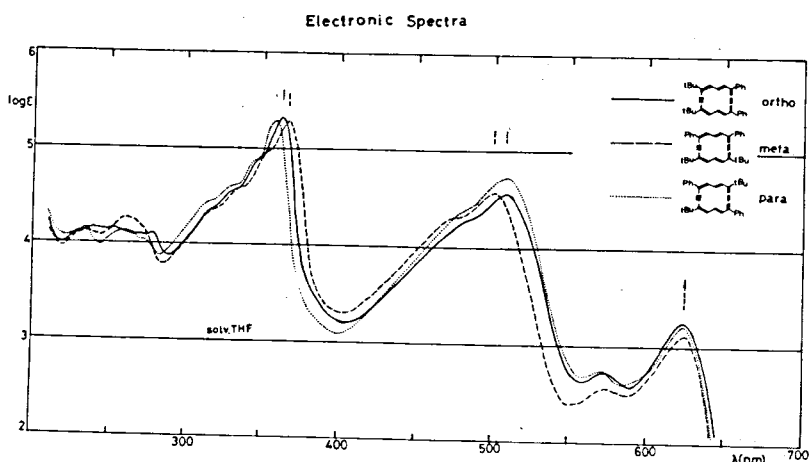
(Fig. 3)

3者のIRスペクトルを(Fig. 4)に示した。この様に、指紋領域に僅かに差異が見られる程度で3者とも非常によく類似している。



(Fig. 4)

る者のUVスペクトルは(Fig.5)に示した。キレート構造の寄与を評価する上でこのUVスペクトルに興味があり、図に示した様に3つともUV吸収パターンを示した。



(Fig.5)

(14) π系アズレンに特徴的な3つの吸収帯を(Table 2.)にとめて示す。吸収帯の帰属は名古屋大、田仲教授らによりなす山、長波長側から'Lb, 'La, 'Bb及び'Ba帯である。³²⁾

UVスペクトルから示した		(30)	(2)	(27)
いる事から、これらの分子の	Lb	624 nm (1,800)	624 nm (1,270)	623 nm (1,640)
電気遷移はヒステヒトロ	'La	507 (37,200)	499 (37,100)	508 (52,600)
(14) アズレン系の遷移は	Bb, Ba	361 (215,000)	367 (187,000)	357 (195,000)

支面を示している事から

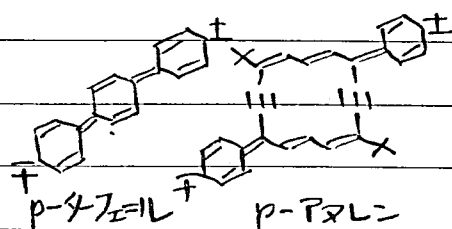
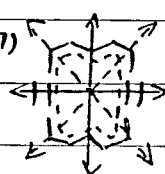
(Table 2.)

わかる。³⁶⁾ 更に、遷移

モーメント(分極)の方向³⁷⁾

は(Fig.6)実線の様に長軸・短軸方向

である事が考えられる。



(Fig.6)

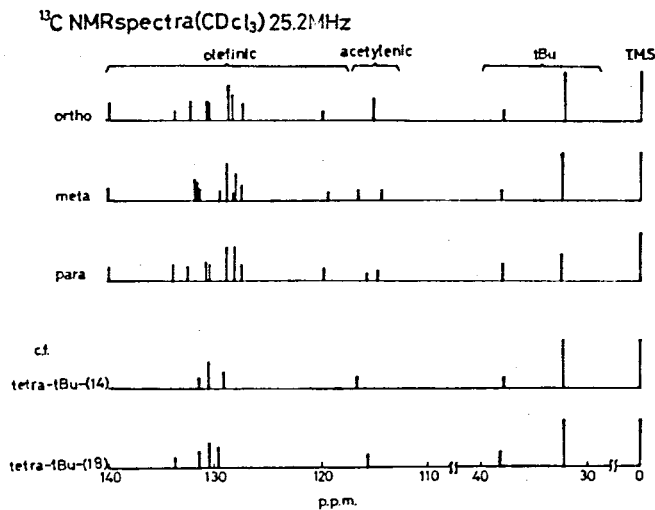
何故なら、もし遷移モーメントの方向が直線方向であれば、 σ - π 結合してメタ体と比較して(オルト体は立体障害のため比較できない)、パラ体の方が明らかに長波長移動している(しじ帯について、 π - π 結合は251.5nmに対して、 π - σ - π 結合は251.5nm、 ρ - σ - π 結合は280nm)事を考え、³⁸⁾パラ体(2)において他の2者よりかなり長波長側に吸収極大をもつ吸収帯が存在する事が予想されるが、実際のスペクトルではこの事が見られなかったからである。

また、キライド構造を取り得るオルト体(30)と取り得ないメタ体(2)との面でもかなり異なる相異が期待されるが、実際にはかなりの差異は認められなかった。

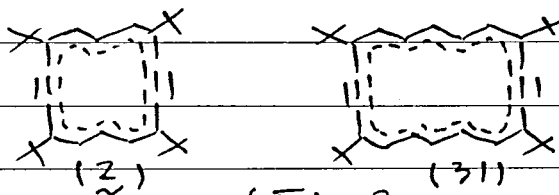
そこで、次節に述べる様に、4,11,13位の置換基のついたアズレンを合成し、そのスペクトルに如何なる変化が現れるかを検討した。

(Fig. 7)に室温における各3,6,7-トリブチルビステートロ(14)(2)、(18)(3)アズレンの¹³C NMRスペクトルを模式的に示した。

各シグナルの帰属は化学シフト、off-resonance法の併用(可能な場合)、シグナル強度(NOE効果)及び他の系との比較によって行なった(実験の項参照⁹⁾³⁹⁾)。ビステートロ(14)(2)及び(18)(3)アズレンのスペクトルにおいて、sp炭素がsingletで現れている事から、アセチレン炭素もフルニ炭素も全く等価で(Fig. 8)の様には完全に非局在化した構造式が妥当である事をここでも示唆している。⁴⁰⁾



(Fig. 7)



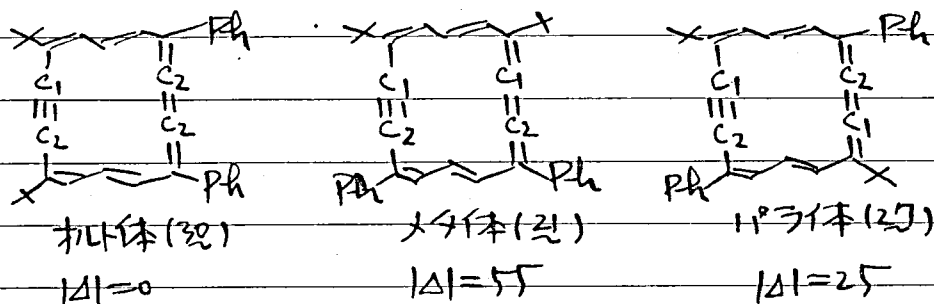
(Fig. 8)

すなわち、これらのsp炭素(116.7, 115.7 ppm)はアセチレン炭素(ca. 60~90 ppm)及びアルキン炭素(ca. 150 ppm)の1つ1つ中
内に現われてゐる事がわかる。⁴⁰⁾

及磁石生環電流の効果はセブチル基の化学シフト
が種々の比較物質と比べてやや低磁場シフトに
なっている事から現われてゐる事も見做せるが、⁴¹⁾
フルトリンの場合と違って、やはりはっきりした事は言えない。
オルト体(30)、メタ体(32)、パラ体(31)のスペクトルを比
較すると、オルト体とパラ体はオレフィン領域で非常に
よく似たパターンを示してゐるが、メタ体はやや
違った傾向を示してゐる。

尚問題となるsp炭素については、オルト体で1本で

現われており、メタ体、パラ体では2本に分かれている。
 そこで、(Fig. 9)の様に C_1 炭素と C_2 炭素の化学シフト差
 $(\Delta I = \delta_{C_1} - \delta_{C_2} \text{ (Hz)})$ をとってみると、それぞれ、オルト体
 0 (Hz)、メタ体 55 (Hz)、パラ体 25 (Hz) となっている。(Fig. 9)



(Fig. 9)

C_1 炭素、 C_2 炭素に差が見られるのは置換基効果 (I-効果、共鳴効果、電気性効果等) の差を反映しているものと考えられ、この様に置換基の位置により差の見える事は興味深い。

メタ体、パラ体で化学シフト差が見られ、メタ体に約2倍となっているが、 ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトを考えるとこのシフト差は僅かなものであり、具体的評価は難しく思われる。また、オルト体において化学シフト差が見られないのは、これは種々の効果の相殺した結果であろうと考えられる。

§. パラ体のジメトキシ誘導体

前節で述べた ^{13}C NMR スペクトルの議論に更に考察を加えるため、及びアヌリン合成の手掛かりを求めて、パラ体 (27) のジメトキシ誘導体の合成を行ない、性質を検討した。

(Table. 3) に (26) の ^{13}C NMR スペクトルを (27) と比較する。

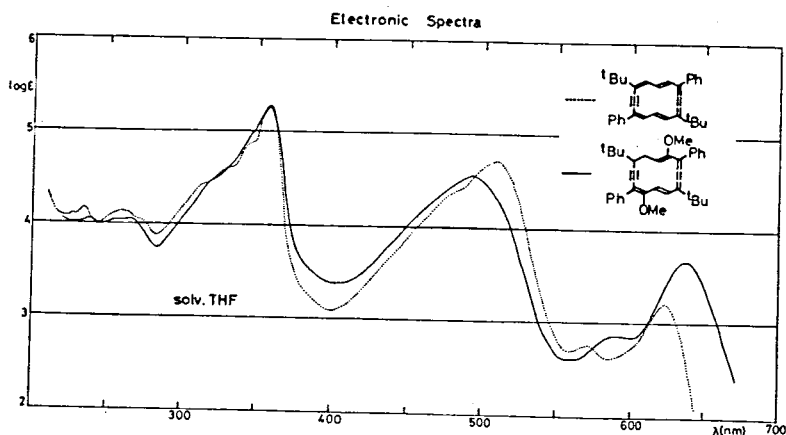
(2b)にも反磁性
 環電流の誘起が
 認められるが、2者
 を比較しても、パ
 ターンの変化以外に
 は極端な変化は
 見られず、メキニ基
 の振動のずれ程
 大きくない事が
 わかる。

(Fig. 10)に2者のUV
 スペクトルを示す。3の
 様にUVスペクトルに
 おいては'L_a'、'L_b'帯(特
 に'L_b'帯)においてか
 たちの変化が見られた。

NMR spectra (CDCl₃) τ 100MHz

Compound	1	2
Protons		
Outer (adjacent to Ph)	0.26 d (13.5Hz)	—
Outer (adjacent to tBu)	0.56 d (13.5Hz)	0.49 d (13.5Hz)
o-Ph	c. 1.42 m	c. 1.51 m
m,p-Ph	c. 2.43 m	c. 2.43 m
OMe	—	6.09 s
tBu	8.06 s	8.15 s
Inner	13.54 t (13.5Hz)	13.76 d (13.5Hz)

(Table. 3)



(Fig. 10)

H.H. Taffe, M. Orchin

は + フタレニの1,5及び
2,6-ジメチル誘導体

において各吸収帯を
(Fig. 11)に示した様
は電荷遷移モーメント
に基づいたものであると

見做し、理論との一致

を認めている。

そこで筆者らも同様の

見地から (Table. 4) の

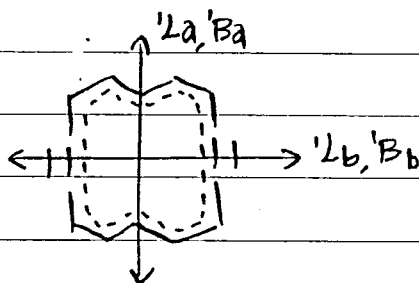
結果に基づいて、(14)

負置環アタレニの各吸

(Table. 4)

吸収帯の遷移は (Fig. 11) に示した様に 1L_b 帯は短
軸方向の、 1L_a 帯は長軸方向の遷移に基づいたの
はたしかと推察した。(4) (27)

しかしながら、後の名古屋大学助教受らの蛍光スペ
クトル測定及び理論的計算からは (Fig. 12) に示
した様な結果が得られた。(2036) (44)



(Fig. 12)

8) 実験の部

両点17 Mettler EP-2 型を用いて測定し、未補正である。IR スペクトルは日立 EPI-93 型又は EPI-2 型分光光度計を使用し、溶膜あるいは KBr 錠剤として測定した。電子スペクトルは日立 ESP-3T 分光光度計を用いて測定した。NMR スペクトルは TMS を内部標準として Varian-XL-100 型 (100 MHz), A-60D 型 (60 MHz), T-60 型 (60 MHz) あるいは日立 R-24 型核磁気共鳴装置を用いて測定した。Mass スペクトルは他に断片化の制限、標準イオン電圧 70 eV である日立 RM-50 型測定装置によって測定した。T.L.C. は Merck Kieselgel GF₂₅₄-plate を用いて行った。カラムクロマトグラフィーは Merck Silmit (act. II-III), Woelm Silmit (act. I), Merck Kieselgel 60, Wako Gel C-200 を使用した。

1. 3-Acetyl-7,10,14-tri-*n*-butyl-1,8-bisdehydro (14) annulene (3) の合成

i) 陽性置換反応 (2) → (3)

アシル化剤、触媒、反応時間、反応温度等詳細に検討を行う。収率 (収量) の向上を図る。検討の結果を次表に示す。

2)量	ルニ酸量	白濁量	溶媒量	温度	時間	結果
5mg	Alcl ₃ 180mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	45hrs	同47 main.
3mg	Alcl ₃ 300mg	Ac20 50mg	Cl ₄ 10ml	r.t.	16hrs	徐々分解
5mg	TiCl ₄ 170mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	23hrs	同47 main.
8mg	TiCl ₄ 300mg	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	7hrs	同47 main.
8mg	FeCl ₂ 200mg	Ac20 20ml	r.s.	r.t.	20min	分解
8mg	トリリ亜500mg	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 6ml	r.t.	4hrs	極僅かに進行
8mg	P205 500mg	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 6ml	r.t.	6hrs	極僅かに進行
5mg	BF ₃ Et ₂ O 100mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	45hrs	僅かに進行
8mg	BF ₃ Et ₂ O 100mg	Ac20 50mg	Cl ₄ 5ml	r.t.	4hrs	同47 main.
7.5mg	BF ₃ Et ₂ O 150-200mg	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 3ml	r.t.	1hr	僅かに進行+
8mg	BF ₃ Et ₂ O 100mg	Ac20 50ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	ied	4hrs	同47 main.
20mg	BF ₃ Et ₂ O 2g	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 10ml	r.t.	15hrs	UV異なλmaxを有する生成物
5mg	SnCl ₄ 200mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	6hrs	僅かに進行+
9mg	SnCl ₄ 100mg	Ac20 35mg	Cl ₄ 10ml	r.t.	3hrs	同47 main.
5mg	SnCl ₄ 400mg	Ac20 8ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	5hrs	かなり進行++
5mg	SnCl ₄ 200mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	reflux	30min	分解
5mg	SnCl ₄ 400mg	Ac20 2ml	CH ₂ Cl ₂ 8ml	reflux	30min	かなり進行+++
5mg	ZnCl ₂ 150mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	45hrs	U.V. 副生成物多し
8mg	ZnCl ₂ 200mg	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	1hr	僅かに進行+
8mg	ZnCl ₂ 900mg	Ac20 20ml	CH ₂ Cl ₂ 6ml	r.t.	7hrs	かなり進行++
42mg	ZnCl ₂ 4.5g	Ac20 100ml	CH ₂ Cl ₂ 25-30ml	r.t.	7hrs	かなり進行++

(前頁より続く)

44mg	ZnCl ₂ 5.1 g	Ac ₂ O 80ml	CH ₂ Cl ₂ 20ml	r.t.	23hrs	かたまり進行. ++
5mg	ZnCl ₂ 200mg	Ac ₂ O 2ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	reflux	30min	分解
5mg	ZnCl ₂ 500mg	Ac ₂ O 2ml	CH ₂ Cl ₂ 8ml	reflux	1hr	かたまり進行. +++
80mg	ZnCl ₂ 8.7 g	Ac ₂ O 75ml	CH ₂ Cl ₂ 50ml	reflux	8hrs	分解も進行か. +
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ BF ₄ ⁻ ca. 800mg		CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	2hrs	かたまり進行. ++
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ BF ₄ ⁻ ca. 800mg		CH ₂ Cl ₂ 5ml	40°C	1hr	かたまり進行. ++
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ SbCl ₆ ⁻ 200mg		CH ₂ Cl ₂ 5ml	reflux	30min	僅かに進行. 1hrで分解+
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ SbCl ₆ ⁻ 200mg		CH ₂ Cl ₂ 5ml CH ₃ NO ₂ 5ml	reflux	30min	殆んど分解.

。反応はUVスペクトルから追跡した。

。進行した反応条件は定性的に、その程度により ++, +++ と分けた。

。 (CH₃CO)⁺BF₄⁻ の調製: $(CH_3CO)_2O + 2KF \rightarrow 2CH_3COF + K_2O$
 $CH_3COF + BF_3 \rightarrow (CH_3CO)^+BF_4^-$
 KF 3.2g (55mmol) を AcOH 10ml に溶かし、この液に CH₃COCl 2ml を滴下する。直ちに白濁する。30~40°C に加熱し、得ら
 れる CH₃COF を追出し、氷-食塩水 trap に受ける。無色液体
 約 1g 得る。これに四塩化炭素 10ml を加え、BF₃ ガスを -5°C
 10分通じる。白濁した液を 1/2 量ずつに分け、直ちに反応
 に使用する。

。 (CH₃CO)⁺SbCl₆⁻ の調製: $CH_3COCl + SbCl_5 \rightarrow (CH_3CO)^+SbCl_6^-$
 CH₃COCl 0.8g (10mmol) の四塩化炭素 10ml 溶液を氷冷
 し、窒素気流下 SbCl₅ 1.1ml (8.6mmol) を滴下する。直ちに白
 濁を生ずる。室温で 20 分かくはんし、得られた白色固体を
 窒素気流下で口過し、四塩化炭素で洗って直ちに反応に供する。

こうして検討の結果、アシル剤として無水酢酸、ルタ酸
として比較的 mild な SnCl_4 や ZnCl_2 が好ましい事がわ
かる。更に数百 mg の反応には ZnCl_2 の方がよい事がわかった。
筆者の検討の範囲では ZnCl_2 の量をできるだけ減らして
(あまり少な過ぎても良くない) CH_2Cl_2 中ゆるやかに 2~4 時間
かきはん reflux するとよい事がわかった。実験例を示す。

(2) 157 mg (0.391 mmol) の CH_2Cl_2 溶液に Ac_2O 8 ml, ZnCl_2
3.6 g (26 mmol) を加え、ゆるやかに reflux かきはんする。
UV スペクトルにて生成物の増加、原料の減少を確認
check。4 時間後には反応はほぼ完了する。温度
を室温まで戻し、反応混合物を氷水にあける。水層を CH_2Cl_2
で抽出、有機層を合わせた水 (400 ml) で 3 回洗浄し、炭酸
カリウムで乾燥する。溶媒を減圧で留去して無水得
らねた油状物をシリカゲル (ワコケル) 60 g, n-ヘキサン、ヘンゼン系
でカラムクロマトする。n-ヘキサン 15 ml (1:1) n-ヘキサン-ヘン
ゼンにて少量の (2) が溶出たのうち (3) はヘンゼンにて
溶出する。赤茶色油状物 19 mg。UV スペクトルより逆算すると
(3) は 8.9 mg 含まれる。収率 5.8% (spectroscopic yield)。
(3) は極めて易溶性であつたため結晶化困難であ
つたが、^{有機溶媒に対して}得らねた少量の結晶は少量の石油エーテルから再
結晶すると赤茶色プリズム晶として得らねた。mp. 189.0
~192.0°C; M_{calc} (C₁₂H₁₄) 388 (M⁺), 373 (M-15), 331 (M-57);
IR (KBr), 2080, 2020 ν_{w} (C≡C), 1661 ν_{s} (C=O), 980 cm^{-1}
(trans-CH=CH); NMR (前述) (CDCl_3) τ 0.04 (d, J=35 Hz,

$1\text{H}, \text{H}_4$), 0.47 (d, $J=13.5\text{Hz}$, $1\text{H}, \text{H}_6$), 0.66 (d, $J=13.5\text{Hz}$, $2\text{H}, \text{H}_1, \text{H}_{13}$), 6.70 (s, $3\text{H}, \text{Me}$), 8.08, 8.11, 8.13 (各 s, $2\text{H}, +\text{Bu}$), 13.91 (t, $J=13.5\text{Hz}$, $1\text{H}, \text{H}_{12}$), 14.18 (t, $J=13.5\text{Hz}$, $1\text{H}, \text{H}_5$).
 $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} (\epsilon)$, 243 (7,330), 271 (8,430), 284 (11,000), 296* (16,300), 309* (28,600), 341 (107,000), 481 (19,700), 542 (1,290), 560 (1,220), 612 (7,010).

Found: C, 85.72; H, 9.41%. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}$:
 C, 86.54; H, 9.34.

同条件に反応条件下で数分〜数時間 mg の scale の反応を
 二〜数回繰返して (3) の量を許した方が特に crude の (2)
 を用いた場合は極端に収率は悪く、通常でも約
 5% の収率であった²⁴⁾ ことがより困難であった。

同に反応後は徐々に徐々に継続改良された。^{10/15)}

2,4-dinitrophenylhydrazine.

(3) 16 mg (0.041 mmol) の 10 ml EtOH 溶液に 2,4-dinitro-¹⁵⁾
 phenylhydrazine 120 mg (0.61 mmol) の 10 ml EtOH, 1 M H_3PO_4
 溶液を加え、溶液を徐々に減圧留去する固体が析出する。
 これをベンゼンに溶かし、シリカゲル (ワタゲル) 10 g に付着した
 クロマトに吸着してシリカゲルにベンゼンで洗脱し、
 さらにメタノール-ベンゼンで洗脱し、
 さらに再結晶する白色結晶 2.5 mg が得られる。収率 11%。²⁰⁾

Found: C, 71.79; H, 7.28; N, 9.79%. Calcd. for
 $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$: C, 71.80; H, 7.09; N, 9.85%.

(3) と 2,4,7-trinitrofluorenone との C-T complex は
 (1=2) 付加体本に近い分析値を示した。

他陽性置換反応の試み

ニトロ化

(2)量	ニトロ剤・量	溶媒量	温度	時間	結果
5mg	$(\text{HNO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 11mg	Ac_2O 2ml CH_2Cl_2 1ml	r.t.	2hrs	分解
5mg	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 35mg	Ac_2O 3ml	50-45	20min	回収率 101.480 w/w 付近に新吸収 (2.4)
5mg	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 17mg	Ac_2O 3ml	0°	30min	上と同じ
5mg	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 20mg	Ac_2O 1ml	0°	2hrs	分解 数%
5mg	conc. HNO_3 1ml	AcOH 1ml	r.t.	1hr	分解
5mg	$\text{c}(\text{NO}_2)_2$ 10mg	Py 1ml MeOH 0.1ml	r.t.	10min	分解

ホルミル化

(2)量	試薬・量	温度	時間	結果
5mg	POCl_3 0.1ml - DMF 10ml	r.t.	2hrs	回収
5mg	$(\text{COCl})_2$ 0.05ml - DMF 10ml	r.t.	2hrs	回収

ホルミル化

(2) 5mg, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 少量, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0.1ml を加えると直ちに黒紫色となる。UV スペクトルに肩が現れ反応進行している。1時間かたつた後 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ を減圧で留去 (Merk Tit 3g, n-A = 9.2, n-A + 3.2, n-A + 3.2 から 470 nm まで)。n-A = 9.2 により (2) が溶出後、(1) n-A = 9.2 - n-A + 3.2 となる。n-A = 9.2 により生成物が溶出する。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 492, 623 nm あり (2) 肩 red shift している。NMR (FT) = 5.41 ppm, ステロイド (14) π 電子系骨格を有しており、環内、環外水素のパターンは (2) とよく似ている。しかしながら、未だ構造決定するには至っていない。

オトリフィルとアセリル

(2)量	試薬量	温度	時間	結果
3mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.3ml	r.t.	2hrs	⑩ 4R
3mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.2ml, CCl_4 4ml	r.t.	14hrs	⑩ 4R
3mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.15ml, $ZnCl_2$ 少量, CCl_4 2ml	r.t.	1hr	U.V. $\lambda_{max}^{ccl_4}$ 396, 530, 800 nm. を有するモノ生成
5mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.2ml, $ZnCl_2$ 少量, CH_2Cl_2 2ml	r.t.	30min	U.V. λ_{max} 315 (1811034X20)
5mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.1ml, $SnCl_4$ 0.1ml, CH_2Cl_2 2ml	r.t.	2hrs	⑩ 4R + 分解
5mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.1ml, $BF_3 \cdot Et_2O$ 0.2ml, CH_2Cl_2 2ml	r.t.	24hrs	分解
5mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.1ml, $TiCl_4$ 0.2ml, CH_2Cl_2 2ml	r.t.	24hrs	分解
5mg	$(CF_3CO)_2O$ 0.1ml, $SbCl_5$ 0.15ml, CCl_4 2ml	r.t.	2hrs	U.V. λ_{max} 315 (1811034X20)

ii) stepwise 5 経路による合成

1-Methyl-6-tert-butyl-3,5-octadiene-7-yn-1,2-dione
1-ethylbucetal (8).

(b) 1.5g (12mmol), (c) 1.6g (12mmol) を $EtOH$ 20ml に溶かしておき、氷冷下 $NaOH$ 0.81g (20mmol) の $EtOH$ 2ml, H_2O 2ml 溶液を添加する。更に室温で14時間かき回す。反応混合物を氷水に注ぎエーテルで抽出する。エーテル層を水、食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮して得られた黄色油状物をシリカゲル(ワケル)45g, ハゼン, エーテル系でクロマト精製して黄色結晶1.25gを得る。収率42%。石油エーテルから再結晶して分析用サンプルを得る。mp. 63.2~63.7°C; Mass (m/e), 248 (M^+); IR (KBr-disk), 3250s

($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2089 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1701 s ($\text{C}=\text{O}$), 1597 vs ($\text{C}=\text{C}$), 1020 ~ 1147 vs ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 999 s (trans- $\text{CH}=\text{CH}-$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.05 (dd, $J=11, 16 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 3.35 (d, $J=16 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 3.47 (d, $J=11 \text{ Hz}$, 1H, H_5), 5.88 ~ 6.20 (m, 4H, v- CH_2 -), 6.44 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 8.51 (s, 3H, Me), 8.80 (s, 9H, t-Bu).

Found: C, 72.43; H, 8.07%. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$: C, 72.55; H, 8.12%.

3,10-Di-*t*-butyl-6-acet-ethylenedioxy-6'-hydroxy-2,7,9-dodecatriene-4,11-diol (11).

(9) 1.3 g (6.2 mmol) の無水エーテル 50 ml を氷-食塩水で洗う。空流下で *n*-BuLi (1.1 M 溶液) 4.0 ml (ca. 6 mmol) を滴下する。24 h ケト-(8) の無水エーテル 50 ml 溶液を $-10 \sim -8^\circ$, 40 分間滴下する。更に氷冷下 30 分, 室温 4.5 時間かくはんし, 得られた反応混合物を氷水にあげる。水層をエーテル抽出, 有機層をあけて氷食塩水で洗ったのち無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮して得られた黄色油状物を半分に分け, アセールの選択的水解を行なう。

(10) を EtOH 25 ml, 1% 酒石酸水溶液 25 ml に溶かし, 室温で 8 時間かくはんする。得られた反応混合物を水にあげ, 水層をエーテル抽出, 有機層を食塩水, 重曹水で洗って無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮して得られた油状物をシリカゲル (70- μm) 60 g, ヘキシ, エーテル系でカラウクロマトする。(11) は 20%。

エーテル-ヘキサンに溶解する。淡黄色粘稠油状物
 736mg が得られる。収率 61% (2段階) IR (neat),
 3440 m(OH), 3290 m(C≡CH), 2090 vw (C≡C), 1673 s(C=O),
 1584 m(C=C), 1207~1044 m(C-O-C), 975 m (trans-CH=CH-) cm⁻¹.
 NMR (CDCl₃) δ -0.14 (d, J=8 Hz, 1H, CH₃), 2.83 (dd, J=11,
 15 Hz, 1H, H₈), 3.65 (d, J=11 Hz, 1H, H₉), 3.80 (d, J=8 Hz, 1H, H₂),
 4.08 (d, J=15 Hz, 1H, H₇), 5.97 (br s, 4H, O-CH₂), 6.62
 (s, 1H, C≡CH), 7.17 (s, 1H, OH), 8.58 (s, 3H, Me), 8.75, 8.82
 (各 s, 各 9H, tBu).

1,5,12-Tri-*t*-butyl-6-acet-ethylenedioxy-6'-hydroxy-
 2,4,9,11-tetradecatetraene-6,13-diyne-1-one (12).

(11) 736mg (1.92 mmol), 酢酸 0.6g (6 mmol) の 15 ml EtOH
 溶液を氷冷し、NaOH 0.2g (5 mmol) の EtOH 1 ml, H₂O 1 ml
 溶液を加える。直ちに赤褐色に着色する。氷冷下 1 時間更
 に室温で 17 時間かくはんする。得られた反応混合物
 を水にあげ、水層をエーテル抽出。有機層を食塩水で
 洗ったのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒
 を減圧濃縮して得られた黄褐色油状物をシリカゲ
 ル (70-ゲル) 60g, ヘキサン, エーテル系でカラムクロマトする。

(12) は 5~10% エーテル-ヘキサンに溶解する。淡黄色
 粉末状固体 617mg を得る。収率 69%。Mass (m/e),
 466 (M⁺), 449 (M-18), 409 (M-57); IR (KBr-disk),
 3455 m(OH), 3300 m(C≡CH), 2075 vw (C≡C), 1680 s(C=O),
 1592 vs (C=C), 1228~1050 m(C-O-C), 979 m (trans-CH=CH-)

cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 2.22 (dd, $J=11, 15 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 2.91
 (dd, $J=11, 15 \text{ Hz}$, 1H, H_{10}), 3.39 (d, $J=11 \text{ Hz}$, 1H, H_{11}), 3.44
 (d, $J=15 \text{ Hz}$, 1H, H_9), 3.60 (d, $J=11 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 4.03 (d, $J=$
 15 Hz , 1H, H_2), 6.09 ~ 5.54 (m, 4H, o-CH₂), 6.75 (s, 1H, C≡CH),
 8.12 (broad s, 1H, OH), 8.62 (s, 3H, Me), 8.78, 8.82, 8.85
 (各 s, 27H, tBu).

3-Acetyl-7,10,14-tri-*t*-butyl-1,8-bisdehydro
 [14]annulene (3).

液体 $\text{A}=\text{E}=\text{A}$ 200ml に KOH 粉末 2.3g (41 mmol) を suspend
 して おき 1 時間 かき回した後 (12) 240mg (0.52 mmol) の
 無水 THF 溶液 25ml を $-50 \sim -30^\circ\text{C}$, 10 時間 で滴下する。
 更に $-30 \sim -20^\circ\text{C}$, 10 時間 かき回した後 bath 温を下
 げ NH_4Cl 粉末 2.3g を加えて水解する。bath をはずして
 $\text{A}=\text{E}=\text{A}$ を留去する。得らぬ固体 (無機塩 main) を口
 過し、エーテルでよく洗う。有機層を減圧濃縮すれば淡
 褐色粉末状固体が得らぬ。これをエーテル 30ml に
 溶かし、ドライアイス-エーテル bath で -55°C で凍結する。

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.7g (7.5 mmol) を加え、次いで塩化水素ガス
 をエーテルに飽和した溶液 4ml を加えると茶褐色に発
 色する。 $-55 \sim -60^\circ\text{C}$, 10 分 かき回した後反応混合物を
 氷水にあげる。水層をエーテル抽出後有機層を水で
 洗ひ炭酸カリウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮
 (無水) して得らぬ油状物を Merck Al につぎ 50g, (1=1) n-ヘキサン-
 -ヘンセン比でリカラムクロマトする。赤褐色系結晶。

2段階)
19.7mg が得らる。収率10% (spectroscopic yield).
Mass (m/e), 388 (M^+), 373 (M^+-15), 331 (M^+-57); NMR
($CDCl_3$) 陽性置換により得らるものと一致; UV λ_{max}^{THF}
341, 480, 612 nm.

以上より、アセトキシシリルと同時にケタルも水解さる
直接(3)と推定され、このことが明らかとなる。陽性置換
反応により得らる(3)の構造を確認できたが、
(3)を量産する事はやはり困難であった。

2. 3-Carboxy-7,10,14-tri-*t*-butyl-18-bisdehydro (14)annulene (14) 合成の試み

○ エトホルム反応

(3) 新5mg をエトホルム=1ml, 水1ml に溶かし、3N NaOH
0.2ml を加える。次に KI_2 g, I_2 g を水10ml に溶かし、液
を加えると直ちに CHI_3 と思われる固体が析出する。3N
NaOH を I_2 着色がなくなるまで加え、次に濃塩酸
により黄色 I_2 色がある程度に acidify する。塩化メチル
で抽出し、有機層を水で3回洗滌後、無水硫酸マグネシ
ウムで乾燥する。溶媒を減圧で留去し、Wachman 3g
で精製を試みる。AcOH に溶出する fraction に UV スパ
クトルで新しい化合物の生成を認められた。

○ NaOBr との反応

NaOH 水溶液に Br_2 1滴加え、次に (3) 1mg のエトホル
ム=1.5ml 溶液を $10^\circ C$ で加える。更に室温で10分かく

はんはん後 NaHSO_3 1g 加え、次いで 0.1 N HCl 3 滴加える。塩化メチルにて抽出し、有機層を氷にて洗滌後無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で留去し、シリカゲル(ワカゲル)3g, ハンゼン, 酢酸エチル系でカラマツマトする。ハンゼンにて原料(3)が(1)酢酸エチル-ハンゼンにて(14)が溶出する(T.L.C., UV 571)。

以上の反応を scale up して数回繰返した。試薬が多過ぎるため、反応時間が長過ぎると互い分解の方が進行した。結局、(14)の単離精製はこの経路で行った。出来たのは、定性的には別経路により得られた(14)と一致した。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 478, 609 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ 476, 605 nm); NMR (CDCl_3) δ 8.10 (s, 4H, +Bu 基による 3 本の singlet が見られ、(3)の 6.70 に現れる Me 基の吸収は消えている。しかし、環内水素と環外水素の確認はできていない。

3. 3,7-di-*t*-butyl-10,14-diphenyl-1,8-bisdehydro [14]annulene の合成

3-*t*-Butyl-6,10-diphenyl-2,7,9-dodecatriene-4,11-dione-6-ol-1-al-diethyl acetal (12).

窒素気流下 (9) の 150 ml 無水エーテル溶液を氷-食塩水で充分冷や ($2.10 \text{ g (10.0 mmol)}$) 0.74 ml (エーテル溶液) 18.5 ml (13.7 mmol) を注射器で滴下する。10 分かくはん後、(16) 3.00 g (11.6 mmol) の 120 ml 無水エーテル溶液を氷冷下 1.5 時間滴下する。更に氷冷下 15 分かくはん後室温で

14.5時間かくはんする。反応混合物を氷水にあげて
 エーテルで抽出する。エーテル層を冷水、冷食塩水、冷水
 で洗って無水炭酸カリウムで乾燥する。エーテルを
 減圧濃縮して得られる赤褐色油状物5.88gを
 シリカゲル(ワコゲル)160gを使ってフロンで分離する。(1:1)
 ベンゼン-ニトロヘキサンからベンゼンで溶出する未反応の(9)
 (1b)を除去した後、ベンゼンから(1:1)エーテル-ベンゼンで
 目的とする(17)を得る。黄橙色泡状固体4.05g。収
 率84%。種々結晶化を試みたが成功しなかった。

IR (neat), 3380 m (OH), 3303 m (C≡CH), 2090 v w
 (C≡C), 1120 m, 1053 s (C-O-C), 972 (trans-CH=CH) cm^{-1} ;
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.31 (m, 4H, o-Ph), 2.81 (m, 7H, m, p-
 Ph, H₈), 3.01 (d, J=11Hz, 1H, H₉), 3.81 (d, J=14Hz, 1H, H₇),
 4.17 (d, J=7Hz, 1H, H₂), 4.68 (d, J=7Hz, 1H, H₁), 6.32
 (m, 4H, -CH=), 6.47 (s, 1H, C≡CH), 7.24 (s, 1H, OH), 8.75
 (s, 9H, +Bu), 8.78 (t, J=7Hz, 6H, Me).

3-*t*-Butyl-6,10-diphenyl-2,7,9-dodecatriene
 4,11-diyne-6-ol-1-ol (18)

1% 四石酸水溶液を氷冷1.24g (17) 3.03g
 (6.47 mmol) の EtOH 250ml, THF 10ml 溶液を1時間で
 滴下する。更に0~12°C, 5時間かくはんした後、反応
 混合物を氷水にあげてエーテル抽出をする。有機
 層を水、食塩水で洗い、無水炭酸カリウムで乾燥
 する。溶媒を減圧濃縮すれば黄橙色泡状

固体として (18) 2.54g が得られる。1 対 1 定量的収率。
 クロマト精製し、四塩化炭素液にてシリカハフサンから再
 結晶して淡黄色板状晶を得る。m.p. 84.3~85.7°C;
 Mass (m/e) 394 (M⁺); IR (KBr-disk), 3325 m (OH),
 3290 m (C≡CH), 1658 vs (C=O), 1580 m (C=C), 974, 968 m
 (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) τ -0.26 (d, J=8 Hz,
 1H, CHO), 2.27 (m, 4H, o-Ph), 2.61 (m, 1H, m, p-Ph, H₈), 2.99
 (d, J=11 Hz, 1H, H₉), 3.70 (d, J=8 Hz, 1H, H₂), 3.80 (d, J=
 14 Hz, 1H, H₇), 6.38 (s, 1H, C≡CH), 7.08 (broad s, 1H, OH),
 8.74 (s, 9H, tBu).

Found: C, 85.04; H, 6.69%. Calcd. for C₂₈H₂₆O₂:
 C, 85.24; H, 6.64%.

1,5-Di-*t*-butyl-8,12-diphenyl-2,4,9,11-tetradeca-
 tetraene-6,13-diyne-8-ol-1-one (19).

(18) 2.04g (5.18 mmol), キタコロニ 4.80g (5.45 mmol) の Et-
 OH 25 ml 溶液に窒素気流下で NaOH 0.23g (5.75 mmol) の
 EtOH 1.5 ml, H₂O 1.5 ml 溶液を氷冷下 5 分で加える。氷冷
 下 2 時間、更に室温で 24 時間かくはんしたのち、元混
 合物を水にあげ、エーテルで抽出する。有機層を水、食塩
 水、水で洗い、無水炭酸カルウムで乾燥する。溶媒を
 減圧濃縮して得られる赤色油状物をシリカゲル (ワコ
 ケル) 20g を用い、シリカハフサン、ヘキサン、エーテル系でカラマツコ
 マトする。(19) は 20~50% エーテル-ヘキサンで溶出し、黄
 色油状固体 1.97g が得られる。収率 80%。結晶

化の試みは成功した。IR (wat), 3320 m (OH),
 3250 m ($C\equiv C$), 1675 m ($C=O$), 1590 s ($C=C$) (cm^{-1}); ^{1}H NMR
 (CCl_4) τ 2.40 (m, 4H, O-Ph), 2.71 (m, 8H, m, p-Ph, H_3 ,
 H_{10}), 3.04 (d, $J=12$ Hz, 1H, H_{11}), 3.45 (d, $J=15$ Hz, 1H, H_2),
 3.61 (d, $J=13$ Hz, 1H, H_4), 3.83 (d, $J=16$ Hz, 1H, H_9), 6.65
 (s, 1H, $C\equiv C$), 8.76, 8.88 (各 s, 各 9H, t-Bu).

3,7-Di-*t*-butyl-10,14-diphenyl-1,8-bisolehydro
 [14]annulene (21)

液体 A = F = P 700 ml 中に KOH 粉末 3.0 g (54 mmol) を sus-
 pended しておき、30 分かくはん後、(19) 400 mg (0.84 mmol)
 の 120 ml THF 溶液を $-60 \sim -38^\circ C$, 22.5 時間で滴下
 する。更に $-38 \sim -30^\circ C$, 3 時間かくはん後 NH_4Cl 粉末
 8.0 g を加えて加水分解する。液体 A = F = P を除去 (た
 ち、反応混合物を水にあげ、エーテルで抽出する。エーテル
 層を塩化 A = F = P 水溶液で洗ったのち、無水硫酸マグネ
 シウムで乾燥する。エーテルを減圧濃縮して得られ、黄
 色半状固体が (20) である事を確認して、24 を車
 離する事はく還元の脱ヒドロシリ化を行なう。(20)
 をエーテル 40 ml に溶かし、氷-食塩水で中和し、1.2 g (5.3
 mmol) の $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ を塩化水素で飽和したエーテル 1.5 ml
 に溶かし、溶液をスポイトで加える。溶液は赤みを帯
 び、黒色と白いアヌに生成が認められる。5 分後水をあ
 げ、水層をエーテル抽出し、エーテル層は氷-食塩水で洗って
 無水硫酸マグネシウムで乾燥する。エーテルを減圧

濃縮して得られた黒色固体を Merck Silica 30g を
用い、n-ヘキサン、エーテル系でカラクロマトする。n-ヘキサ
ンから 20% エーテル-n-ヘキサンに 5/1 (v/v) が溶解する。

緑色結晶 82mg. 収率 21% (2段階). 241 を更に Wa-
elm アルミナでクロマト精製し、石油エーテルから再結晶
すれば赤みがかった緑色針状晶として得られる。mp.

200.8 ~ 202.0 °C (dec.); Mass (m/e), 442 (M^+); IR
(KBr-disk), 2025 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 962.5 (trans-CH=CH-);

NMR (THF- d_6 , 60 MHz) τ 0.01 (d, $J=13.5\text{ Hz}$, 2H, H_{11} ,
 H_{13}), 0.52 (d, $J=13.5\text{ Hz}$, 2H, H_4 , H_6), 1.33 (m, 4H, o-Ph), 2.43

(m, 6H, m,p-Ph), 8.05 (s, 18H, t-Bu), 13.42 (t, $J=13.5\text{ Hz}$,

1H, H_{12}), 13.53 (t, $J=13.5\text{ Hz}$, 1H, H_5); (CDCl_3 , 100 MHz) τ

0.17 (d, $J=13.5\text{ Hz}$, 2H, H_{11}), 0.64 (d, $J=13.5\text{ Hz}$, 2H, H_4 , H_6),

1.41 (m, 4H, o-Ph), 2.40 (m, 6H, m,p-Ph), 8.07 (s, 18H, t-Bu),

13.54 (t, $J=13.5\text{ Hz}$, 1H, H_{12}), 13.65 (t, $J=13.5\text{ Hz}$, 1H, H_5); UV

$\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (ϵ), 233 (12,800), 238 (12,900), 262 (18,400),

275* (12,800), 315* (19,900), 335* (37,000), 352* (87,100),

367 (187,000), 474* (19,300), 499 (36,400), 574 (352), 624
(1,270).

Found: C, 92.17; H, 7.71%. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{34}$:
C, 92.26; H, 7.74%.

4. 1,8-bis(dicyclo[4]annuleno)9¹³C NMR スペクトル

測定は Varian XL-100 スペクトロメータを用いて、119.2
-フーリエ変換 (PFT) 法, 25.2 MHz, 重クロロホルム内部
ロック, TMS 内部基準という条件で室温にて行なった。
なお、測定サンプルは通常通りクロマト精製再結晶して
精製した。測定結果とシフトの帰属を次表に示す。

(2)	(3)	(21)	(27)	
32.2 (tBu)	32.1 (tBu)	32.3 (tBu)	32.3 (tBu)	
37.8 (tBu)	37.9 (tBu)	38.0 (tBu)	37.8 (tBu)	
116.7 (C ₁ , C ₂ , C ₈ , C ₉)	115.1 (C ₁ , C ₂ , C ₈ , C ₉)	114.3 {C ₁ , C ₉ C ₂ , C ₈ }	114.7 {C ₁ , C ₈ C ₂ , C ₉ }	10
129.0 (C ₅ , C ₁₂)	119.8 {C ₃ , C ₄ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₅ }	116.5 {C ₁ , C ₉ C ₂ , C ₈ }	115.7 {C ₁ , C ₈ C ₂ , C ₉ }	
130.4 (C ₄ , C ₆ , C ₁₁ , C ₁₃)	127.3 (C ₁₈)	119.4 {C ₃ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₄ , C ₁₅ }	119.8 {C ₃ , C ₁₀ , C ₇ , C ₁₄ , C ₁₅ }	
131.3 (C ₃ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₄)	128.3 {C ₁₆ C ₁₇ }	127.3 (C ₁₈)	127.3 (C ₁₈)	
	128.7 {C ₁₆ C ₁₇ }	128.0 {C ₁₆ C ₁₇ }	128.0 {C ₁₆ C ₁₇ }	
	130.4 {C ₄ , C ₁₃ , C ₆ , C ₁₁ }	128.8 {C ₁₆ C ₁₇ }	128.7 {C ₁₆ C ₁₇ }	15
	130.6 {C ₄ , C ₁₃ , C ₆ , C ₁₁ }	129.4 {C ₅ C ₁₂ }	130.3 {C ₄ , C ₁₁ , C ₆ , C ₁₃ }	
	132.1 (C ₅ , C ₁₂)	131.3 {C ₅ C ₁₂ }	130.7 {C ₄ , C ₁₁ , C ₆ , C ₁₃ }	
	133.6 {C ₃ , C ₄ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₅ }	131.5 {C ₄ , C ₆ , C ₁₁ , C ₁₃ }	132.3 (C ₅ , C ₁₂)	
	139.8 {C ₃ , C ₄ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₅ }	131.7 {C ₄ , C ₆ , C ₁₁ , C ₁₃ }	133.7 {C ₃ , C ₁₀ , C ₇ , C ₁₄ , C ₁₅ }	
		134.4 {C ₃ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₄ , C ₁₅ }	139.9 {C ₃ , C ₁₀ , C ₇ , C ₁₄ , C ₁₅ }	20
		139.9 {C ₃ , C ₇ , C ₁₀ , C ₁₄ , C ₁₅ }		

・化学シフトは TMS からの低磁場側, ppm で示す。

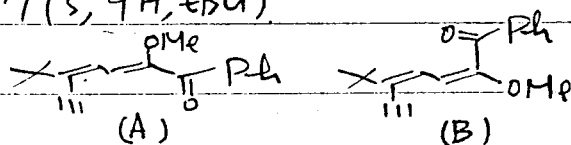
・帰属は化学シフト, off-resonance 法, シフト強度 (NOE) の識別による。

- 帰属の明確で δ のシフトは δ カチオンで示す。
- δ シフトの J_{CH} ($160 \pm 2 \text{ Hz}$) と δ シフトの J_{CH} ($152 \pm 2 \text{ Hz}$) に差が見られる。
- 濃度は $0.05 \sim 0.1 \text{ M}$ (12):0.1, (30):0.08, (21):0.05, (27):0.06) である。

5. 3,10-Di-*t*-butyl-6,13-dimethoxy-7,14-diphenyl-1,8-bisdehydro[14]annulone (26) の合成
5-*t*-Butyl-2-methoxy-1-phenyl-2,4-diene-6-one (24)

アセトン (17), δ = (23) 7.6 g (51 mmol) を EtOH 250 ml に溶かし (7 枚), 氷冷, 窒素気流下 NaOH 2.5 g (83 mmol) の EtOH 50 ml, 水 50 ml 溶液を 1 時間滴下する。溶液は血赤色となる。更に室温で 4 時間かくはんしてのち反応混合物を水にあり、エーテルで抽出する。エーテル層を水、食塩水、重碳酸水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮して得られる黄色油状物を Merck Alミナ 120 g を用いて *n*-ヘキサン; エーテル系でカラムクロマトすると, (24) は 10 ~ 20% エーテル-*n*-ヘキサンにて溶出する。10.6 g, 48 率 80%。 (24) は比較的不安定な黄色粘稠油状液体である。b.p. $110 \sim 120^\circ \text{C} / 5 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$; Mass (m/e), 268 (M^+); IR (neat), 3290 cm^{-1} ($\text{C} \equiv \text{CH}$), 2079 cm^{-1} ($\text{C} \equiv \text{C}$), 1649 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1598 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1450 cm^{-1} (OMe), 1125 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 2.20 (m, 2H, o-Ph), 2.57 (m, 3H, m, p-Ph), 3.10 (dd, J=0.6, 11 Hz, 1H, H₄), 3.39 (d, J=11 Hz, 1H, H₃), 6.28 (s, 3H, Me), 6.70 (d, J=0.6 Hz, 1H, C $\equiv$ C(H)), 8.80 (s, 9H, tBu); (C₆D₆) δ 2.21 (m, 2H, o-Ph), 2.87 (m, 3H, m, p-Ph), 2.86 (dd, J=0.6, 11 Hz, 1H, H₄), 3.06 (d, J=11 Hz, 1H, H₃), 6.46 (s, 3H, Me), 7.04 (d, J=0.6 Hz, 1H, C $\equiv$ C(H)), 8.87 (s, 9H, tBu).



(24) が (A) である事を確かめるために、上記 NMR データから δ (C₆D₆-CDCl₃) を計算して、ハミヤニの溶媒効果に対する経験則を適用してみれば、確定的な事はわからなかった。また Me プロトンに、照射して H₁, H₂ プロトンの積分の変化を見て (NOE) が誤差範囲を越え得た。結局、(A) である事は、アヌレン (25) の生成した事によってわかった。

3,10-Di-*t*-butyl-6,13-dimethoxy-7,14-diphenyl-1,8-bisdehydrol [14] annulene. (26)

a) KOH 粉末 2.0g (56 mmol) を液体アニソール 200ml 中にけんかしておき、30分かきはん後 (24) 429mg (1.60 mmol) の 30ml THF 溶液を -64~-63°C, 2.5時間にて滴下する。更に -64~-30°C, 16時間かきはん後、液体アニソールを留去する。反応混合物を再び冷却して、塩化アニソール 3.0g で水解。17.5% 水にあり、

エーテルで抽出する。エーテル層を水、食塩水、重碳酸水、水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮すると褐色油状物が得られるが、これを Merck Alミナ 40g を用いてニフロハキサン-ヘンセンエーテル系でカラムクロマトすると、50% ニフロハキサン-ヘンセン系で原料が溶出し、10% エーテル-ヘンセン系で、ニフステロマー- α -方 (25a) が、50% エーテル-ヘンセン系で他方 (25b) ^{65mg (収率17%)} _{128mg (収率30%)} が溶出する。(25a):

無色結晶 (n-ヘキサン-エーテルで再結晶) mp. 247.9 ~ 249.1 °C (dec.); Mass 測定で示すから (1 測定中分解); (25b): 無色結晶 (n-ヘキサン-四塩化炭素で再結晶) mp. 265.2 ~ 266.1 °C (dec.); Mass, 536 (M⁺) 以上にもピークが存在し、1.13, 3.11 τ 1.19 τ を示す; NMR (CDCl₃) τ 2.52 (m, 2H, o-Ph), 2.77 (m, 3H, m, p-Ph), 3.24 (d, J=11Hz, 1H, H₄), 3.46 (d, J=11Hz, 1H, H₅), 6.35 (s, 3H, Me), 8.72 (s, 1H, OH), 8.83 (s, 9H, +Bu).

(25a), (25b) の両方からもアヌリンが生成した。

(25) の精製が困難であったので、アヌリン (26) での精製を試みた。

6) KOH 粉末 1.25g (45mmol) を液体アニソール 300ml 中に投入して置き、30分かくはん後、(24) 271mg (1.01mmol) の 30ml THF 溶液を -64 ~ -30°C, 12時間かけて滴下する。更に液体アニソールを留去し、15分、10時間かくはんした後、再び 5% P17 塩化アニ

モニウム 2.0g を加えて水解する。反応混合物を氷に
 あり、エーテルで抽出する。エーテル層を水、食塩水、重
 碳酸水、水で洗って、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。
 溶媒を減圧濃縮すると褐色浮状固体が得
 られるが、それをこの手順 20ml のエーテルに溶かし、 -60°C
 で $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.4g (8.9mmol) と塩化水素を飽和し
 たエーテル 13ml を加えて 2 分かくはんする。得られる赤
 紫色溶液を氷水にあり、エーテルで抽出する。エーテル
 層を水、食塩水、水で洗い、無水炭酸カリウムで乾
 燥する。エーテルを減圧濃縮すると黒色固体が
 得られるが、それを Merck Silis 30g を用いて、n-ヘキサン、
 THF 系でカラムクロマトする(26)は n-ヘキサンから
 5% THF-n-ヘキサンにて溶出する。緑色結晶 84mg,
 収率 33% (2段階)。Woelm Silis 17 上で精製して
 n-ヘキサン-ベンゼン (5:1) に溶かし再結晶すると、深緑
 色正方板状晶が得られる。mp. $281.5 \sim 282.7^{\circ}\text{C}$
 (dec.); Mass (m/e) 50.2 (M⁺); IR (KBr) 1036, 1025
 (trans-CH=CH-); ¹H NMR (前法) (CDCl₃) δ 0.49 (d,
 $J=13.5\text{Hz}$, 2H, H₄), 1.51 (m, 4H, o-Ph), 2.43 (m, 6H, m,p-
 Ph), 6.09 (s, 6H, H₁₁), 8.15 (s, 18H, tBu), 13.76 (d, $J=$
 13.5Hz , 2H, H₅, H₁₂); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (ε), 236 (10,900), 253*
 (10,900), 264 (11,100), 321* (29,700), 344* (89,000), 356
 (177,000), 492 (35,000), 590 (698), 637 (4,540)

Found: C, 85.97; H, 7.60%. Calcd for C₃₆H₃₈O₂:

C, 86.01; H, 7.62%.

(26)に対して月炭メチル化を行つた(28)を得る事を言式した。

(26)量	ルイス酸量	溶媒量	温度	時間	結果
5mg	BBr_3 30~40mg	CH_2Cl_2 10ml	rt.	17hrs	回収
12mg	BCl_3 1.35g	CH_2Cl_2 10ml	rt.	19hrs	徐々に分解
12mg	BBr_3 5.3g	CH_2Cl_2 20ml	ice	1hr	分解

各反応の検討は十分に付行つてゐるが、アミノエーテルがルイス酸に対して不安定である事(25)→(26)で HCl の作用によつても月炭メチル化が起つてゐない事も考へられ、この反応はかたより進みにくいものと考えられる。

文献及び付記

1. F. Sondheimer and Y. Gaoni, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5765 (1960).

2. F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey and R. Mason, *ibid*, 84, 4595 (1962).

3. N. A. Bailey and R. Mason, Proc. Roy. Soc. A, 290, 94 (1966).

4. Y. Gaoni and F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 521 (1964).

5. ある化合物の“芳香族性”とは、その化合物の基底状態において有している性質に属して用いられるべき用語である。この意味において励起状態の属する反応性を指して本来は“芳香族性”を有しているとは言えないのである。陽性置換反応は芳香族化合物に特徴的な反応であり、“古典的芳香族性”とも言うであろう。

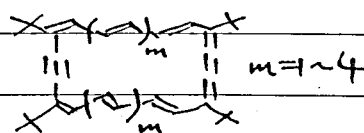
6. K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1972, 3157; 福井那輔修士論文 (1972)

7. R. Kuhn and H. Karuch, Chem. Ber., 88, 309 (1955); M. Morimoto, S. Akiyama, S. Misumi and M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 35, 857 (1962); S. Misumi, *ibid*, 34, 1827 (1961).

8. この反応を用いる事によって更に高次のキステート $[4n+2]$ π 系 ($n=4\sim 7$) が合成された。

伊与田正彦博士学位論文 (1974)

及び関連引用文献



9. 中辻慎一 修士論文 (1974)

10. T. Satake, S. Nakatsuji, M. Iyoda, S. Akiyama and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1976, 1881.

11. K. Idafner and K. L. Moritz, *Ann.*, **656**, 40 (1962).
12. G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgys and E. B. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2733 (1962). 並び引用文献
13. 併りにて H. O. House ed. "Modern Synthetic Reactions" p. 786, G. A. Olah, ed. "Friedel-Crafts and Related Reactions"
14. 反応はUVスペクトルにより追跡した。(3)は(2)より各吸収体の bathochromic shift によるから生成物の確認は容易である。
15. 佐竹園り修士論文 (1977).
16. A. G. Anderson, Jr., J. A. Nelson and J. J. Tazuma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4980 (1953).
17. I. M. Aitkin and D. H. Reid, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3487.
18. a) J. F. W. McDermis and S. A. Saleh, *Tetrahedron*, **29**, 4003 (1973).
 b) V. Boekelheide, J. B. Phillips, R. J. Molyneux and E. Sturm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1704 (1967).
 c) F. A. Long and T. Schulze, *ibid.*, **86**, 322 (1964).
19. 後に(2)に含まれる不純物は Favorskii 反応で少量得られる trimer によるものより由来している事がわかった。 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ とのこの反応で得られる化合物は CH_3R スペクトルより, p-エステル (14) アマレン 骨格を有している事はわかったが、構造は未だ決定していない。
20. A. G. Anderson, Jr., R. G. Anderson, L. L. Replogle, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 72.
21. T. Katakami, S. Tomita, K. Fukui and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, **1972**, 225; S. Tomita and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 302 (1976).

22. M. Iyoda, H. Miyazaki and M. Nakagawa, J.C.S. Chem. Comm., 1972, 431; idem, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2306 (1976).

23. a) E. Vogel and W. A. Böhl, Angew. Chem., 76, 784 (1964).

b) D. Boekelheide and E. Strum, J. Amer. Chem. Soc., 91, 902 (1969).

アズルニカルボニウムとして上部のものから知られてくるが、
pK_a値に関するデータは報告されてはいない。

24. a) L. A. Flexser, L. P. Hammett and A. Dingwall, J. Amer. Chem. Soc., 57, 2103 (1935).

b) H. C. Brown, D. H. McDaniel and O. Häfliger in "Determination of Organic Structure by Physical Methods," E. A. Braude, F. C. Nachod ed., p. 567.

c) R. B. Woodward, M. Rosenblum and M. C. Whiting, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3458 (1952).

25. K. J. Morgan, J. Bardwell and C. F. Cullis, J. Chem. Soc., 1950, 3190.

26. T. Satake, S. Nakatsuji, S. Akiyama and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1976, 2153.

27. T. Nomoto, S. Nakatsuji and M. Nakagawa, Chem. Lett., 1974, 839.

28. 野本健雄博士学位論文 (1973).

29. J. A. Scarrow and C. F. H. Allen, Org. Syn. Coll. Vol. II, 389.

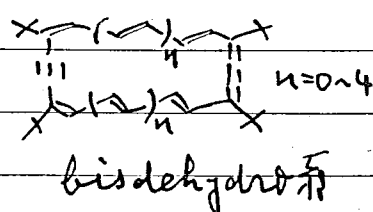
30. R. B. Moffett and R. L. Schriener, ibid, Vol. III, 562.

31. cf. V. Ionescu and O. G. Popescu, Bull. Chim. Soc. France, 51, 1215 (1932).
32. J. Tanaka and M. Morita 投稿準備中.
33. 例21, J. F. W. McOmie and D. E. West, Org. Syn., 49, 50 (1969).
34. E. Vogel, W. A. Böll and E. Lohmar, Angew. Chem., 80, 403 (1971).
35. cf. H.-R. Blattmann, E. Heilbronner and G. Wagnière, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4786 (1968). 及び引用文献.
36. M. Nakagawa, Pure Appl. Chem., 44, 885 (1975).
37. cf. S. Akiyama, M. Nakagawa and K. Nishimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1054 (1971).
38. H. H. Taffé and M. Orchin ed. "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy," p. 273.
39. J. B. Stothers ed. "Carbon-13 NMR Spectroscopy" G. C. Levy and G. L. Nelson ed. "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists."
40. 次章参照.
41. 修士論文(文献9.)に誤りが見られる.
42. 文献'38. p. 303
43. 福岡正俊, 未発表結果
44. 例21は, cross-conjugationの效果はどの原因か考えられる.

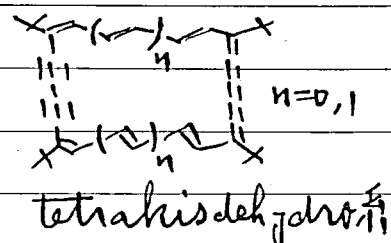
(第二章) ティトロ [4N] アヌレニの研究

1)序

中川研究室において、環内にアセチレン-74に結合を有する独創的はテトラ $[4n+2]\pi$ 電子系アレンが数多く合成されて来た。



右図に示す様なビステトラ系 $([14]\pi\sim[30]\pi)$ 、テトラキステトラ系 $([18]\pi, [22]\pi)$ 、11すやも高い配座安定性を有しており、 π 電子

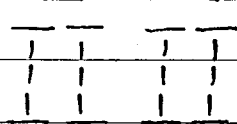


共役に関し、本質的な性質が具現し、研究対象としては極めて優れな系であると考えられる。又置換基としてセブチル基を有している事も、 π 電子共役系に与える擾動を及ぼさない事、更に、化合物の溶解性、安定性に関しても重要な寄与をしていると考えられる。²⁾

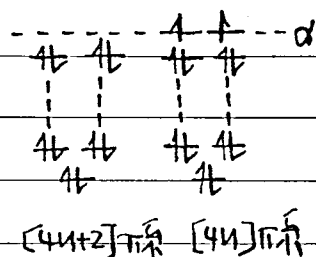
もし、この様に高い配座安定性を有し、アセチレン-74に型テトラ $[4n]\pi$ 電子系アレンが合成されれば、 π 電子共役という事に際し、更に深い、系統的な知見が得られるのではないかと考え、筆者らは以下に述べる研究を行なった。

単純HMO理論によれば、一般に $[4n]\pi$ 電子系アレンは、 $[4n+2]\pi$ 電子系アレンが閉殻構造を取って安定化するのに対し、開殻構造を有している。従って、もし最高被占軌道が縮退しているのならば、triplet構造が予想され、非常に不安定であると考えられる。しかし、実際には極く少数の分子種を除いて、 $[4n]\pi$ 電子を有する大部分の分子では、分子が非平面となるか、(and/or)結合交替が起るかして(擬

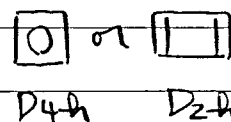
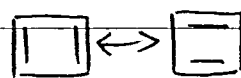
Jahn-Teller 効果) 最高被占軌道の縮退は解けて、系が安定化している。



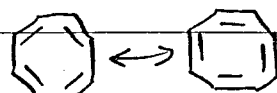
有名なマイクロオクタジエン ([4] アレン) 論争は半世紀以上に渡って続いており、この化学種は常に多くの有機化学者の興味を引きつけて来た。近年合成化学技術の向上と相俟って、その捕え難い化学種の構造、物性が徐々に解明され、その化学種が典型的な反芳香族小分子³⁾を有する事が実証された⁴⁾。



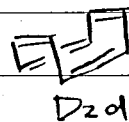
14.0. 模式図



[8] アレンであるマイクロオクタテトラエン (COT) に関しても Willsätter による合成 (1911 年) 以来、多くの有機化学者の研究対象として取り上げられて来た。現在では、よく



知られているように、その分子は非平面



桶型構造 (D_{2d}) を有し、結合交替のある典型的な環状ポリオフィンである⁵⁾。

更に高次の $[4n]$ π 電子系 アレン (すなわち, F. Sondheimer らを中心に合成されており、 $[12]\pi$, $[16]\pi$, $[20]\pi$, $[24]\pi$ 単環小分子アレン、テトラコアレン⁶⁾が知られている。後述する様にこれらのアレンはいずれも配座の不安定なアレンであり、低温で配座を凍結することによって性質の検討が為されて来た。むし、E. Schröder

J. F. M. Othらは、[16]アレンを中心としたものを conformational analysis の対象として取り上げ、研究を展開している。⁹⁾ この意味において、従来研究された高次の [4n] π 電子系アレンは、COT の高級及類似体と見做す。これは π 電子共役という観点からはやや不満足なものであり、系統的な研究は殆んど為されていない。

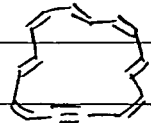
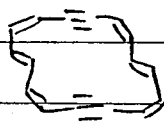
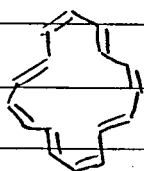
架橋 [4n] π 電子系アレンとしては、最近までやはり西座の不安定な V. Baerelheide らの架橋 [16]アレン (か知られていない) か、E. Vogel らは 1,6 及び 1,7-メタ [12]アレンの合成に成功し、興味ある物性について報告している。⁹⁾

縮合多環系不飽和炭化水素で、周辺 [4n] π 電子を有する化合物も数多く知られており、例えば、B. M. Trost らは Perylene 等周辺 [12] π 系アレンに、関して詳しい検討を行っている。¹⁰⁾

[4n] π 電子を有するイオン種 (アニオン、カチオン) についても数多く知られており、これについては論じない。

2) [16]π電子系

i) tetra-*t*-butyltrisdehydro [16]annulene¹¹⁾



[16]アヌレン

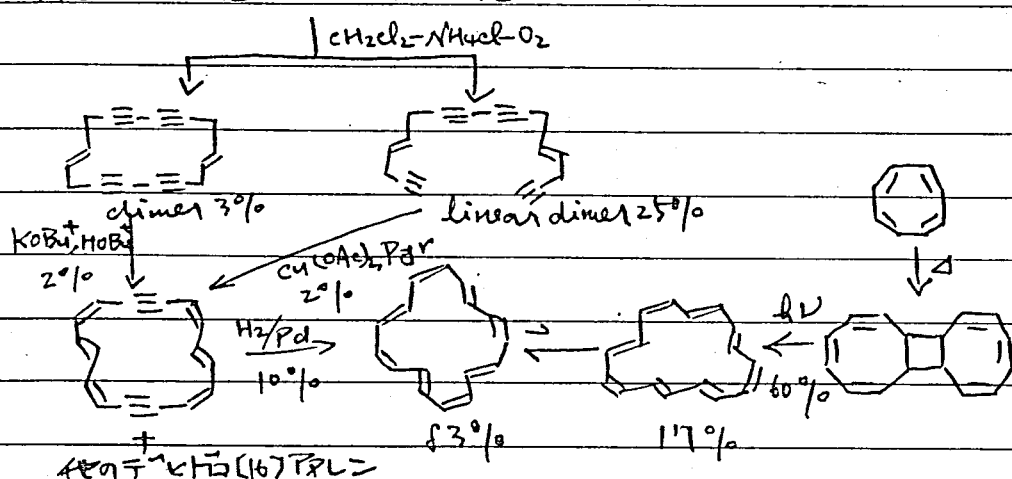
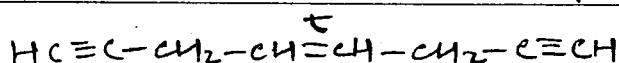
(Sondheimer, 1961¹²⁾, 1968¹³⁾)

(Schroder, Oth, 1966¹⁴⁾)

テトラコ[16]アヌレン

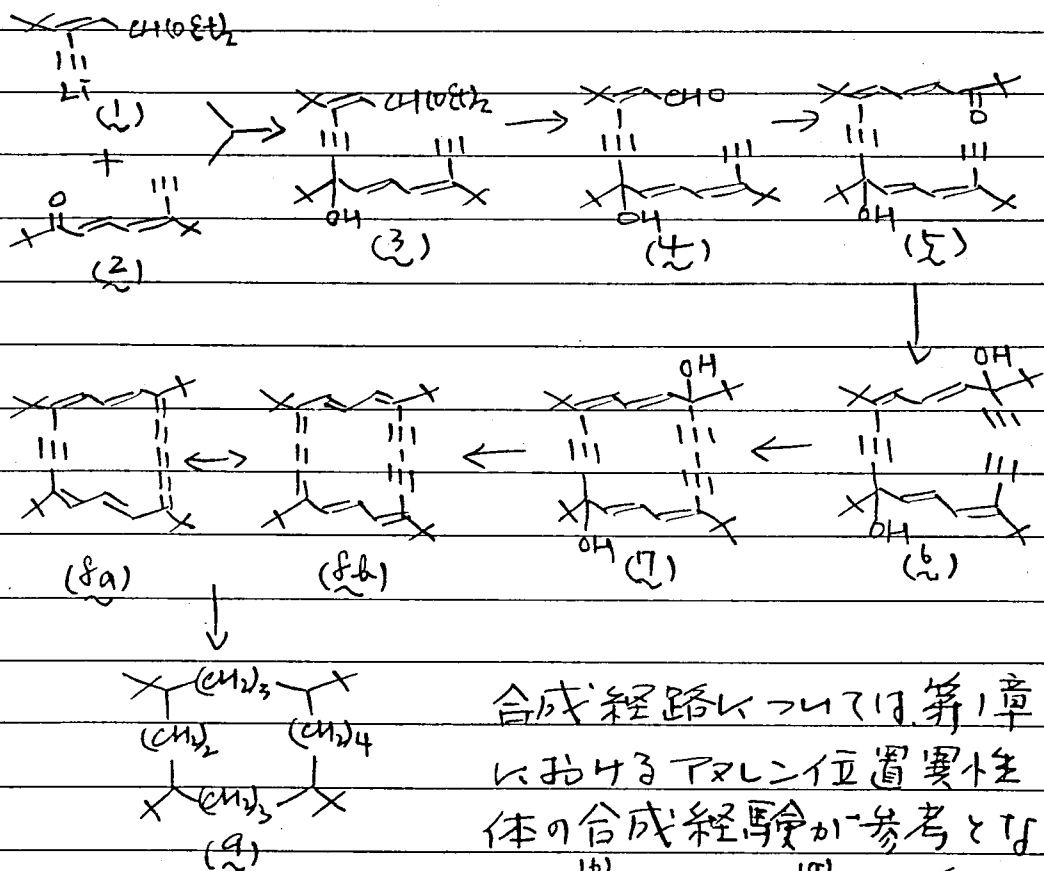
(Sondheimer, 1961¹²⁾, 1968¹³⁾)

Sondheimerらは線型オリエンの酸化付加カップリング反応とそれに続くプロトトロピック転位反応を駆使して多くのアヌレン、テトラコアヌレンを合成した。[16]アヌレン及びテトラコ[16]アヌレンは次式の本系にて合成に成功している^{12), 13)}。一方、Schroder, Othらは全く独自に、シクロオクタテトラエン2量体の光化学的閉環反応を利用して[16]アヌレンを合成した¹⁴⁾。



この本系にて得られる[16]アヌレン、テトラコアヌレンは、nmvスเปクトルにおいて常磁性環電流の誘起を示し、

paratropic¹⁵⁾分子種である事が明らかとなり、
 この場合においても酢酸が不安定であり、性
 質の検討において、この点が制約を余儀なくさ
 ている。そこで筆者らは新らしい(16)π電子系の開発
 を目指し、最初ピトリステリドに(16)アミン(8)を合成
 した。合成経路は次の通りである。



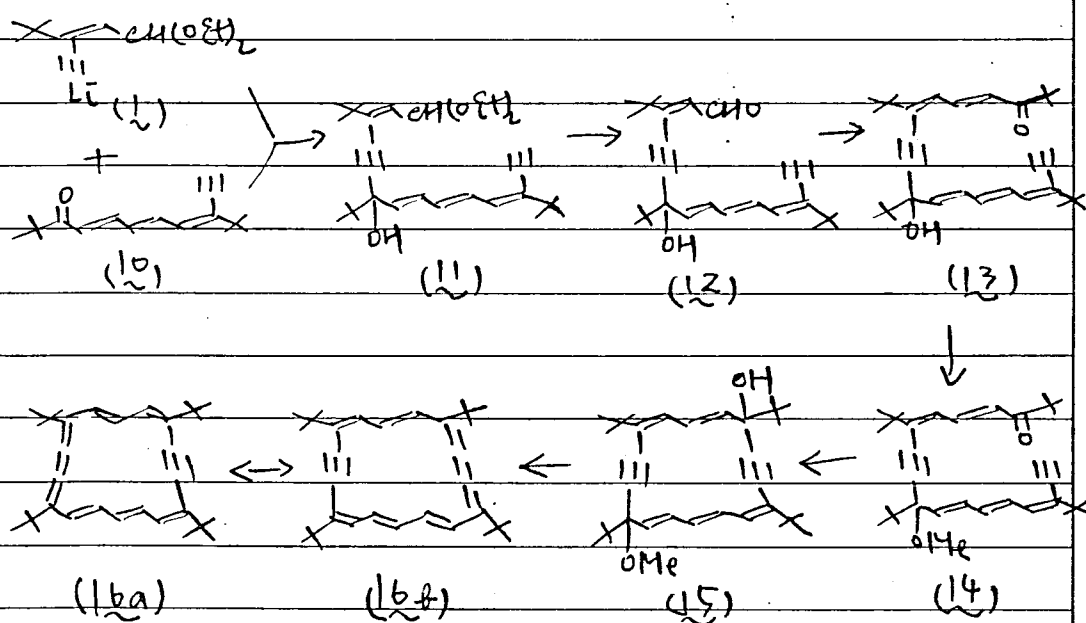
合成経路については第1章
 におけるアミン位置異性
 体の合成経験が参考とな
 った。¹⁶⁾アミン¹⁷⁾の塩(1)

とケトン(2)の反応で得られるアミン(3)を酢酸で
 水解すると2段階57%の収率で「ピトリステリド」(4)が
 得られた。これをヒドロキシとアルドール縮合してケトン(5)
 を76%の収率で得た。このケトン(5)に Favorskii
 反応を行えば14員環が得られるわけであるが、
 ここで16員環を得るために、ケトン(5)のエチル代

を行なった。Beumel 試薬⁽¹⁸⁾によるエチル化は定量的に進行し、鎖状グリコール⁽¹⁵⁾が得られた。⁽¹⁵⁾に対して高度希釈下 酸化剤のカップリング反応⁽¹⁹⁾を行なって環状グリコール⁽¹⁷⁾を得た。この鎖状グリコールはニテステルマーとして得られ、シリカゲルカラムクロマトで分離すると、メリ及びラセミ体^(いす)の同量は出来^(はい)が^(り)それぞれ 21%、14% の収率で得られた。^(いす)も結晶性の良い化合物であり、結晶性の悪い⁽²⁾~⁽⁶⁾とは好対照であった(後の⁽²⁰⁾π、⁽²⁴⁾πの場合にも同様の傾向があった)。⁽¹⁷⁾→⁽¹⁸⁾の還元剤脱ヒドロキシ化⁽²⁰⁾はこの場合、芳香化反応 (antiaromatization) とも言うべき反応とされるわけで、進行し得るかが懸念されたが、幸運にも^(いす)の isomer から非常に好収率で進行し、80-90% の収率で目的とするトリステート⁽¹⁶⁾アレン⁽¹⁸⁾が濃青色結晶として得られた。分解点は 155-157℃ である。この化合物は結晶状態では比較的安定であるが(多分薄い酸化被膜におおわれてゐるためと思われる)、溶液状態では空気、熱に sensitive であり、かなり容易に分解する(実験の項参照)。⁽¹⁸⁾は Hnm スペクトルにおいて強い常磁性環電流⁽²¹⁾が誘起される事が明らかとなり、また、温度可変データから、非常に rigid な骨格を有している事がわかった。更に ¹³Cnmr スペクトル等から結合交替のある分子種である事も明らかとなり(結果と議論の項参照)。⁽¹⁸⁾を接触還元すると全還元体⁽¹⁹⁾が、異性体の混合物として 88% の収率で得られた。

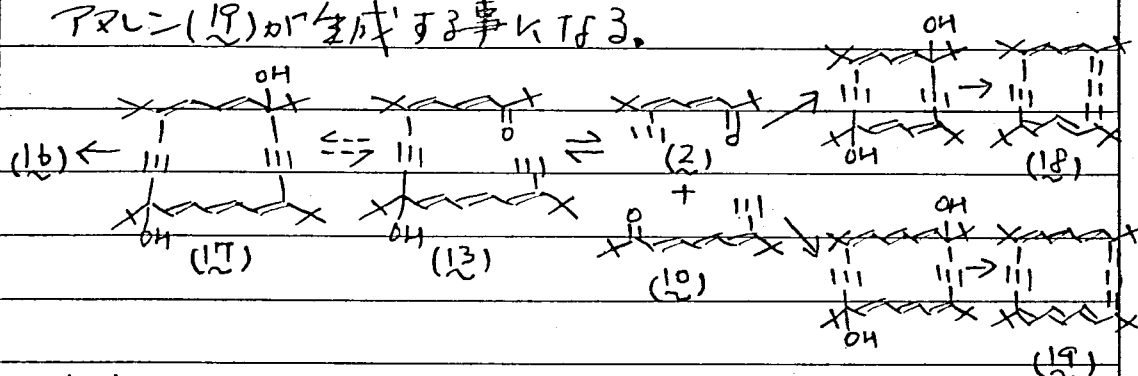
ii) tetra-*t*-butylbisdehydro[16]annulene²¹⁾

トリステートロ[16]アレン(15)は高い配座安定性を有し、[4n]π電子系アレンとして従来の1511程著しい paratropism を呈示し、欠点(15a) ↔ (15b) の Kekulé 式が等価な事である。また、等価な Kekulé 式で表わす rigid な骨格を有する [4n]π系アレンが合成される。これは(15)よりも大きな paratropicity が期待できるのでないかと考え、筆者らは次にビステートロ[16]アレン(16)の合成を目指した。合成経路は次の通りである。



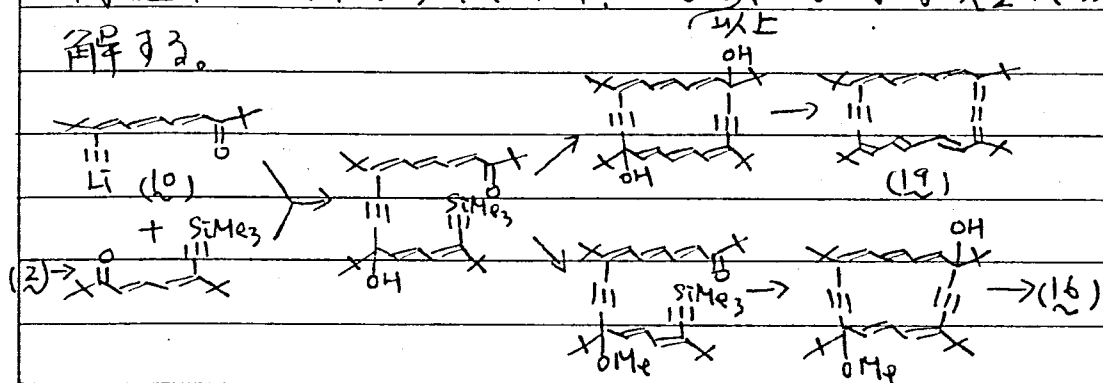
アセタールのLi塩(1)にケトン(10)¹⁷⁾を滴下して得られるアセタール(11)を酢酸で水解すると2段階62%の収率でアルデヒド(12)が得られる。これをピナコロンとアルドール縮合(77.8%の収率でケトン(13)を得る。当初このケトン(13)に対し、Favorskii反応²²⁾を行なった。

環状グリコール(17)を経てアミン(16)を得ようと言
みたが、思いがけず困難に遭遇した。下式の様
に Favorskii 反応は本来可逆反応であり²³⁾、この場合
の様に南環に strain がかかる場合、むしろ元のケト
(2)、(10)に南環する方向へと反応は進行する。そこで、南
環(14)やそのヒステリト(14)アミン(18)、ヒステリト(18)
アミン(19)が生成する事になる。



事実、(13)に Favorskii 反応を行なう、結果としてヒステリト
シレヒするとヒステリト(18)アミン(19)の生成が nmr,
uv より認められた。しかしながら目的とする(16)ある
(はヒステリト(14)アミン(18)の生成は認められなかった。
(18)員環は(14)員環より南環(易)の事は従来の Fav-
orskii 反応データからわかっているが、この場合の反応の詳
細については明らかでない。なお、同様な傾向は別
経路からの合成(後述)の際にも経験された。そこで、
W. Chodakiewicz の方法で、アルコール基を保護(²⁴⁾ Fav-
orskii 反応を行なう。ケト(13)をエーテル中 KOH 粉末、硫酸
ジメチルで処理すると、ほぼ定量的に(14)が得られた。
このケト(14)に対して Favorskii 反応を行なうと、今度は
解離反応は起こらず、目的とする環状グリコール(15)
が得られた。しかしながら、この反応は多くの副生成
物を伴い、目的とする(15)は非常に低収率でしか

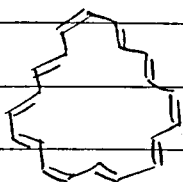
得られなかった。従って反応を数回繰返し(一度の大量合成が困難であるため)。フロマト精製する事によって(15)を結晶化させるという方法をとった。(15)→(16)の反応に代る反応は(16)が不安定であると考えられたので、nmr測定管内低温で(15)を反応させ直ちに測定を行なった。(15)のTHF- d_6 溶液を脱気しておき、 $-50 \sim -60^\circ\text{C}$ においてTHF- d_6 に塩化第一スズとDCl(調整したばかりのもの)を溶かした溶液を加えると液色は赤変し、(16)と思われる化合物の生成が認められる。数回測定を繰返し、最良の条件下で(16)に属するピークが認められた。(16)の環内水素は $\text{ca. } \tau - 6.5 (\text{m})$ という非常に低磁場に吸収を有し、この化合物にも強い常磁性環電流の誘起が認められた。1011年から、この環電流の大きさは当初の予想よりもやや小さいものであった。これは、やはりポリエニ部にひずみがかかり、分子が非平面であるためであろうと察せられる(結果と議論の項参照)。後に、吉川は下記の改良合成法によって、かなり収率よく(16)を得、nmrスペクトルパターンの正確な帰属を行なった。(16)はやはり不安定な化合物であり、nmrスペクトル測定下 -50°C 以上に温度を上げていくと(16)に基づくピークは速やかに減少していき、 -20°C ではほぼ完全に分解する。



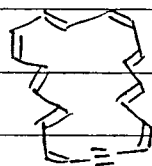
この合成法は (14) アレン (14) アレン合成²⁵⁾ (第3章参照) に
 於いて、糸山によって開発された新しい反応を取り入れ、
 経路も短かくなり優れた合成法であると言えよう。更に、
 幸運な事に、Favorskii 反応はこの形で10環16炭素か
 ら4炭素が良い事がわかり、(18) が比較的容易に得られる
 様になった。また、この場合にも中間体ケトンのアルコール
 基を保護(15)で Favorskii 反応を行なうとヒステトロ
 (18) アレン (19) が得られる事がわかった。

3) [20] π 電子系

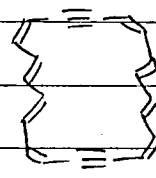
tetra-*t*-butyltrisdehydro [20]annulene²⁶⁾



[20] アレン

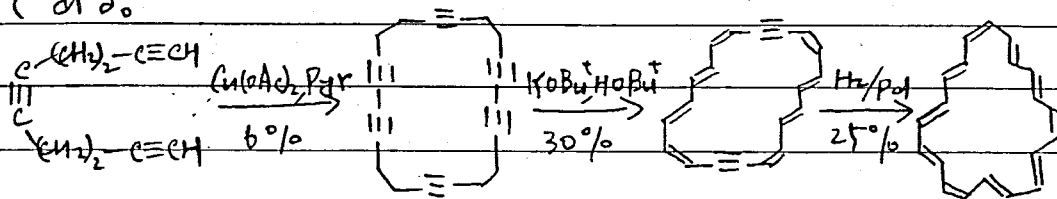


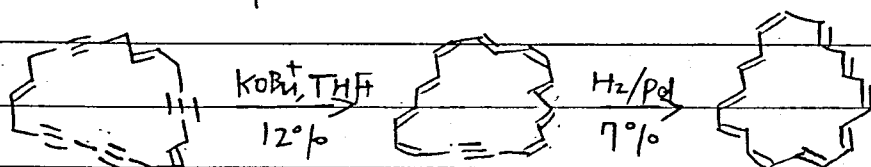
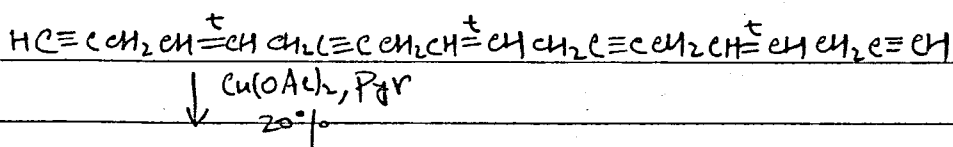
テートロ [20] アレン



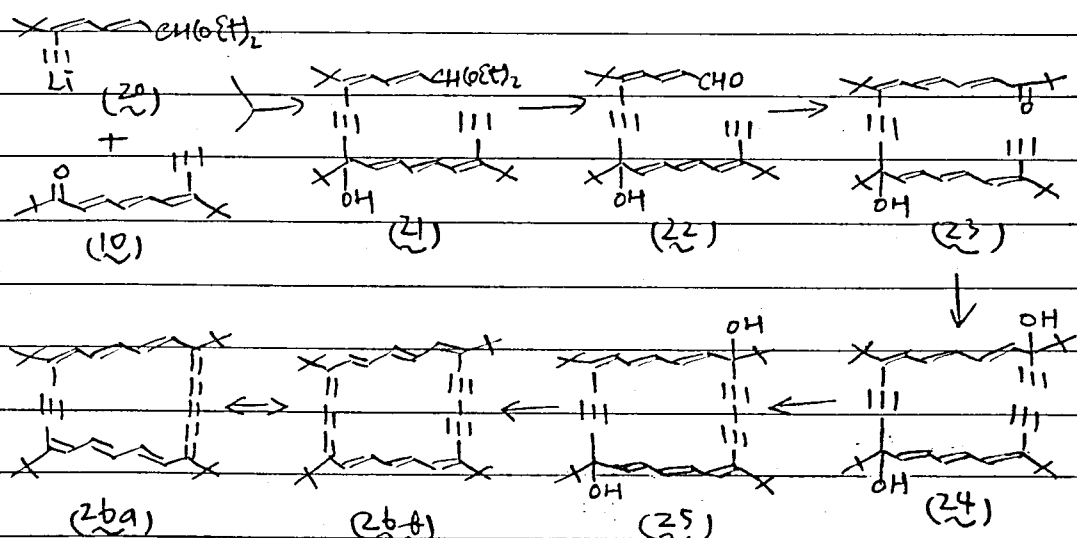
(Sondheimer, 1961,²⁷⁾ 1962,²⁸⁾ 1971²⁹⁾) (Sondheimer, 1961,²⁷⁾ 1962²⁸⁾)

即ち、Sondheimer らは 1961 年及び 1962 年上記 [20] π 系
 アレン、テートロアレンの合成を報告している。²⁷⁾²⁸⁾ 合成的
 手法はやはり前述と同様であり、下記経路におて
 いる。なお、[20] アレンについては、当時は明確な確
 認は為されておらず、1971 年にはじめて明確に認
 められている。²⁹⁾ かくいふがら、これもやはり醗座の不安定なアレン
 である。





筆者らは前述した [16] π 電子系アタレンの合成の成功に
 続いて、常磁性環電流の大きさ (ほぼ同じ geometry を有すると考えられる) 環の大きさとは如何なる
 関連が成立つかという興味から更に高次の系へ
 目を向けた。トリステート [16] アタレン (5) の高い配座
 安定性は、この系が [4n] π 電子系アタレンの研究に
 適しているものと考えられたので、次にトリステート [20]
 アタレン (26) の合成を行なった。合成経路は次の通
 りである。

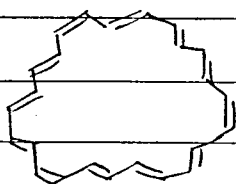


アセチル³⁰⁾ の Li 塩 (20) に ケト¹⁷⁾ (10) を作用させて得ら
 るアセチル (21) は卓高値する事なく、酒石酸水溶液で

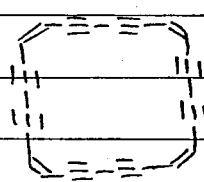
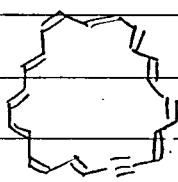
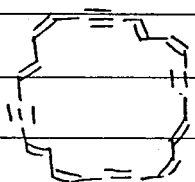
水解すると2段階 75%の収率で"アルデヒド"(22)が得られる。24をヒパコニとアルドール縮合すれば62%の収率でケトン(23)が得られる。得られた(23)にBeumel試薬を作用させると93%の収率で鎖状グリコール(24)となる。24に高度希釈下に酸化的カップリング反応を行なうと環状グリコール9シアステロアールが27%、38%の収率で得られた。16員環の場合(合計35%)に比べて収率が高いのは、環が大きくなるとひずみが減少し、環化しやすくなるためではないかと考えられる。16員環をまかせるにはかなり高温を必要としたが、この場合には比較的低温が低くてもまかすようになっていたようであった。24からシアステロアール各々に塩化第一スルと塩化水素を作用させると、24から24からこの場合にも好収率(90%、85%)で目的とするトリステートコ(20)アレン(26)が得られた。(26)は濃青色結晶であって、分解点は174-175℃である。結晶状態では比較的安定であるが、溶液中ではやはり分解が進行する。しかし、安定性に関してはトリステートコ(16)アレン(25)とはやや違った傾向を有している(実験の項参照)。^{1H}NMRスペクトルからは、(25)と比べて常磁性環電流が減少している事がわかったが、それでもなお大きな常磁性環電流の誘起が認められた。また、この分子もrigidな骨格を有している事がわかった。^{13C}NMRスペクトルは(25)と同様な傾向を有し、この分子にも結合交替の存在する事が明らかとなった(結果と議論の項参照)。

4) [24] π 電子系

tetra-*t*-butyltrisdehydrotetra[24]annulene³¹⁾



[24]アヌレン



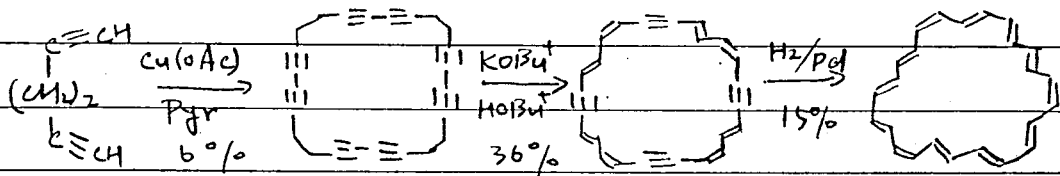
テトラ t -ブ[24]アヌレン

(Sondheimer, 1959,³²⁾ 1962,³³⁾ 1966³⁴⁾)

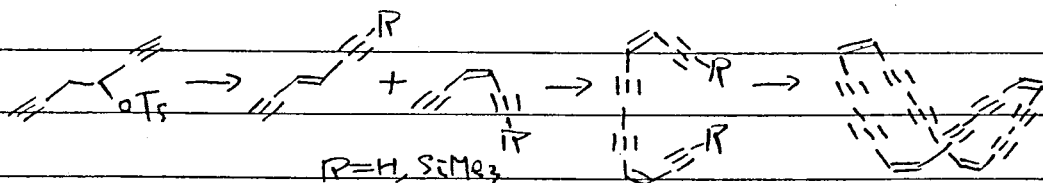
(Sondheimer, 1959,³²⁾ 1962,³³⁾ 1970,³⁵⁾ 1972³⁶⁾)

[24] π 系アヌレン、テトラ t -ブ[24]アヌレンに属する。既に上記の化合物が Sondheimer らによって合成されている。

1,5-hexadiene の酸化付加のカップリング反応によって環状3~6量体が得られる。4量体の7,10,13,16位にはテトラキステトラ t -ブ[24]アヌレンを与え、その接触半還元によって [24]アヌレンが合成されている。^{32,33,37)}

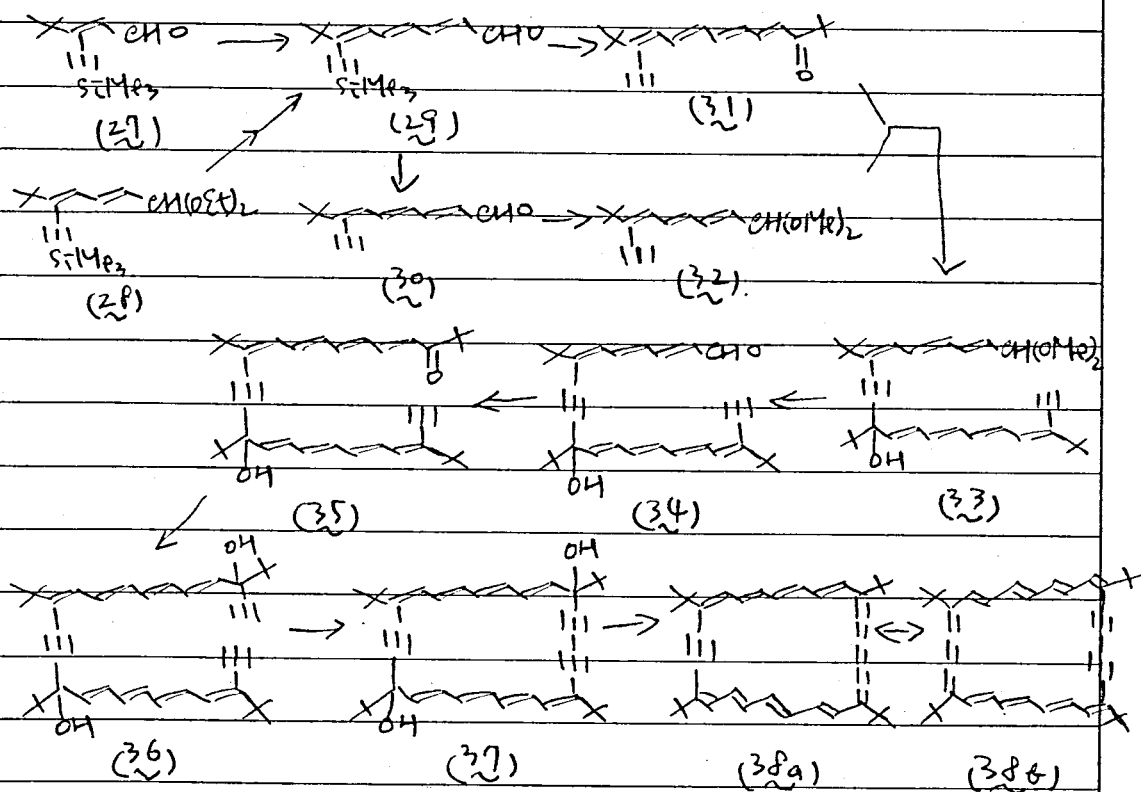


オクタキステトラ t -ブ[24]アヌレンは下記の経路で合成されているが、シクロオクタテトラエンと類似の構造を有する非平面化合物である。³⁵⁾



筆者らは、前述のトリステトラ t -ブ[20]アヌレン(26)もやはり四座の安定なアヌレンである事がわかるので、更に

高次の〔24〕系アレンを合成するため、主鎖の長さや常
 磁性環電流との関連性に関し明確な結論が
 得られるのではないかと考え、最後の目標化合物として
 トリステート〔24〕アレン (38) の合成を行なった。合成経
 路は次の通りである。



中間体であるアルデヒド (29)³⁰⁾ は (27) と 1 当量の フォスフィ
 ン酸の 酸性アルドール縮合³⁸⁾ により 61%、(28) から 9 伊
 予因により 開発された Alder の方法³⁰⁾ により 2 段階 77%
 の収率で得られた。(29) と ピナコロン との アルドール縮合
 は ケトン (31)³⁰⁾ を与え、脱シリルメチル化後 アセタール化 する
 アセタール (32) が 2 段階 71% の収率で得られる。ア
 セタール (32) を Li 塩 とし、24 に ケトン (31) を 作用させ
 得られた アセタール (32) を シリカゲル カラム クロマト する

は、水解も同時に起こり、2段階皆79%の収率でアセト¹（34）が得られる。これをピナコロンとアトニル縮合すれば68%の収率でケトン（35）となる。得られた（35）にLiCl・EDAを作用させると鎖状グリコール（36）が82%の収率で得られる。これを高度希釈下に酸化的カップリング反応を行なうと、環状グリコール（37）のジエステルが得られ36%の収率で得られる。これからジエステルの各々に塩化第一スズと塩化水素を作用させると、それぞれ82%、86%という好収率で目的とするトリステド¹（24）アレン（38）が得られた。この化合物は分解点約101°の青緑色結晶であって、結晶状態ではあまり安定でなく室温ではかなり容易に退色する。希薄な溶液は低温では比較的安定であるが、熱的には不安定である。こうした性質はトリステド¹（16）アレン（8）と対照的であり、取扱いには慎重性を必要とした。（実験の項参照）。¹H NMRスペクトルはこの化合物にもかなりの常磁性環電流の誘起のある事を示したが、この大きさはトリステド¹（20）アレン（28）よりも更に小さくっており、（4n） π 系においても（4n+2） π 系と同様に環が大きくなるにつれて分子が非芳香族性ホリオリフィンに近付いてゆくことがここにも明らかとなった（結果と議論の項参照）。

5) 結果と考察

5. 常磁性環電流について

常磁性環電流の理論は古く(約40年前) L. Pauling³⁹⁾, F. London⁴⁰⁾ によって提唱され、以後理論的・実験的成果を挙げて来ることが、常磁性環電流について約10年前まではその存在は疑問であった。⁴¹⁾⁴²⁾ ところが数年前殆んど同時に J.A. Pople, K. E. Untch,⁴³⁾ H. C. Longuet-Elgin⁴⁴⁾ 及び H. Kuhn⁴⁵⁾ らからその存在を理論的に示し、その後のアラルニの化学の進歩において、低温で酢酸を「凍結」した〔44〕 π 系アラルニの NMR が正確かに $(4n+2)\pi$ アラルニと逆の化学シフトを示した事から常磁性環電流の存在が明らかとされたわけである。⁴⁶⁾ 次に Pople, Untch の理論を要約する。

一般に、C_MH_M アラルニ (M: 偶数) — —

において、外部磁場 H が θ 方向に傾いたとき j 番目の MO は次式で与えられる。²⁾

$$\varepsilon_j = -\left\{ \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos\left[\frac{(4\pi/M)(j+1/2)\pi}{2}\right] \right\}^{1/2}$$

β_1, β_2 : ring の面積 β_1, β_2 : 共鳴積分 $M=4n+2$ ($n=2$) $M=4n$ ($n=3$)

結合交替を考慮し、 $|\beta_1| < |\beta_2|$ とする。

$M=4n+2$ の時 $j=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$

$M=4n$ の時 $j=0, \dots, \pm(n-1), n$ である。

環電流による磁化率 χ は全エネルギーを H で 2 階微分すると得られる。

$$\chi = 2 \left(\partial^2 / \partial H^2 \sum_j^{\text{occ}} \varepsilon_j \right)_{H=0}$$

$$\beta_1 = \lambda^{1/2} \beta_0, \beta_2 = \lambda^{-1/2} \beta_0 \quad (\lambda \leq 1) \quad (\beta_0 \text{ は } \hbar = c \equiv 1 \text{ の } \beta)$$

に於て結合交替の factor を導入すると,

$$\chi = \beta_0 (\pi e \beta / \hbar c)^2 f_M(\lambda)$$

但し, $f_M(\lambda)$ は 減少磁化率である.

$$f_M(\lambda) = (32 \lambda^{1/2} / M^2) \sum_{j=0}^{M-1} [1 + 2\lambda \cos(4\pi j / M) + \lambda^2]^{-3/2} \times \\ [\lambda + (1 + \lambda^2) \cos^2(4\pi j / M) + \lambda \cos^4(4\pi j / M)]$$

単位磁場あたりの環電流 I は,

$$I = c \chi / \beta = (\pi^2 e^2 \beta_0 / \hbar^2 c) \beta f_M(\lambda)$$

と成り, $\pi R_c = a$ を平面 regular polygon とすると,

$$I = (\pi^2 e^2 \beta_0^2 R_c^2 / 4 \hbar^2 c) M \cot(\pi / M) f_M(\lambda) \\ = A M \cot(\pi / M) f_M(\lambda)$$

と成る (R_c : cc 結合の長さ).

この式から多くの事項が演繹される.

まず, 環電流 I は結合交替 λ の関数である. M のいろいろな値に対して I をプロットすると (Fig. 2) の如くなる.

- 1) λ の大小にかかわらず
 $M = 4n + 2$ の場合 $\chi < 0$ であり, 反磁性環電流が,
 $M = 4n$ の場合 $\chi > 0$ であり, 常磁性環電流が誘起される事になる.

- 2) 環の大小にかかわらず

環電流は λ に於て

quench する. これは $M = 4n$

(Fig. 2)

の場合著しい. 面白い事に $M = 6$ (ベンゼン) の場合, 環電流の大きさは λ にほとんど制限されない.

3) $M=4n$ の場合, $\lambda=0$ ($\beta_1=\beta_2$) においては無限大の環電流が誘起される事が予測される。しかしながら, 序にも述べた様にこれは triplet 構造であり (従って, nmr スパクトルでは観測できない), 分子は Jahn-Teller 効果によって $\lambda \neq 0$ ($\beta_1 \neq \beta_2$) で安定化する傾向にあり, これは非現実的である。

4) $M=4n+2$ の場合, $\lambda=0$ ($\beta_1=\beta_2$) においては, 環電流の大きさは M の大きさに比べて大きくなる事が予測されるが, 実際には M の大きさと共に λ は大きくなり環電流は小さくなる。

5) M の大きい場合よくある様に, もし環が非平面で歪んでいいると, $2p\pi$ 軌道の重なりが減少し, 環電流は小さくなる。その場合は平面への投影面積で与えられる。

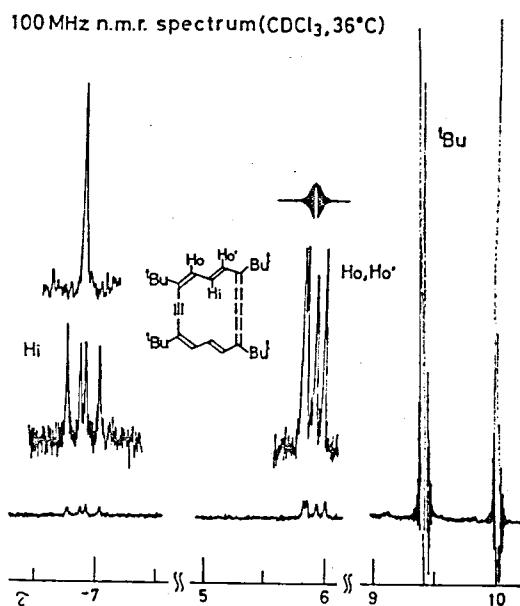
6) 理論的化學シフトは環電流の大きさとプロトンの位置に対する空間的 factor との積で与えられる⁽¹⁾⁽⁴⁷⁾。しかしながら, 常に $[4n+2]\pi$ アラルの環外水素は低磁場シフト, 環内水素は高磁場シフトを示し, $[4n]\pi$ アラルにては逆のシフトを示す。

以上と同様な結論は定性的ながら Longuet-Higgins によっても得られ, また H. Kuhn も一次元の E.G. (electron gas) モデルによる環電流の計算から同様な見解を示している。環電流の実体については, まだ未知の部分も多いものと考えられるが, この場合には, London の反磁性磁化率と逆方向の van Vleck の常磁性磁化率が誘起され⁽⁴⁸⁾, diamagnetism の定理に基づく反磁性環電流とは全く逆方向の常磁性環電流が誘起されると考えてよいであろう。

§ ¹H nmr スペクトル

1. トリステート[16]アレン

トリステート[16]アレン
ニ(8)の ¹H nmr スペク
トルを (Fig. 3) に示す。
この系に環内水素(H_i)
は通常のオレフィン水素に
比べて著しく低磁場シ
フトしており, ca. τ -7 に d. d.
として現われている。一方,
環外水素(H_o, H_{o'})は ca.
 τ 6 といふかなり高磁場
に2つの d. として現わ
れおり, 更に t-Bu 基にも
かたりの高磁場シフト
が認められる。これらの



(Fig. 3)

事から, この分子に強い常磁性環電流が誘起さ
れている事は明らかであり, この分子が paratropic な
ある事が明らかとなった。この環内水素の τ -7 という
値は筆者らの知る限りでは中性の炭素に結合し
た水素としては最も低磁場に現われている吸収
である。⁴⁹⁾

また, この場合にも $(4n+2)\pi$ 系と同様, 環外水素(H_o,
H_{o'})よりも環内水素(H_i)の方が誘起環電流に対
して sensitive であるが, これも誘起磁場による
磁束密度は環内におかれてより強いという事に起

因する⁵⁰⁾ものと思われ。

この様に強い常磁性環電流が誘起されている事から筆者らは、これは(5)が非常に高い平面性と堅固な骨格を有している事と同時に $(d_9) \leftrightarrow (d_6)$ という互に等価なKekulé式が描ける事に因るのではないかと考えた。

先ず、堅固な骨格を有している事は、(Table 1.)の温度可変データから明らかとなった。CDBr₃中、36°C, 70°C, 100°C

100MHz n.m.r. spectra of (VIII) (τ -values in CDBr₃)

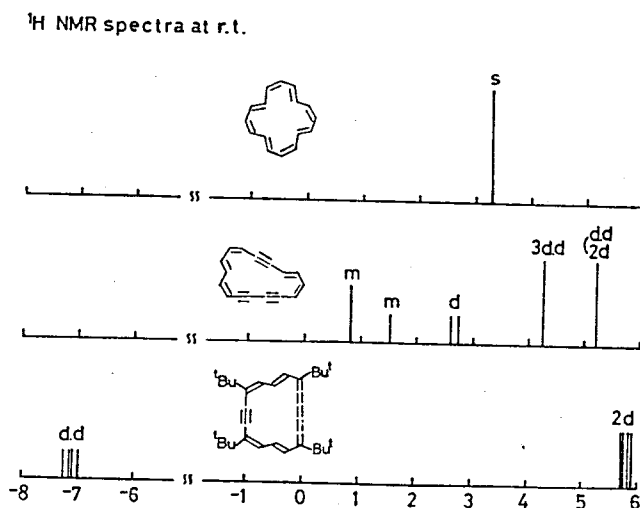
	36°C	70°C	100°C
inner-H	-7.17, d, d (J=11, 15 Hz)	-7.08, d, d (J=11, 15 Hz)	-6.95, d, d (J=11, 15 Hz)
outer-H	5.89, d (J=11 Hz)	5.86, d (J=11 Hz)	5.85, d (J=11 Hz)
	5.95, d (J=15 Hz)	5.87, d (J=15 Hz)	5.82, d (J=15 Hz)
t-Bu	9.43, s	9.43, s	9.42, s
	9.46, s	9.45, s	9.44, s

(Table 1.)

と温度を上昇させても、環外水素は勿論、環内水素にもあまり変化は見られない。また、温度上昇と共にやや振動が大きくなり、 $p\pi-p\pi$ 重なりが減少するため、環電流($\tau_i - \tau_o$)の減少する傾向にある事も確かであるが、これは環電流の大きさに比べて無視され得るものであろう。この様に、(5)が高い配座安定性を有している事が明らかとなったが、これは従来の[4n] π 電子系アロ⁶⁾⁴⁶⁾ンには見られない

かに特徴であり、この系は $(4n)\pi$ 系アレンとしては
適当な研究対象であると考えられる事が出来る。

(Fig. 4)に [16]アレン¹⁴⁾ Sondheimerらのトリステート
[16]アレン¹¹⁾と室温の ^1H nmrスペクトルを比較してみる。



(Fig. 4)

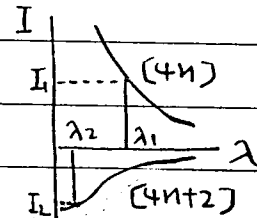
これは低温で配座を凍結する事により常磁性
性環電流の誘起が認められたが、それでも環
電流の大きさは強いものでは無い。

前述した系に、この様に(8)が大きな常磁性環
電流の誘起を示す事は、ほぼ等価なKekulé式
が描ける事にもよるのでないかと考えられ、実はこ
の分子ですら、かなり大きな結合交替のある事が
更に検討した結果明らかとなった。 ^1H nmrスペ
クトルにおけるオレフィン部分のカップリング定数は11Hz
15Hzという異なった値を示し、その差はかなり大きな
ものである。これは一重結合性を有したC-C結合と
二重結合性を有したC-C結合とにかなりはっきり別

されている事を暗示している。更に ^{13}C nmrスペクトル(後述)の検討から如実にこの結合交替の様子が現われる。sp混成炭素は、アセチレン炭素及びフルレン炭素の本来的に現われる領域に吸収を示した。こうして結合交替は前節で示した様に、やはり(4n)系アレンに本質的なものであると言えよう。

この様に、かなり大きな結合交替があるにもかかわらず、なお(5)が大きな常磁性環電流を有している事は理論的に見ても不思議な事ではない。前節で見えた様に(4n) π 電子系では結合交替をある程度有していても、かなり大きな常磁性環電流が期待されるからである。²⁾ 例えは、右に示した

(Fig.2)の様式図において $|I_1|=|I_2|$ (antipodal) なる λ_1, λ_2 を求めると $\lambda_1 > \lambda_2$ なる事が期待される事



が明らかである。換言すれば、 λ を出来るだけ小さくすれば(但し、同じ配座安定性を保って)、非常に大きな常磁性環電流が期待出来る。そこで、システム(16)アレン(16)の合成を行なったわけである。後述する様に、その結果は必ずしも肯定的ではなかった。その原因はやはり(5)と比べて(16)の平面性があるためであると考えられる。

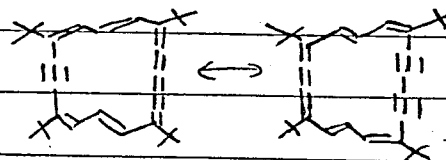
最後に、(5)において(5a) $\leftrightarrow$ (5b)という π -bond shift (valence isomerization)が起きている可能性について考察してみる。環状ポリエニ系における π -bond shiftについてはよく知られている^{7, 7a)}が、アセチレン-フルレン系ではアレンについては、従来知られていたアレン

1:7 717 も 29 (g) に 7117

も ¹Hnmr スパクトルに温度可

変データから π -bond shift

の起きている可能性は少ない。⁵³⁾ (g) (g)



(Table 2.) に THF-d₆ 中 -85°C での (g) の温度可変

データを示す。この表に

100 MHz n.m.r. spectra (T-values in THF-d₆)

僅かに化学シフトに変化

が認められるだけであり、

シグナルパターンには大きな

変動は認められない。もし、

ある臨界温度以下で

π -bond shift が生じ

結果として (g) (g)

のスペクトルも観測される

事になるから、パターンが

複雑になる事が予

想される。実際には

	inner-H	outer-H	t-Bu
-85°C	-6.97, d, d (J=11.5 Hz)	5.53, d. (J=11 Hz) 5.66, d. (J=15 Hz)	9.42, s
-30°C	-7.01, d, d (J=11.5 Hz)	5.60, d. (J=11 Hz) 5.74, d. (J=15 Hz)	9.40, s 9.44, s
+36°C	-6.94, d, d (J=11.5 Hz)	5.65, d. (J=11 Hz) 5.71, d. (J=15 Hz)	9.39, s 9.43, s
+50°C	-6.88, d, d (J=11.5 Hz)	5.66, d. (J=11 Hz) 5.68, d. (J=15 Hz)	9.38, s 9.42, s
+70°C	-6.80, d, d (J=11.5 Hz)	5.64, d. (J=15 Hz) 5.66, d. (J=11 Hz)	9.38, s 9.42, s

こうして現象は認められ、

(Table 2.)

やはり、炭素骨格がある混成を保っている (g) の場合

(g) に近い混成) 温度を変えると骨格に若干の振動が加わるものと見てよいであろう。

2. ビステートロ [16] アレン

ビステートロ [16] アレン (16) の -50°C における ¹Hnmr スパクトル

データを トリステートロ [16] アレン (17) のデータと比較して

(Table 3.) に示す。

100 MHz n.m.r. spectra (T-values)					
		inner-H (τ_i)	outer-H (τ_o)	$\tau_o - \tau_i$	$\pm-Bu$
	(1b)		5.50(d), 5.75(d)		9.34(s)
	-50°, THF-d ₆	6.49(e), 6.15(e)	5.90(t)	12.04	9.38(s)
	(8)				9.39(s)
	36°, CDCl ₃	-7.10(d, d)	5.81(d), 5.85(d)	12.93	9.43(s)

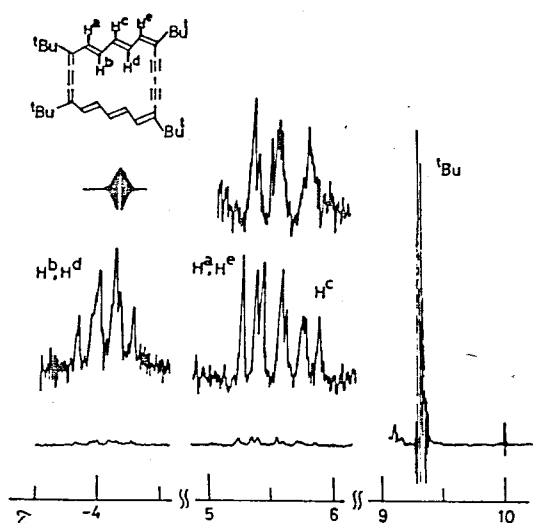
(Table 3.)

この系に、環内水素は通常のオレフィン水素に比べて著しく低磁場シフトしており、一方、環外水素には高磁場シフトが認められる。また、 $\pm-Bu$ 基にも高磁場シフトが認められる。という系に(1b)にも強い常磁性環電流が誘起されている事が明らかとなった。しかしながら、この環電流の大きさは(8)よりもやや小さく、当初の予想よりも小さいものであった。これは、やはり分子モデルから考えてもポリエン部にひずみがかかっている事から、分子が非平面である事に起因しているものと考えられる。

3. トリステートロ[20]アレン

トリステートロ[20]アレン(26)の¹Hnmrスペクトルを(Fig. 5)に示す。この系に、環内水素(H^b, H^d)は通常のオレフィン水素に比べて、ca. $\tau-4$ というかなり低磁場に27のd.d.として現れ出ており、一方、環外水素(H^a, H^c, H^e)はca. $\tau 5.5$ に27のd.、1つのd.d.として現れ出ており高磁場シフトしている事が認められる。更に、 $\pm-Bu$ 基にも高磁場シフトが認められる。この系に(26)にもかなり強い常磁性環電流が誘起されている事は明

100MHz n.m.r. spectrum (CDCl₃, 36°C)



(Fig. 5)

100MHz n.m.r. spectra of (VIII)
(τ -values in CDCl₃)

	-42°C	36°C
H ^b , H ^d	-4.02, d.d (J=11, 15Hz) -3.85, d.d (J=11, 15Hz)	-3.86, d.d (J=11, 15Hz) -3.69, d.d (J=11, 15Hz)
H ^a , H ^e	5.44, d (J=11Hz) 5.64, d (J=15Hz)	5.39, d (J=11Hz) 5.57, d (J=15Hz)
H ^c	5.86, d.d (J=11, 15Hz)	5.83, d.d (J=11, 15Hz)
t-Bu	9.38, s 9.41, s	9.32, s 9.35, s

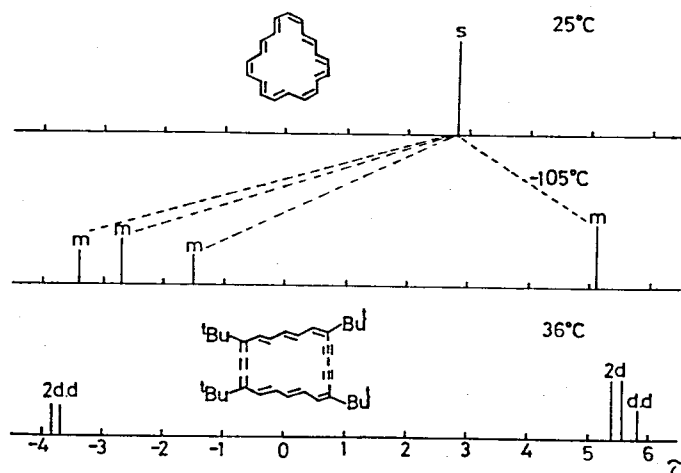
(Table 4.)

らからあり、この分子が *paratropic* である事が認められる。

(Table 4.) に -42°C 及び 36°C における ¹H NMR スペクトル測定値を示す。この様に、この (26) においても、温度を変える事による化学シフトの変化はあまり見られない。従って、この分子もトリステート (16) と同じく、高い安定性を有しているものと思われる。

これを他の系と比較してみると、歴然と対照を為している。(Fig. 6) の様に Sondheimer らの (20) アレン²⁹⁾ は室温において mobile スペクトルを示し、 τ 2.82 に singlet として現れている。常磁性

¹H NMR spectra



(Fig. 6)

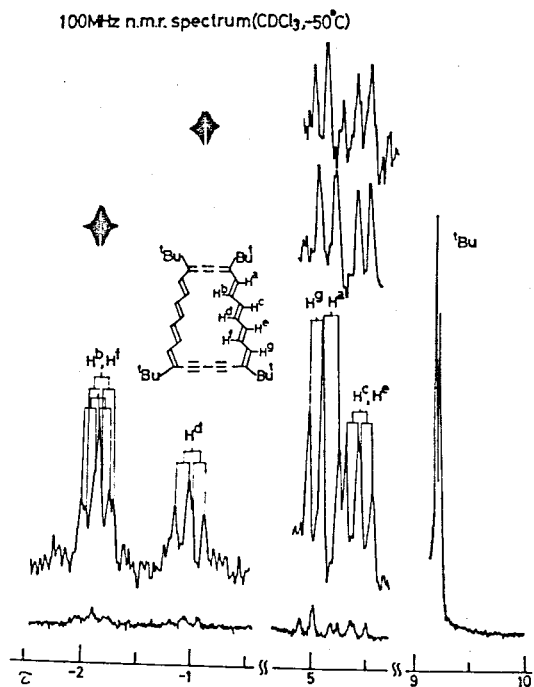
環電流の誘起は極めて低い温度において
はじめて認められるが、それにも如何なる配座
を有しているかについては明らかでない。また、¹H
及びビニステートロ[20]アレンについても同様の
mobileスピンが報告されている。^{6c)}

(2b)をトリステートロ[16]アレン(8)と比較してみ
ると、環外水素(τ_o)と環内水素(τ_i)の差はかば
り減小している。(8)及び(2b)は同じ molecular
geometryをいているので、この差($\tau_o - \tau_i$)は常磁性
環電流の大きさを示す目安と考えられる。従って(2b)
において(8)に比べてかなり常磁性環電流
が減小している事になる。既に $[4n+2]$ π 系ア
レンにおいて環を大きくしてゆくと同じ molecu-
lar geometryを保つため、¹H及び磁気環電流
が減小してゆく事が実証されているが、 $[4n]$
 π 系アレンにおいても同様の傾向を示す

事がこの結果より示唆された。10116から、より
 確実な結論は次に示すトリステート(24)ア
 レンの性質検討により為された。

4. トリステート(24)アレン

トリステート(24)ア
 レン(38)の -50°C におけ
 る ^1H nmrスペクトルを(Fig.
 7)に示す。このスペクトル、
 環内水素($\text{H}^b, \text{H}^d, \text{H}^f$)は
 τ -2付近に2つのd.d.,
 -1付近にd.d.として現
 れており、通常のオ
 レフィン水素に比べてか
 けり低い磁場シフトに
 いる。環外水素(H^a, H^c ,
 H^e, H^g)は τ 5付近に
 2つのd., 1つのd.d.とし
 て現れ、高磁



(Fig. 7)

場シフトしている事が認められ、また、 π -Bu基にも高
 磁場シフトが認められる。従って、この分子にも依
 然としてかなりの常磁性環電流が誘起されている
 事は明らかであり、この分子がparatropicである事
 が認められる。

(Table 5.)に温度可変データを示すが、この様に、この
 場合にも温度による各プロトンの化学シフトの変化は

あまり認められずいた。従って、(38) もやはり低次の analog と同様高い配座安定性を有している事が明らかとなつた。

再三にわたって述べて来たが、この配座安定性はヒステートロ [4n] π 系アレンに特徴的な性質であり、配座の不安定な Sonheimer 系の対照を為している。

(Fig. 8) に (38) と Sonheimer 系の (24) アレン³³⁾ とを比較してみた。

(24) アレンは -80°C においてはかなり大きな

100MHz n.m.r. spectra of (38)
(τ -values in CDCl_3)

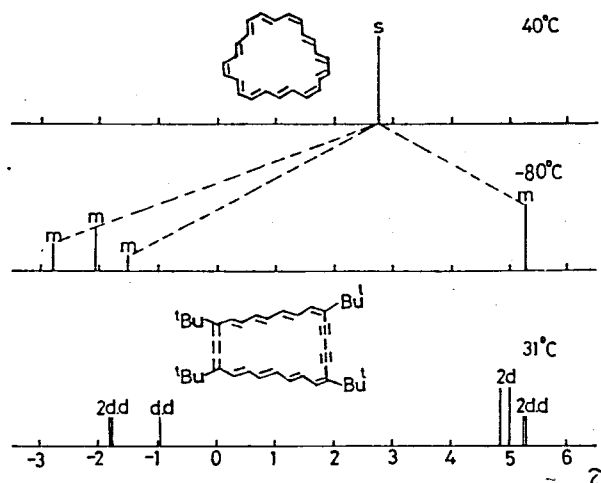
	-50°C	-10°C	31°C
H^b, H^f	-1.91, d, d (J=11, 15Hz) -1.87, d, d (J=11, 15Hz)	-1.87, d, d (J=11, 15Hz) -1.84, d, d (J=11, 15Hz)	-1.80, d, d (J=11, 15Hz) -1.78, d, d (J=11, 15Hz)
H^d	-1.05, d, d (J=11, 15Hz)	-1.01, d, d (J=11, 15Hz)	-0.95, d, d (J=11, 15Hz)
H^g	4.91, d. (J=11Hz)	4.89, d. (J=11Hz)	4.86, d. (J=11Hz)
H^a	5.05, d. (J=15Hz)	5.03, d. (J=15Hz)	5.00, d. (J=15Hz)
H^e, H^h	5.33, d, d (J=11, 15Hz)	5.31, d, d (J=11, 15Hz)	5.29, 5.30, d, d (J=11, 15Hz)
t-Bu	9.22, s 9.26, s	9.20, s 9.24, s	9.19, s 9.22, s

(Table 5.)

常磁性環電流の誘起を示した。この場合にも如何なる配座を有しているかについては定かではない。他の [24] π 系についてもほぼ同様な傾向を有している。

(Fig. 9) には ヒステートロ [4n+2] π 系アレンとヒステートロ [4n] π 系アレンの ^1H n.m.r. スペクトルを比較してみた。[4n+2] π 系は常磁性環電流が誘起されており、その環内水素はヒステートロ [14] アレンの τ 14.44, ヒステートロ [16] アレンの τ 13.42, ヒステートロ [22] アレンの τ 10.82 へと低磁場側へシフトしており、環外水素は逆に高磁場側へ

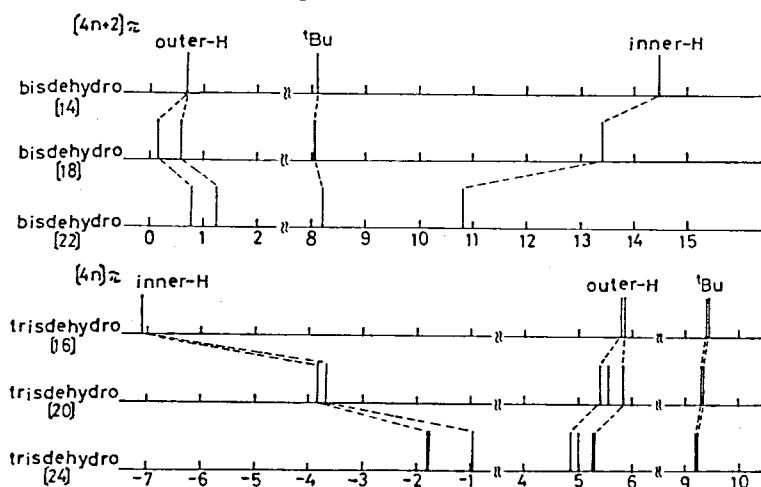
^1H NMR spectra



(Fig. 8)

ニフトいてゐるのて環の大きさと共に及ぶ磁気的環電流
が減少してゐる事が認められる。一方、この4つに対して
〔4n〕π系は常磁気的環電流が誘起されており、
その環内水素はトリステヒドロ〔16〕アミノの $\tau = 7.10$ からト
リステヒドロ〔20〕アミノの $\tau = 3.86, -3.69$, トリステヒドロ

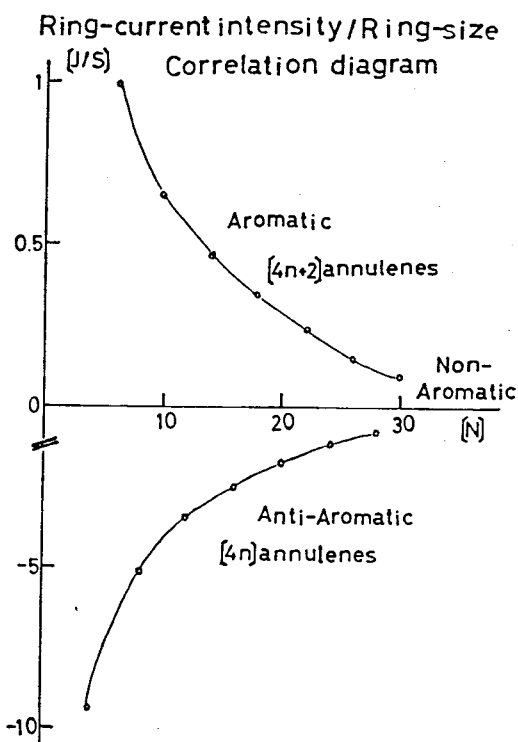
^1H NMR spectra (CDCl_3) $\approx 100\text{MHz}$



(Fig. 9)

[24] アニリンの τ -1.80, -1.78, -0.958 と高磁場側リ
 ハシフトしており、逆に環外水素は低磁場側リハシフ
 トしているのて、常磁性環電流もまた環の大きさと
 共に減少する事が明らかとなった。

後述の様に、芝鳴
 エネルギーに關しては
 環が大きくなるにつ
 けて $[4n+2]$ π 系アニ
 ンでは減少してゆき、逆
 に $[4n]$ 系アニンでは
 増加してゆき、いす
 も non-aromatic な
 環状ポリオレフィン
 となる傾向にある
 事は理論的に指
 摘されて来た⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾ こと
 H.P. Figeys⁽⁵⁶⁾ は環
 電流に關しても同
 様の事が言えて、



(Fig. 10) の様な曲線 (Fig. 10)

の得られる事を示して⁽⁵⁵⁾。

環電流の大きさは、反磁性環電流の場合(環内
 水素 τ_i - 環外水素 τ_o)で、また常磁性環電流の
 場合(環外水素 τ_o - 環内水素 τ_i)で近似できる⁽¹⁴⁶⁾⁽¹⁴⁷⁾
 ので、これを計算してみると、(Table 6.) の様な結果
 を得る。この様に、環電流の大きさは環が大きくな
 るにつけて、 $[4n+2]$ π 系では 13.76 から 12.80, 9.58 A

The Magnitude of Ring Current

$(4n+2)\pi$	Inner-H (τ_i)	Outer-H (τ_o)	Diamagnetic Ring Current ($\tau_o - \tau_i$)
bisdehydro [14]	14.44	0.68	13.76
bisdehydro [18]	13.42	0.62	12.80
bisdehydro [22]	10.82	1.24	9.58
$(4n)\pi$	Outer-H (τ_o)	Inner-H (τ_i)	Paramagnetic Ring Current ($\tau_o - \tau_i$)
trisdehydro [16]	5.83	-7.10	12.93
trisdehydro [20]	5.61	-3.78	9.39
trisdehydro [24]	5.30	-1.80	7.10

(Table 6.)

$(4n)\pi$ 系では12.93から9.39, 7.10へと減少して
17113事がある。即ち, diatropicな $(4n+2)\pi$ 系
と同じく, paratropicな $(4n)\pi$ 系でも
環が小さくなるにつれて環電流は減少し、次第
に nonaromatic 系に近づく事から、配座
の安定なトリスデヒド $(4n)\pi$ 系と同じく検討により
はじめに実験的に証明できるものと考えられる。

ごく最近, B. A. Idess, Jr., L. T. Schaad は、ビスデヒド
 $(4n+2)\pi$ 系及びトリスデヒド $(4n)\pi$ 系の $(\tau_o - \tau_i)$ 値
と彼らの提唱している⁵⁶⁾ π -electron あたりの Hückel
共鳴エネルギー値 (RPE) との間に与えられる直線関
係の成立つ事を見出した。これは nmr 化学シフトと共鳴
エネルギーとの相関関係を結びつけた最初の例
であり、環電流の大きさと nmr 化学シフト-共鳴エ
ネルギーの間に密接な相関関係の存在する事
を支持している。⁵⁷⁾

§ トリステートは $[4n]$ アミンの安定性について

一連のトリステートは $[4n]$ アミンの安定性について定性的であるが興味ある結果を得た。この山の化合物も不安定であったが、やはり下位の系は化学的傾向を示した。

A. 結晶状態... $[16]$ (かなり安定) $>$ $[20]$ (冷蔵中数週間) $>$ $[24]$ (室温数時間で退色)

B. 希薄溶液状態... $[16]$ ($\tau_{1/2}$ 6 hrs) $<$ $[20]$ ($\tau_{1/2}$ 16 hrs) $<$ $[24]$ (100% 分解)
($\tau_{1/2}$ 2 days)

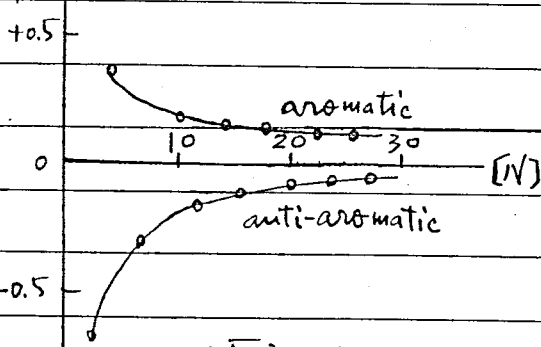
C. 熱 (濃厚溶液)... $[16] > [20] > [24]$
(nmr 分解)

D. 酸素... $[16]$ (不安定であるが) $[20]$ $[24]$ は未検討

一方、一連のピステートは $[4n+2]$ アミンの検討から伊与田は環が大きくなるにつれて熱的不安定性の増大する傾向がある事を見出している。このトリステートは $[4n]$ 系についても環が大きくなるにつれて熱的不安定性は増大する傾向があるが、逆に環の小さい程空気に敏感に分解が起きている。

理論的には (Fig. 11)

に示す様に環が大きくなるにつれて $[4n+2]$ 系では芳香エネルギーが減少してゆき、一方、 $[4n]$ 系では増加してゆき、

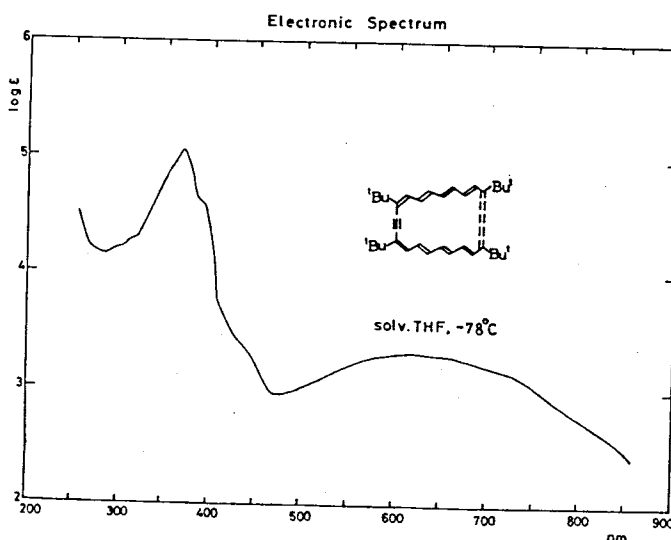
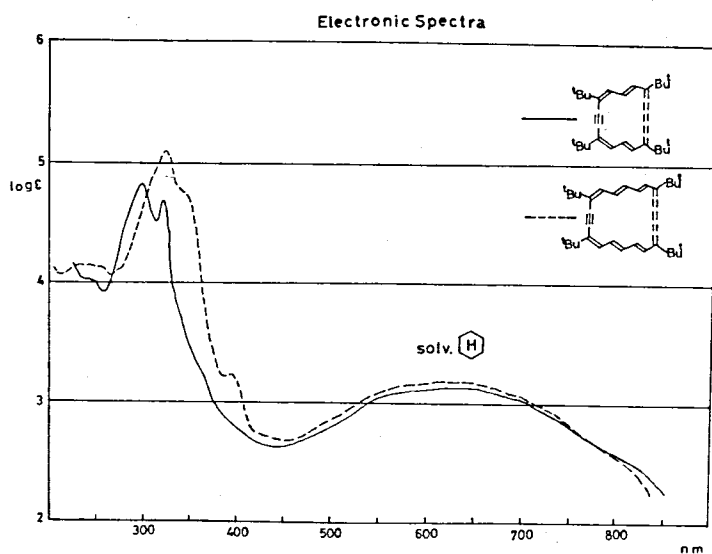


(Fig. 11)

も non-aromatic とする事が予想されているが、上記の結果は定性的にはあるが、これを裏付けるものと考えられる。

§. UVスペクトル

(Fig.12) にニコチン酸中室温におけるトリステート[16]ア
 ル=(8), トリステート[20]アル=(26)のUVスペクトルを示し
 ます。(Fig.13) にTHF中 -78°C におけるトリステート[24]
 アル=(38)のUVスペクトルを示します。

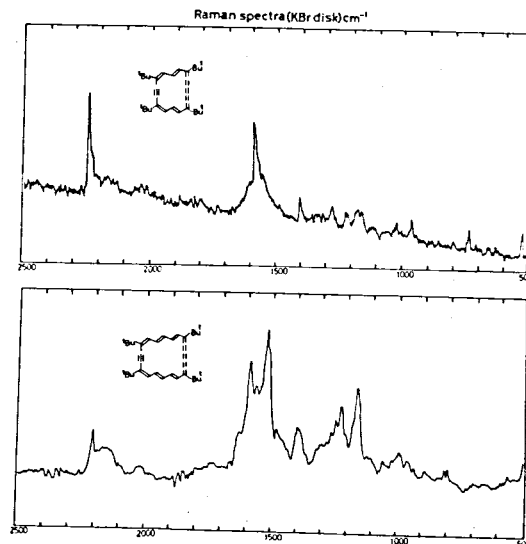
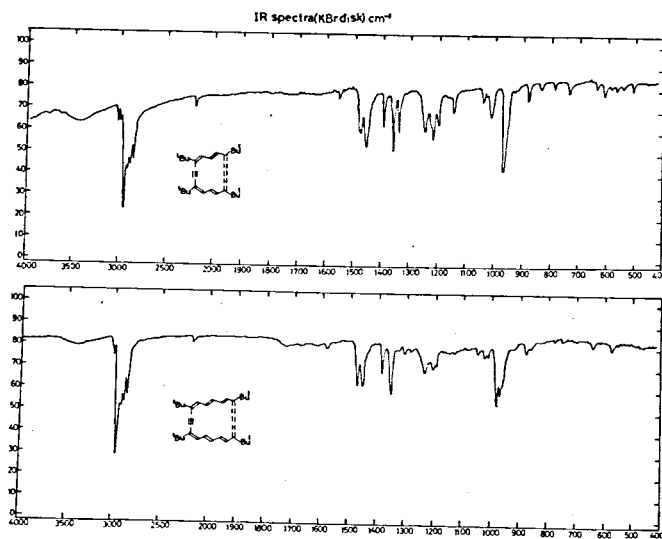


(Fig.12) (上); (Fig.13) (下)

三者を比較してみると、短波長側約300nmの吸収極大は(16), (20), (24)の順に bathochromic shift しているが、長波長側の非常に broad な吸収は3つの系とも類似の様相を呈している。この吸収帯は(4n)アレンに特徴的であって、(4n+2)π系とは対照的である。Longuet-Higgins 及び Salem は(24)アレンに対して若干の考察を加えており、その分子に結合交替(静的15)を考慮する事により吸収スペクトルを説明している。^{42a)} 伊藤田らのヒステート(4n+2)π系において、環が大きいほど吸収帯が broad になる事¹⁾は特に(30)πで著しい)は結合交替を考慮する事により定性的解釈がなされる¹⁾が、この(4n)π系でも吸収スペクトルの解釈は(4n)π系に本質的には結合交替に帰せられるであろう。

§. IR, Raman スペクトル

(Fig. 14), (Fig. 15) にトリステート(16)アレン(21)及び(20)アレン(26)の IR 及び Raman スペクトルを示す。IR スペクトルにおいては $\nu_{C=C}$ は μ m 付近に ca. 2200 cm^{-1} に1本のみ現れている。一方、Raman スペクトルにおいても $\nu_{C=C}$ は μ m 付近に ca. 2200 cm^{-1} に(16)アレンはかなり鋭く、(20)アレンはやや broad なすそを供して現れている。これは通常のアレンに結合の $\nu_{C=C}$ 吸収領域であり、(4n+2)π系は ca. 2080 cm^{-1} というアレンに結合及び π 結合の丁度中間に吸収を有している⁵⁸⁾ のと異なっている。

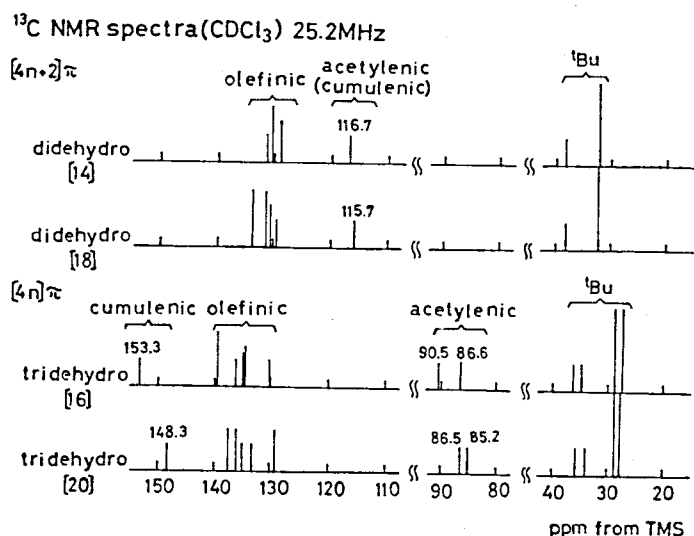


(Fig.14)(上); (Fig.15)(下)

注目されるのはフムニ系集合の $\nu_{C=C}$ である。IR, Raman
いすれにおいても予想される $1900 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は
存在する。これについてこの場合、フムニ部分の伸縮
振動による吸収が禁制遷移のため現れないもの
か、フムニ部分がかなり束縛されているため吸収されな
いのか、という理由が考えられるが詳細に検討は定かでない。

§ ^{13}C NMR スペクトル

^1H NMR スペクトル及び IR, Raman スペクトルから、 ^{13}C NMR スペクトルは結合交替の存在する事が予想されたが、 ^{13}C NMR スペクトルの検討から、 ^{13}C が更に明らかとなり。 (Fig. 16) に室温におけるビステート $[4n+2]$ π系⁶⁰⁾ ($[14]$, $[18]$ ⁶¹⁾) と低温 (-20°C) におけるトリステート $[4n]$ π系 ($[16]$, $[20]$) の ^{13}C NMR スペクトル測定結果を模式的に示す。

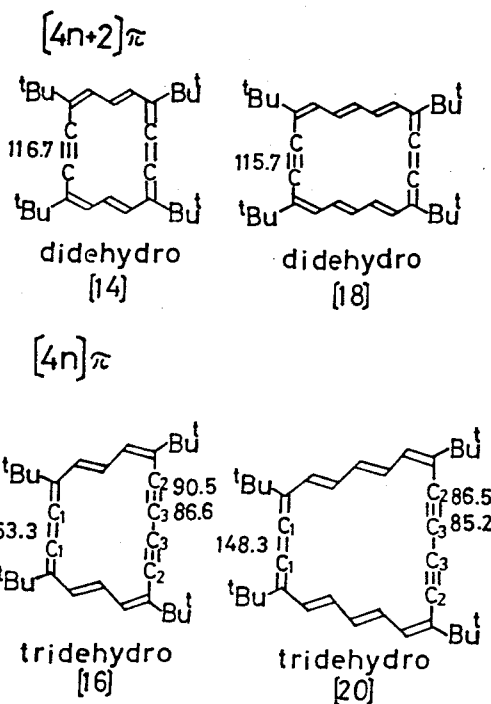


(Fig. 16)

tBu基の化学シフトを相対的に比べると、 $[4n+2]$ π系ではより低磁場側、 $[4n]$ π系ではより高磁場側に現れていることから環電流の効果⁶²⁾は僅かであることが認められるが、やはりこれはかなり大きなものである。注目されるのは sp 混成炭素であって、 $[4n+2]$ π系では、アセチン^{63) 64)} 及び cumulene⁶⁴⁾ 領域の丁度中間に1本の吸収が見られるが、 $[4n]$ π系ではアセチ

$\text{Li}^+\text{B}^-\text{F}_4^-$ に領域性が示され、 Li^+ と B^- とが分かれて
 現れている。これらの事から $[4n+2]\pi$ 系では電子が
 完全に非局在化している事が考えられ、一方 $[4n]\pi$ 系で
 は結合交替の起こっている事が考えられる。

更に興味深い事
 に、この ^{13}C NMRスペク
 トルで、 $[4n]\pi$ 系に
 おいて、アセチレン炭素
 が2本現れている。
 これはジアセチレン結合
 の内側のと外側の炭
 素によるものと考えられ
 従って、 $[16]\pi$ 、 $[20]\pi$
 とも2つのKekulé式
 のうち、(Fig. 17)に示
 した系はブタトリエンと
 ジアセチレン結合をもつ
 構造に近い構造を
 有しているものと考えら



れる。なお、内側の炭
 素をより高磁場側に assign したのは、ジアセチレン結
 合を有する環状ポリイン⁶³⁴⁾からの類推であつた確実な
 ものでは無い。また、内側の炭素と外側の炭素の化学シ
 フト差が $[20]\pi$ より $[16]\pi$ の方が大きい事については
 共役の大きさの程度の違い、アセチレン結合の磁気異
 方性の違い、アセチレン結合のひずみの大きさの違い
 などの原因が考えられるが、分子モデルから考え

7 [20]πより[16]πの方がひずみが大きい事、アセチレン結合の化学シフトはひずみの効果に敏感である⁽⁵⁾事を考えると、ひずみの効果に起因する所が大きいので「18e⁺か」と考えられる。

sp²混成炭素に属している。詳細なassignは難かしく、また、重たっているシグナルもあるので、詳しい言及は出来ない。また、ブタジエンのα炭素についてはアリレン領域に混在しているものと考えられる。

以上の様に、¹³C NMRスペクトルから、トリステート⁽⁴⁾系における結合交替が明確となった。

6) 実験の部

1. 3,7,12,16-Tetra-*t*-butyl-1,8,10-trisubstituted [16]annulene (8)

3,6,10-Tri-*t*-butyl-2,7,9-dodecatriene-4,11-diyne-6-ol-1-al (4).

窒素気流下、(1) 1.75 g (8.33 mmol) の 100 ml 無水エーテルを氷-食塩で冷却し、これに *n*-BuLi-*n*-ヘキサン溶液 5.6 ml (19.87 mmol) を 5 分で加え、次いで (2) 1.82 g (8.35 mmol) の 60 ml 無水エーテル溶液 60 ml を -9 ~ -1°C, 1 時間に加える。氷冷下 30 分、次いで室温 (ca. 20°C) 2.5 時間かくはんする。得らぬ薄赤橙色溶液を水にあげ、水層をエーテルで抽出後、有機層を食塩水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に濃縮する。得らぬ黄色粘稠油状物を酢酸 10 ml, 水 10 ml に溶かし、室温で 12.5 時間かくはんする。反応混合物を水にあげ、水層をエーテルで抽出し、

有機層を合わせて食塩水、重曹水で洗滌後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。減圧下に溶媒を留去して得らる黄色粘稠油状物をシリカゲル(ワコケル) 80g, n-ヘキサン, ベンゼン, エーテル系でフロマト分離する。ベンゼン系で少量の原料(1), (2) が溶出(1, 2) (4) は 1~5% エーテル-ベンゼンにより溶出する。淡黄色油状固体として 2.02g 得らる。収率 57% (2段階)。(4) は結晶性の悪い化合物であるが、少量の n-ヘキサンで再結晶すれば、無色プリズム晶として得らる。

mp. 80.5~82.0°C; Mass (m/e), 354 (M⁺), 297 (M-57); IR (KBr-disk), 3480-3400 broad m(OH), 3300, 3280 m (doublet, C≡CH), 2210, 2085 w (C=C), 1674 vs, 1653 s (doublet, C=O), 1580 m (C=C), 977 m (trans-CH=CH) (cm⁻¹); NMR (CCl₄) τ -0.14 (d, J=7.5 Hz, 1H, CHO), 2.93 (dd, J=10.5, 15 Hz, 1H, H₈), 3.69 (d, J=10.5 Hz, 1H, H₉), 3.85 (d, J=7.5 Hz, 1H, H₂), 4.07 (d, J=15 Hz, 1H, H₁), 6.58 (s, 1H, C≡CH), 8.09 (broad s, 1H, OH), 8.73, 8.83, 8.91 (各 s, 各 9H, tBu).

Found: C, 81.35; H, 9.74%. Calcd for C₂₄H₃₄O₂: C, 81.31; H, 9.67%.

1,6,9,12-Tetra-*t*-butyl-2,4,10,12-tetradecatetraene-6,13-dione-9-ol-1-one (5).

(4) 2.02g (5.71 mmol), C₇F₇CO=1.40g (14.0 mmol) の 30ml エタール溶液に、氷=下、水酸化ナトリウム 0.30g (17.50

mmol) の水 3 ml, エーテル 3 ml 溶液を滴下する。直ちに
 着色する。氷冷下 1 時間、更に室温 (20°C) 18 時間か
 くはした後、反応混合物を水にあげ水層をエーテルで抽出
 する。有機層を合わせて食塩水で洗滌後、無水
 硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧蒸
 縮して得られる黄色油状物をシリカゲル (70-80 mesh,
 ベンゼン、エーテル系でカラクラマトする。(5) は 1% エーテル
 ベンゼンにて溶出し、1~5% エーテル-ベンゼンにて少量の
 (6) が回収される。(5) は黄色油状固体として 1.86 g
 得られる。収率 76%。¹⁰ $n_D^{20} = 1.457$ 再結晶するとい
 無色結晶として得られる。mp. 62.0~63.0°C; Mass
 (m/e), 436 (M⁺), 379 (M-57); IR (KBr-disk),
 3405 ^{broad} m (OH), 3300 m, 3260 w (doublet, C≡CH), 2080 w
 (C≡C), 1674 s (C=O), 1594 ^{vs} (C=C), 981 s (trans-CH=CH) cm⁻¹,
 NMR (CCl₄) τ 2.25 (dd, J=11.15 Hz, 1H, H₃), 3.03
 (dd, J=11.15 Hz, 1H, H₁₀), 3.49 (d, J=15 Hz, 1H, H₂),
 3.65 (d, J=11 Hz, 2H, H₄, H₁₁), 4.02 (d, J=15 Hz, 1H, H₉),
 7.66 (s, 1H, C≡CH), 7.84 (s, 1H, OH), 8.79, 8.84, 8.86,
 8.91 (各 s, 36H, tBu).

Found: C, 82.86; H, 10.26%. (calcd for C₃₀H₄₄O₂):

C, 82.51; H, 10.16%.

3,7,10,14-Tetra-*t*-butyl-4,6,11,13-hexadecatetraene-
 1,8,15-triene-3,10-diol (6).

H₂C≡CLi·EDA complex 0.7 g (7.6 mmol) と T₄ + Li

カスを通じながら、無水THF 50ml を加える。10分
 後 (51404 mg (0.93 mmol)) の 30ml 無水THF 溶液
 を室温にて20分て加える。更にアセリニカスを10分通
 じ、後室温で3時間かす。氷-食塩で全
 部17、^{中和} NH₄Cl 水溶液 15ml を加えて水解。そのち、各
 応混合物を水にあげ、水層はエーテルで抽出する。有
 機層をあわせて食塩水で洗滌。そのち無水硫酸マ
 グネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮して
 得られ、黄色油状物をシリカゲル (フエゲル) 30g, ハキシ
 -20% エーテル-ヘキサンにてクロマト精製する。得られ (6) は
 淡黄色固体と 17435 mg 得られ。収率は100% 定量
 的である。n-ヘキサンで再結晶する。得られ、無色結晶と
 17 得られ。mp. 110.5~111.0°C; Mass (m/e), 462 (M⁺),
 444 (M⁺-18), 405 (M⁺-57), 387 (M⁺-57-18); IR (KBr-disk)
 3570, 3430 m (^{doublet} OH), 3295, 3260 m (doublet, C≡CH), 2200,
 2120, 2090 v w (C≡C), 980, 961 v s (doublet, trans-CH=CH)
 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) τ 2.97 (dd, J=10.5, 15 Hz, 2H, H₅,
 H₁₂) 3.64 (d, J=10.5 Hz, 1H, H₆ or H₁₃), 3.72 (d, J=10.5
 Hz, 1H, H₆ or H₁₃), 4.01 (d, J=15 Hz, 1H, H₄ or H₁₁), 4.11
 (d, J=15 Hz, 1H, H₄ or H₁₁), 6.77 (s, 1H, C≡CH), 7.55 (s, 1H,
 C≡CH), 8.12 (broad s, 2H, OH), 8.81, 8.83, 8.92, 8.98
 (各 s, 36H, +Bu).

Found: C, 83.29; H, 9.92%. (calcd for (C₃₂H₄₆O₂):
 C, 83.06; H, 10.02%.

3,7,10,14-Tetra-*t*-butyl-4,6,11,13-cyclohexadecatetra-
ene-1,8,15-triene-3,10-diol (7)

高圧希釈装置を用い、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.9 g (15 μmol)
のヒトリニ-60 ml, エーテル 60 ml, メタノール 30 ml 溶液を
加熱還流しておく。24 h (6) 488 mg (1.06 μmol)
のヒトリニ, エーテル, メタノール各 30 ml 溶液を高圧希釈滴

下ポートを用いて 50-64°C, 24 時間にて滴下する。更に
約 50°C で 13 時間かくはん還流した後溶媒を
減圧下に濃縮する (bath 温 40°C)。得らるる固体

をエーテルで洗って、2N HCl 100 ml にあける。水層をエ
ーテルで3回抽出し、その有機層をあわせて 2N HCl,
水、重碳酸水の順に洗滌する。無水硫酸マグネシウ
ムで乾燥した後溶媒を減圧下に濃縮する。得
らるる褐色固体をベンゼンに溶かし、シリカゲル (170 g)

30 g, ベンゼン-10% エーテル-ベンゼン系にてフロート精製
する。ベンゼンにてジアステオマーの一方 (7a) 103 mg (48
率 21%) が、1~5% エーテル-ベンゼンにて他方 (7b) 69
mg (48 率 14%) が溶出する。(7a): 石油エーテルより

再結晶すれば無色結晶として得らる。mp. 217.5
~219.0°C (dec.); Mass (m/e), 460 (M^+), 443 ($M-17$),
403 ($M-57$); IR (KBr-disk), 3575, 3540 cm^{-1} (OH),
2230, 2175, 2135 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 965 s (trans- $\text{CH}=\text{CH}$) cm^{-1} ;

NMR (CDCl_3) τ 2.93 (dd, $J=11, 15 \text{ Hz}$, 1H, H_7 or H_{14}),
3.08 (dd, $J=10, 15 \text{ Hz}$, 1H, H_7 or H_{14}), 3.48 (d, $J=10 \text{ Hz}$, 1H,

H₈ 1.15), 3.67 (d, J=11 Hz, 1H, H₈ 1.15), 3.93 (d, J=15 Hz, 1H, H₆ 0.13), 3.95 (d, J=15 Hz, 1H, H₆ 0.13), 8.04 (broad s, 2H, OH), 8.81, 8.86, 8.91, 8.98 (各 s, 36H, tBu).

Found: C, 82.98; H, 9.64%. Calcd for C₃₂H₄₄O₂:
C, 83.43; H, 9.63%.

(7c): n-A°=α=βより再結晶すれば無色結晶として得
らる。mp. 187.0~188.0°C; Mass (m/e), 460 (M⁺),
443 (M-17), 403 (M-57); IR (KBr-disk), 3545, 3455 cm⁻¹
(doublet, OH), 2230, 2180, 2135 cm⁻¹ (C≡C), 963 cm⁻¹ (trans-CH=CH)
cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 2.57-4.16 (m, 6H, olefinic H),
8.06 (broad s, 2H, OH), 8.80, 8.84, 8.93 (各 s, 36H, tBu).

(7c) は (7a) よりも有機溶媒に対する溶解度が悪く、充
分な NMR 解析はできなかつた。IR, NMR, Mass の比較
より (7a) と非常に類似している。

Found: C, 83.13; H, 9.79%. Calcd for C₃₂H₄₄O₂:
C, 83.43; H, 9.63%.

3,7,12,16-Tetra-*t*-butyl-1,8,10-trisubstituted
[16]annulene (8)

(7aより): 窒素気流下 (7a) 47mg (0.11 mmol) の 20 ml
エーテル溶液をドライアイス-エタノール bath にて -55°C まで
冷却する。^{粉末状 (LK)} SnCl₄ 2420.7 mg (7.5 mmol) を加える。次に
塩化水素を飽和したエーテル 2 ml を加えると徐々に発
色を始め 2~3 分後には濃青色溶液となる。5 分
間、同じ温度でかくはんし、反応混合物を氷水

にあげ、すばやく氷水、氷食塩水で洗い、ドライアイス温度にて無水炭酸カリウムで乾燥する。エーテルを氷浴にて注意深く減圧濃縮し、液を少量残して Merck Filミナ 30 g, n-ヘキサンにてフロート精製すると、紫から濃青色結晶 38 mg が得られる。収率 84%。

(7b) からのも上と同じ操作により同様に 42% 収率で (8) が得られる。

(8) は空気(酸素)、熱に対して不安定であり、完全に溶解を濃縮してしばらくすると青色結晶が次第に褐色がかる。また、シリカゲル, Woelm Filミナによる精製では一部あるいは完全に分解した。反応操作は低温ですみやかに進行する必要がある。別の実験では収率が約 45% まで低下する事もあった。

(8) の分析サンプルは、ドライアイス温度にて n-ヘキサンから再結晶し、窒素気流下 n-ヘキサン = 1.5 ml, メタノール 0.5 ml 次いで 3 ml メタノールにて 3 回洗う事により得られる。濃青色葉状晶. mp. 155.5 ~ 157.0°C (dec.); Mass (m/e), 426 (M⁺), 401 (M-15), (M-57); IR (KBr-disk), 2215 cm⁻¹ (C≡C), 969 s (trans-CH=CH-) cm⁻¹; Raman (KBr-disk), 2230 s (C≡C) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 30°C, Fig. 3) T-7.10 (dd, J=11.0, 15.5 Hz, 2H, H_c), 5.81 (d, J=11.0 Hz, 2H, H_d), 5.85 (d, J=15.5 Hz, 2H, H_e), 7.39, 7.43 (各 s, 3.6H, tBu); (CDBr₃, Table 1.); (THF-d₈, Table 2.); ¹³C NMR (CDCl₃, -20°C, Fig. 16, ppm down field from TMS),

27.4, 28.7 (Me), 34.7, 36.3 (tBu 7-11 根), 86.6, 90.5
(acetylenic), 130.2, 134.6, 135.9, 136.1, 139.5 (olefinic),
153.3 (cumulenec); UV $\lambda_{\max}^{\text{H}}$ (E), 245 (10,200), 279*
(34,400), 294 (66,700), 317 (47,600), 361* (1,930), 391*
(730), 464* (490), 626 (1380), 699* (1,170), 810* (380) nm.

Found: C, 89.99; H, 10.13%. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{42}$:
C, 90.08; H, 9.92%.

(8) は結晶状態では比較的安定であり室温 (15°C)
で数時間、低温暗所で数週間保存できる。これは
酸化被膜におおわれいるためではないかと考えらる。

しかしながら溶液状態では空気、熱に対して不安定
であり、かなり容易に分解する。(Fig. 18) に各種条件
下における分解速度を示した。酸素を吹込んだニフ
ロキシラン、あるいは THF で測定した場合に分解が
早くなる事より (8) が酸素に不安定である事がわかる。

(8) 3.288×10^{-4} (mol/l) ニフロキシラン中、15°C、暗所、真空
下における半減期は約 9 時間であると見積
らる。なお、分解するにつれて (8) の青色溶液は赤みか
かり、赤色溶液を経て黄色溶液となる。分解生成物の
構造を決定する最終的には事はできるものと思われる。

1,5,8,12-Tetra-*t*-butyl-Cyclohexadecane (9)

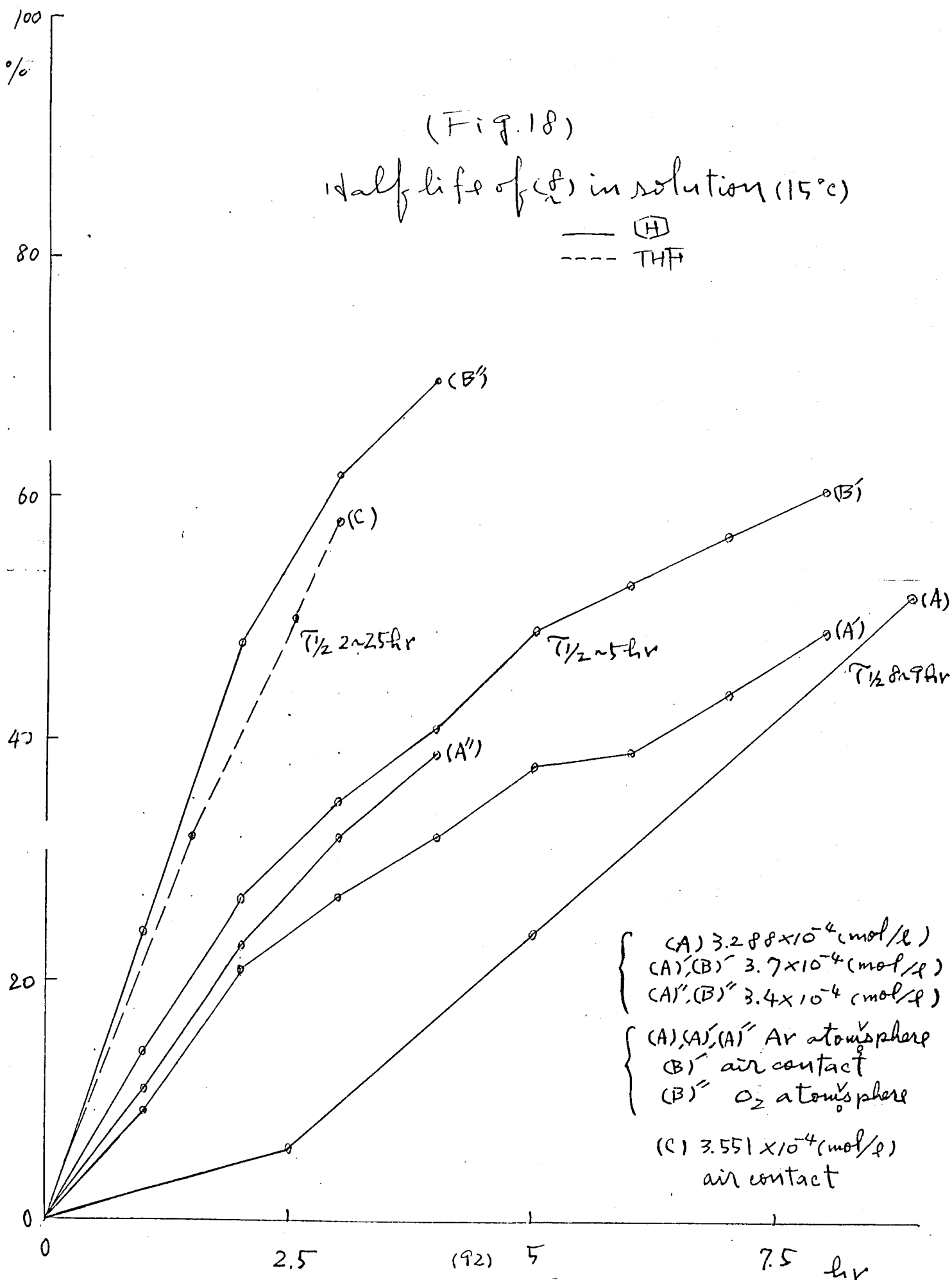
(8) 38 mg (0.089 mmol) の 25 ml 酢酸エチル溶液を
氷-食塩水に含み、水素ガスを満たす。PtO₂: 1 ~ 3 H₂O

100mgを加え、次いで酢酸、酢酸エチル各10mlを加える。 $-15 \sim -20^{\circ}\text{C}$, 1時間後に濃青色はほぼ透明となる。更に1時間かき回した後室温にて2時間かき回す。溶媒を口留し、エーテルで洗う。有機層を水、食塩水、重碳酸水、水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮して得られる淡黄色油状物を Merkatil 30g, n-ヘキサン, 塩化メレン系でフロマト精製すると淡黄色油状物 35mg が得られる。収率 88%。結晶化の試みは成功したから、異性体の混合物であると考えられる。Mass, 448 (M⁺), 391 (M-57); NMR (CCl₄) τ ca. 8.88 (m, -CH=, -CH<), 9.11, 9.14 (各 s, t-Bu)。
はお(8)のCT錯体合成の試みは、分解が進行し、成功したから。

2. 3,7,10,16-Tetra-t-butyl-1,8-bisdehydro [16]annulene (16)

3,6,12-Tri-t-butyl-2,7,9,11-tetradecatetraene
4,13-dione-6-ol-1-al (12).

窒素気流下、(8) 0.70g (3.3 mmol) の 60ml 無水エーテル溶液を氷-食塩水で冷却する。これに n-BuLi-n-ヘキサン溶液 2.4ml (ca. 3.6 mmol) を $-15 \sim -10^{\circ}\text{C}$ で加える。次いで (10) 0.80g (3.3 mmol) の 30ml 無水エーテル溶液を -15°C , 20分で滴下する。同じ温度で30分、更に室温で17



時間)がくはく(12)ち、得られ、淡黄色溶液を水に
 あけ、水層をエーテルで抽出後、有機層を食塩水で
 洗條する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥
 後、減圧で濃縮する。得られ、黄色半粘稠油状
 物を酢酸4ml, 水6mlに溶かし、室温で44時間か
 くはくする。反応混合物を水にあげ、水層をエーテルで
 2回抽出し、有機層をあわせて水、重碳酸水で洗條する。
 無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧で濃
 縮すると黄色粘稠油状物が得られるが、これをニ
 リカゲル(ワコゲル)80g, ハーゼン, エーテル系でカラムフロートす
 り(12)は5~10% エーテル-ハーゼンにて溶出する。

淡黄色泡状固体769mgを得る。収率62% (2段階)

IR (wat), 3450^{broad}cm(OH), 3300cm(C≡CH), 1685vs(C=O),
 1590cm(C=C), 990(trans-CH=CH-); NMR (cdcl₄) τ -0.10
 (ol, τ = 8H, 2H, CH₂O), 2.90-4.20^{cm⁻¹}(m, 6H, olefinic H), 6.30
 (broad s, 1H, OH), 6.62(s, 1H, C≡CH), 8.76, 8.84, 8.93 (各s,
 27H, +Bu).

1,5,8,14-Tetra-*t*-butyl-2,4,9,11,13-hexadecapentaene
 6,15-diyne-8-ol-1-one (13).

(12) 0.77g (2.0mmol), γ -ブタジエン 0.35g (3.5mmol) の 20ml
 エタール溶液に氷冷下、水酸化トリウム 0.15g (3.8mmol)
 の水、エタール各1ml溶液を加える。氷冷下30分、更に
 室温で70時間かくはく後、反応混合物を水にあげ、
 水層はエーテル抽出する。有機層を合わせて食塩

水で洗滌後無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮して得られ、黄褐色油状物をシリカゲル(ワコゲル)30g, ハンパニ, エーテル系でクロマトする。(13)は5%エーテル-ハンパニで溶出する。黄色針状固体720mg, 収率78%。IR (neat), ν_{max} 3600 (OH), 3240 (C≡CH), 1680 (C=O), 1595 (C=C), 990 (trans-CH=CH) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 2.04-4.22 (m, 4H, olefinic H), 6.75 (s, 1H, C≡CH), 7.50 (broad s, 1H, OH), 8.80, 8.85, 8.87, 8.92 (bs, 36H, tBu)

(13) の Favoskii 反応

KOH 5.2g (9.3mmol) を液体アセトンに suspend 10分おき(13) 141mg (0.305mmol) の 25ml THF 溶液を $-50 \sim -60^\circ\text{C}$, 6時間にて滴下する。更に $-50 \sim -30^\circ\text{C}$, 16.5時間おき(13) 後塩化アセトン粉末 3g を加えて溶解する。液体アセトンと留去して得られ、固体を口過し、エーテルで洗う。溶媒を減圧濃縮して得られ、赤褐色油状物をシリカゲル(ワコゲル)30g, ハンパニ, エーテル系でクロマト精製する。得られ、淡黄色結晶を更に精製することなく, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 塩化水素-エーテルで処理すると意外にもビステクトロ[18]アズレン(19)が生成した。赤色結晶43mg, 収率30% (2段階)。NMR, UV は(19)のデータと一致した。しかしながら, ビステクトロ[14]アズレン(14)よりも目的とするビステクトロ[16]アズレン(16)の生成は認められなかった。(19)の生成は Favoskii 反応の可逆性による

帰せらる。なお、KOHを $\frac{1}{10}$ 量に減らしても、NaOHを用
いた場合にも同様に(13)の生成が認めらる。427-
アルコール基を保護する事を考へた。

1,5,8,14-Tetra-*t*-butyl-*f*-methoxy-2,4,9,11,13-hexa-
decapentaene-6,15-dione-1-one (14)

(13) 130mg (0.28mmol), ミチル硫酸 0.13g (1.0mmol) の無
水エーテル 6ml 溶液を氷中で、粉末 KOH 0.1g (1.8mmol)
を加えて激烈にかき回す。49℃で室温まで戻し 14時
間後に水にあげ、エーテルを抽出し、エーテル層を食塩水
重々うすいで洗う。無水炭酸カリウムで乾燥後、エーテル
を減圧濃縮する。得らる黄色油状物を Merck

TLC に 10g, *n*-ヘキサン, *n*-ヘキサン-*n*-ヘキサン-*n*-ヘキサンでカラムクロマトする。(14)

は *n*-ヘキサンから (1:1) *n*-ヘキサン-*n*-ヘキサン-*n*-ヘキサンで溶出さ
る。淡黄色油状物 134mg を得る。427℃ (ほぼ定量的)

IR (neat), 3200cm⁻¹ (C≡CH), 1670s (C=O), 1585vs (C=C),
995s (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 1.95~4.44
(m, 8H, olefinic H), 6.66 (s, 3H, OMe), 6.73 (s, 1H, C≡CH),
8.76, 8.85, 8.87, 8.94 (s, 36H, ^各 + 13H).

なお、ヒラールにも行ったが、427℃があまり良くない (69%)
うえに後の反応にも支障を生じた。

3,7,10,16-Tetra-*t*-butyl-1,8-bisdehydro [16]
annulene (16)

液相 P = T = P 300ml 中に粉末 KOH 2.2g (37mmol)
を suspended 17 時間。かき回し下へ (14) 132mg (0.277)

mmol) の 60 ml THF 溶液を 約 -50°C , 12~15 時間で
溜下する。約 -40°C , 10 時間さらにかくはんした後、塩
化アニモニウム粉末 2 g を加えて溶解する。液体アニモン
を除去し、そのうち得られた固体を口過し、エーテルで洗滌
する。溶媒を除去し、得られた褐色油状物をシリ
リカゲル(ワコゲル) 40 g, A^{-} セン、エーテル系でクロマト精製する。
かなりの量の副生成物を伴うので (15) の精製はかた
り困難であった。²¹⁾ crude は (15) を用いて脱ヒトキシ
化反応を試みた。(15) (ca. 20 mg) の THF- d_8 溶液
0.3 ml を NMR 測定管に入れ、溶媒を脱気した後、
Ar 気流下に少量の $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び DCl を飽和して
THF- d_8 を 約 -60°C で数滴加える。液は赤色に
着色し (16) の生成が認められる。NMR (THF- d_8 , -60°C ,
FT) τ -6.6 ~ -6.8 (m, inner H), ca. 9.4 (s, tBu). しか
し、やはり (16) のシグナルは小さく、多量に分解物のシグナル¹⁵⁾
であった。しかも (16) は不安定であり、温度を上げるとシ
グナルは消失した。

この様に、Favorskii 反応の収率が悪く (数%)、しかも
(16) が不安定であるため、充分なデータは得られな
が、後に吉川は前述の経路により (16) を合成し、
(Table 3.) に示した様に NMR シグナルの帰属を
行なった。

3. 3,9,14,20-Tetra-*t*-butyl-1,10,12-trisuldehydro-
[20]annulene (26)

5,8,14-Tri-*t*-butyl-2,4,9,11,13-hexadecapenta-
ene-6,15-diene-8-ol-1-al (22)

窒素気流下 (20) 1.26 g (5.34 mmol) の 60 ml 無水エー
テル溶液を氷-食塩で冷却し, *n*-BuLi-*n*-ヘキサン溶液
3.5 ml (ca. 5.3 mmol) を注射器で -13 ~ -11°C, 20 分 で滴
下する。5 分後, (10) 1.30 g (5.33 mmol) の 40 ml 無水エー
テル溶液を -13 ~ -9°C, 40 分 で滴下する。更に同じ
温度で 10 分 かくはん後, 室温に 7 12 時間 かくはんする。

得らぬ橙色溶液を氷にあげ, 水層はエーテルで 2 回 抽出
する。エーテル層をあわせて食塩水で洗い, 無水硫酸
マグネシウムで乾燥する。エーテルを減圧で濃縮し

得らぬ橙色油状物をエーテル 50 ml に溶かし, 3%
酒石酸水溶液 10 ml を加える。5 時間, 室温で かくはん

した後, 反応混合物を氷にあげ, 水層をエーテルで 2
回 抽出する。有機層をあわせて食塩水, 重曹水で
洗い, 無水炭酸カリウムで乾燥する。溶媒を減圧
で濃縮し得らぬ橙色油状物をシリカゲル (70-

ゲル 60 g, *n*-ヘキサン, ヘンゼン, エーテル 系 でクロマト精製する。

ヘンゼン系で未反応の (20), (10) を溶出し, (22)
は 1 ~ 5% エーテル-ヘンゼンに溶出する。淡黄色泡状

固体 1.61 g, 収率 75% (2 段階), mp. 41.0 ~ 41.5°C;

Mass (M₄) 406 (M⁺), 349 (M-57); IR (KBr-disk), 3430 (OH), 3000 (CH₂), 2900 (CH₃), 1600 (C=C), 1450 (C=C), 1380 (C=C), 1250 (C=C), 1100 (C=C), 1050 (C=C), 1000 (C=C), 950 (C=C), 900 (C=C), 850 (C=C), 800 (C=C), 750 (C=C), 700 (C=C), 650 (C=C), 600 (C=C), 550 (C=C), 500 (C=C), 450 (C=C), 400 (C=C), 350 (C=C), 300 (C=C), 250 (C=C), 200 (C=C), 150 (C=C), 100 (C=C), 50 (C=C), 0 (C=C).

3305 m ($C\equiv CH$), 2080 w ($C\equiv C$), 1677 v s ($C=O$), 1610 v s ($C=C$), 991, 976 s (doublet, trans- $CH=CH$) (cm^{-1}); 1H NMR ($CDCl_3$) δ -0.36 (d, $J=8$ Hz, 1H, CHO), 2.20-4.24 (m, 8H, olefinic H), 6.59 (s, 1H, $C\equiv CH$), 6.96 (broad s, 1H, OH), 8.77, 8.84, 8.92 (各 s, 27H, tBu).

(22) の結晶化の試みは成功した。

(22) の 2,4-Dinitrophenylhydrazine

(22) 120 mg (0.345 mmol) の 20 ml エタノール溶液を氷で冷やし、24 h 2,4-dinitrophenylhydrazine 100 mg (0.505 mmol) のリニウム 2 ml, エタノール 2 ml 溶液を加える。徐々に室温に戻し、1.5 時間かき回す。溶媒を減圧で濃縮し、生じた結晶をエタノールで溶かし、シリカゲル (70-75 μ m) 40 g, n-ヘキサン、エタノール系で 2 回フラット精製すると赤橙色結晶 106 mg が得られる。収率 52%。分析用サンプルはエタノールで再結晶して得られる。赤橙色針状結晶 mp. 138.5~140.0 $^{\circ}C$

Found: C, 69.62; H, 7.37; N, 9.77%. Calcd for $C_{34}H_{42}O_5N_4$: C, 69.60; H, 7.22; N, 9.55%.

1,7,10,16-Tetra-*t*-butyl-2,4,6,11,13,15-octadecahexene-8,17-dione-10-ol-one (23)

(22) 0.87 g (2.1 mmol), Et_3N 0.60 g (6 mmol) の 50 ml エタノール溶液を氷で冷やし、24 h 酢酸 (ナトリウム) 0.20 g (5 mmol) の エタノール 2 ml, 水 2 ml 溶液を加える。直ちに褐色に着色する。同じ温度で 20 分、室温で 14 時間かき回す。

する。反応はTLCで追跡したが、この場合非常に遅い。得
 られた反応混合物を水にあげ水層をエーテル3回抽出
 した後有機層をあわせて食塩水で洗滌する。溶媒を
 無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧で濃縮す
 る。得られた黄褐色油状物をシリカゲル60g, ^(777ゲル)ヘキサン, エ
 ーテル系にてカラムクロマトする(ヘキサン/エーテル=1~5%エーテル-ヘキサン
 にて(23)が溶出する。淡黄色固状固体650mg, 収率
 62%。残った5%エーテル-ヘキサンにて未反応(22)206mg
 が溶出する(回収率31%、収率81%)。 (23): mp.
 59.5~60.5°C; Mass (m/e), 488 (M⁺), 431 (M-57); IR
 (KBr-disk), 3465 broad m (OH), 3315 m (C≡CH), 2080 w (C≡C),
 1675 s (C=O), 1592 vs (C=C), 997 vs (trans-CH=CH-) cm⁻¹;
 NMR (CDCl₃) δ 2.47-4.19 (m, 10H, olefinic H), 6.65 (s,
 1H, C≡CH), 7.43 (broad s, 1H, OH), 8.81, 8.84, 8.87, 8.91 (s, 36H,
 tBu).

(23)の結晶化の試みは成功した。2,4-D合成も副生
 成物が多く充分はデータは得られなかった。

3,9,12,18-Tetra-*t*-butyl-4,6,8,13,15,17-eicosahexa-
 ene-1,10,19-triene-3,12-diol (24).

無水THF 70ml, アセリニクスを通した後、氷-食塩
 冷却下 HCl=Li·EDA 1.2g (13mmol) を加える。次に
 (23) 688mg (1.41mmol) の無水THF溶液50mlを-11
 ~-12°C, 50分て加える。更に10分アセリニクスを通した後
 -8~-2°C, 1時間かけておく。得られた淡黄色溶液

を再び氷-食塩で洗浄し、塩化アセトン水溶液 20 ml を滴下し水分解する。反応混合物を水にあげエーテルで2回抽出する。有機層をあわせて水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮

して得られる黄色油状物をシカゲル(70-ゲル) 30g, 17セシ, エーテル系でフコマ特精製する(24)は淡黄色泡状固体として 671mg 得られる。収率 93%. mp. 43.0~45.0°C;

Mass (m/e), 514 (M⁺), 496 (M-18), 457 (M-57); IR (KBr-disk) 3540-3460^{broad} (OH), 3300 (C≡CH), 2195, 2080 (C≡C), 989 (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 2.93-

4.28 (m, 10H, olefinic H), 6.67, 7.55 (各 s, 各 1H, C≡CH), 8.00 (broad s, 2H, OH), 8.82, 8.84, 8.93, 7.00 (各 s, 36H, tBu).

3, 5-dinitrobenzoate にする試みは成功しなかった。

3, 9, 12, 18-Tetra-*t*-butyl-4, 6, 8, 13, 15, 17-cyclaeicosahexaene-1, 10, 19-triyno-3, 12-diol (25).

高度希釈装置を用い、Cu(OAc)₂·H₂O 3.2g (16mmol) の 5% 溶液を 80ml, エーテル 80ml, メタノール 40ml 溶液を加熱還流しておく。24 (24) 363mg (0.706mmol) の 5% 溶液を、エーテル, メタノール各 40ml 溶液を高度希釈滴下

ポートを用いて 52~63°C, 28 時間で滴下する。更に 63~65°C, 4 時間かけて還流したのち、室温まで戻す。得られる反応混合物を減圧下に約 1/3 量まで濃縮 (bath 温度約 35°C), 2NHCl 100ml にあげ水層はエーテルで3回抽出する。有機層をあわせて 2NHCl, 水, 重曹水で洗浄,

1. 無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧濃縮し得らぬ褐色固体をヘキサンに溶かし、シリカゲル(ワコゲル)40g, ヘキサン, エーテル系でカラムクロマトする。ヘキサンにエーテルアステロマーの5(25a)96mg (42%⁵27%)が1.1~5% エーテル-ヘキサンにてイセ5(25b)137mg (42%⁵38%)が溶出する。(25a): 淡黄色結晶, mp. 217.5~219.5°C (dec.); Mass (m/e), 512 (M^+), 495 ($M-17$), 445 ($M-57$); IR (KBr-disk), 3570s, 3470w (OH), 2225w, 2130vw ($C\equiv C$), 981vs (trans-CH=CH-) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) τ 2.88-4.14 (m, 10H, olefinicH), 7.96 (broad s, 2H, OH), 8.80, 8.83, 8.92, 8.93 (各s, 36H, tBu).

Found: C, 83.97; H, 9.64%. Calcd for $C_{36}H_{48}O_2$: C, 84.32; H, 9.44%.

(25b): 淡黄色結晶, mp. 214.0~215.0°C (dec.); Mass (m/e), 512 (M^+), 495 ($M-17$), 445 ($M-57$); IR (KBr-disk), 3520s (OH), 2225w, 2175, 2130vw ($C\equiv C$), 990, 978vs (doublet, trans-CH=CH-) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) τ 2.88-4.21 (m, 10H, olefinicH), 7.95 (broad s, 2H, OH), 8.79, 8.83, 8.92, 8.93 (各s, 36H, tBu).

Found: C, 84.39; H, 9.54%. Calcd for $C_{36}H_{48}O_2$:²⁰ C, 84.32; H, 9.44%.

3,9,14,20-Tetra-*t*-butyl-1,10,12-trisubstituted [20]annulene (25b).

窒素气流下 (25a) 3.1mg (0.061 mmol) の 40ml エーテル

溶液をドライアイス-エタノールミクスに -60°C まで冷却する。

~~実験~~ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g (6.6 mmol) を加え、次に塩化水素を飽和したエーテル 2 ml を加えると徐々に発色を始め濃青色溶液が得られる。 $-55 \sim -60^{\circ}\text{C}$, 5 分かくはんした後、反応混合物を氷水にあげる。エーテル層を氷水、氷食塩水で洗った後、低温で炭酸カリウムに^{無水}乾燥する。エーテルを氷浴にて注意深く^{無水}減圧濃縮し、液を少量残して Merck Alunit 20 g, n-ヘキサンに^沸つろり精製すると青色結晶として (26) 26 mg が得られる。収率 90%。

(25b) から同法で 4 収率 85% で (26) が得られる。(26) の分析サンプルは、ドライアイス温度にて n-ヘキサンから再結晶し、窒素気流下 n-ヘキサン、メタノールで洗う事によって得られる。濃青色結晶. mp. $174.0 - 175.0^{\circ}\text{C}$ (dec.); Mass (m/e), 478 (M^+), 463 ($M-15$), 421 ($M-57$); IR (KBr disk) 2200 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$), 987, 976 cm^{-1} (doublet, trans- $\text{CH}=\text{CH}$); Raman (KBr disk) 2210 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 36°C , Fig. 5, Table 4.) τ -3.86 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, 2H, H^b or H^d), -3.69 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, 2H, H^b or H^d), 5.39 (d, $J=11\text{ Hz}$, 2H, H^e), 5.57 (d, $J=15\text{ Hz}$, 2H, H^a), 5.83 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, 2H, H^c), 9.32, 9.35 (各 5, 36 H, tBu). 15 および 70°C 測定下には速やかに分解する。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , -20°C , Fig. 6, ppm down field from TMS), 27.9, 28.9 (Me), 34.0, 35.7 (tBu の 7 本), 85.2, 86.5 (acetylenic), 129.0

133.3, 135.0, 136.0, 137.5 (olefinic), 148.3 (cumulenic);
UV $\lambda_{\max}^{(H)}$ (ϵ), 264 (14,400), 279 (13,400), 317* (ϵ , 1,200),
331 (13,000), 351* (132,000), 404 (1,850), 637 (1,620),
705* (1,210), 800* (440) nm.

Found: C, 90.24; H, 9.85%. Calcd for $C_{36}H_{46}$:
C, 90.31; H, 9.69%.

(2b) は結晶状態では比較的安定であるが、(8) は不安定である事がわかる。即ち、(2b) の結晶は室温では数日で、窒素雰囲気下、冷蔵庫中 ($ca. 0^{\circ}C$) しか光して放置しておいても数週間以内に分解し、青色結晶は淡黄緑色固体となる。しかしながら、希薄な溶液状態では(8) も安定であり、(2b) 3.18×10^{-4} (mol/l), ニプロタン中、 $25^{\circ}C$, 暗所、アルゴン雰囲気下における半減期は約16時間であると見積られる。また、濃厚溶液は熱的に不安定であり、例えは、NMR測定下 ($36^{\circ}C$) では徐々に分解が起り、測定終了時 ($ca. 20$ 分後) にはほぼ完全に分解して赤みのかかった褐色溶液となる。更に温度を上げると速やかに分解する。

(2b) のCT錯体合成の試み

(2b) 8 mg (0.017 mmol) の 2 ml トルエン溶液に、2,4-クハニト
ロフルレン 6 mg (0.019 mmol) のトルエン 1 ml, エタノール 1 ml 溶液
を加え、ドライアイス温度で放置する。溶液の色は青緑色となり、
黒い結晶が析出する。結晶を口過し、トルエン-エタノール
溶液で洗滌する。緑色結晶が得られる。mp. $ca. 19^{\circ}C$

(dec.)

Found: C, 66.39; H, 4.96; N, 7.92%. Calcd for $(C_{49}H_{47}O_7N_3)$ (1:2付加体と17): C, 67.14; H, 5.09; N, 7.58%

4. 3,11,16,24-Tetra-*t*-butyl-1,12,14-trisubstituted [24]annulene (38)

7-*t*-Butyl-9-trimethylsilyl-2,4,6-nonatriene-
8-ynal (29)

酸性シリル化縮合: (27) 5.0g (0.024mmol), Et_3N 2.0g
(0.023mmol), 酢酸 2.0g (0.033mmol) の 150ml エタールに溶

液に、かくはん窒素気流下、クロトニルヒド 1.70g (0.024
mol) の 100ml エタール溶液を室温、34時間かけて滴下

する。液は次第に着色し、黒赤色となる。14時間かくはん後、
液を約1/3量まで濃縮し、水を加える。水層をエーテルで4回

抽出する。有機層をあわせて食塩水、重曹水で洗滌後、
無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃

縮して得られる黒赤色油状物をシリカゲル(70メッシュ) 100g,
60g, Merck アルミナ 30g, n-ヘキサン, ベンゼン系でクロマト精製

すると未反応 (27) 789mg が回収された。目的とする1付加
体 (29) は赤色油状物として 3.79g が得られる。収率 61%。

2付加体はほとんど得られなかった。

Isler 法: 文献に従って行い、2段階 77% の収率で
得られた。各段階蒸留精製容易で反応としては上記
方法よりよいと進む。(29) の分析データは文献と一致した。

7-*t*-Butyl-2,4,6-nonatriene-8-ynal di-
methyl acetal (32)

(29) 4.80 g (18.5 mmol) 960 ml エタノール溶液に氷冷下
1*N* 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml (50 mmol) を加える。直ちに
赤色溶液となる。同じ温度から室温まであげ、6 時間
かき回す。反応混合物を氷にあげ水層をエタノールで
2 回抽出する。有機層をあわせて食塩水で洗い、無水硫酸
マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、

シリカゲル (70-ゲル) 100 g, *n*-ヘキサン, ヘキシ系でクロマト精
製すると赤橙色油状物として (30) 2.97 g が得られる。収
率 89%。得られる (30) をオクタノール 50 ml に加え、

少量の *p*-トルエンソルホン酸をメタノール 5 ml に溶かした液を加
え、室温で 8 時間かき回す。これを無水炭酸カリウ
ム 30 g を加え、1 時間かき回し、その後塩を通過し、エタノール
で洗滌する。溶媒を減圧で濃縮し、Merkal 3 280 g,

n-ヘキサン, ヘキシ系でクロマト精製すると赤橙色油状物
2.97 g が得られる。収率 79% (2 段階 71%)。bp. 72~
86°C / 3.1×10^{-3} mmHg 淡黄色液体。Mass (m/e), 234 (M^+),
177 ($M-57$); IR (neat), 3160 m ($C \equiv CH$), 2100 vw ($C \equiv C$), 1200-
1000 vs (acetal $C-O-C$); 1H NMR ($CDCl_3$) δ 2.58-5.50 (m, 6H,
olefinic H), 6.71 (s, 1H, $C \equiv CH$), 6.77 (s, 6H, Me), 8.85 (s,
9H, *t*Bu),

7,10,18-Tri-*t*-butyl-2,4,6,11,13,15,17-eicosaheptaene-
8,19-diglycero-10-ol-1-al (34)

(32) 1.17g (5.00mmol) の無水THF溶液を氷-食塩水で冷却する。窒素気流下 n-BuLi-n-ヘキサン溶液 3.3ml (ca. 5.0mmol) を $-11 \sim -6^\circ\text{C}$ で加える。溶液は最初橙色となり、更には、黒緑色となる。5分が経く後、(31) 1.20g (4.44mmol) の無水THF溶液 60ml を $-11 \sim -12^\circ\text{C}$ 、20分で滴下する。やや褐色から、黒色溶液を更に -12°C 、10分冷却して室温で30分が経く(そのうち食塩水にかけ、水層はエーテルで2回抽出する。有機層をあわせて食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮して得られた橙色油状物をシリカゲル(Mark) 50g, n-ヘキサン, ヘキサン, エーテル系でカラマクロマトする。n-ヘキサンから(1:1) n-ヘキサン-ヘキサニにて未反応(32), (31) 約 600mg が溶出(そのうち、(34) 1.60g がヘキサニから1% エーテル-ヘキサニにて溶出する。収率 79% (2段階), (33) がシリカゲルカラマで分解された(34) となる事がわかった。黄色固体 mp. $60.5 \sim 62.5^\circ\text{C}$; Mass (%), 458 (M^+), 401 ($\text{M}-57$); IR (KBr-disk), 3440 broad m (OH), 3310 m ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2080 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1673 vs ($\text{C}=\text{O}$), 1608 vs ($\text{C}=\text{C}$), 997 vs (trans- $\text{CH}=\text{CH}$) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) τ 0.43 (d, T=8H, CH_2), 2.08-8.27 (m, 12H, olefinic H), 6.63 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 6.70 (broad s, 1H, OH), 8.78, 8.84, 8.91 (各 s, 27H, t-Bu).

(34) の 2,4-Dinitrophenylhydrazones.

(34) 87mg (0.19mmol) の 20ml エーテル溶液を氷-冷却し、

2,4-dinitrophenylhydrazine のりん酸 2ml, エーテル 2ml

溶液を加える。氷冷下1.5時間かいた後、溶媒を減
 圧で濃縮し、生じた結晶をベンゼンに溶かし、シリカゲル
 (Merck) 40g, ベンゼン, エーテル系にてカラマクロマトする。1~2%
 エーテル-ベンゼンにて溶出する部分から赤色結晶40mgが
 得られる。収率33%。エタノールより再結晶して暗赤褐色
 結晶を得る。mp. 96.0~96.5°C

Found: C, 71.02; H, 7.54; N, 8.22%. Calcd for C_{36}

$H_{46}O_5N_4$: C, 71.45; H, 7.26; N, 8.77%.

1,9,12,20-Tetra-*t*-butyl-2,4,6,8,13,15,17,19-octacosaoctatriene-10,21-dione-12-ol-1-one (35)

(34) 1.60g (3.49mmol), H_2O_2 4.30g (43mmol) の 120ml
 エタノール溶液に氷冷下、水酸化ナトリウム 1.5g (38mmol) の
 エタノール 4ml, 水 4ml 溶液を加えると直ちに黒変する。氷冷
 下30分、室温で24時間かいた後、反応混合物を食
 塩水にあげエーテルで2回抽出する。有機層を食塩水
 で洗ったのち、硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を
 減圧で濃縮し、生じた^{無水}橙色油状物をシリカゲル
 (ワケル) 50g, ベンゼン, エーテル系にてカラマクロマトする。1
 ベンゼンにて(35)が溶出する。黄橙色油状固体1.2g
 が得られる。収率68%。1~5% エーテル-ベンゼンにて未反応(34) 436
 mgが溶出する(回収率31%、収率94%)。 (34): mp.
 48~52°C; IR(KBr-disk), 3455 broad m (OH), 3305 m
 ($\equiv CH$), 2080 vw ($\equiv C$), 1674 s ($C=O$), 1592 vs ($C=C$), 1006 vs
 (trans- $CH=CH$) cm^{-1} ; NMR($CDCl_3$). δ 2.44-4.24(m, 14H,

olefinic H), 6.68 (s, 1H, C≡CH), 7.22 (broad s, 1H, OH), 8.80, 8.84, 8.88, 8.90 (s, 36H, tBu).

3,11,14,22-Tetra-*t*-butyl-4,6,8,10,15,17,19,21-tetracosahptaene-1,12,23-triyno-3,14-diol (36).

無水THF 180ml にアセチレンガスを通いながら、氷冷 FHC≡CLi·EDA 4.5g (49mmol) を加える。次に (35) 968 mg (1.79mmol) の無水THF 溶液を 2°C, 20分で加える。更に氷冷下 30分から1時間後、塩化アンモニウム水溶液 20ml を滴下して水解する。反応混合物を水にあげ、水層をエーテルで2回抽出し、有機層をあわせて食塩水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、のち減圧下に濃縮する。得らるる黄褐色固体をシリカゲル(70-ゲル) 30g, *n*-ヘキサン, エーテル系でフラット精製する (36) の黄褐色固体として 835 mg 得らる。収率 82%. mp. 51~53°C; IR (KBr-disk), 3460 broad m (OH), 3310 m (C≡CH), 2085 vw (C≡C), 997 s (trans-CH=CH-) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 2.90-4.31 (m, 14H, olefinic H), 6.66 (s, 1H, C≡CH), 7.38 (broad s, 2H, OH), 7.53 (s, 1H, C≡CH), 8.82, 8.84, 8.92, 8.99 (各 s, 36H, tBu).

3,11,14,22-Tetra-*t*-butyl-4,6,8,10,15,17,19,21-cyclo-tetracosahptaene-1,12,23-triyno-3,14-diol (37)

高度希釈装置を用い、Cu(OAc)₂·H₂O 8.1g (41mmol) とピリジン 60ml, エーテル 80ml, メタノール 80ml 溶液を加え、加熱還流しておく。24h (36) 835 mg (1.48mmol) のピリジン

ニ、エーテル、メタノール各40ml溶液を、高希釈滴下ロートを
 用いて50~64°C, 20時間にて滴下する。更に55°C, 1時間
 かきはん還流12.95。溶媒を減圧で濃縮する(た
 め温約40°C)。液を少量残し2NHCl 240mlにわけ、水層
 はエーテルで2回抽出する。有機層をあわせて2NHCl、水
 重きかくて洗滌後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。
 溶媒を減圧で濃縮し、シリカゲル(Mark) 50g, ヘキサ、エ
 テル系でカラムクロマトする。ヘキサに73ニアステロマーの
 (37a) 298mg (収率36%) の1~5% エーテル-ヘキサに
 74.5, 303mg (収率36%) の1溶出する。(37a): 無色
 結晶^(37b), mp. ca. 219.0°C (dec.); Mass, 測定中分解(400
 °C); IR (KBr-disc), 3550 m, 3480 w (OH), 992, 976 s
 (doublet, trans-CH=CH-) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) τ 2.95-4.18
 (m, 14H, olefinic H), 7.77 (broad s, 1H, OH), 7.96 (broad s, 1H, OH),
 8.72, 8.80, 8.82, 8.90 (各 s, 36H, tBu).

Found: C, 84.64; H, 9.47%. Calcd for C₄₀H₅₂O₂:
 C, 85.05; H, 9.28%.

(37b): 淡黄色結晶, mp. 220.0~220.5°C (dec.); Mass,
 測定中分解(400°C); IR (KBr-disc), 3505 m (OH),
 1005 s (trans-CH=CH-); NMR (CDCl₃) τ 2.94-4.29
 (m, 14H, olefinic H), 7.83 (broad s, 2H, OH), 8.82, 8.91
 (各 s, 36H, tBu).

Found: C, 84.57; H, 9.60%. Calcd for C₄₀H₅₂O₂:
 C, 85.05; H, 9.28%.

3, 11, 16, 24-Tetra-*t*-butyl-1, 12, 14-trisubhydro
[24]annulene (38)

アルゴン気流下 (37a) 12 mg (0.021 mmol) の 20 ml エーテル溶
液をトリアセ-エタノール系に -55°C で冷却する。こ

れに $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g (4.4 mmol) を加えて塩化水素を飽和し

たエーテル 1.5 ml を加えると青緑色に発色し、次第に青色溶
液となる。同じ温度で3分かくはんした後、氷水にかけ、氷

水、氷食塩水で洗滌する。溶媒を低温で、無水炭酸
カリウムで乾燥した後、氷浴にて注意深く濃縮する。

液を少量残し 17 Markon III 10 g, 2% エーテル-*n*-ヘキサン
フラット精製すると青緑色結晶 9 mg が得られる。収率 82

%, 1 かしなから、この結晶はかなり容易に発色し、分解する。

(37b) から同様に 17 86% 収率で (38) が得られる。

完全に液を濃縮すると分解するため、単離精製は

n-ヘキサン溶液を少量残し 17 30 ml エタノールを加え、ト
リアセで冷却する事により行なう。単離した結晶も室

温で徐々退色する。(38): 青みがかった緑色結晶

mp. ca. 101°C (dec.); IR (KBr-disk), 2180 v (C $\equiv$ C), 1002

s (trans-CH=CH) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3 , -50°C , Fig. 7, Tab-

le 5.) τ 4.91 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, H^b or H^f), 4.87 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$,

H^b or H^f), 4.05 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, H^d), 4.91 (d, $J=11\text{ Hz}$, H^g), 5.05

(d, $J=15\text{ Hz}$, H^a), 5.33 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, H^c , H^e), 9.22, 9.26 (s,

4H) はお、温度を上げると分解が進行する。UV

$\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (-78°C), 301 (16,200), 312 (14,900), 356* (7,700).

369(112,000), 392^{*}(39,900), 417^{*}(5,080), 435^{*}
(2,510), 614(2,150), 660(2,000), 730^{*}(1,330), 820^{*}
(382). nm. (正確に秤量したフリコ-ル(37a) 1.643mg から
7 π XL=(38)を合成し、低温装置にて測定した値で、従
って7 π 値は100% conversionを仮定した最大値である。

Found: C, 89.55; H, 9.54%. Calcd for C₄₀H₅₀:

C, 90.50; H, 9.50%

分析値は数回行なった最良の値であるが、計算値と
あわないのは(38)の不安定さのためと推定される。(38)の
不安定性は(8), (26), 特に(8)とはかなり異なるもので
ある。(38)の結晶は室温では数時間以内に退色す
る。また、濃厚溶液状態においても分解は早く、
(26)より著しい。しかしながら、希薄溶液状態では(26)より
更に安定であり、(38) 2.325×10^{-4} (mol/l), ミフコハキサン中、
15°C、暗所、アルゴン雰囲気下における半減期は約
48時間であると見積られる。(38)のこうした性質は
伊与田による研究されたヒステロロ $[4n+2]\pi$ 系の高
次の系 $[26]\pi$, $[30]\pi$ の有する性質とよく似ており、よく
対応づけられるのではないかと考えられる。^(d)

文献及び付記.

1. a) M. Nakagawa, "Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry, Vol. 1," p. 191.

b) 中川正三登, "理論有機化学 (構造編)," p. 273.

c) M. Nakagawa, Pure Appl. Chem., 44, 885 (1975).

d) 伊与田正彦博士学位論文 (1974).

2. T. Katahama, S. Tomita, K. Fukui and M. Nakagawa, Chem. Lett., 1972, 225; S. Tomita and M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 302 (1976).

3. π 電子の非局在化が起るに時系が不安定化する (熱力学的意味で) 場合, その系 ($[4n]$ アレン) を反芳香族性を有すると言う。

R. Breslow, Chem. & Eng. News, 43, 90 (1965).

M. J. S. Dewar, Adv. Chem. Phys., 8, 65 (1965).

R. Breslow, Accounts Chem. Res., 6, 393 (1973).

しかしながら, 反芳香族性の存在を実験的に示す事は多くの場合困難である。

4. M. P. Cava, M. J. Mitchell ed. "Cyclobutadiene and Related Compounds."

最近の総説として, G. Maier, Angew. Chem., 86, 491 (1974).

Cyclobutadiene の正方形 (D_{4h} 三重項) の矩形 (D_{2h} の一重項) の理論的・実験的議論は現在も盛んである。

三重項: A. Krantz, C. Y. Lin and M. D. Newton, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2744 (1973); O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. P. Cavanagh, and ibid., 95, 614 (1973).

一重項: M. J. S. Dewar and H. W. Kollmar, ibid., 97, 2933 (1975); L. J. Delbaert, M. N. G. James, N. Nakamura and S. Masamune, ibid., 97,

5. G. Schröder ed. "Cyclooctatetraene"

最近の総説と17例. L.A. Pagnett, Tetrahedron, 31, 2855
(1975) 及び 14.

b. a) F. Sondheimer, Pure Appl. Chem., 7, 363 (1963).

b) F. Sondheimer, Proc. Roy. Soc., A297, 173 (1967).

c) F. Sondheimer et al., Special Publication No. 21,
The Chemical Society, 1967, 75.

d) F. Sondheimer, Proc. Robert A. Welch Found. Conf.
Chem. Res., 12, 125 (1968).

e) F. Sondheimer, Accounts Chem. Res., 5, 81 (1972).

f) F. Sondheimer, chimia, 28, 163 (1974).

7. 13例と1例. J.F.M. Oth, Pure Appl. Chem., 25, 573
(1971).

8. R. H. Mitchell and V. Boekelheide, Chem. Comm.,
1970, 1557.

9. E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen and J.F.M.
Oth, Angew. Chem., 86, 229 (1974).

E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen and J.F.M.
Oth, ibid, 86, 231 (1974).

10. B.M. Trost, "Topics in Nonbenzenoid Aromatic
Chemistry Vol. 1" p. 243.

B.M. Trost and P.L. Kuison, J. Amer. Chem. Soc., 97,
2438 (1975).

10例, 1例及び 3例。 R.B. Mallory and C.A. Coulson,
ibid, 98, 592 (1976).

11. S. Nakatsuji, M. Morigaki, S. Akiyama and M.
Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1975, 1233.

12. F. Sondheimer and Y. Gao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4863 (1961).

13. I. C. Calder, Y. Gao and F. Sondheimer, *ibid.*, **90**, 4946 (1968).

14. G. Schröder and J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4083.

15. 反磁性環電流の誘起を示す $(4n+2)\pi$ 系アレンを diatropic, 常磁性環電流の誘起を示す $(4n)\pi$ 系アレンを paratropic, 環電流の誘起を示さぬ系を atropic とする。文献 6e).

16. T. Nomoto, S. Nakatsuji and M. Nakagawa, *Chem. Lett.*, 1974, 839.

野本健雄博士学位論文(1973).

中辻慎一修士論文(1974).

17. M. Dyada, H. Miyazaki and M. Nakagawa, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 431; *idem*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2306 (1976).

18. D. F. Benmel, Jr., and R. F. Harris, *J. Org. Chem.*, **28**, 2775 (1963); *ibid.*, **29**, 1872 (1964).

19. G. Eglington and A. R. Galbraith, *Chem. Ind.*, 1956, 737; *idem*, *J. Chem. Soc.*, 1959, 889.

20. R. Kuhn and H. Krauch, *Chem. Ber.*, **88**, 309 (1955); M. Morimoto, S. Akiyama, S. Misumi and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 857 (1962); S. Misumi, *ibid.*, **34**, 1827 (1961).

21. Y. Yoshikawa, F. Iwatani, S. Nakatsuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa, 投稿準備中.

22. K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3157.

福井邦輔修士論文 (1972).

23. W. Chodkiewicz, P. Cadot and A. Willemart, *Comptes Rendus*, 240, 1554, 1903 (1955); *ibid*, 241, 212 (1955).

W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 419 (1957).

W. Chodkiewicz + 博士學位論文, 1101 大学 (1958).

R. J. Todeshi, A. W. Casey, G. S. Clark, Jr., R. W. Huckel, L. M. Kindly and T. P. Russell, *J. Org. Chem.*, 28, 1746 (1963).

R. J. Todeshi, M. F. Wilson, T. Scanlon, M. Pawlak and, and V. Curicella, *ibid*, 28, 2480 (1963).

24. W. Chodkiewicz and P. Cadot, *Comptes Rendus*, 247, 2383 (1958).

25. S. Akeigama, M. Iyoda and M. Nakagawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 6410 (1976).

26. S. Nakatsuji and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 3927.

27. F. Sondheimer and T. Traoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1259 (1961).

28. *idem*, *ibid*, 84, 3520 (1962).

29. B. W. Metcalf and F. Sondheimer, *ibid*, 93, 6675 (1971).

30. M. Iyoda and M. Nakagawa, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 1003.

31. S. Nakatsuji, S. Akeigama and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2623.

32. F. Sondheimer and R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc.,
81, 4755 (1959)

33. idem, ibid., 84, 260 (1962)

F. Sondheimer, R. Wolovsky and T. Amiel, ibid., 84,
274 (1962).

34. I. C. Calder and F. Sondheimer, J. C. S. Chem. Comm.,
1966, 904

35. R. M. McQuilkin, P. T. Farrell and F. Sondheimer,
J. Amer. Chem. Soc., 92, 6682 (1970)

36. K. Stöckel and F. Sondheimer, T. C. S. Perkin I,
1972, 355.

37. idem, Org. Syn., 54, 1 (1974).

38. M. Iyoda and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett.,
1973, 4743

39. L. Pauling, J. Chem. Phys., 4, 673 (1936).

40. F. London, J. Phys. Radium, 8, 397 (1937).

41. 常磁性環電流を予想した炭素の化学的性質
は413。

G. Berthier, M. Mayot and B. Pullman, ibid., 12, 717
(1951).

42. a) H. C. Longuet-Higgins and L. Salem, Proc. Roy. Soc.,
A257, 445 (1960).

L. Salem, Proc. Cambridge Phil. Soc., 57, 353 (1961).

b) L. M. Jackman, F. Sondheimer, T. Amiel, D. A. Ben-
Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky and A. A. Bothner-By,
J. Amer. Chem. Soc., 84, 4307 (1962)

c) T. Nakajima and S. Kohda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 804
(1966)

43. J. A. Pople and K. G. Untch, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 4811 (1966).

44. H. e. Longuet-Higgins, Special Publication No. 21, The Chemical Society, 1967, 109.

45. F. Baer, H. Kuhn and W. Regel, Z. Naturforschg., **22a**, 103 (1967).

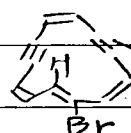
46. R. C. Haddon, V. R. Haddon and L. M. Jackman, Fortschr. Chem. Forsch., **16**, 103 (1971).

47. R. C. Haddon, Tetrahedron, **28**, 3613, 3635 (1972).

及び引用文献

48. HOMO, LUMO間 level が接近しているで励起状態が mix 1. 次式の第2項 (van Vleck 常磁性項) が支配的となり、 π 電子に基す帯磁率に対する寄与は常磁性的になる。 $\delta = \delta_{dia} (H.S. 支配) + \delta_{para} (E.S. 支配)$

49. 従来までは, Untch の臭素原子に対する配座を二重結合にピステート (2) であるの範囲内水素の値 $\gamma = 6.4$ が最も低磁場の吸収として知られていた。



K. G. Untch and D. C. Wysocki, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 2608, (1966).

また、イオ=種で17も低磁場に吸収を有するものが知られている。⁵²⁾

50. 化学シフトの計算に17-1は使用, 43 point dipole 近似 ($\Delta\sigma \propto IS/R^3$)¹⁹⁾ を考えみても, 中心からの距離の factor ($1/R^3$) が重要である事がわかる。

51. I. C. Calder, T. Geroni, P. J. Garrett and H. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4954 (1968).

52. 例へば、20π電子系 $\pi = \pi$ である[18] $\pi + \pi = \pi + \pi$

は -110°C において $T = -19.5, -18.1$ という

低磁場に吸収を有し、強い常磁性

環電流の誘起が認められ、この



分子においてさえも結合交替 (及び早い π -bond shift) が存在するものと考えられている。

J. F. M. Oth, E. P. Woo and F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., 95, 7337 (1973).

53. 温度可変 ^{13}C NMR スペクトルの検討も有益である⁹⁾と考えられるが、技術的には難かしいこともあり、未だ活用は得ていない。この点に關しては温度可変 ^1H NMR スペクトルでも充分である^{60) 61)}と考えられる。X線解析も同様の結論を与えている。

54. a) 41a) 及び H. C. Longuet-Idigins and L. Salem, Proc. Roy. Soc., A251, 172 (1959).

b) C. A. Coulson and W. T. Dixon, Tetrahedron, 17, 215 (1962).

c) M. J. S. Dewar and G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc., 87, 692 (1965).

55. H. P. Figeys in "Topics in Carbocyclic Chemistry" Vol. 1, L. Lloyd ed, p 269.

56. B. A. Hess, Jr. and L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc., 93, 305 (1971) 及び彼らの後の論文。

57. B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad and M. Nakagawa, J. Amer. Chem. Soc. 投稿中。

58. T. Nomoto, K. Fukui and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1972, 3253; Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 305 (1976).

59. H. Fischer in "The chemistry of alkenes," Vol 1.

S. Patai ed., p. 1025.

60. 最近、ヒステリック [22] アレンの ^{13}C NMR スペクトルが測定されたが、[14] π , [18] π と本質的に同じパターンを与えた。秋山修三博士私信。日本化学会第36回春季年会発表予定。一方、X線解析からは [22] π において僅かに異なる結合交替の存在する事がわかった。

C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Iyoda and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1976, 2787.

61. 森垣政和氏私信。[18] π に関しては、X線解析からも結合交替は存在しないという結果を与えている。

C. Kabuto, Y. Kitahara, M. Iyoda and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1976, 2791.

62. ^{13}C NMR スペクトルにおいて環電流効果に言及する事はかなり注意を必要とする事はしばしば指摘されて来た。即ち、 ^{13}C NMR スペクトルにおいて化学シフトは環電流効果より、幾何配置、混成状態、電荷分布等の影響に支配される事がしばしばあり、モデル化合物の選択には注意を必要とする。

例として、H. Günter and H. Schmickler, Pure Appl. Chem., 44, 807 (1975) 及び引用文献等。

しかしながら、Boekelheide, Trostらは彼らの系において環電流効果の大きい事を示している。

R. Du Vernet and V. Boekelheide, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 71, 2961 (1974).

B. M. Trost and W. B. Ideale, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4080 (1976).

63. a) D.E. Dorman, M. Jantelat and J.D. Roberts, *J. Org. Chem.*,
38, 1026 (1973).

b) C. Charrier, D.E. Dorman and J.D. Roberts, *ibid.*, 38,
2644 (1973).

64. J.P.C.M. van Dongen, M.J.A. de Bie and R. Steur,
Tetrahedron Lett., 1973, 1371.

アセチン炭素及び74に炭素の化学シフトが非常に異な
っている事は印象的であるが、理論的見地からも
アセチン、 π -炭素の化学シフトに關し7-応の解釋が
なされている。例えは、

J.A. Pople, *Mol. Phys.*, 1, 301 (1964).

R. Pritchfield, D.P. Miller and J.A. Pople, *Chem. Phys.*
Let., 6, 573 (1970).

A.B. Strong, D. Ikkenberry and D.M. Grant, *J. Mag.*
Res., 9, 145 (1973).

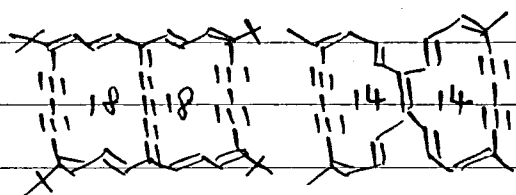
65. 例えは、E.K. Jensen and J. Würz, *Angew. Chem.*, 85, 723
(1973).

(第三章) $[4N+2]$ ・ $[4N]$ 縮環^四及 L 了又 L ニの研究

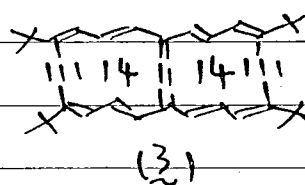
1) 序

近年、非ベンゼン系芳香族化合物の化学の発展には目覚ましいものがあるにもかかわらず、これまでナフタレンに類似する縮合環系アレン(アレン)アレンについて未知であった。所が、昨年当研究室及びF. Sondheimerらのグループは著書¹⁾において同時にこの種の縮合テトラアレン系⁽²⁾及び⁽³⁾の合成に成功し、この分野の発展の口火を切った。

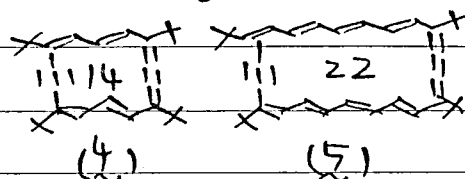
続いて、本山は、巧みなる合成法により、ビステトラ⁽⁴⁾アレン⁽¹⁾の縮環⁽⁵⁾に、アレン⁽⁶⁾アレン⁽⁷⁾を合成し、⁽⁸⁾



及びビステトラ⁽⁸⁾アレン⁽⁹⁾との比較検討を加えて、



⁽³⁾はナフタレンの理想な高級類似体と見做せるものと結論した。⁽¹⁰⁾



新しい問題として、diatropic

な $(4n+2)\pi$ アレンと paratropic な $(4n)\pi$ アレンを縮環させた場合、その分子はどのような性質を示すかという事は非常に興味ある問題である。

筆者らは、強い反磁性環電流を有するビステトラ⁽¹¹⁾アレン⁽⁴⁾、テトラキステトラ⁽¹²⁾アレン⁽⁵⁾及び強い反磁性環電流を有するトリステトラ⁽¹³⁾アレン⁽⁶⁾を縮環させた $(4n+2)$ 、 $(4n)$ アレンアレン⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾を標的分子として選び、これらの化合物の合成を目指した。

これらの分子が個々の環

(4), (5), (7)のそれぞれ

の性質の和として見做し得

るか、あるいは周辺(24)ア

ルニ⁽⁴⁾としての性質が支

配的であるのか、最大の

中心が持たれる。

合成中途においてH. Son-

deimerのgroupが別々の

の(ortho-fused) [14]・[16]ア

ルニ⁽⁴⁾ア⁽¹¹⁾に成エカレ

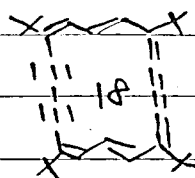
事が知らされた⁽⁹⁾が、筆者ら

は、現在のところ未だ(9)ある

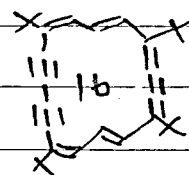
は(10)を確認するに足らない

なり。現在までの検討の結果

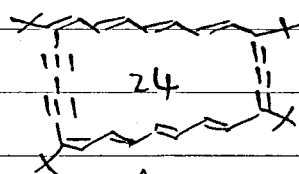
をまとめ示す。



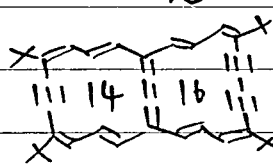
(6)



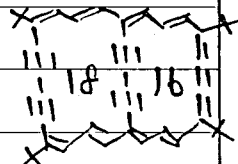
(7)



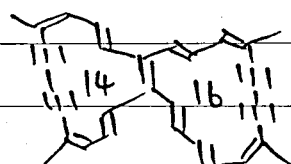
(8)



(9)



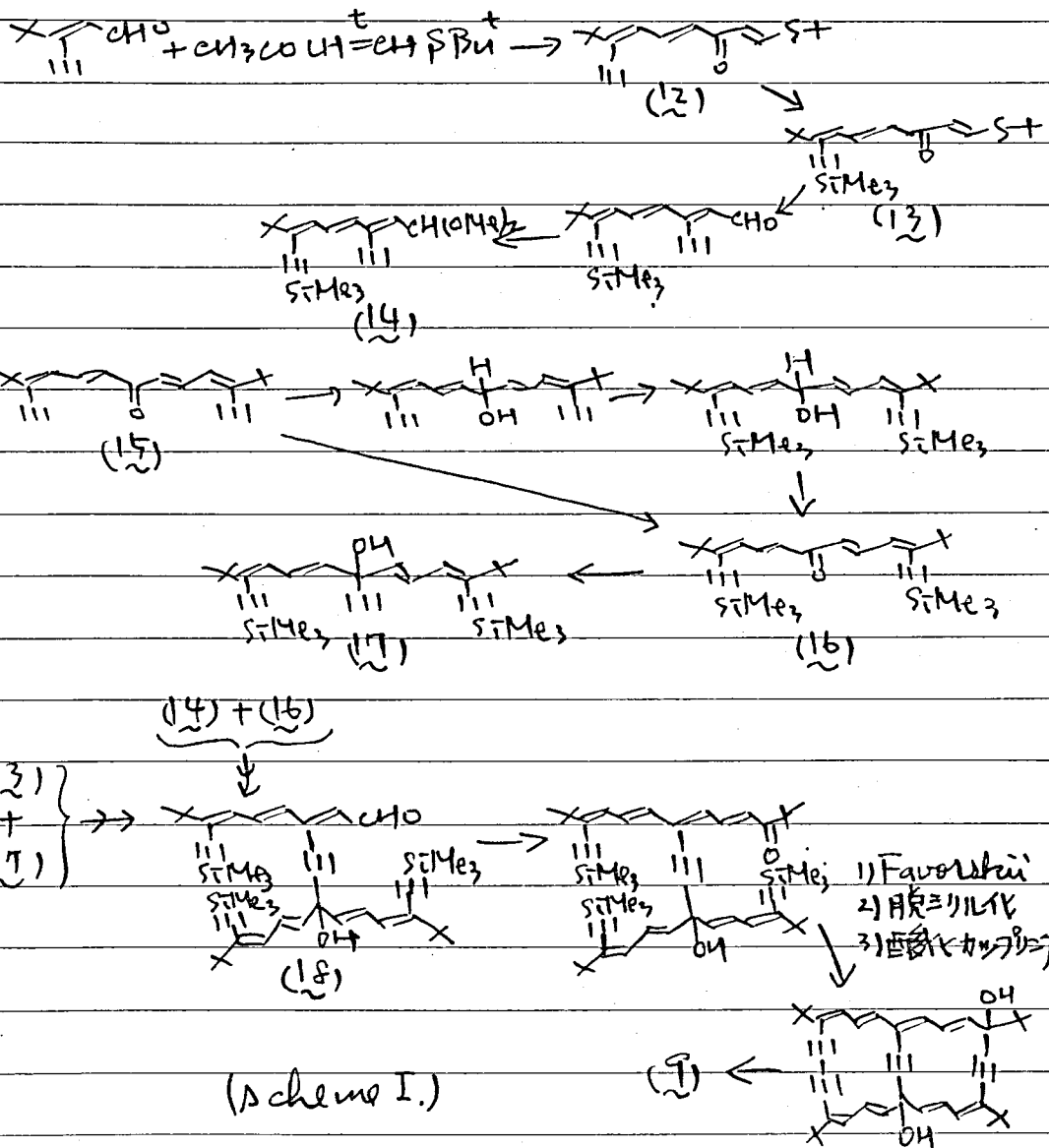
(10)



(11)

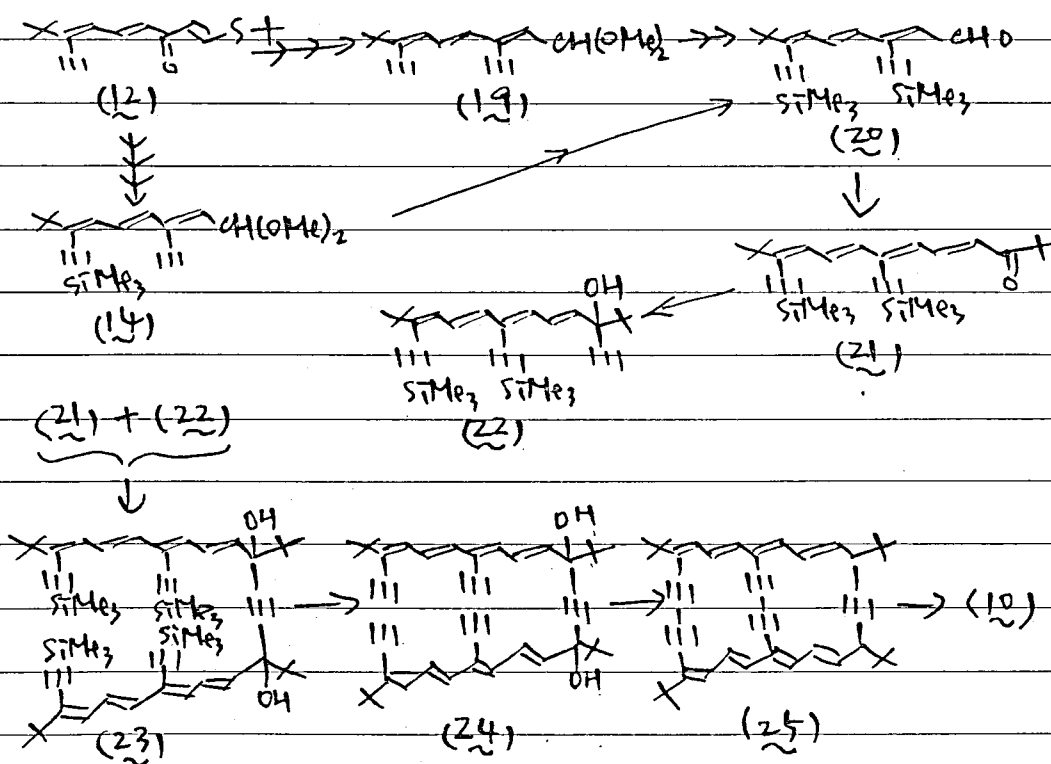
21 合成経路

次に、(Scheme I)に基き、合成経路を行なった。



(14)は(14)・(14)アヌ(1)アヌ(2)合成³⁾の際の重要中間体として知られており得られたいものである。(15)は(16)・(16)アヌ(1)アヌ(2)合成の試み¹⁰⁾の際に伊与田により合成されたいものであるが筆者はやや改良を加えて合成した。即ち、還元、トリメチルシリル化、酸化の段階を経る代

かりに、 $i\text{-PrONLi}$ を使用するシリル化により約80%の収率で直接(16)へ導いた。(14)のLi塩に(16)を作用させて(18)を得ようとしたが、予期に及ばず、数回の試みにもかからず原料回収が多いため(18)は得られなかった。次に(14)のエチル体(17)のLi塩に(13)のケトンを作用させ水解して(18)を得ようとしたが、この場合にも殆んど原料回収で目的とする(18)は得られなかった。次に、(Scheme II.)に示す経路に従って合成を行ってみた。

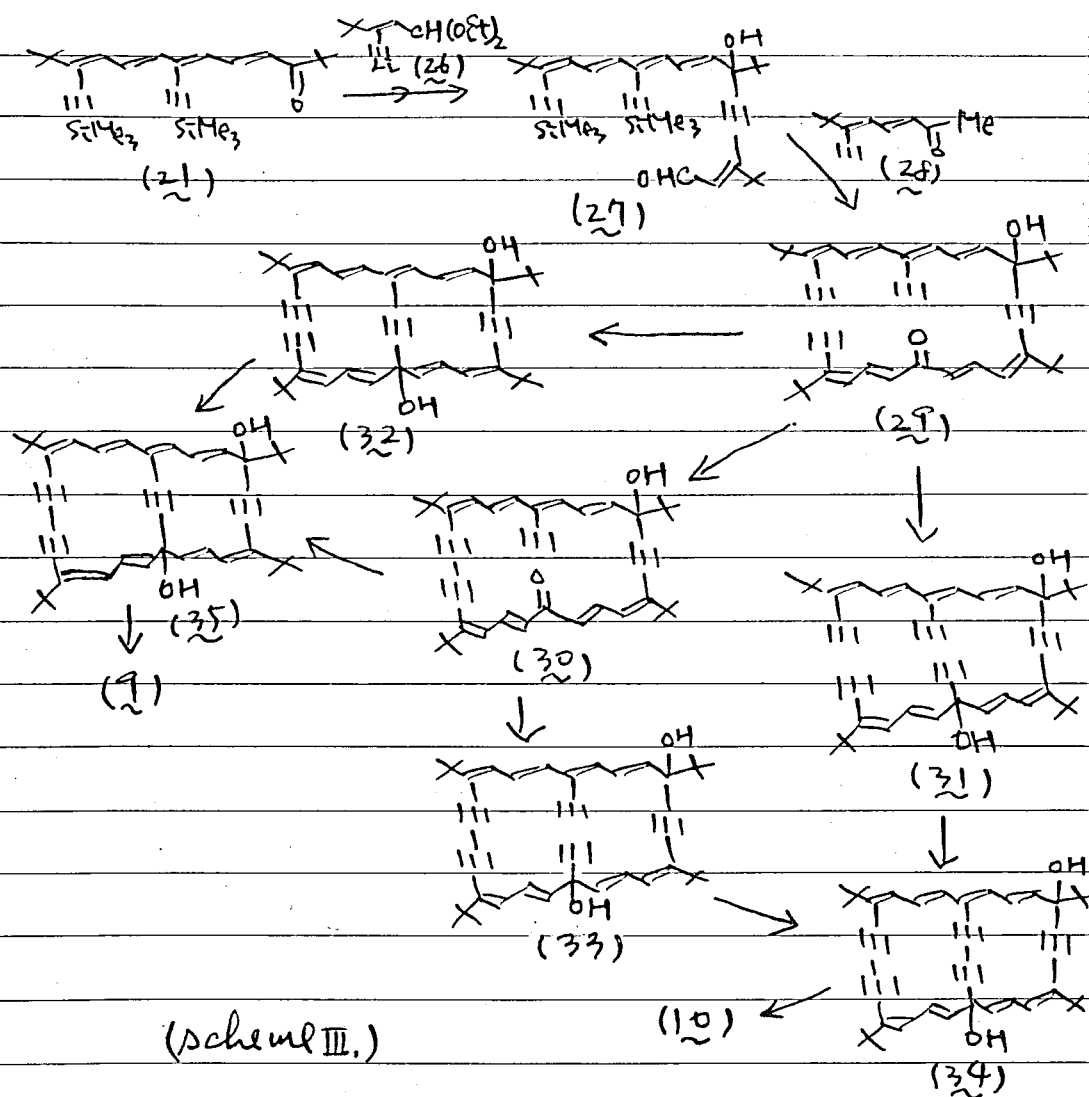


(Scheme II.)

ケト(12)に対して、Mitsunobuの方法³¹¹⁾でエチル化し、次に水解、アセチル化して得られ(19)をシリル化、水解してアルデヒド(20)を得た。しかしながらこの場合、エチル化(ca. 20%, 2 steps), シリル化(ca. 35%, 2 steps)の収率

が悪く、大量合成がやや困難であったため、(15)に対して
シリル化し、幾分か収率(19.45%, 2 steps)で(20)を
得た。(20)に対して($\text{EtO}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COBr}^+$)を作用させる
modified Wittig 反応¹³⁾を行おうと94%という好
収率でケト= (21)が得られた。(21)に対して Midland
の方法によるエチル化を行えば、定量的収率で
アルコール(22)が得られた。(22)のLi塩にケト= (21)を
作用させると36%の収率で、鎖状グリコール(23)が
ジアステオマーの混合物として得られた。これは極
性がよく似ていたため分離は困難であり、以後の反
応は混合物のままで行なった。(23)に対してアルカリを
作用させると98%の収率で、脂肪シリル化物(24)が
得られた。(24)に対して高度希釈下に酸化カッ
プリーング反応¹⁴⁾を行おうとT.L.C.にて大体4スポット
の混合物を得た。この混合物はIRスペクトルにお
いて $\text{V}_{\text{C}=\text{CH}}$ に基づいて吸収が見られず、カップリーング
反応は進行している様であった。この混合物の分離
精製を試みたが、かなり困難であったので、混合
物のままでアミノ化し、そこで精製する事を考へた。
還元的脂肪ヒドロシリル化¹⁵⁾により緑色固体を
得たが、このものはIRスペクトルにおいては反磁
性、常磁性を示すものの環電流も殆んど示さず、
mass スペクトルからも M^+ 予想値にピークは存在
した。(10)と(17)は弱いものであった。更に、(10)と
(17)はやや結晶性が悪いという様で、(10)である
という確実は証明し得る結局得られなかった。¹⁶⁾
(24) → (25)のカップリーング反応において、freeのエチ

ニル基が4個もあるため、副反応の起きている可能性があり¹⁾ 各々の同定も困難であったので、もっと確實な経路を考える事を行った。



(Scheme II.) に示したケトン(21)とアセタールのLi塩(26)¹⁸⁾を作用させて得られたアセタールを酒石酸で水解するとほぼ定量的(95%, 2 steps) 4段階で「アルデヒド(27)」が得られた。この場合、(26)をかなり(~8eq)過剰に用いると有利である。アルデヒド(27)と、別に合成したケトン(28)^{11,19)}とをアルドール縮合すると、この及

応も88%。というかなり好収率で進行し、ケトニ(29)が得られた。この場合、酢ニリル化を先行して進行する事は明らかであるが、ケトニ(28)を3~5倍当量用い、更に(28)と生成物(29)のRf値が近いためにフロマト分離がやや厄介であったため大量合成が困難であった。

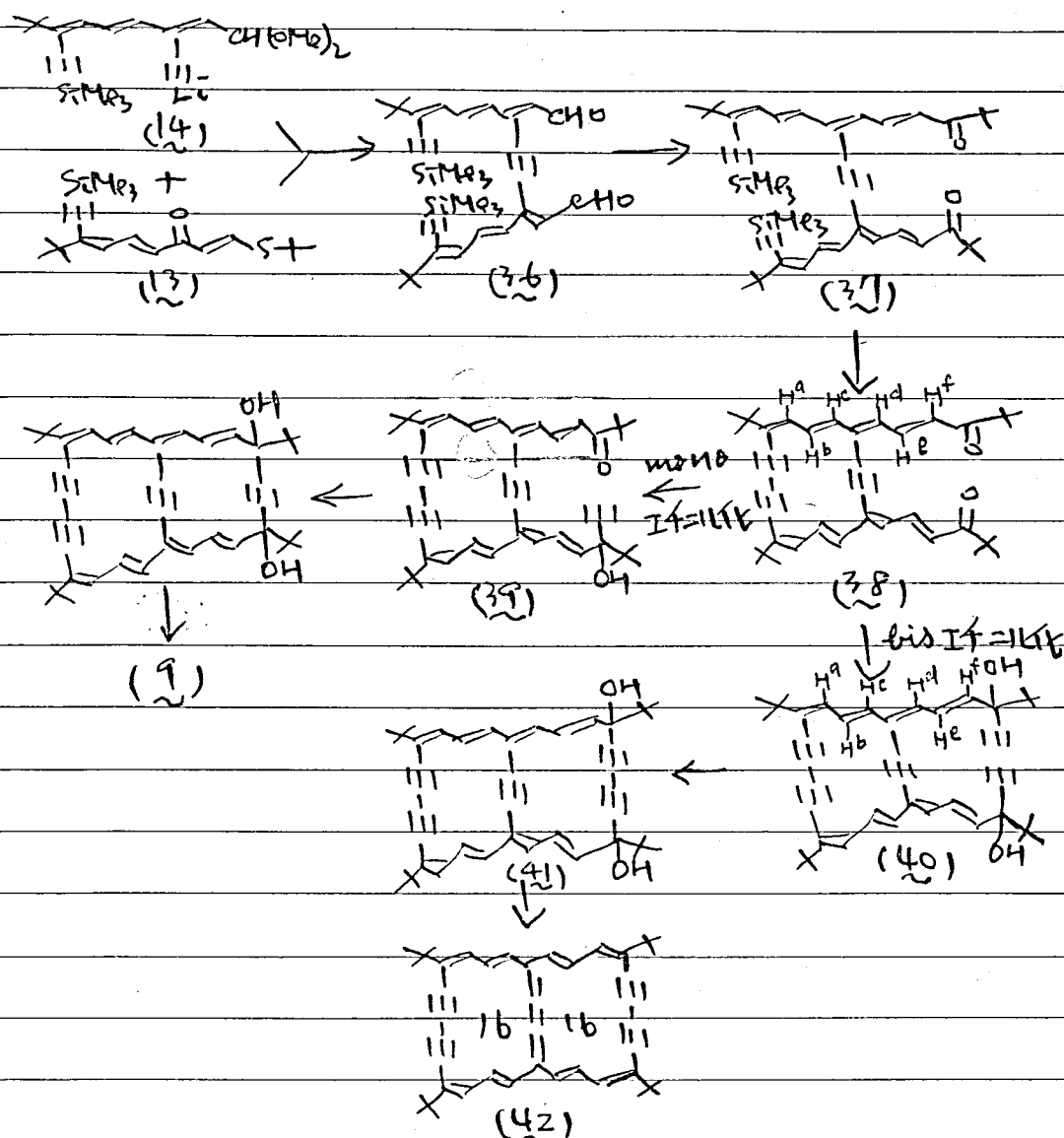
ケトニ(29)を利用して、Scheme III)に示したような経路で(9)あるいは(10)へのapproachを行なった。先ず(29)→(31)→(34)→(10)という経路であるが、(29)→(31)のエチル化はMidland法で93%の好収率で進行した。なお、Beumel試薬を用いる方法²⁰⁾では副反応が起り好ましくなかった。(31)→(34)のカップリング反応では大イソスポットの混合物を与え、各々の分離精製を試みたが、各々の構造決定はScheme II)の場合と同様困難であった。この混合物のアリール化により僅かながらやはり緑色固体を得たが、求める(10)とする根拠は乏しく、更に収率も悪かったため、次の経路を試みた。先に外側のエチル基をカップリングしておき、24員環を作っておけば、確実に合成できるのではないかと考え、(29)→(30)→(33)→(34)→(10)という経路を行なってみた。(29)→(30)のカップリング反応は進行し、(30)は得られたが、収率は好ましくないものであった(ca. 30%前後)。(30)→(33)のエチル化はMidland法で90%の収率で進行した。(33)→(34)のカップリング反応を行なったが、この場合にも収率が悪いため得られたグリコール(34)の

精製が難しい。crudeのまま次のアミノ化反応
(134)→(135)を行ってみた。アミノ化により緑色
固体を得。nmrスペクトルを測定したが、この場合にも
反磁性、常磁性いずれの環電流も殆んど示さ
なかった。しかも、そのnmrパターンは先に (Scheme II.)
で得られたものとよく類似したものであった。アミ
ノ(135)の分解物という可能性もあり、この場合にも
明確な結論は得られなかった。

次に, Favorskii 反応²¹⁾により (19) を得る経路を
検討してみた。先ず、(29)→(32)の Favorskii 反応
を数回試み、IR スペクトルにおいて $\nu_{C=O}$ の混
合物は得られなかったが、いずれの場合も (32) の収
率が悪く²²⁾ 次の (32)→(35)のカップリング反応を
検討するまでは至らなかった。(30)→(35)の Favorskii
反応²³⁾は、カルボニル基とエチニル基が接近していると
考えられるため、進行(易い)ではないかという予想
から、この反応も行ってみた。得られた crude な生
成物をアミノ化 (35)→(9) してみると微量ながら
青色固体が得られた。生成量が少ないため、現在、
(9) である事の詳しい検討は出来ていないが、量をた
めて検討する予定である。

この合成進行中に、赤山は次の (Scheme IV.) に示す
カップリング反応にて成功し、新しく (9) が得られる
経路を開発したので、現在、この経路についても
検討中である。

(14), (13)→(36)→(37)は赤山により開発された
(14)・(14)アミノアミノ合成経路²⁴⁾である。



(Scheme IV.)

(37)→(38)のカップリング反応条件を種々検討の後、²²⁾利山は90~100°, 2時間という条件下、²³⁾いも高希釈法を用い、²⁴⁾(38)の合成に成功した。これは非常に興味深い結果であり、この場合、²⁵⁾酢ニリル化を伴う²⁶⁾分子収率で(38)が得られた。この(38)に対して、²⁷⁾monoエチニル化後 Favorskii 反応する²⁸⁾。(14) [16] (9)は、²⁹⁾bisエチニル化後カップリングする³⁰⁾。(16) [16]

(42)が得られる事になる。筆者は(9)を得るために mono エチル化条件を種々検討中であるが、(39)の合成には現在のところ成功していない。現在までの検討の結果は実験の項に示す²⁴⁾。

3) 実験の部

(15) → (16)

i-PrNH 4.5 ml (32 mmol) の 150 ml 無水 THF 溶液をトライアイソ-液体窒素-エタールバスに冷却する。こけに n-BuLi-n-ヘキサン溶液 18 ml (27 mmol) を $-80 \sim -65^\circ\text{C}$ に加える。次に (15) 1.74 g (5.92 mmol) の 50 ml THF 溶液を $-80 \sim -50^\circ\text{C}$ に加える。黒緑色溶液となる。更に Me_3SiCl 7.0 ml (50.5 mmol) を -50°C に加え、 $-65 \sim -50^\circ\text{C}$, 3 分間かくはんする。重きう水 20 ml を加えて水解し、水層をエーテルで 2 回抽出。有機層をあらせて食塩水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち減圧下で濃縮し、シリカゲル 30 g, TiCl_4 (14 g, 30 g, n-ヘキサン, ヘキサン系 2-プロパノール精製する⁽¹⁰⁾)と (16) は淡黄色結晶として 2.03 g 得られる。収率 78%。スルフトルテンは既知データと一致した。また、この反応は、 Et_2NH を用いると収率がよく、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$ を用いると収率が悪く (21%) かった。

(16) → (17)

無水 THF 50 ml に アセチレン を通いながら トライアイソ-液体窒素-エタールバスに冷却する。こけに n-BuLi-n-ヘキサン溶液 3.0 ml (4.5 mmol) を $-85 \sim -75^\circ\text{C}$ に加える。更に 1 分間アセチレンを通い、後、(16) 668 mg (1.53 mmol)

の10ml THF溶液を $-85 \sim -70^\circ\text{C}$ で加える。更に $-90 \sim -50^\circ\text{C}$ 、2時間かくはんした後、塩化アンモニウム10mlを加えて水解する。水層をエーテルで2回抽出した後、有機層を蒸留して食塩水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧で濃縮し、アルミナ(Mark) 20g, エーテルで精製すると(11)はオレンジ色油状固体として得られる。702mg, 収率はほぼ定量的。スפקルメータは既知データと一致した。(20)の合成

(19)を経由する経路: 無水THF 300mlにアセチルニカスを通じ、50℃ドライアイス-液体窒素-エタノールバスにて冷却下、 $n\text{-BuLi}$ - $n\text{-AFC}$ 溶液 40ml (60mmol) を $-80 \sim -50^\circ\text{C}$ で加える。20分後(12) 4.4g (19mmol) の50ml THF溶液を $-70 \sim -62^\circ\text{C}$ で加える。更に $-62 \sim -42^\circ\text{C}$ 、6時間かくはんした後、2N H_2SO_4 50mlを加える。バスをはずして室温まで戻し、2.5時間かくはんする。得られる赤褐色溶液をエーテル抽出し、有機層を食塩水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧で濃縮し、シリカゲル(Mark) 50g, 100g, $n\text{-AFC}$, H_2N 系でフラット精製すると(11) $n\text{-AFC}$ - H_2N にてオレンジ色油状物(アルテート) 837mgが溶出する。収率21% (2段階) 得られる。アルテート 745mg (3.51mmol) をメチルアルコール30mlに溶かし、少量の $p\text{-HLE}$ - H_2N を溶かし、3mlメタノール溶液を加え、室温にて12.5時間かくはんする。無水炭酸カリウム 15gを加え、しばらくかくはんした後、塩を口過し、エーテルで

洗滌する。溶媒を減圧で留去し、アルミナ(Merk) 20g, エーテル
クロマト精製すると橙色油状物⁽¹³⁾ 901mg が得られる。
収率はほぼ定量的である。Et₂NH 2.0ml (19mmol) の無
水THF 50ml 溶液をドライアイス-液体窒素-エタノールバスに
冷却する。アルコニ気流下、n-BuLi-n-ヘキサノール溶液 11
ml (16.5mmol) を -70 ~ -40°C に加え、次に (12) 901mg
(3.49mmol) の 15ml THF 溶液を -75 ~ -50°C に加える。

黑色溶液を 2 分かくはんし、Me₃SiCl 6.5ml (51mmol) を
-55 ~ -35°C に加える。得られた橙色溶液を 5 分かくはん
し、その後重水 10ml を加えて水解し、エーテルで抽出する。

有機層を水、塩化ナトリウム水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、シリカゲル(Merk)

30g, アンペリテクロマト精製すると橙色油状物 695mg
が得られる。これをエタノール 7.5ml とかき、酒石酸 0.15g の
水 17.5ml, THF 4ml 溶液を加えてかくはんする。18 時間後

に酒石酸 0.20g 追加し、合計 22 時間かくはん後、反応
混合物を水にあげ、水層はエーテルで 2 回抽出する。有機
層をみわせた食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで
乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、シリカゲル(Merk)

30g, n-ヘキサノール系クロマト精製すると黄色結晶
425mg が得られる。収率 34% (2 段階)。

(14) を経由する経路: Et₂NH 6.5ml (62mmol) の 200ml
無水THF 溶液をドライアイス-液体窒素-エタノールバスに
冷却する。アルコニ気流下、n-BuLi-n-ヘキサノール溶液 40

ml (60mmol) を -78°C に加え、次に -14°C (4.13g
 (12.5mmol) の 50ml THF 溶液を -65°C に加える。黒
 色溶液を 2 分かくはんした後 Me_3SiCl 25ml (195mmol) を
 -60°C に加える。得られ、褐色溶液を 5 分かく
 はん。食塩水 20ml を加えて水解する。エーテルで抽出
 1. 有機層をあけて食塩水で洗滌後無水硫酸
 マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し得
 られた赤色油状物を酢酸水各 5ml に溶かし、室温
 で 2 時間かくはんする。反応混合物を食塩水にけエ
 ーテルで抽出した後食塩水で洗滌する。溶媒を無水
 硫酸マグネシウムで乾燥した後溶媒を減圧で濃縮
 1. シリカゲル (70-ゲル) 30g , H -14 サニ, H -2 サニでカラムクロ
 マトすると黄色結晶 1.95g が得られる。収率 44% (2 段
 階)。20) は石油エーテルから再結晶し得る。
 淡黄色針状晶として得られる。mp. $100.5-101.5^{\circ}\text{C}$, Mass
 (m/e), $356(\text{M}^+)$; IR (KBr-disk), $2120, \text{m}(\text{C}\equiv\text{C})$, $1660 \text{ vs}(\text{C}=\text{O})$,
 $1595 \text{ s}(\text{C}=\text{C})$, $990 \text{ s}(\text{trans-CH}=\text{CH}) (\text{cm}^{-1})$; $^1\text{H NMR} (\text{CDCl}_3)$ δ -0.19
 $(\text{d}, \text{J}=\text{8Hz}, 1\text{H}, \text{CHO})$, $2.51 (\text{dd}, \text{J}=\text{11, 15Hz}, 1\text{H}, \text{olefinicH})$, 3.59
 $(\text{d}, \text{J}=\text{11Hz}, 1\text{H}, \text{olefinicH})$, $3.62 (\text{d}, \text{J}=\text{15Hz}, 1\text{H}, \text{olefinicH})$,
 $3.86 (\text{d}, \text{J}=\text{8Hz}, 1\text{H}, \text{d-position of CHO})$, $8.82 (\text{s}, 9\text{H}, \text{tBu})$, 9.70 ,
 $9.75 (\text{各s}, 18\text{H}, \text{SiMe}_3)$.

Found: C, 70.57 ; H, 9.16% . Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{OSi}_2$:
 C, 70.72 ; H, 9.04% .

(20) → (21)

アルゴン気流下、(20) 425 mg (1.19 mmol) の 50 ml 無水ヘキサン溶液中に (EtO)₂P(O)CH₂CO₂PhLi⁺ - n-BuLi⁻ 溶液 3 ml を加え、室温に 75 時間おくらせ、得られた黒褐色溶液を水にあげる。水層をエーテルで 2 回抽出後、有機層をみみせ、食塩水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧で濃縮し、シリカゲル (10 μm) 30 g, n-ヘキサン, エーテル系でフラット精製すれば (21) は 2% エーテル-n-ヘキサンにて溶出する。黄色結晶 49.0 mg, 収率 94%。石油エーテルで再結晶すれば黄色葉状晶として得られる。mp. 173.5–174.5°C; IR (KBr-disk), 2130 m (C≡C), 1676 m (C=O), 1563 s (C=C), 1000, 990 s (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) δ 2.15 (dd, J=12, 15 Hz, 1H, olefinic H), 2.75 (dd, J=11, 15 Hz, 1H, olefinic H), 3.43 (d, J=15 Hz, 1H, olefinic H), 3.52 (d, J=12 Hz, 1H, olefinic H), 3.66 (d, J=11 Hz, 1H, olefinic H), 3.75 (d, J=15 Hz, 1H, olefinic H), 8.83, 8.86 (各 s, 18H, tBu), 9.68, 9.76 (各 s, 18H, SiMe₃).

Found: C, 73.90; H, 9.77%. Calcd for (C₂₇H₄₂O₅Si₂): C, 73.90; H, 9.65%.

(21) → (22)

無水 THF 100 ml に ペルリンカスを通じながら、ドライアイス-液体窒素-エタノール系にて冷却下、n-BuLi-n-ヘキサン溶液 15 ml (23 mmol) を -65 ~ -45°C で加える。1 時間おくらせ、(21) 68.9 mg (1.57 mmol) の 30 ml THF 溶液を -60 ~ -45°C

にて加え、 $-55 \sim -40^{\circ}\text{C}$, 1時間かき回す。食塩水50mlを
 加えて水解後水層をエーテルで抽出する。有機層をみけ
 せで食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥す
 る。溶媒を減圧で濃縮し、次いで Al_2O_3 (Merck) 30g,
 エーテルでフロマト精製すると橙色油状物と17 (22) 723
 mgが得られる。収率はほぼ定量的である。IR (neat),
 3430 broad m (OH), 3290 s ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2120 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1725
 (trans- $\text{CH}=\text{CH}$) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 2.83 (dd, $J=11, 15$
 Hz, 1H, olefinic H), 2.88 (dd, $J=11, 15$ Hz, 1H, olefinic H), 3.59 (d,
 $J=11$ Hz, 1H, olefinic H), 3.67 (d, $J=11$ Hz, 1H, olefinic H), 3.81
 (d, $J=15$ Hz, 1H, olefinic H), 4.02 (d, $J=15$ Hz, 1H, olefinic H),
 7.50 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.90 (broad s, 1H, OH), 8.83, 8.95 (各 s, 18H,
 tBu), 9.73, 9.77 (各 s, 18H, SiMe₃).

(21) + (22) $\rightarrow$ (23).

(22) 278 mg (0.599 mmol) の40ml 無水エーテル溶液を氷-食
 塩にて中和し、 Al_2O_3 上を気流下、2415 n-BuLi-n-ヘキサン溶
 液1.5ml (2.25 mmol) を $-10 \sim -8^{\circ}\text{C}$ にて加える。得られ、黒赤色
 溶液を30分かき回した後、(21) 246 mg (0.562 mmol) の20ml
 無水エーテル溶液を $-13 \sim -9^{\circ}\text{C}$ にて滴下する。 $-13 \sim 0^{\circ}\text{C}$ に
 更に2時間かき回した後得られ、橙赤色溶液を水に
 みけ、水層をエーテルで抽出後、エーテル層を水で洗滌する。無
 水硫酸マグネシウムで乾燥後エーテルを減圧で濃縮し、
 次いでシリカゲル (Merck) 60g, n-ヘキサン, ベンゼン, エーテル系でカラ
 ムクロマトすると、(11) n-ヘキサ-ベンゼンにより (21) が、(11)

n- α -サニ- α -ヤニ γ u | α -ヤニ γ = フリ (22) が 溶出 1 匹 後 (23)
(γ 1~5% エ-テリ- α -ヤニに フリ 溶出 する。黄褐色 泡 状
固体 1.5 mg が 得 られる。収率 37%。n- α -サニ-エ-テリ
 γ -再結晶 する (γ -無色結晶 mp. 119.5-120.0°C が 得 られる。
IR (KBr-disk) 3400 broad m (OH), 2130 m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 970s
(trans-CH=CH) cm^{-1} ; 2.92 (dd, J=11.5 Hz, 2H, olefinic H), 2.97
(dd, J=11.5 Hz, 2H, olefinic H), 3.62 (d, J=11 Hz, 2H, olefinic H), 3.71
(d, J=11 Hz, 2H, olefinic H), 3.82 (d, J=15 Hz, 2H, olefinic H), 4.01
(d, J=15 Hz, 2H, olefinic H), 7.99 (broad s, 2H, OH), 8.83
(各 s, 36H, tBu), 9.73, 9.78 (各 s, 36H, SiMe₃).

$$(\underline{23}) \rightarrow (\underline{24}).$$

(23) 185 mg (0.205 mmol) の 40 ml エタノール溶液に、氷冷下、水酸化ナトリウム 40.3 g (7.5 mmol) の 2 ml 水溶液を加える。同じ温度から徐々に室温まで戻し、2 時間後に反応混合物を食塩水にあげる。エーテルで抽出後、有機層は食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で留去し、次に γ -ピリジン (Merk) 20 g, エーテル-フクロ油精製する。黄色油状物 17 (24) 124 mg が得られる。収率 98%。IR (neat) 3410 broad m (OH), 3290 s ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2080 v w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 980 s (trans- $\text{CH}=\text{CH}$) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 2.78 (dd, $J=11, 15 \text{ Hz}$, 2H, olefinic H), 2.85 (dd, $J=11, 15 \text{ Hz}$, 2H, olefinic H), 3.56 (d, $J=11 \text{ Hz}$, 2H, olefinic H), 3.62 (d, $J=11 \text{ Hz}$, 2H, olefinic H), 3.77 (d, $J=15 \text{ Hz}$, 2H, olefinic H), 3.97 (d, $J=15 \text{ Hz}$, 2H, olefinic H), 6.65 (s, 4H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.76 (broad s, 2H, OH).

8.82, 8.93 (各5, 364, tBu).

(24) → (25) → (10).

高度希釈装置を用いて、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.4g (12mmol) の
ピリジン 50ml, エーテル 50ml, メタノール 25ml 溶液を加熱還流
しておく。24h (24) 78mg (0.13mmol) のピリジン, エーテル, メ
タノール各 10ml 溶液を 53~58°C, 8時間点滴下し、更に 55~
59°C, 14時間かくはん還流する。温度を下げて、溶媒を
減圧下に濃縮 (bath 温度約 35°C)。24h エーテルを加え、
2N HCl 120ml にあけて、水層をエーテル抽出する。有機層を
あけ、2N HCl, 水、重碳酸ナトリウムで洗った後、無水硫酸マグネシウム
で乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、シリカゲル (Merck) 30g,
ヘキサン, エーテル系にて分離精製を試みたら、困難であった
ので、Crude のまま次の反応を行う。Crude クリコール 42mg を 30
ml の塩化メチレンに溶かし、ドライアイス-イタリハスで -55°C
まで冷却する。24h $\text{Pncl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.0g、次に塩化水素-
エーテル 6ml を加えると、直ちに発色し、緑がかった黒色溶液
となる。-55~-50°C, 5分かくはん後、氷水にかけ、氷水、氷食
塩水にて洗滌し、低温にて無水炭酸カリウムで乾燥す
る。氷浴で注意深く溶媒を減圧濃縮し、液を少量残
し、5% アルミナ (Merck) 20g, 10% エーテル-ヘキサンの
フロート精製すると緑色固体が得られる。このものは完
全に溶媒を濃縮しても変色しなかった。また、結晶性や
悪臭化合物であった。mp. ca. 127°C (dec.); IR (KBr-disk),
1700 cm^{-1} 付近に broad な弱い吸収のみあり、これは炭化水素

の ^{13}C NMRスペクトルを示した; Mass (93°C), 576 (M^+) 存在するが、ア
ルシンの M^+ と区別は難しい。368がbase peak; NMR (CDCl_3 , 50
°C), τ 10~2, 10~15にピークは存在しない。2~7にmulti-
pletが散在し、テカップリングを計算してみたが、3リ(4事はわか
らなかつた。以上のデータから、この緑色固体を求める(10)
てあるとは決定できなかった。

(21) + (26) $\rightarrow$ (27)

(26) 1991mg (4.72mmol) の70ml 無水エーテル溶液を氷-食
塩水で中和し、アルゴン気流下で $n\text{-BuLi}$ - $n\text{-A}$ サン溶液
2.0ml (3.0mmol) を-8~-5°C に70分加える。30分かくはん後、(21)
271mg (0.619mmol) の10ml 無水エーテル溶液を-6~-2°C に700
え、更に-7~-2°C 1時間かくはんする。反応混合物を氷にめ
け、水層をエーテル抽出後、エーテル層を食塩水で洗滌する。
無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、エーテルを減圧で
濃縮し、得られる黄色油状物をエタノール50ml に溶
かす。酒石酸0.4g の10ml 水溶液を加えてかくはんする。
17時間後、酒石酸0.2g を追加し、18時間後に反応
混合物を食塩水にめける。エーテル抽出後、有機層
をあわせて食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾
燥する。溶媒を減圧で濃縮し、次いでシリカゲル
(Merck) 20g, $n\text{-A}$ サン, ヘンサン系で2回フロマト精製
する。(27) はヘンサンにて溶出し、淡黄色泡状固体と
17337mg 得られる。収率95%。石油エーテルから再結
晶すれば、mp. 65.5-66.5°C の淡黄色プリズム状晶として

得543。IR(KBr-disk), 3380, broadm(OH), 2130m
 (C≡C), 1662vs(C=O), 1582m(C=C), 974s(trans-CH=CH)
 (cm⁻¹; NMR(CCl₄) τ → 0.11 (d, J=8Hz, 1H, CHO), 2.87 (dd,
 J=11, 15Hz, 2H, olefinicH), 3.55 (d, J=11Hz, 1H, olefinicH),
 3.66 (d, J=11Hz, 1H, olefinicH), 3.77 (d, J=15Hz, 1H, olefinic
 H), 3.79 (d, J=8Hz, 1H, d-position of CHO), 3.92 (d, J=15Hz,
 1H, olefinicH), 6.97 (broad s, 1H, OH), 8.76, 8.82, 8.90 (各 s,
 36H, tBu), 9.77 (s, 18H, SiMe₃).

Found: C, 74.99; H, 9.74%. Calcd for (C₃₆H₅₄O₂Si₂):
 C, 75.20; H, 9.47%

(27) + (28) → (29).

(27) 615mg (1.07mmol), (28) 915mg (5.20mmol) の 30ml エ
 ーテル溶液を氷冷し、水酸化ナトリウム 0.36g (9.00mmol) のエ
 ーテル 2ml, 水 2ml 溶液を加える。氷冷下 30 分、室温 3.5
 時間) が経く。このうち、食塩水にあげ、水層はエーテル抽出
 する。有機層をあけ、食塩水で洗い、無水硫酸マグ
 ネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、シリカ
 ゲル (Merck) 60g, n-ヘキサン, ヘキシール, エーテル系でカラマフロ
 トすると、(1:1) n-ヘキサール-ヘキシールに (28) が溶出し、あと
 に (29) はヘキシール 1:1 10% エーテル-ヘキシールに溶出する。
 黄橙色泡状固体 555mg が得らる。収率 88%。mp.

63-64°C; IR(KBr-disk), 3375 broadm(OH), 3270
 broad s(C≡CH), 1640s(C=O), 1595vs(C=C), 976s(trans
 -CH=CH-) (cm⁻¹; NMR(CCl₄) τ. 1.98-4.01 (m, 12H, olefinic

H), 6.43, 6.62, 6.67 (各S, 3H, C≡CH), 6.73 (broad S, 1H, OH), 8.78, 8.82, 8.87 (各S, 36H, tBu).

(29) → (31).

無水THF 30ml に P4L-ニカスを通し 180℃ にドライパー
液体窒素-イタリルバスに冷却下で n-BuLi-n-Aキサン
溶液 3ml (4.5mmol) を -70~-50℃ に加える。20分後 (29)

128mg (0.193mmol) の 20ml THF 溶液を -75~-60℃ に加え、
-80~0℃, 3.5時間 かくはんする。食塩水を加えて水解し、
のち水層をエーテルで抽出。有機層をあわせて食塩水で
洗滌する。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、のち、シリカ

ゲル (Merck) 20g, (1:1) ヘキサン-エーテルでフラット精製して、淡
黄色固体を得る。収率 93%。IR (neat), 3300 ^{124mg} broad S
(OH), 3200 S (C≡CH); NMR (CDCl₃) δ 2.70-4.46 (m, 12H, ole-
finic H), 6.78, 6.82 (各S, 4H, C≡CH), 7.47, 7.88 (各 broad S,
2H, OH), 8.92 (broad S, 36H, tBu).

(31) に対して酸化自己カップリング反応を行なう。(34) 更
に (10) を得ようとしたが、前述 (24) → (25) の場合と同
様、(34) がある。(10) を確実に単離する事ができなかった。

(29) → (30).

高圧希釈装置を用い、Cu(OAc)₂·H₂O 2.6g (13mmol) のピ
リジン 50ml, エーテル 60ml, メタノール 25ml 溶液を加熱還流
しておき、のち (29) 1.65mg (0.281mmol) のピリジン、エ
ーテル, メタノール各 10ml 溶液を 52~55℃, 7時間 で滴下

する。更に55~61°C, 9時間かくはん還流したのち、溶媒を減圧下に濃縮する (bath 温度約35°C)。液を少量残し、2N HCl 120 ml にあけ、水層をエーテルで2回抽出後、有機層をあわせて2N HCl、食塩水、重碳酸水で洗う。溶媒を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に濃縮し、次にシリカゲル (Merck) 30g, n-ヘキサン、ヘキサン、エーテル系でカラムクロマトすると (32) は 1~2% エーテル-ヘキサンにて溶出する。黄褐色固体 46 mg を得る。収率 28%。
 mp. 131-134°C (dec.); IR (KBr-disk), 3360 broad m (OH), 3310 m (C≡CH), 1655 s (C=O), 1600 vs (C=C), 984 s (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CCl₄) δ 2.09-4.00 (m, 12H, olefinic H), 6.6-7.2 (broad s, 1H, OH), 7.10 (s, 1H, C≡CH), 8.77, 8.80, 8.83, 8.92 (各 s, 36H, tBu).

(30) → (33) → (34) → (10)

無水 THF 30 ml にアセチレンガスを通じたのち、ドライエー液体窒素-エタールバスにて冷却下、n-BuLi-n-ヘキサン溶液 2 ml (3 mmol) を -80~-65°C にて加える。5分後、(30) 46 mg (0.078 mmol) の 20 ml THF 溶液を -70~-45°C にて加え、-60~0°C, 2.5時間かくはんする。食塩水を加えて水分解したのち、水層をエーテル抽出し、有機層をあわせて食塩水で洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、次にシリカゲル (Merck) 10g, エーテルでクロマト精製すると淡黄色固体 43 mg が得られる。収率 90%。得られた (33) に対

17 酸化的カップリング反応を行ない (34) より (12) を得る事を試みた。この場合にも前述の場合と同様の緑色固体が得られ、しかもそのNMRパターンは非常によく似ていた。^{(141) (142)} この化合物の精製は困難であり、明確な結論は得られていない。

(37) → (38)⁽²⁴⁾

(37) 2.75g (3.9 mmol) のピリジン 144 ml, メタノール 40 ml 溶液に $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 13.5g (68 mmol) を加え、90°C, 2時間かくはんする。温度を下げて水 400 ml を加えると茶色固体が析出する。それを吸引口過し、水でよく洗い、減圧下に乾燥する。ヘンゼン 50 ml にとかし、シリカゲル (Merk) 70g によりフロマト精製すると赤色結晶 1.90g が得られる。収率 87%。n-ヘキサン-ヘンゼンにて再結晶すれば赤色針状晶として得られる。mp. 242-245°C (dec.); Mass (m/e), 560 (M^+); IR (KBr-disk), 2180 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1675 s ($\text{C}=\text{O}$), 1602 w ($\text{C}=\text{C}$), 987, 975 vs (doublet, trans- $\text{CH}=\text{CH}$) (cm^{-1}); NMR (CDCl_3) δ 2.17 (dd, $J=12, 15\text{ Hz}$, 2H, H^b on H^e), 2.23 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, 2H, H^b on H^e), 3.31 (d, $J=15\text{ Hz}$, 2H, H^c on H^f), 3.32 (d, $J=12\text{ Hz}$, 2H, H^g on H^d), 3.43 (d, $J=11\text{ Hz}$, 2H, H^g on H^d), 3.64 (d, $J=15\text{ Hz}$, 2H, H^c on H^f), 8.84, 8.85 (各 s, 36H, t-Bu); ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm from TMS), 202.7 ($\text{C}=\text{O}$), 138.7, 137.1, 136.5, 134.3, 133.8, 130.5, 127.0 (olefinic), 94.7, 86.6, 84.8 (acetylenic), 42.9, 35.4, 29.4, 26.3 (t-Bu); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (ϵ), 237 (14,700), 281 (28,400), 306* (17,300), 380 (9,860) nm.

Found: C, 85.66; H, 8.63%. Calcd for $(C_{40}H_{48}O_2)$:
C, 85.52; H, 8.68%.

(38) に示すモノイテニル化の試み.

a) $LiC\equiv CH$ / 液体アニモニア.

^{100ml} 液体アニモニア中 リチウム 250mg (35.7mmol) から常法に
5) リチウムアセチドを調製し、241g (38) 276mg (0.49
mmol) の 15ml 無水THF 溶液を $-45 \sim -40^\circ C$, 10分で加
える。更に終夜かくはんし、液体アニモニアを留去し、塩
化アニモニウム水溶液 10ml を加えて水解する。水層をエ
テル抽出し、有機層をみかして食塩水で洗い、無水
硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮
し、シリカゲル(Merck) 30g, ヘキサンクロマト精製すれば
黄橙色結晶 296mg が得られる。このものは2付加物(40)
である事がわかる。収率 98%. n-ヘキサン-石油エテルか
ら再結晶すれば黄橙色葉状晶として得られる。mp.ca.

$195^\circ C$ (dec.); Mass (m/e), 612 (M^+); IR (KBr-disk), 35
30m, 3440 broadm (OH), 3290m ($C\equiv CH$), 2180w ($C\equiv C$), 970,
960 vs (doublet, trans- $\alpha=C-H$) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) τ
2.45 (dd, $J=11, 15Hz$, 2H, H^b on H^e), 2.72 (dd, $J=11, 15Hz$, 2H,
 H^b on H^e), 3.44 (d, $J=11Hz$, 2H, H^a on H^d), 3.46 (d, $J=15Hz$, 2H,
 H^a on H^d), 3.69 (d, $J=15Hz$, 2H, H^c on H^f), 3.90 (d, $J=15Hz$, 2H,
 H^c on H^f), 6.75 (s, 2H, $C\equiv CH$), 7.46 (s, 2H, OH), 8.85, 8.97 (各
s, 各18H, +Bu); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, ppm from TMS), 139.4, 137.2,
136.5, 134.9, 130.8, 126.2, 124.1 (olefinic), 92.6, 86.4, 84.1,

(acetylenic), 76.3, 74.3 ($-\text{OH}$ or $\equiv\text{CH}$), 39.0, 35.2, 29.4, 25.1 (tBu); $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (E), 268 (40,800), 290* (13,200), 350* (89,300), 361 (100,500), 431 (? 890), 456 (430) nm.

Found: C, 85.92; H, 8.64%. Calcd for $(\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_2)$: C, 86.23; H, 8.55%.

n-BuLi とイソモル当量を用いる Midland 法でも 72% 収率で (40) が得られた。²⁴⁾

以下、エチニル化検討の結果をまとめみる。

(38) 量	試薬量	溶媒量	結果
70 mg (0.13 mmol)	$\text{NaC}\equiv\text{CH}$ (0.52 mmol)	液安 60 ml THF 5 ml	(40) main
100 mg (0.18 mmol)	$\text{KC}\equiv\text{CH}$ (0.82 mmol)	液安 60 ml THF 20 ml	Ⓐ 48 main
70 mg (0.13 mmol)	$\text{KC}\equiv\text{CH}$ (3.6 mmol)	液安 100 ml THF 25 ml	副反応多し
120 mg (0.21 mmol)	$\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ (0.33 mmol)	THF 20 ml	Ⓐ 48 main
120 mg (0.21 mmol)	$\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ (1.3 mmol)	THF 75 ml	Ⓐ 48 main
100 mg (0.18 mmol)	$\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ (4.2 mmol)	液安 40 ml THF 10 ml	Ⓐ 48 main
100 mg (0.18 mmol)	n-BuLi (0.09 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	THF 35 ml	Ⓐ 48 main
100 mg (0.18 mmol)	n-BuLi (0.18 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	THF 50 ml	Ⓐ 48 main
60 mg (0.11 mmol)	KOH 1.2 g (21 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	液安 150 ml THF 10 ml	(40) main
60 mg (0.11 mmol)	KOH 0.15 g (2.7 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	液安 150 ml THF 10 ml	(40) main
100 mg (0.18 mmol)	NaNH_2 (1.1 mmol) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	THF 65 ml	Ⓐ 48 main

この表より、現在までの検討の結果では (38) あるいは (40) が main に得られるのみで、(39)、(40) 3 者の得られる あるいは理想的には (39) が main に得られる条件は見つからなかった。Midland 法を modify すれば適当な条件が得られるかもしれない。

(40) → (41)²⁴⁾

(40) 0.50 g (0.82 mmol) のピリジン 20 ml, メタノール 15 ml 溶液に $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を加え、65°C, 1時間加熱かくはんする。水 100 ml を加えると茶褐色固体が析出する。これを吸引口瓶で水洗ったのちヘキサン 30 ml にとかし口瓶過する。口液を約 3 ml まで濃縮すると結晶が析出。それを n-ヘキサンを加えてよく洗うと淡黄褐色系結晶 281 mg (56%) が得られる。口液からは更に 71 mg (14%) が得られ、それ以上の結晶は得られなかった。アセトンから再結晶すれば淡黄色微細キュービック晶として得られ、それらはアセトン 2 分子を含有するが、減圧加熱 (100°C/mm, 2時間) により除去できる。mp. 229–232°C (dec.); Mass (m/e), 610 (M^+); IR (KBr-disk), 3570 cm, 3460 broad m (OH), 2180 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 969 vs (trans-CH=CH-) cm^{-1} ; NMR (CD_3COCD_3) τ 2.60–3.72 (m, 12H, olefinic H), 5.12 (s, 2H, OH), 8.82, 8.96 (各 s, 18H, t-Bu), stereoisomer の混合物と考えられる; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (ε), 269 (31,900), 364 (75,100) nm.

Found: C, 82.41; H, 8.56%. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_2 \cdot 2\text{THF}$:

C, 82.60; H, 8.60%. アセトン除去した場合 Found: C, 86.04;

H, 8.23%. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}_2$: C, 86.51; H, 8.25%.

(41) → (42) の試み²⁴⁾

(41) に対してアセトンにキシル化を行えば、目的とする (42) が得られるわけであるが、通常の条件下 ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$) では発色は見られなかった。グリコール (41) は消失して

で分解が進行しているものと考えられる。これは従来の系
には見られなかった事であり意外であるが、この原因が
系の芳香族性から由来するものか、あるいはstrainから
由来するものかは定かでない。更に確かめる事が必要で
あろう。また、他にいろいろな方法(酸や還元剤を奏え
る^{方法} P_2I_4 法、 PBr_3 -ピリジン法、クロル化トシル化から処理
する方法、等)試みにか、現在の所成功している。ハセニ
スルホニルシアン酸を用いてウレタン誘導体とし、熱分解
する方法について検討する予定である。

文献及び付記

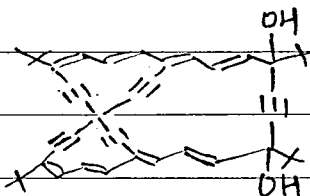
1. T. Kashitani, S. Akeizama, M. Iyoda and M. Nakagawa, J. Amer. Chem. Soc., 97, 4424 (1975).
2. T. M. Cresp and F. Sondheimer, *ibid*, 97, 4412 (1975).
3. S. Akeizama, M. Iyoda and M. Nakagawa, *ibid*, 98, 6410 (1976).
4. ¹³C NMR スペクトルの高解能分解から (2) は フタレニの高解能類似体であると考えられる。
中川正澄, 秋山修三, 中西洋志. 日本化学会第36回春季年会発表予定.
5. K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1972, 3157.
6. T. Katakami, S. Tomita, K. Fukui and M. Nakagawa, Chem. Lett., 1972, 225; S. Tomita and M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 302 (1976).
7. S. Nakatsuji, M. Morigaki, S. Akeizama and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1975, 1233.
8. S. Nakatsuji, S. Akeizama and M. Nakagawa, *ibid*, 1976, 2623.
9. 中川教授より私信 (Sondheimer 教授).
T. M. Cresp and F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., 投稿中.
10. 伊豆田正彦, 未発表結果.
11. M. M. Midland, J. Org. Chem., 40, 2250 (1975).
12. (12) に対し $\text{BrMgCl} \equiv \text{C}(\text{MgBr})$ を作用させたモノエチニル化は進行した。秋山修三, 未発表結果.

13. cf. D. Ivanov, G. Vassilev and I. Panayotov, *Synthesis*, 83 (1975).

14. G. Eglington and A. R. Galbraith, *Chem. Ind.*, 1956, 1737; *idem*, *J. Chem. Soc.*, 1959, 889.

15. R. Kuhn and H. Karuch, *Chem. Ber.*, 88, 309 (1955); M. Morimoto, S. Akijama, S. Misumi and M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35, 857 (1962); S. Misumi, *ibid.*, 34, 1827 (1961).

16. UVスペクトルに[4+2]π系と類似の吸収を示す。分析結果は理論値とは相異する。

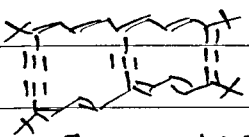
17. 例として、の精製化合物の得られ

る可能性もある。

18. M. Iyoda, H. Miyazaki and M. Nakagawa, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 431; *idem*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2306 (1976).

19. 中辻慎一修士論文(1974) p.60.

20. D. F. Benmel, Jr. and R. F. Harris, *J. Org. Chem.*, 28, 2775 (1963); *ibid.*, 29, 1872 (1964).

21. (32)をアラルニ化する試料にエステル(14)アラルニ誘導体が生成するはずであるので定性的check (色の変化をみる)をする事が出来る。

得られ生成物に対してcheck反応を行なうと3,5-ジ色の溶液が得られ、僅かに上記アラルニ誘導体の生成するらしい事は判明したが、その収率はかなり悪い事が解った。

22. D. R. M. Walton in "Protective Groups in Organic Chemistry," J. F. W. McOmie ed. p. 1

23. ^{cf.} 尾島十郎博士学位論文 (1969)

24. 秋山修三博士私信. 快く実験データを提供していただきありがとうございます。

謝 辞

本研究を行うにあたり終始暖かい御指導を賜かりました中川正澄教授に対し謹んで感謝申し上げます。

常に暖かく励まし御指導下さいました秋山修三博士に謹んで感謝申し上げます。

特に第一章の研究に対して御教示御助言して下さいました伊与田正彦博士、野本健雄博士に謹んで感謝申し上げます。

研究を行うにあたりいろいろな面から協力していただきました中川研究室の皆様へ深く感謝致します。

特に共同研究者である森垣政和氏、佐竹剛氏、岩谷史子氏、吉川幸宏氏に謹んで感謝致します。

第二章の研究に際して技術的な御教示を下さいました利田研究室中筋一弘博士に謹んで御礼申し上げます。

多大な御協力をいただき、御迷惑をおかけしました分析室および機器分析の方々に深く御礼申し上げます。