

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

博士學位論文

芳香族性及び芳香族性テトロ
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

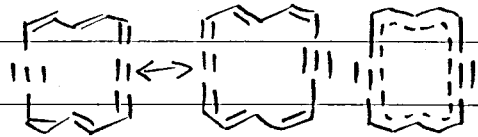
3) 実験の部 --- 130

(第一章) 1,4-ビスフェノール[14]アクリル誘導体の研究

川序

1,8-ビステートロ[4]アレン(2)

は右図の様々等価な



Kekulé式(1a) ↔ (1b)を

(2a) (2b) (2)

書く事が出来(2)として表す

事が出来る。ハニヤン¹⁾の高級類似体と見做す事が

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²⁾

この化合物は、NMRスペクトル³⁾更にはX線解析³⁾により、

D_{2h}平面構造を有しており、(2)として表す事が出来る

ものとされている。更には、陽性置換反応をアチレン結合

隣接位に受ける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、シエンインテン分子の分子間二量

体であるアレン合成における画期的反応(Favorskii反応)

が開發された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、(2)の骨格を有する1,8-ビステートロ[4]アレン

が合成出来る様々である⁸⁾

筆者らもこの1,8-ビステートロ[4]アレンの誘導体を

合成し、特にハニヤン系列と対比させ、この骨格の有

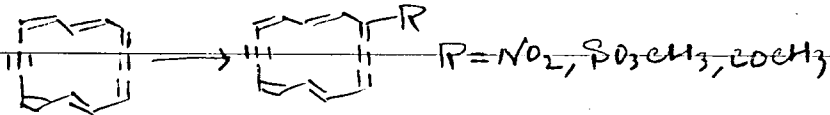
する化学的、物性的性質に關する知見を得る事を試

みた⁹⁾

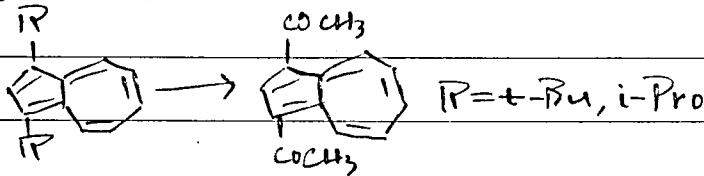
2) Tri-*t*-butylacetylannuleneの合成¹⁰⁾

i) 陽性置換反応

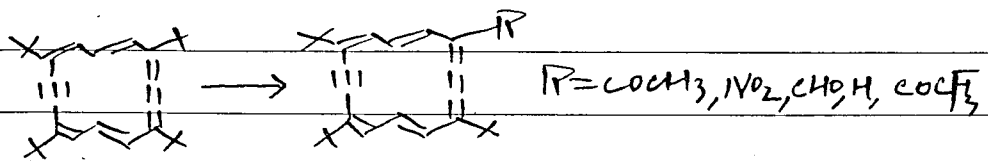
前においた非ベンゼン系¹⁰⁾の無置換の1,8-アステロコ[4]アレンは種々の陽性置換反応をアセチル結合隣接位に受ける事がF. Sondheimerらにより報告されている⁴⁾



一方、同じ非ベンゼン系芳香族の化学において重要な位置を占めるアズ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. Wafnerらは脱アシ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、

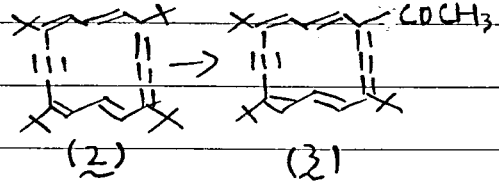


以上の事を考慮すれば、中川研究室において合成された⁵⁾テトラ-*t*-ブチル、1,8-アステロコ[4]アレンにおいても、*t*-ブチル基の脱アシル化を伴う脱離(易)の事から、脱アシル化を伴う種々の陽性置換反応が進行する可能性が考えられる。種々の反応を検討した。



A. acylation (acetylation)

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



1) AlEt_3 の用い、 $(\text{CH}_3\text{CO})^+\text{BF}_4^-$ あるいは Olah の $(\text{CH}_3\text{CO})^+\text{SbCl}_5^-$ 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、ルイス酸としては mild な $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ あるいは ZnCl_2 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t-Bu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、 $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ を溶媒とし、 ZnCl_2 , Ac_2O を用い、 140°C , 30 sec. という条件下¹⁰⁾¹⁵⁾ 7.2% (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され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⁾¹⁶⁾ 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

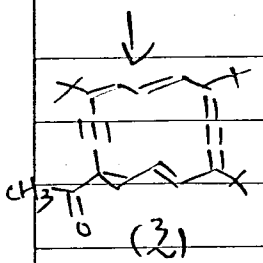
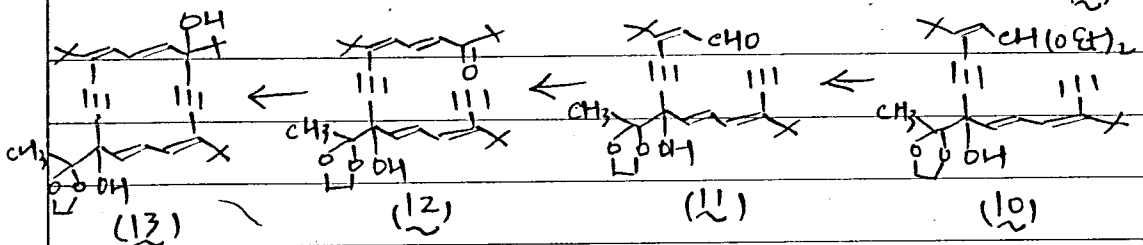
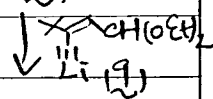
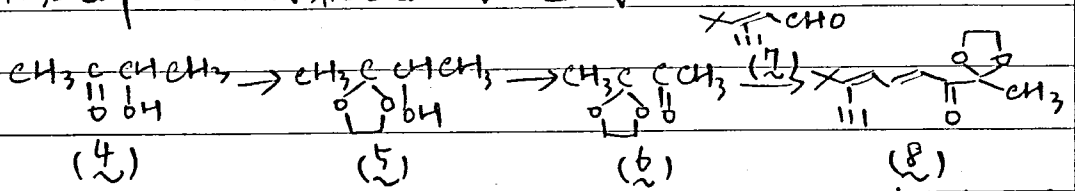
成は認められなかった。かなり強力なエトキシ剤である
テトラエトキサン¹⁷⁾を用いた場合、室温10分間反応
させると分解した。

Vilsmyer試薬によるホルミル化の音式¹⁸⁾は原料が
回収されるのみで反応は進行した。

脱セレン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レン基を伴ったプロトニ
化¹⁹⁾が起るのではないか¹⁹⁾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
らしきものが得られた¹⁹⁾が、純粋な(2)を用いると反
応は進行せず、原料回収のみであった。

後述の様、アセチルアズレン(2)の11口ホルミル化¹⁸⁾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²⁰⁾における、アルカリ処
理²⁰⁾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
 $(CF_3CO)_2O$ を働かせると電子スポンジ²¹⁾により新しい化合物
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
行なわれなかった。なお、他の条件下では回収あるいは
分解であった。

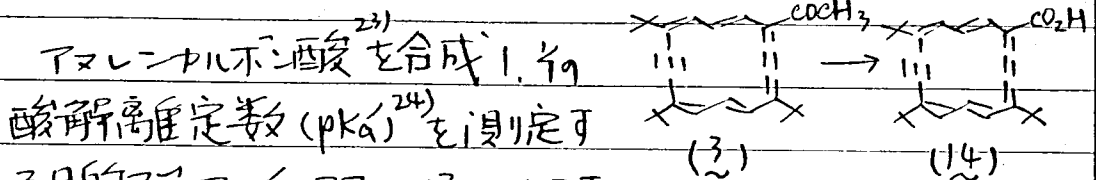
ii) stepwise 経路による合成



アセト(4)をケタリ化し、Jones酸化により得たケト(6)をター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。ターチルエニールアセタール(9)はこの

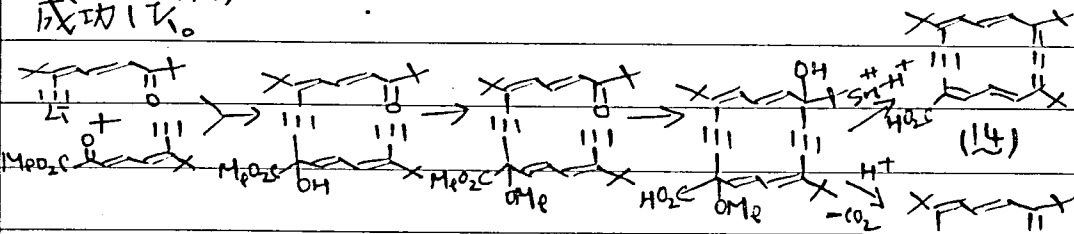
ケト(8)を滴下して(10)を得、これを希酒石酸エタール溶液により水解すれば、選択的にアセタール結合のみ水解され、2段階61%の収率でアルデヒド(11)を得た。これをピナコロンとアルドール縮合すれば、ケト(12)が69%の収率で得られた。このケト(12)に液体ベンゼン中KOH粉末を作用させるというFavorskii反応⁶⁾を行なって、環状グリコール(13)のジエステルを得たが、これは分離精製が難しく、塩化銅と塩化水素を飽和したエーテルを作用させ、赤茶色の結晶を得た。この化合物はスファルヒテニタリ⁷⁾陽性置換反応により得られた化合物と同一である事がわかった。(13)→(3)の段階で月夜とロキシル化と同時にケタリも水解され、直接(3)とされている事が明らかである。(3)は(13)から2段階10%の収率で得られた。

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



1,10-反応¹⁶⁾ を行なった。エドホルム反応²⁵⁾ あるいは次亜臭素酸リーダ^{23a)} との反応で新しい化合物の生成をみる及び電子スポンジ性をおいて確証1,10-が非常に低効率であったため、カルボン酸を高純度精製するまでに付至らなかつた。アズレン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されたアズレンカルボン酸⁽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ズレンカルボン酸の合成に成功した。¹⁰⁾¹⁵⁾



なお, Favorskii 反応で得られた五環状ケトン^{14p} の塩化第一スルホニル処理によりアズレンカルボン酸⁽¹⁴⁾ を、酸との反応で付着炭酸を伴って、メキニアズレン⁽¹⁵⁾ を生成し得たわけであるが、後者は持つ新しい aromatization の反応として注目される。

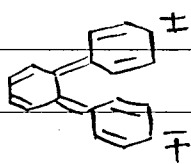
得られたアズレンカルボン酸⁽¹⁴⁾ の pKa は種々の pH 値における電子スポンジ性の測定²⁴⁾⁴⁾ より pKa ≒ 6 とわかり、安息香酸の pKa ≒ 5.5 と極めて近い値を示す事がわかった。従って、このデータからも14員環アズレンπ電子の高度が非局在化している事が明らかとなり、10)も、新しい見地からこの化合物の芳香族性について見直され得る。

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

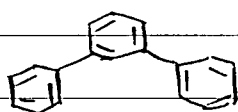
ヘンゼン系列において、オキ、メタ、パラ 3種の異性体がある
 様に、アズレン系列においても置換基の位置によつて3種
 の異性体が考えられる。置換基として *t*-Bu基、Ph基を選び
 3者の比較を行ふ。

既にパラ体は福井^{b)}、オキ体は野本²⁸⁾により合成が完成
 してゐるので、筆者は野本に引き続いてメタ体の合成を
 行ふ。メタ体については、ヘンゼン系列においてもアズ
 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る。

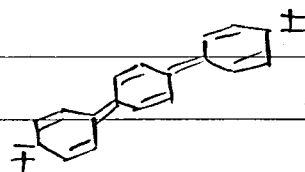
ヘンゼン系列 (ターフェレ)



オキ体

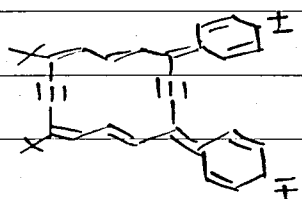


メタ体

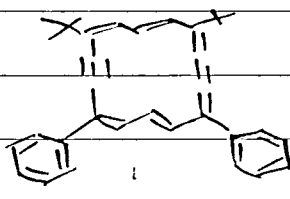


パラ体

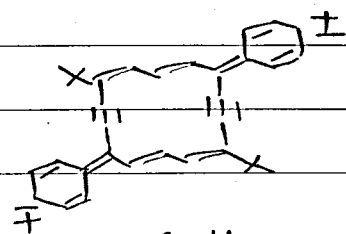
アズレン系列



オキ体

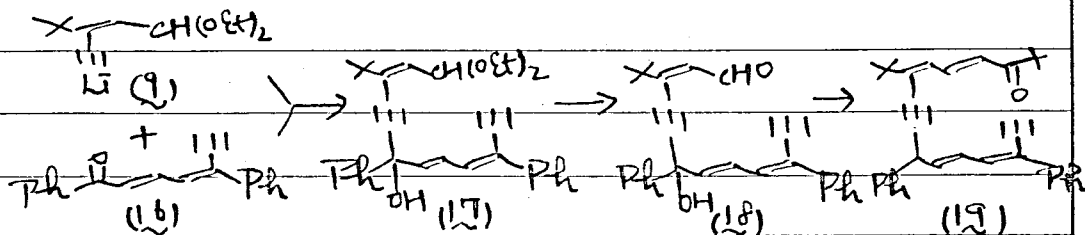


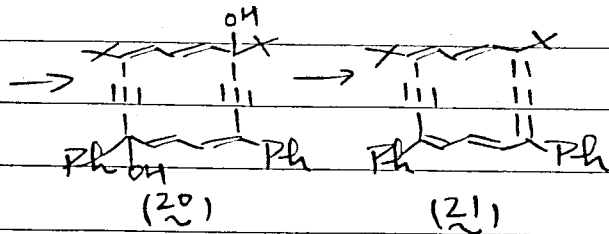
メタ体



パラ体

メタ体の合成経路は次の通りである。





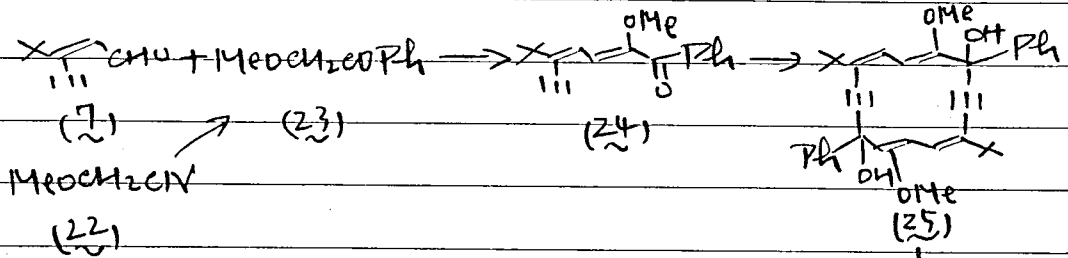
テーラチルエニンアセタールの塩(17)にケトン(16)を滴下して得られるアセタール(17)を1%酒石酸水溶液で加水分解すれば2段階84%の収率でアルテイト(18)が得られる。このアルテイトをピナコロンとアルコール縮合すればケトン(19)が80%の収率で得られる。ケトン(19)にFavorskii反応を行なえば、環状グリコール(20)のジアステロマーが得られるが、このものは単離精製する事なく、塩化第一スズと塩化水素を飽和エーテルを作用させる2段階20%の収率で目的とするメタアレン(21)が得られる。この化合物は赤みがかった緑色の安定な結晶である。

得られるメタ体とオルト体、パラ体の電子スピン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、パラ体ともやや大きく、その違いはよく考えられるが、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スピンもよく類似してはいるが、CMRスピンはよくおいてsp炭素について差異が見られる。

5) Di-*t*-butyl, diphenyl, dimethoxy-1,8-bisdelzdro
 (14) annuleneの合成²¹⁾

1,8-ビスデルドロ(14)アレンの電子スポンジ性²¹⁾及び置換基の効果、特に遷移モーメントの方向²¹⁾に對し、知見を得る目的で、標記化合物の合成を行なった。

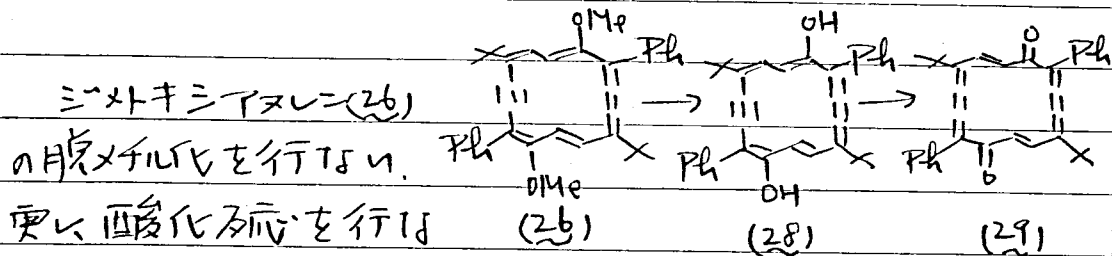


ケトニ(24)に Favorskii²¹⁾反応を行なつて環状グリコールのジアステロマーを得たが、これらの単離精製は容易でなく、crudeのグリコールで還元的脱プロキシル化を試みた。亦、ケトニ(26)はケトニ(24)から2段階33%の収率で得られた。このアレンは紅色の安定な結晶である。

母体110ラ体(27)との電子スポンジ性の比較から、ア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ポンジ性の測り

定及び理論的計算³²⁾と合致するに足らなからず。

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



之時、特異な構造を

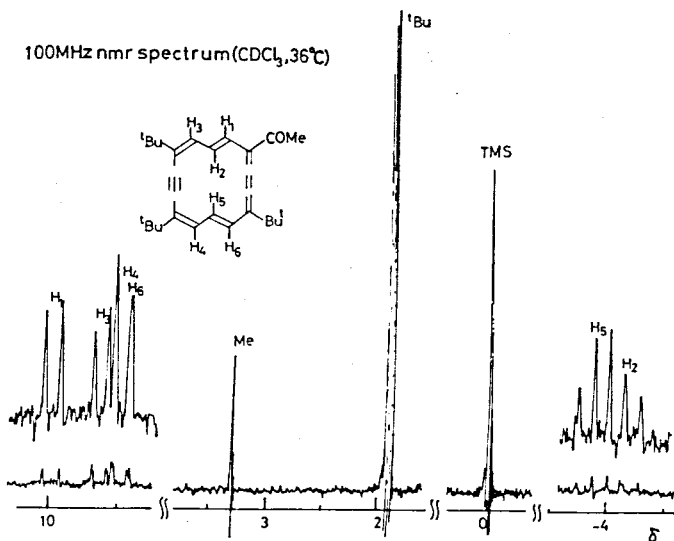
有する14員環^キニ(29)が得られる可能性がある。よ
 して(26)から三-アルコール本(28)の合成を試みた。

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)は得られなからず。アヌレン環がヒス酸に対して不安定であるため、この反応は容易⁷⁾ に行なうと考へられるが、*tert*-ブチルニ基を試みるならば脱-*t*-Bu化は充分進行する可能性がある³⁴⁾ 現在、福岡に於て脱-*t*-Bu化の試みが行なわれている。

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(13)のNMRスペクトルを(Fig. 1)に示す。



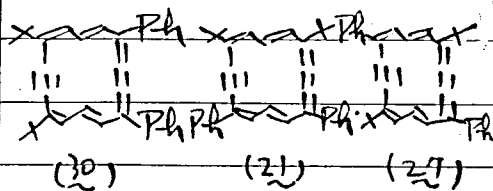
(Fig. 1)

この様に(13)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(12)に比べて対称性が低下しているため、各プロンは複雑化している。このためデカップリングを繰返す事によりassignした。

(Fig. 2)に(13)のUVスペクトルを(12)と比較して示す。この様に(14)π系アズレンに特徴的である370nmの吸収帯が存在し、10nmも母体アズレン(12)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好都合である。

δ-ヒスチドロ[14]アレン
の位置異性体

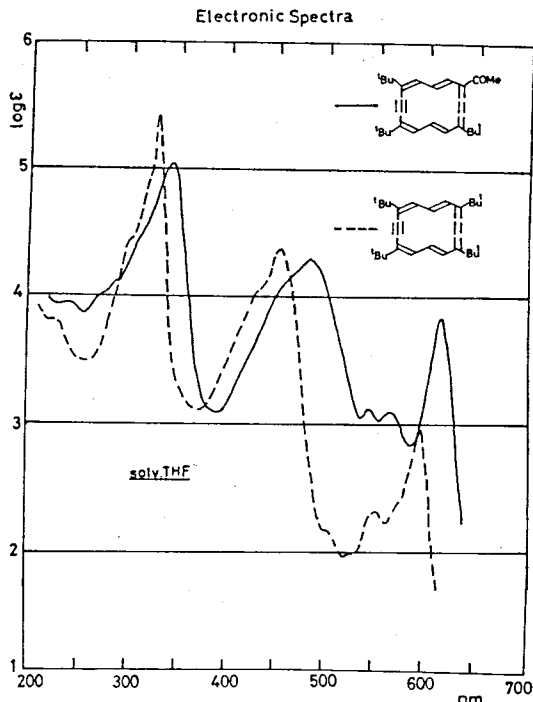
ホルト体(30)メタ体(21)
パラ体(27)の性質、¹H
nmrスペクトル、IRス
ペクトル、UVスペクトル、
及び¹³Cnmrスペクトル
について、3者の比較
を試みる。



(Table 1.) 以下の3者の結
晶状態、融点を比較

した。

(Fig. 2)



(Fig. 3) 以下の室温に

おける3者の¹Hnmr
スペクトルをテトラ- τ -フル

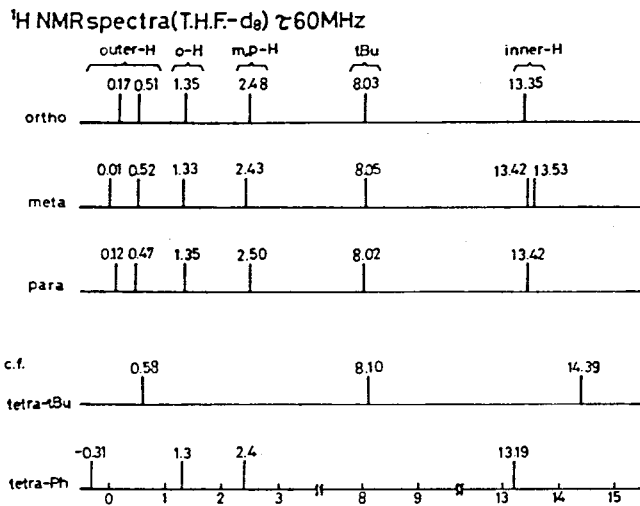
	(30)	(21)	(27)
色及び結晶形	deep green plates	reddish green needles	brown purple needles
融点	248.0-249.0° (dec.)	200.8-202.0° (dec.)	>200° (dec.)

体、テトラフェニル体と共に

(Table 1.)

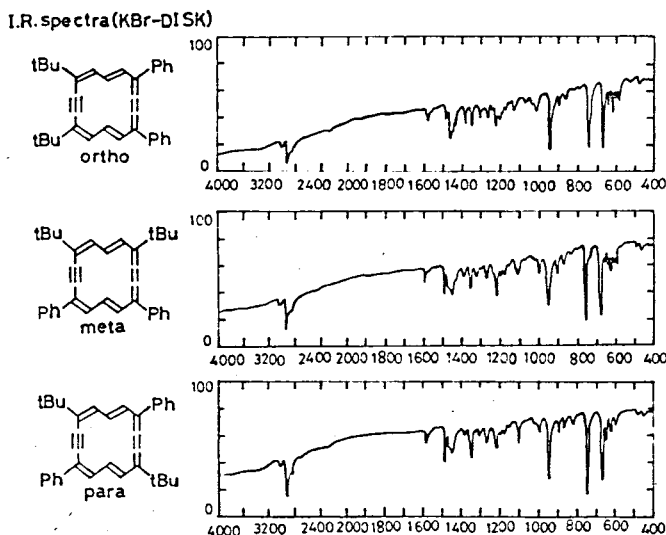
模式的に示した。この様々3者とも強い反磁気共鳴
電流の誘起が認められるが、非常に強く似た吸収マ
パターンを示している。メタ体(21)について、 β -置換側の環外
水素は他の2者より約0.1~0.15 ppm 低磁場側
にシフトしており、 β -置換の異性効果に反応してゆかれる。
環内水素は β -置換側では他の2者とは殆んど一変から
ずなり、 α -置換側、即ち β -置換側とは約0.1~0.15 ppm

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。



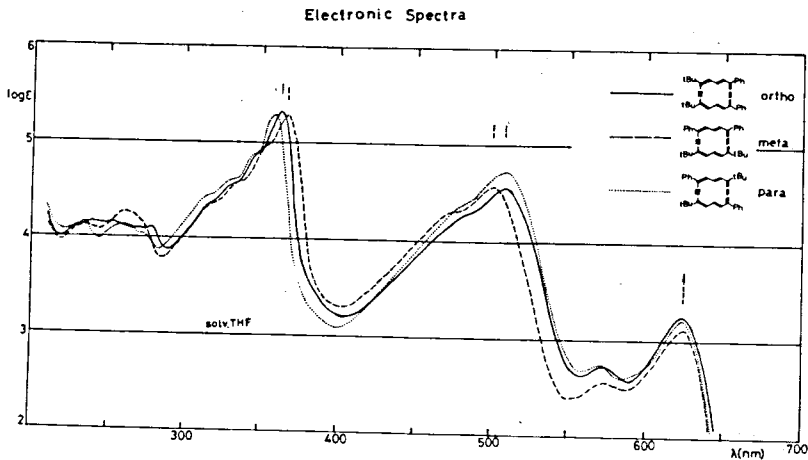
(Fig. 3)

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認められる程度で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スペクトルに興味を持つべきである。図に示した様になる者ともいえる吸収マックスを示した。



(Fig.5)

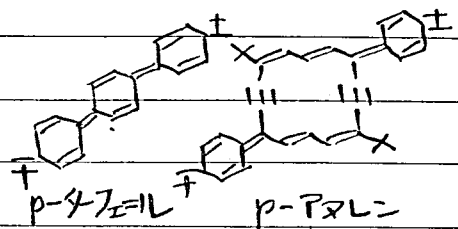
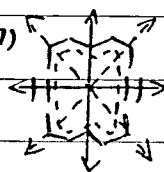
(14) π系アズレンに特徴的なる3つの吸収帯を(Table 2.)にとめて示す。吸収帯の帰属は名古屋大、田中教授らによりなした。長波長側から'Lb, 'La, 'Bb及び''Ba帯である。³²⁾

UVスペクトルからいえる事から、この分子の電気遷移はヒステヒドロ		(30)	(2)	(27)
	Lb	624 nm (1,800)	624 nm (1,270)	623 nm (1,640)
	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)

支配した事からわかる。³⁶⁾ 更に、遷移

(Table 2.)

モーメント(分極)の方向³⁷⁾は(Fig. 6)実線の様になる軸・短軸方向である事が考えられる。



(Fig. 6)

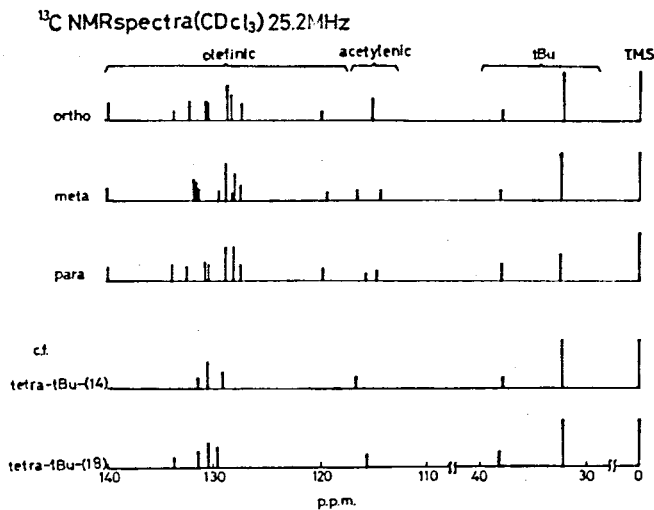
何故なら、もし遷移モーメントの方向が直線方向であれば、 $\rho - \sigma - \pi = 1$ としてメタ体と比較して(オルト体は立体障害のため比較できない)、パラ体の方が10月から長波長移動している(1.6帯はついで、 $\rho - \sigma - \pi = 1$ 251.5 m μ に対して、 $\mu - \sigma - \pi = 1$ 251.5 m μ 、 $\rho - \sigma - \pi = 1$ 280 m μ) 事なり考えて、³⁸⁾ パラ体(27)において他の二者よりかなり長波長側に吸収極大をもつ吸収帯が存在する事が予想されるが、実際のスペクトルで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(31)との間でもかなりな差異が期待されるが、実際にはかなりの程の差異は認められなから。

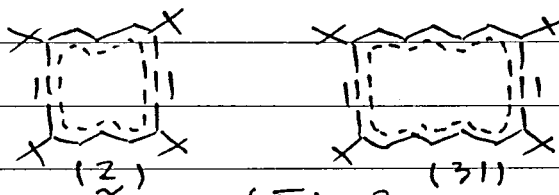
そこで、次節に述べる様に、4,11,13位の置換基の入り、アレンを合成し、UVスペクトルに如何なる変化が現れ出るかを検討した。

(Fig. 7)に室温における各 ν テトラ- π - π フィルビステート(14) (2), (18) (31) アレンの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つて行なつた(実験の項参照)³⁹⁾。ビステート(14) (2)及び(18) (31) アレンのスペクトルにおいて、sp炭素がsingletで現れ出している事から、アセレン炭素もクムレン炭素も全く等価で、(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示唆している。⁴⁰⁾



(Fig. 7)



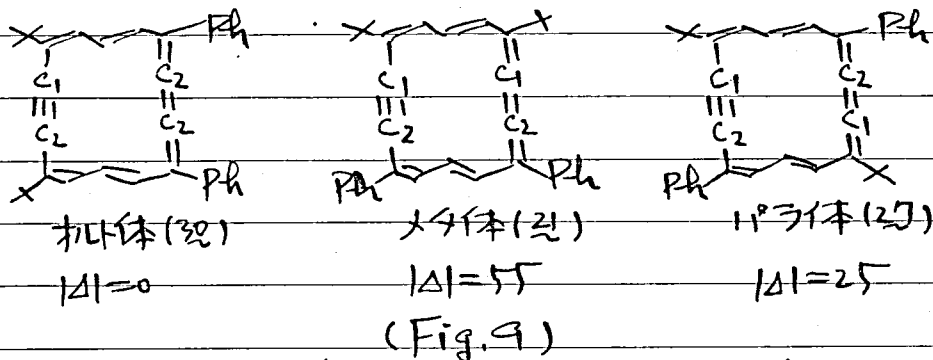
(Fig. 8)

また、これらのsp炭素(116.7, 115.7 ppm)はテチレン炭素(ca. 60~90 ppm)及びアクリレン炭素(ca. 150 ppm)の13C NMRスペクトル中に現れ出している事からわかる。⁴⁰⁾

及磁石生工業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している事から現れ出しているとも見做せるが、1H NMRスペクトルの場合と違って、やはりはっきり此事は言えない。⁴⁰⁾ 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大きく似たピークを示しているが、メタ体はやや違った傾向を示している。

尚且つ、このsp炭素のシフトは、オルト体で1ppm

図447より、メタ体、パラ体では2本に分かれている。
 そこで、(Fig. 9)の様々C₁炭素とC₂炭素の化学シフト差
 ($|\Delta| = \delta_{C_1} - \delta_{C_2} (\text{Hz})$)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) となつてゐる。(Fig. 9)



C₁炭素、C₂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、この様々置換基の位置により差の見
 られる事は興味深い。

メタ体、パラ体で化学シフト差が見られ、メタ体では
 2倍となつてゐるが、¹³C 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
 評価は難かしく思われる。また、オルト体におけ
 る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。

§. パラ体のシメトキニ誘導体

前節で述べた¹³C NMRスペクトルの議論に更に考察を
 加えるため、及びアズニキニ合成の手掛りを求めた
 パラ体 (27) のシメトキニ誘導体の合成を行ない、
 性質を検討した。

(Table. 3) に (26) の ¹H NMR スペクトルを (27) と比較する。

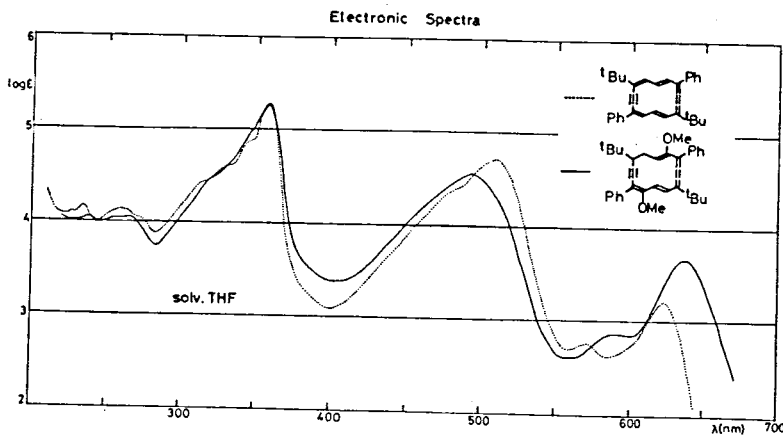
(2b)にも及磁性
 環電流の誘起が
 認められるが、2者
 を比較してみると、パ
 タ-ンの変化以外に
 は極大に变化は
 見られず、外基三基
 の振動のずれ程
 大きくない事が
 わかる。

(Fig. 10)に2者のUV
 スペクトルを示す。同
 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る。

NMR spectra (CDCl₃) τ 100MHz

Compounds	<chem>Cc1ccc(cc1)/C=C/c2ccccc2</chem>	<chem>COCc1ccc(cc1)/C=C/c2ccccc2</chem>
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)

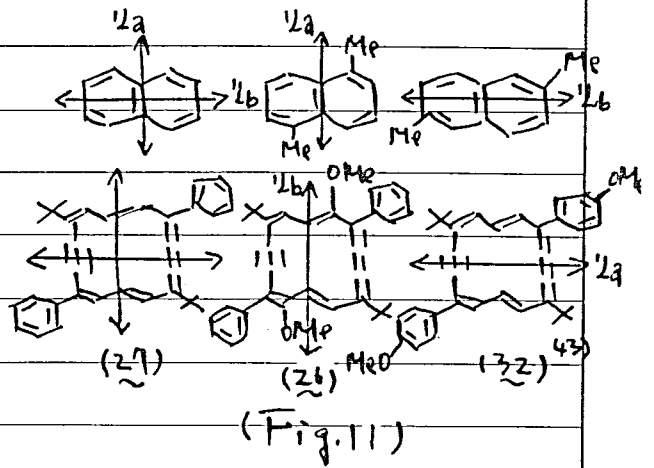


(Fig. 10)

H.H. Jaffe, 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
な電荷遷移モーメント
に基くものである



見做し、理論との一致
を認めている⁽⁴²⁾

そこで筆者らも同様の
見地から (Table. 4) の
結果に基きて、(14)

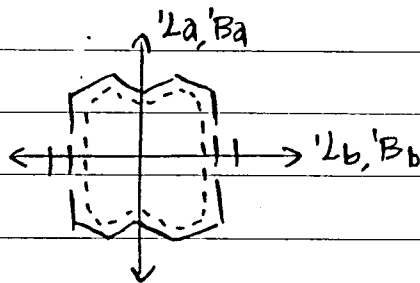
	(27)	(26)	(32)
'L _b	623 mμ (1,640)	637 mμ (4,540)	625 mμ (2,240)
'L _a	508 (52,600)	492 (35,000)	524 (60,500)
B _a , B _b	357 (195,000)	356 (177,000)	367 (176,000)

員環アズレニの各吸

(Table. 4)

収帯の遷移は (Fig. 11) に示した様に 'L_b 帯は短
軸方向の、'L_a 帯は長軸方向の遷移に基くもの
はたしかと推察⁽⁴³⁾ した。

しかしながら、後の名古屋大田中教授らの螢光スペ
クトル測定及び理論的計算から (Fig. 12) に示
した様な結果が得られた。⁽³²³⁶⁾⁽⁴⁴⁾



(Fig. 12)

8) 実験の部

両点に 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、液膜あるいは 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-X6-100 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率の制限、標準イオン電圧 70 eV である日立 RM-5D 型測定装置を用いて測定した。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, 70-5 µm C-200 を使用した。

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

i) 陽性置換反応 (2) → (3)

アシル化剤、反応時間、反応温度等詳細に検討を行う。収率 (収量) の向上を計る。

検討の結果を次表に示す。

2)量	1)試料量	2)試料量	溶媒量	温度	時間	結果
5mg	Alcl ₃ 180mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	4hrs	回47 main.
3mg	Alcl ₃ 300mg	Ac ₂ O 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	回47 main.
8mg	TiCl ₄ 300mg	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	7hrs	回47 main.
8mg	FeCl ₂ 200mg	Ac ₂ O 20ml	r.s.	r.t.	20min	分解
8mg	AlCl ₃ 500mg	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 6ml	r.t.	4hrs	極僅か進行
8mg	P ₂ O ₅ 500mg	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 6ml	r.t.	6hrs	極僅か進行
5mg	BF ₃ Et ₂ O 100mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	4hrs	僅か進行
8mg	BF ₃ Et ₂ O 100mg	Ac ₂ O 50mg	Cl ₄ 5ml	r.t.	4hrs	回47 main.
7.5mg	BF ₃ Et ₂ O 150-200mg	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 3ml	r.t.	1hr	僅か進行+
8mg	BF ₃ Et ₂ O 100mg	Ac ₂ O 50ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	ied	4hrs	回47 main.
20mg	BF ₃ Et ₂ O 2g	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 10ml	r.t.	15hrs	UV異性化maxまで静置して生成
5mg	SnCl ₄ 200mg	Accl 50mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	6hrs	僅か進行+
9mg	SnCl ₄ >100mg	Ac ₂ O 35mg	Cl ₄ 10ml	r.t.	3hrs	回47 main.
5mg	SnCl ₄ 400mg	Ac ₂ O 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	Ac ₂ O 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	UV副生成物多L
8mg	ZnCl ₂ 200mg	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	1hr	僅か進行+
8mg	ZnCl ₂ 900mg	Ac ₂ O 20ml	CH ₂ Cl ₂ 6ml	r.t.	7hrs	かなり進行++
42mg	ZnCl ₂ 4.5g	Ac ₂ O 100ml	CH ₂ Cl ₂ 25-30ml	r.t.	7hrs	かなり進行++

(前頁より続く)

44mg	ZnCl ₂ 5.1g	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 8.7g	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	ca. 800mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	r.t.	2hrs	かたまり進行 ++
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ BF ₄ ⁻ ca. 800mg	ca. 800mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	ca. 40°C	1hr	かたまり進行 ++
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ SbCl ₅ ⁻ 200mg	200mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml	reflux	30min	僅かに進行 1hrで分解 +
5mg	(CH ₃ CO) ⁺ SbCl ₅ ⁻ 200mg	200mg	CH ₂ Cl ₂ 5ml CH ₂ N ₂ 5ml	reflux	30min	殆んど分解

• 反応はUVスペクトルからして遅延した。

• 進行した反応条件は定性的にその程度により ++, +++ と FPI した。

• (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、得らるる CH₃COF を追出し、氷食塩 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)⁺SbCl₅⁻ の調製: $CH_3COCl + SbCl_5 \rightarrow (CH_3CO)^+SbCl_6^-$

CH₃COCl 0.8g (10mmol) の四塩化炭素 10ml 溶液を氷浴に、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、得らるる白色固体を窒素気流下でろ過し、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、ルル酸
として比較的 mild な SnCl_4 や ZnCl_2 が好ましい事がわ
かた。更に数百 mg の反応には ZnCl_2 の方が良い事がわかつた。
筆者の検討の範囲では ZnCl_2 の量をできるだけ減らして
(あまり少過ぎても良くない) CH_2Cl_2 中 4 時間か 2~4 時間
かかれば reflux すると良い事がわかつた。実験例を示す。

(2) 157 mg (0.391 mmol) の CH_2Cl_2 溶液に Ac₂O 8 ml, ZnCl_2
3.6 g (26 mmol) を加え、かき混ぜながら reflux にかかせる。
UV スペクトルで生成物の増加、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
らな油状物をシリカゲル (ワタゲル) 60 g, n-ヘキサン, n-ヘキサン系
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
キサニに少量の (2) が溶出された。 (3) は n-ヘキサンにて
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
(2) は 8.9 mg 含まれる。収率 5.8% (spectroscopic yield)。

(2) は極めて易溶性であったため結晶化困難であ
るが、得らな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な。 mp. 189.0
~192.0°C; Mass (m/e), 388 (M^+), 373 ($M-15$), 331 ($M-57$);

IR (KBr), 2080, 2020 ν ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1661 ν ($\text{C}=\text{O}$), 980 cm^{-1}
(trans- $\text{CH}=\text{CH}$); NMR (前述) (CDCl_3) τ 0.04 (d, J=35 Hz,

1H, H4), 0.47 (d, J=13.5Hz, 1H, H6), 0.66 (d, J=13.5Hz, 2H, H1, H13), 6.70 (s, 3H, Me), 8.08, 8.11, 8.13 (各s, 27H, +Bu), 13.91 (t, J=13.5Hz, 1H, H12), 14.18 (t, J=13.5Hz, 1H, H5); 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.

同様に反応条件下で数〜数百mg scaleの反応を二十数回繰返し(3)の量を許す方が特に crude (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²⁴¹が²⁴¹より困難であった。

同に反応後は^{10/15}佐竹氏に^{10/15}継続改良された。

• 2,4-dinitrophenylhydrazone.

(3) 16mg (0.041mmol) の 10ml EtOH 溶液に 2,4-dinitrophenylhydrazine 120mg (0.61mmol) の 10ml EtOH, 1m PH_3PO_4 溶液を加え、溶媒を徐々に減圧留去すれば固体が析出。これをアセトンに溶かし、シリカゲル(ワズゲル) 10g に振りかけろフトに²⁴¹ 370Å サニ-アセトンに²⁴¹ ヲタ-ル-アセトンに²⁴¹ 再結晶すれば²⁴¹ 褐色結晶 2.5mg が得られた。収率 11%。

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 U=2) 付加体に近い分析値を示した。

他の陽性置換反応の検討

○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 CHCl ₃ 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°C	20min	回収率 101.4% UV 付近に新吸収 (2h)
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	加水分解 激しい
5mg	conc. HNO_3 1ml	AcOH 1ml	r.t.	1hr	分解
5mg	$\text{c}(\text{NO}_2)_2$ 10mg	Py 1ml MeOH 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

○膜トランスフェル

(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 417 nm 吸収帯を有する。1時間加熱後 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ を減圧で留去し、Merk 100 3g, $\text{M}^{\circ}\text{S}_2$, $\text{M}^{\circ}\text{F}_3$, $\text{M}^{\circ}\text{S}_3$ を用いて再結晶する。 $\text{M}^{\circ}\text{S}_2$ を用いて再結晶する。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 492, 623 nm あり (2) より red shift している。NMR (FT) = 5.41 ppm (s, 1H) 芳香環に電子供与基を有しており、環内、環外水素の比率は (2) とよく似ている。しかしながら、未だ構造決定するに足らない。

オトリフィルとPセリルK

(2)量	試薬量	温度	時間	結果
3mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.3ml	v.t.	2hrs	⑩4R
3mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.2ml, CCl ₄ 4ml	v.t.	14hrs	⑩4R
3mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.15ml, ZnCl ₂ 少量, CCl ₄ 2ml	v.t.	1hr	U.V. λ _{max} ^{CCl₄} 396, 530, 800 nm. 有するものは生成
5mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.2ml, ZnCl ₂ 少量, CH ₂ Cl ₂ 2ml	v.t.	30min	U.V. 反応は(18(11)β4Xβ)
5mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.1ml, SnCl ₄ 0.1ml, CH ₂ Cl ₂ 2ml	v.t.	2hrs	⑩4R + 分解
5mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.1ml, BF ₃ ·Et ₂ O 0.2ml, CH ₂ Cl ₂ 2ml	v.t.	24hrs	分解
5mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.1ml, TiCl ₄ 0.2ml, CH ₂ Cl ₂ 2ml	v.t.	24hrs	分解
5mg	(CF ₃ CO) ₂ O 0.1ml, SbCl ₅ 0.15ml, CCl ₄ 2ml	v.t.	2hrs	U.V. 反応は(18(11)β4Xβ)

ii) stepwise 15 経路による合成

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

(b) 1.5g (12mmol), (c) 1.6g (12mmol) を EtOH 20ml に溶かして、氷冷下 NaOH 0.81g (20mmol) の EtOH 2ml, H₂O 2ml 溶液を添加する。更に室温で14時間反応させた後、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, n-ヘキサン, 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

($C\equiv CH$), 2089 ν W($C\equiv C$), 1701 s($C=O$), 1597 ν S($C=C$), 1020 ~
1147 ν S($C-O-C$), 999 s (trans- $CH=CH-$); NMR($CDCl_3$) τ
2.05 (dd, $J=11, 16$ Hz, 1H, H₄), 3.35 (d, $J=16$ Hz, 1H, H₃),
3.47 (d, $J=11$ Hz, 1H, H₅), 5.88 ~ 6.20 (m, 4H, v- CH_2-),
6.44 (s, 1H, $C\equiv CH$), 8.51 (s, 3H, Me), 8.80 (s, 9H, tBu).

Found: C, 72.43; H, 8.07%. Calcd for $C_{15}H_{20}O_3$:
C, 72.55; H, 8.12%.

3,10-Di-*t*-butyl-6-acet-ethylendioxy-6'-hydroxy-2,7,9-dodecatriene-4,11-diyal (II)

(9) 1.3 g (6.2 mmol) の無水エーテル 50 ml を氷-食塩水で冷
却し、窒素流下で *n*-BuLi (1-17 ml 溶液) 4.0 ml (ca.
6 mmol) を滴下する。こめをケト-(8) の無水エーテル 50
ml 溶液を -10 ~ -8°, 40 分を滴下する。更に氷冷下
30 分、室温 4.5 時間おこす。得らぬ反応混合物
を氷水にあげる。水層をエーテル抽出、有機層を
食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾
燥する。溶媒を減圧濃縮して得らぬ黄色油状
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 時間おこす。得らぬ反応混合物を
水にあげ、水層をエーテル抽出、有機層を食塩水、重
水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。溶
媒を減圧濃縮して得らぬ油状物をシリカゲル (70-75)
60 g, ハンセン、エーテル系でカラウロマトする。(II) は 20%。

エーテル- α -セシキで溶出する。淡黄色粘稠石油状物
 736mg が得られる。収率61% (2段階) IR (neat),
 3440 m(OH), 3290 m(C \equiv CH), 2090 vw (C \equiv 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 \equiv 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), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O} = 0.6\text{g}$ (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, α -セシキ, エーテル系でカラマシロマトする。

(12) は 5~10% エーテル- α -セシキで溶出する。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 \equiv CH), 2075 vw (C \equiv 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) τ 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-2,10,14-tri-*t*-butyl-1,8-bisdehydro
 [14]annulene (3).

液体 C_6H_6 200ml に KOH 粉末 2.3g (41 mmol) を suspend
 して おき 1 時間 かくはん 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 かくはん 1 次 後 bath 温 を 下
 げ NH_4Cl 粉末 2.3g を 加えて 水解 する。bath を 取り下
 げ C_6H_6 を 除去 する。得ら れる 固体 (無機 塩 main) を 口
 過し。エーテル で 洗う。有機 層 を 減圧 濃縮 すれば 淡
 褐色 粉末 状 固体 が 得ら れる。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 まで 冷却 する。
 $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.7g (7.5 mmol) を 加え、次に 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 かくはん 1 次 後 反応 混合物 を
 氷 水 に 入れ する。水 層 を エーテル 抽出 後 有機 層 を 水 で
 洗い 炭酸 カリウム で 乾燥 する。溶媒 を 減圧 濃縮
 (1 次 得ら れる 油 状 物 を Methanol に 50g, (1=1) n -ヘキ
 -サン セン に フリカラム クロマト する。赤褐色 系 結晶。

2段階

19.9mg が得らる。収率 10% (Spectroscopic yield).
Mass (m/e), 385 (M⁺), 373 (M-15), 331 (M-57); NMR
(CDCl₃) 陽性置換から得らるものと一致; UV λ_{max}^{THF}
341, 480, 612 nm.

以上より、アセトキシリビドと同時にケタルも水解さる
直接(3)と18のことが明らかと18の。陽性置換
反応から得らる(3)の構造を確認できなかった
(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-bisaldol
(14)annulone (14)合成の試み

o エトキシリビド

(3) 新 5mg を エトサ = 1ml, 水 1ml に溶かし液に 3N NaOH
0.2ml を加える。次に KI₂ 2g, I₂ 1g を水 10ml に溶かし液
を加える直ちに CHI₃ と思われる固体が析出する。3N
NaOH を I₂ 着色がなくなるまで加え、次に濃塩酸
により黄色 I₂ 色がある程度に acidify する。塩化メチル
で抽出、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、Woelm フィット
で精製を試みる。AcOH に溶出する fraction に UV ス
ケールで新しい化合物の生成を認められた。

o NaOBr との反応

NaOH 水溶液に Br₂ 1滴加え、次に (3) 1mg のエトサ
サニ 1.5ml 溶液を 10°C で加える。更に室温で 10 分

はんした後 NaHSO_3 を加え、次に 0.1N HCl を滴加さ
 せる。塩化メチルにて抽出し、有機層を水で洗滌後無水
 硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で留去
 し、シリカゲル (70-90) を用い、ヘキサニ、酢酸エチル系でカラマコ
 マトする。ヘキサニにて原料 (3) が (1) 酢酸エチル-ヘキサニにて
 (14) が溶出する (T.L.C., UV 灯)。

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に分解の方
 が進行した。結局、(14) の単離精製はこの経路
 での出来事から、定性的にこの別経路により得
 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, 1H, Bu 基に結合する3本の
 singlet が見られ、(3) の 6.70 に現れる Me 基の s) 及び 4.8 は消
 失している。しかし、環内水素、環外水素の確認はできずから、

3. 3,7-di-*t*-butyl-10,14-diphenyl-L β -bisde-
 hydron [14] annulene の合成

3-*t*-Butyl-6,10-diphenyl-2,7,9-dodecatriene-
 4,11-diyne-6-ol-1-al-diethyl acetal (13)

窒素気流下 (9) の 150ml 無水エーテル溶液を氷-食塩水
 で充分冷や ($2.10 \text{ g (10.0 mmol)}$)
 して、 0.74 M PdCl_2 (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 120ml 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を8gを
 ニリカケル(ワスケル)160gを使ってフラスコを分離する。(1=1)
 ベンゼン-ニトロベンゼンからベンゼンで溶出する未反応の(9)
 (10)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(11)を得る。黄橙色の固体4.05g。収
 率84%。種々結晶化を試みることが成功した。

IR (neat), 3380 m (OH), 3303 m (C≡CH), 2090 cm⁻¹
 (C≡C), 1120 m, 1053 s (C-O-C), 972 (trans-CH=CH) cm⁻¹;
 NMR (CDCl₃) τ 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, -CH₂-), 6.47 (s, 1H, C≡CH), 7.24 (s, 1H, OH), 8.75
 (s, 9H, +Bu), 8.78 (t, J=7Hz, 6H, Me).

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

1% 硝酸水溶液を氷冷1.24g (11) 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・食塩水で洗う。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の泡状

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ゲルから再
 結晶して淡黄色板状晶を得る。mp. 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, 7H, m,p-Ph, H_β), 2.99
 (d, J=11 Hz, 1H, H_γ), 3.70 (d, J=8 Hz, 1H, H_z), 3.80 (d, J=
 14 Hz, 1H, H_η), 6.38 (s, 1H, C≡CH), 7.08 (broad s, 1H, OH),
 8.74 (s, 9H, t-Bu).

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), エタノール 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 時間かくはんしてのち反応混
 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 (100-
 ケル) 20g を用い、シリカゲル上へ、エーテル系でカラマツ
 マスする。(19) は 20~50% エーテルへンヤニで溶出し、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≡CH), 1675 m(C=O), 1590 s(C=C) (cm⁻¹; NMR
(CCl₄) T. 2.40 (m, 4H, O-Ph), 2.71 (m, 8H, m, p-Ph, H₃,
H₁₀), 3.04 (d, J=12Hz, 1H, H₁₁), 3.45 (d, J=15Hz, 1H, H₂),
3.61 (d, J=13Hz, 1H, H₄), 3.83 (d, J=16Hz, 1H, H₉), 6.65
(s, 1H, C≡CH), 8.76, 8.88 (各s, 各9H, t-Bu)

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

液体P=P=P 700ml中にKOH粉末3.0g (54mmol)をsus-
pendしたおき、30分おき(19) 400mg (0.84mmol)
の120ml THF溶液を-60~-38°C, 22.5時間て滴下
する。更に-38~-30°C, 3時間おき(19)後NH₄Cl粉末
8.0gを加えて加水分解する。液体P=P=Pを除去(19)
す。反応混合物を水にあげ、エーテル抽出する。エーテル
層を塩化P=P=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た黄色
固体が(20)である事を確認して、(20)を単
離する事なく還元脱ヒドロシリ化を行う。 (20)
をエーテル40mlに溶かし、氷食塩で中和して、1.2g (5.3
mmol)のSnCl₂・2H₂Oを塩化水素-飽和したエーテル1.5ml
に溶かし、溶液をスポンジで加える。溶液は赤みを帯
び、黒色とトリアレン生成が認められる。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 (2/1) (2) が溶解する。

緑色結晶 2mg。収率 21% (2段階)。24 を更に Wa-
elm Silica でクロマト精製。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た。mp.

200.8 ~ 202.0 °C (dec.); Mass (m/e), 442 (M⁺); IR
(KBr-disk), 2025 vw (-C≡C-), 962 s (trans-CH=CH-);
NMR (THF-d₆, 60 MHz) τ 0.01 (d, J=13.5 Hz, 2H, H₁₁,
H₁₃), 0.52 (d, J=13.5 Hz, 2H, H₄, H₆), 1.33 (m, 4H, o-Ph), 2.43
(m, 6H, m,p-Ph), 8.05 (s, 18H, tBu), 13.42 (t, J=13.5 Hz,
1H, H₁₂), 13.53 (t, J=13.5 Hz, 1H, H₅); CDCl₃, 100 MHz) τ
0.17 (d, J=13.5 Hz, 2H, H₁₁), 0.64 (d, J=13.5 Hz, 2H, H₄, H₆),
1.41 (m, 4H, o-Ph), 2.40 (m, 6H, m,p-Ph), 8.07 (s, 18H, tBu),
13.54 (t, J=13.5 Hz, 1H, H₁₂), 13.65 (t, J=13.5 Hz, 1H, H₅); UV
λ_{max}^{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 C₃₄H₃₄:
C, 92.26; H, 7.74%.

4. 1,8-bis(dodecyl)octa[14]annulene の ^{13}C NMR スペクトル

測定は Varian XL-100 スペクトロメータを用いた 119.2 MHz の ^{13}C - ^1H 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で行った。なお測定サンプル常法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 $\begin{cases} (C_1, C_2) \\ (C_8, C_9) \end{cases}$	115.1 $\begin{cases} (C_1, C_2) \\ (C_8, C_9) \end{cases}$	114.3 $\begin{cases} (C_1, C_9) \\ (C_2, C_8) \end{cases}$	114.7 $\begin{cases} (C_1, C_8) \\ (C_2, C_9) \end{cases}$
129.0 (C5, C12)	119.8 $\begin{cases} (C_3, C_4) \\ (C_7, C_{10}) \\ (C_{15}) \end{cases}$	116.5 $\begin{cases} (C_1, C_9) \\ (C_2, C_8) \end{cases}$	115.7 $\begin{cases} (C_1, C_8) \\ (C_2, C_9) \end{cases}$
130.4 $\begin{cases} (C_4, C_6) \\ (C_{11}, C_{13}) \end{cases}$	127.3 (C18)	119.4 $\begin{cases} (C_3, C_7) \\ (C_{10}, C_{14}) \\ (C_{15}) \end{cases}$	119.8 $\begin{cases} (C_3, C_{10}) \\ (C_7, C_{14}) \\ (C_{15}) \end{cases}$
131.3 $\begin{cases} (C_3, C_7) \\ (C_{10}, C_{14}) \end{cases}$	128.3 $\begin{cases} (C_{16}) \\ (C_{17}) \end{cases}$	127.3 (C18)	127.3 (C18)
	128.7 $\begin{cases} (C_{16}) \\ (C_{17}) \end{cases}$	128.0 $\begin{cases} (C_{16}) \\ (C_{17}) \end{cases}$	128.0 $\begin{cases} (C_{16}) \\ (C_{17}) \end{cases}$
	130.4 $\begin{cases} (C_4, C_{13}) \\ (C_6, C_{11}) \end{cases}$	128.8 $\begin{cases} (C_{16}) \\ (C_{17}) \end{cases}$	128.7 $\begin{cases} (C_{16}) \\ (C_{17}) \end{cases}$
	130.6 $\begin{cases} (C_4, C_{13}) \\ (C_6, C_{11}) \end{cases}$	129.4 $\begin{cases} (C_5) \\ (C_{12}) \end{cases}$	130.3 $\begin{cases} (C_4, C_{11}) \\ (C_6, C_{13}) \end{cases}$
	132.1 (C5, C12)	131.3 $\begin{cases} (C_5) \\ (C_{12}) \end{cases}$	130.7 $\begin{cases} (C_4, C_{11}) \\ (C_6, C_{13}) \end{cases}$
	133.6 $\begin{cases} (C_3, C_{14}) \\ (C_7, C_{10}) \\ (C_{15}) \end{cases}$	131.5 $\begin{cases} (C_4, C_6) \\ (C_{11}, C_{13}) \end{cases}$	132.3 (C5, C12)
	139.8 $\begin{cases} (C_3, C_{14}) \\ (C_7, C_{10}) \\ (C_{15}) \end{cases}$	131.7 $\begin{cases} (C_4, C_6) \\ (C_{11}, C_{13}) \end{cases}$	133.7 $\begin{cases} (C_3, C_{10}) \\ (C_7, C_{14}) \\ (C_{15}) \end{cases}$
		134.4 $\begin{cases} (C_3, C_7) \\ (C_{10}, C_{14}) \\ (C_{15}) \end{cases}$	139.9 $\begin{cases} (C_3, C_{10}) \\ (C_7, C_{14}) \\ (C_{15}) \end{cases}$
		139.9 $\begin{cases} (C_3, C_7) \\ (C_{10}, C_{14}) \\ (C_{15}) \end{cases}$	

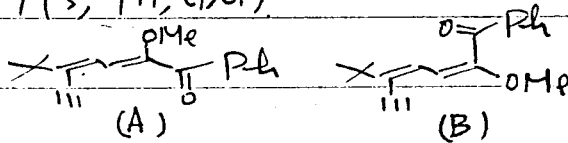
- 化学シフトは TMS からの低磁場側 (ppm) で示す。
- 帰属は化学シフト, off-resonance 法, シフト強度 (NOE) の識別から示す。

- 帰属の明確なピークが三つみられるが、括弧で示す。
- α -CH₂-基の J_{CH} ($160 \pm 2 \text{ Hz}$) と β -CH₂-基の J_{CH} ($152 \pm 2 \text{ Hz}$) の差が見られる。
- 濃度は $0.05 \sim 0.1 \text{ M}$ (12):0.1; (30):0.08, (21):0.05, (22):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)

フィリット(17), 4H-(23) 7.6g (51mmol) を EtOH 250ml に溶かす(7抽). 氷冷. 窒素気流下 NaOH 2.5g (83mmol) の EtOH 50ml, 水 50ml 溶液を 1 時間滴下する。溶液は血赤色となる。更に室温で 49 時間かくはんしてのち反応混合物を水にめり、エーテル抽出する。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 Silica 120g 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。10.6g, 48% 収率。 (24) は比較的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) τ 2.20 (m, 2H, o-Ph), 2.57 (m, 3H, m, p-Ph), 3.10 (dd, J=0.6, 11Hz, 1H, H₄), 3.39 (d, J=11Hz, 1H, H₃), 6.28 (s, 3H, Me), 6.70 (d, J=0.6Hz, 1H, C=C(H)), δ . 80 (s, 9H, tBu); (C₆D₆) τ 2.21 (m, 2H, o-Ph), 2.87 (m, 3H, m, p-Ph), 2.86 (dd, J=0.6, 11Hz, 1H, H₄), 3.06 (d, J=11Hz, 1H, H₃), 6.46 (s, 3H, Me), 7.04 (d, J=0.6Hz, 1H, C=C(H)), δ . 87 (s, 9H, tBu)



(24) が (A) である事を確かめるため、上記 NMR 7-9 から A τ (C₆D₆-CDCl₃) を計算して A と B の溶媒効果に対する経験則を適用してみたが、確定的な事はわからなかった。また Me τ の値は、照射した H₁, H₂ τ の積分の変化を見れば (NOE) が誤差範囲を越えて得られた。結局、(A) である事が又 (25) の生成した事からわかった。

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

a) KOH 粉末 2.0g (56mmol) を液体アセトン 200ml 中に投入しておき、30分加熱した後 (24) 429mg (1.60mmol) の 30ml THF 溶液を -64~-63°C, 2.5時間直下滴下する。更に -64~-30°C, 16時間加熱した後液体アセトンを留去する。反応混合物を再び冷却して塩化アセトン 3.0g で水解し、水を加え、

エーテルで抽出する。エーテル層を水、食塩水、重曹水、
 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 アルミナ 40g を用いて シクロヘキサ-1,3-ジ
 エン系でカラウクロマトすると、50% シクロヘキサ-1,3-ジ
 エンで原料が溶出、10% エーテル-1,3-ジエ
 ステレマ-1-方 (25a) が、50% エーテル-1,3-ジエ
 他方 (25b) ^{65mg (収率17%)} _{128mg (収率30%)} が溶出する。(25a):

無色結晶 (n-1,3-ジエ-再結晶) mp. 247.9 ~ 249.1
 °C (dec.); Mass 測定で分解 (測定中分解); (25b):
 無色結晶 (n-1,3-ジエ塩化炭素で再結晶) mp. 265.2
 ~ 266.1 °C (dec.); Mass, 536 (M+) 以上にもピークが存在し、
 11.9 ppm を示す; NMR (CDCl₃) δ 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 アニリン が生成した。
 (25) の精製が困難であったので、アニリン (26) での精
 製を試みた。

6) KOH 粉末 1.25g (45mmol) を液体 P=O=P 300ml
 中に投入してセットおき、30分おき後、(24) 271
 mg (1.01mmol) の 30ml THF 溶液を -64 ~ -30°C, 12時
 間で滴下する。更に液体 P=O=P を除去して、
 10時間おき後、再び、⁵ 5P17 塩化アニ

7-134 2.0g を加えて水解する。反応混合物を水に
 取り、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。
 溶媒を減圧濃縮すれば褐色浮状固体が得
 られるが、これをこの手順 20ml のエーテルに溶かし、⁵
 -60°C で $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.4g (8.9 mmol) 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
 紫色溶液を水に振り、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¹⁰
 得られるが、これを Merck Sil 10 30g を用いて、n-ヘキサン、
 THF 系でカラムクロマトすれば (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 Sil 10 30g で精製して、
 n-ヘキサン-アセトン (5:1) に溶かして再結晶すれば、¹⁵
 深緑色正方形状晶が得られる。mp. $281.5 \sim 282.7^{\circ}\text{C}$
 (dec.); Mass (m/e) 502 (M⁺); IR (KBr) 1036, 1025⁵
 (trans-CH=CH-); NMR (前項) (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 $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (E), 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
言試した。

(26)量	ルイ酸量	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.	17hrs	徐々に分解
12mg	BBr_3 5.3g	CH_2Cl_2 20ml	ice	1hr	分解

反応の検討は十分に付行つてゐるが、アラルニ環が
ルイ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る。
この反応はかたより進みにくいものと考へらる。

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”とも言うべきであろう。

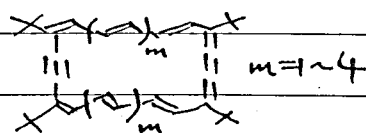
6. K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji and M. Nakagawa, Tetrahedron Lett., 1972, 3157; 福井那輔修士論文 (1972)

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り更に高次のキステート $[4n+2]$ 系 $n=(4\sim 7)$ の合成が可能。

伊与田正彦博士学位論文 (1974)

及び関連引用文献



9. 中辻真一 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). 及び引用文献
13. 例として H. O. House ed. "Modern Synthetic Reactions" p. 786, G. A. Olah, ed. "Friedel-Crafts and Related Reactions"
14. 反応はUVスペクトルから追跡した。反応は(2)より各吸収帯の bathochromic shift によるから生成物の確認は容易である。
15. 佐竹園修士論文 (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. McDermid 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。CF₃CO₂H とのこの反応で得られる化合物は UV スペクトルより、p-エステル種(14)アラルン骨格を有している事がわかった。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. Miyajaki 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. Böll, Angew. Chem., 76, 784 (1964).

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

アズルニカルボニウムとしての上記のものから知られておらず、
pKa値に関するデータは報告されていません。

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. 例之は, 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. Wagner, 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

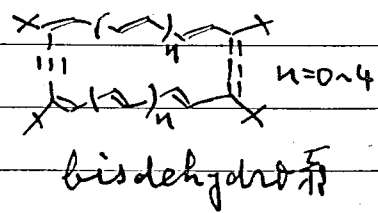
43. 福岡正俊, 未発表結果

44. 例之は, cross-conjugationの効果がどの原因か考えられる。

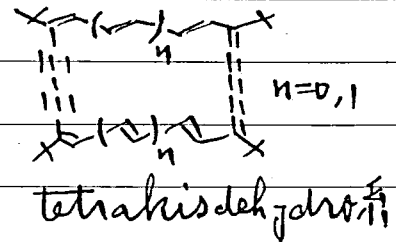
(第二章) ティトコ [4N] アヌレニの研究

1)序

中川研究室において、環内
アセチレン-74リン結合を有する独
創的なテトラ $[4n+2]$ π 電子系
アレンが数多く合成された。



右図に示す様なビステトラ系
($[14]$ $\pi \sim [30]$ π), テトラステトラ
系 ($[18]$ π , $[22]$ π), 1) かつ高い
配位安定性を有しており、 π 電子



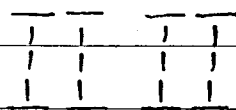
共役に関し、本質的な性質が具現し、研究対象とし
ては極めて優れている系であると考えられる。又置換基
としてセブチル基を有している事も、 π 電子共役系に与える
擾動を及ぼさないので、化合物の溶解性、安定
性に関しても重要な寄与を及ぼすと考えられる。²⁾

もし、この様な高い配位安定性を有し、アセチレン-74リン
型テトラ $[4n]$ π 電子系アレンが合成されたら、 π
電子共役という事に関し、更に深い、系統的な知
見が得られるのではないかと考へ、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 $[4n]$ π 電子系ア
レンは、 $[4n+2]$ π 電子系アレンが閉殻構造を取った
安定化するのに対し、閉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、
 $[4n]$ π 電子系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

軌道の縮退は解けた, 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

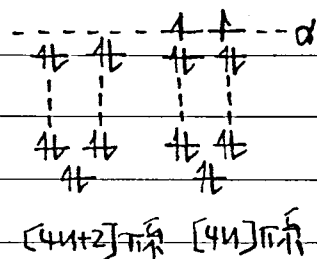
の向上と相俟って, その捕え難

い化学種の構造, 物性が徐々に

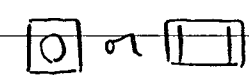
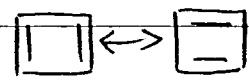
に解明された。その化学種が典

型的な反芳香族性³⁾を有する事

が実証された⁴⁾。



14.0. 様式図



D_{4h} D_{2h}

[8]アレンであるマイクロオクタテ

エン (COT) に関しても Willsstätter

による合成 (1911年) 以来, 多くの有

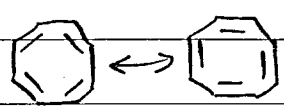
機化学者の研究対象として取り

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⁾。



D_{2d}

更に高次の [4n]π 電子系アレン (n=2, 3, 4, ...) を中心に合成されており, [12]π, [16]π, [20]π, [24]π

単環性アレン, テトラコアレンなどが知られている⁶⁾。後述

する様にこれらのアレンは低い n の場合も配座の不安定な

アレンであり, 低温で配座を凍結する事によって

性質の検討が為されて来た。特に, E. Schröder

J. F. M. Othらは、[16]アレンを中心にその構造を 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、従来研究された単に高次の [4n] π 電子系アレンは CO₂ の高級類似体と見做す。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からである。

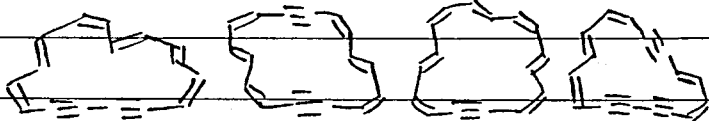
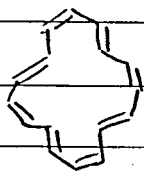
架橋 [4n] π 電子系アレンとしては、最近までやはり西座の不安定な V. Boekelheide らの架橋 [16]アレン (か知られていないからである)。⁸⁾ E. Vogel らは、1,6 及び 1,7-メタ [12]アレンの合成に成功し、興味ある物性について報告している。⁹⁾

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、例之は、B. M. Trost らは Perylene 等周辺 [12] π 系アレンに、(1) について詳しい検討を行なっている。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、227¹⁾ は、これらについて論じている。

2) [16]π電子系

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

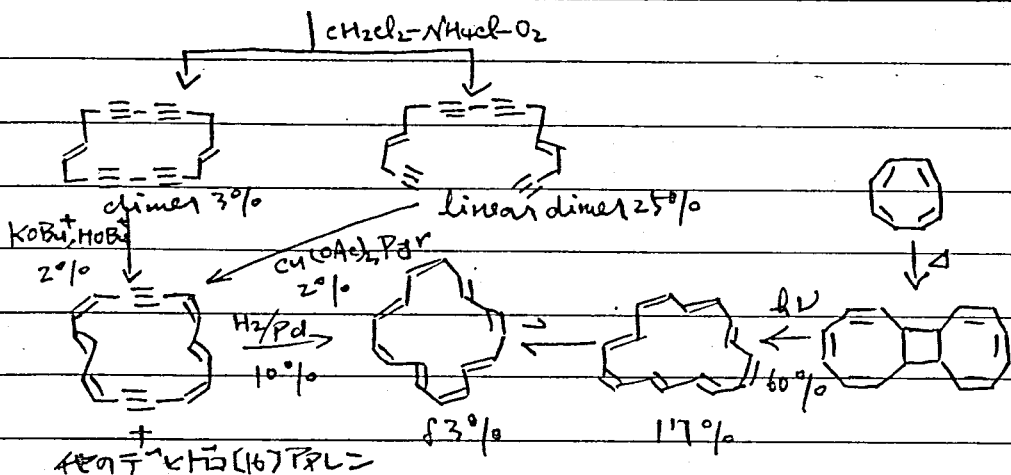
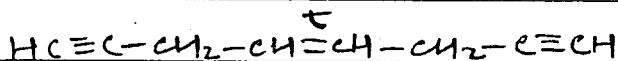


[16]アヌレン
(Sondheimer, 1961,¹²⁾ 1968¹³⁾
(Schroeder, Oth, 1966¹⁴⁾)

テトラ t [16]アヌレン
(Sondheimer, 1961,¹²⁾ 1968¹³⁾)

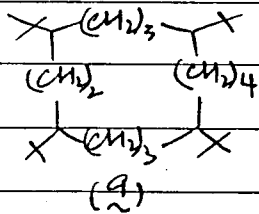
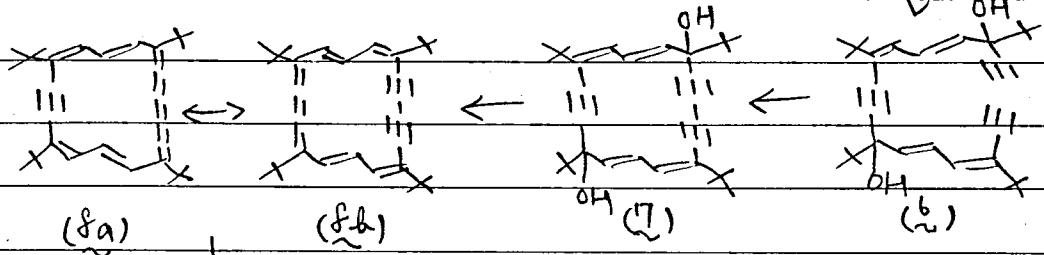
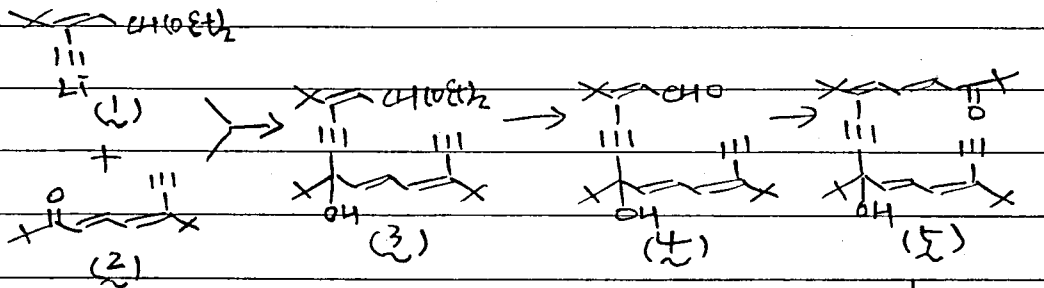
Sondheimerらは線型ポリエーンの酸化付加反応
ニブ反応とキチン結合付加反応とを駆使して多くのアヌレン、テトラ t アヌレンを合成した。

[16]アヌレン及びテトラ t [16]アヌレンは次式の様式に
合成に成功している。^{12), 13)} 一方、Schroeder, Othらは全く独
自に、シクロオクタテトラエーニ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⁾



この様式にて得られる [16]アヌレン、テトラ t アヌレンは、nmr
スペ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つた。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せた。そこで筆者らは新らしい(16)π電子系の開発を目指し、最初ピトリステロイド(16)アリン(8)を合成した。合成経路は次の通りである。



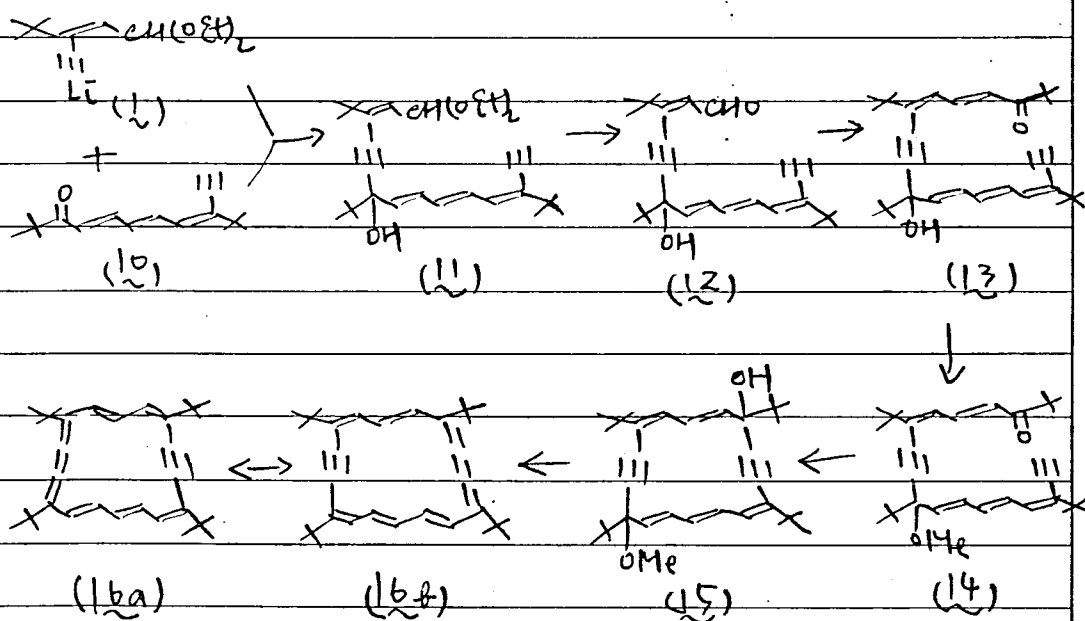
合成経路については第1章におけるアリン位置異性体の合成経験が参考となつた。¹⁶⁾ ペタールの¹⁷⁾ Li塩(1)

とケトン(2)の反応で得られるペタール(3)を酢酸で水解すると2段階57%の収率で"ピトリステロ" (4)が得られた。これをヒドロコロンとピトリステロ縮合してケトン(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、ここでは16員環を得るため、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のカッコリニグ⁽¹⁹⁾反応を行なって環状グリコール⁽¹⁷⁾を得た。この環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(いずれかの同体は出来⁽¹⁶⁾が)それぞれ21%、14%の収率で得られた。いずれも結晶性の良い化合物であり、結晶性の悪い(3)~(6)とは好対照であった(後の(20)π、(24)πの場合にも同様⁽¹⁷⁾の傾向があった)。(17)→(15)の環状脱ヒドロキシ化⁽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⁽¹⁸⁾得る⁽¹⁹⁾か否か懸念⁽²⁰⁾されたが、幸運にもいずれのisomerからも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⁾アールニ⁽¹⁸⁾が濃青色結晶として得られた。分解点は155-157°C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いるためと思われる)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)を接觸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。

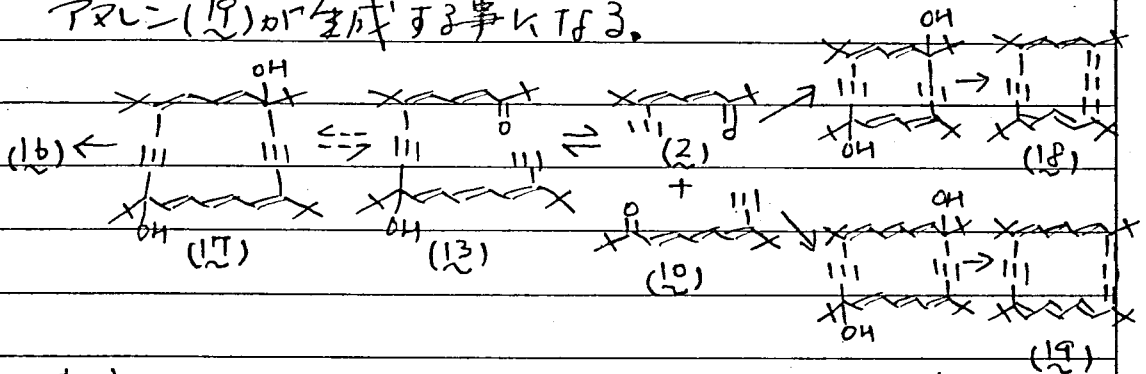
ii) tetra-*t*-butylbisdehydro(16)annulone²¹⁾

トリステート(16)アヌリン(18)は高い配座安定性を有し、
 [4n]π電子系アヌリンとして従来の15程著しいparatropismを呈示し、欠点(18a) ↔ (18b)のKekulé式が等価なTfな事である。もし、等価なKekulé式で表わせば、rigidな骨格を有する[4n]π系アヌリンの合成が出来る。すなわち(18)よりも大きなparatropicityが期待できるのではないかと考へ、筆者らは次にビステート(16)アヌリン(18)の合成を目指した。合成経路は次の通りである。



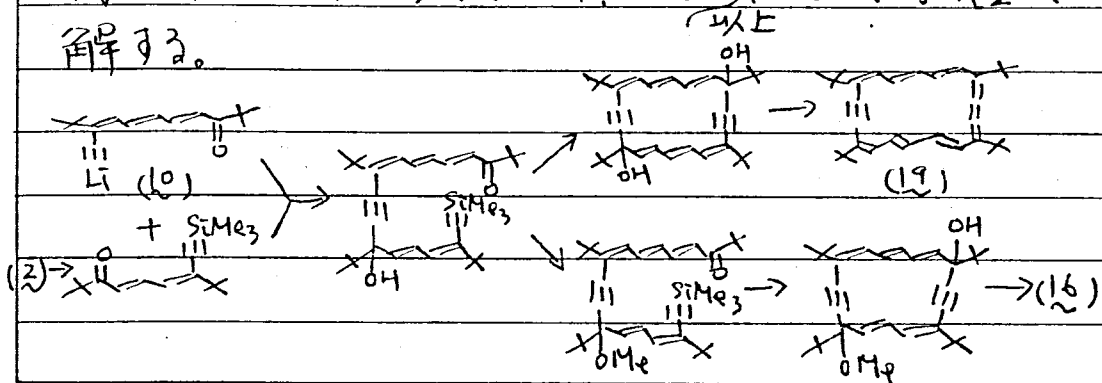
アセチル¹⁹⁾のLi塩(10)にケトン(11)¹⁷⁾を滴下して得られるアセチル(11)を酢酸で水解すると2段階で62%の収率でアルテート(12)が得られる。これをピナコロンとアルドール縮合(77%の収率)でケトン(13)を得た。当初このケトン(13)に対してFavorskii反応²²⁾を行なった。

五環状グリコール(17)を経てアミン(16)を得ようと言
 みたが、思いかげない困難に遭遇した。下式の様
 に Favorskii 反応は本来可逆反応であり²³⁾ この場合
 の様に南五環に strain がかかる場合、むしろ元のケトン
 (2)、(10)に南環する方向へと反応は進行する。そこで南
 環しやすいエステル(14)アミン(18)、エステル(18)
 アミン(19)が生成する事となる。



事実 (13)に Favorskii 反応を行えば、結局はエステルと
 シル化するとエステル(18)アミン(19)の生成が nmv,
 uv になり認められなかった。しかしながら目的とする(16)ある
 (エステル(14)アミン(18)の生成は認められなかった。
 (18)五環は(14)五環より南環(易)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. Chodotkiewicz の方法で、アルコール基を保護²⁴⁾ Fav-
 orskii 反応を行った。ケトン(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。
 このケトン(14)に対して Favorskii 反応を行おうと、今度は
 解離反応は起こらず、目的とする五環状グリコール(15)
 が得られた。しかしながら、この反応は多くの副生成
 物を伴った。目的とする(15)は非常に低収率でしか

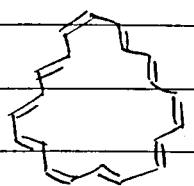
得られなかった。従って反応を数回繰返し(一度の大量合成が困難であるため)フロマト精製する事によって(15)を結晶化させるという方法をとった。(15)→(16)のTLC=化反応は(15)が不安定であると考えられたので、NMR測定管内低温で(15)を反応させ直ちに測定を行なった。(15)のTHF-d₆溶液を脱気しておき、-50~-60℃においてTHF-d₆に塩化第一スズとDCl(調製したばかりのもの)を溶かした溶液を加えると液色は赤変し、(16)と思われる化合物の生成が認められる。数回測定を繰返し、最良の条件下で(15)によるピークが認められた。(16)の環内水素はca.τ-6.5(m)という非常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。10118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、やはりポリエン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(15)を得、NMRスペクトルハーターニの正確な帰属を行なった。(15)はやはり不安定な化合物であり、NMRスペクトル測定下-50℃以上の温度を上げていくと(15)に基づくピークは速やかに減少してゆき、-20℃ではほぼ完全に分解する。



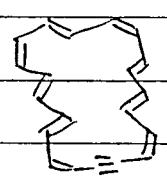
この合成法は (14) アル、(14) アルニ合成²⁵⁾ (第3章参照) に
 於いて、秋山はじめて開環された新らしい反応を取り出し、
 経路も短かくより優れ、合成法であると言える。更に、
 幸運な事に、Favorskii 反応はこの形で「閉環」反応が
 収率が良い事がわかり、(18) が比較的容易に得られる
 様になる。また、この場合にも中間体ケトンのアルコール
 基を保護(15) して Favorskii 反応を行なうとビストロ
 (18) アルニ (19) が得られる事がわかる。

3) [20] π 電子系

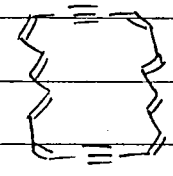
tetra-*t*-butyltrisdehydro [20]annulene²⁶⁾



[20] アルニ

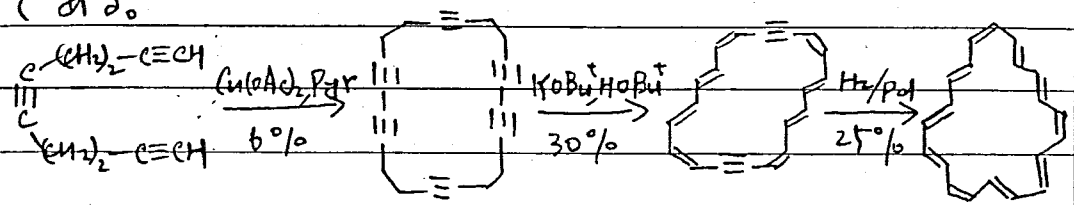


テトトロ [20] アルニ



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

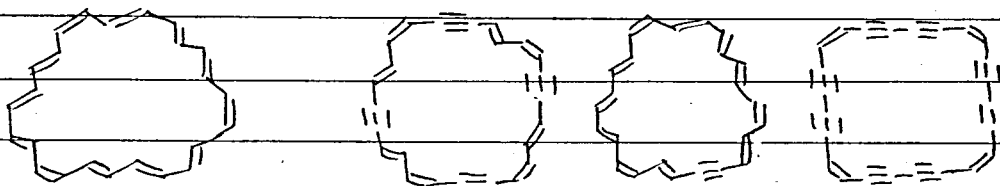
即ち、Sondheimer らは 1961 年及び 1962 年上期 [20] π 系
 アルニ、テトトロアルニの合成を報告している。^{27) 28)} 合成的
 手法はやはり前述と同様であり、下記経路におい
 ている。なお、[20] アルニについては、当時は明確な確
 認は為さずおらす、1971 年にはじめて確認し
 ている。²⁹⁾ かくいながら、これはやはり醜態の不安定なアルニ
 である。



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+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カッピング反応を行なうと五環状グリコールアシステロアールが27%、38%の収率で得られた。16員環の場合(合計35%)には17%の収率が高いのは、五環が大きいとひすみが増え、五環化しやすくなるためではないかと考えられる。16員環をまかせると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よやすくなるようであった。24からアシ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、44%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)アールニ(26)が得られた。(26)は濃青色結晶であり、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、安定性に關しては、トリステートコ(16)アールニ(25)とはやや違つた傾向を有している(実験の項参照)。^{1H}NMRスペクトルから(26)と比較して常磁性環電流が減少している事がわかるが、44でもなお大きい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(26)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-butyltrisdehydro [24]annulene³¹⁾



[24]アヌレン

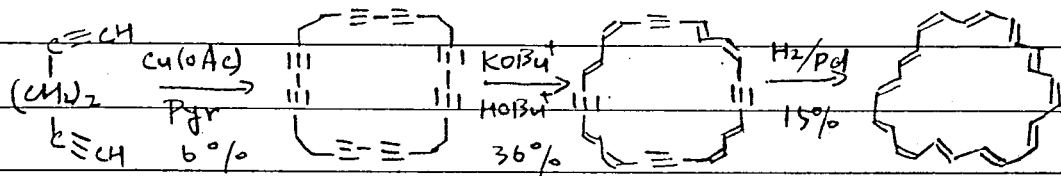
テトラtBu [24]アヌレン

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

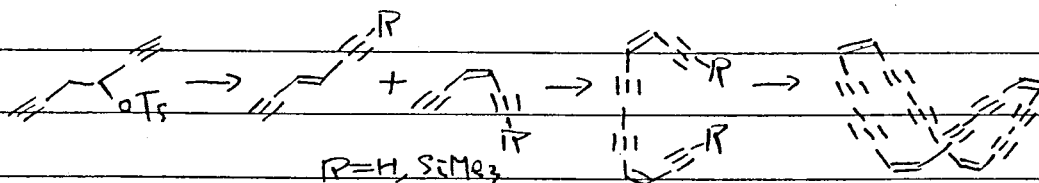
(Sondheimer, 1959,³²⁾ 1962,³³⁾ 1970,³⁵⁾ 1972³⁶⁾)

[24] π 系アヌレン、テトラtBuアヌレンに際しても、既に上記の化合物が Sondheimerらによって合成されている。

1,5-hexadiyneの酸化付加反応による環状三量体³⁷⁾の酸化付加反応により、5-量体³⁸⁾が得られる。4量体の7,10,13,16位にテトラキステトラtBu [24]アヌレンを与え、その接触還元により [24]アヌレンが合成^{32,33,37)}されている。

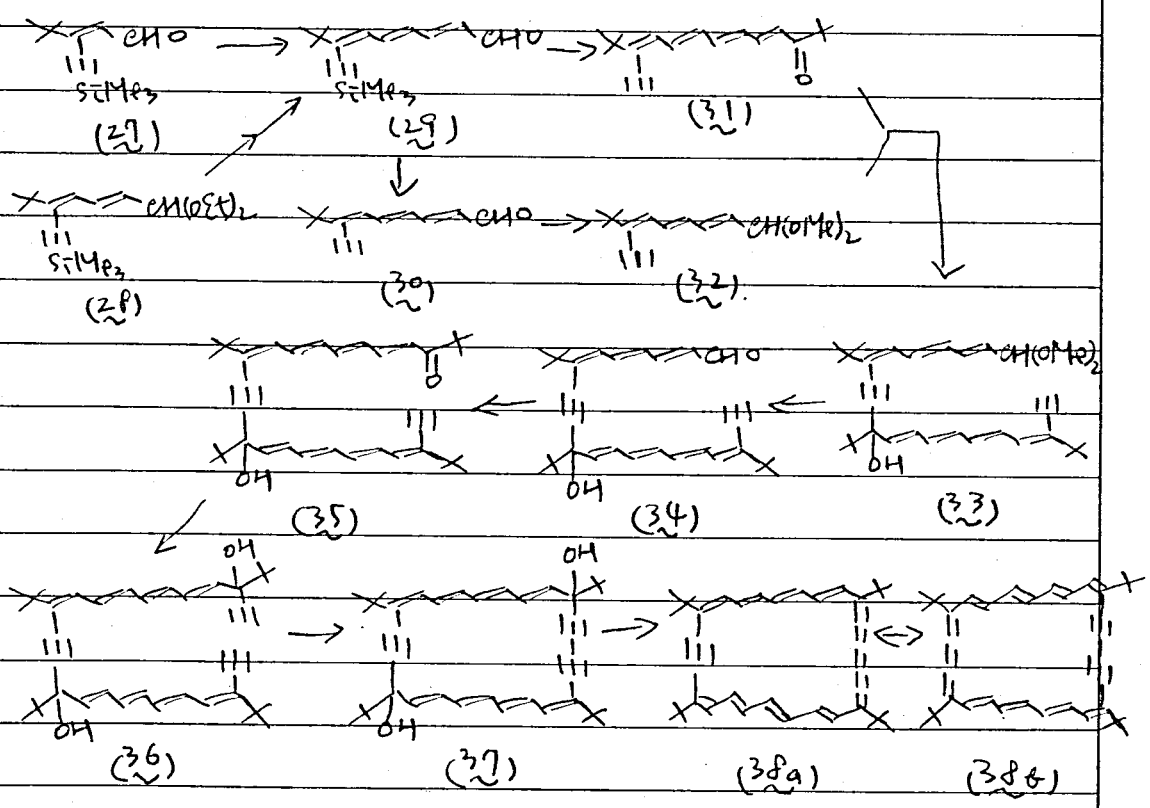


オクタステトラtBu [24]アヌレンは下記の経路で合成されているが、シクロオクタテトラエンと類似の構造を有し、非平面化合物である。³⁵⁾



筆者らは、前述のトリステトラtBu [20]アヌレン³⁹⁾ (26) もやはり四置座の安定なアヌレンである事がわかるが、更に

高次の〔24〕系アレンを合成するには、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) は (27) と 1 当量のフタニアルデヒドとの酸性アルドール縮合³⁸⁾ による 61%、(28) から 9 伊与田³⁰⁾ による南発³⁰⁾ による 2 段階 77% の収率で得られた。(29) とヒナゴロニとのアルドール縮合³⁰⁾ による (31) を与え、酢シリルエチル化後アセチル化すればアセチル (32) が 2 段階 71% の収率で得られる。アセチル (32) を Li 塩とし、2415 ケトン (31) を作用させ得られたアセチル (32) をシリカゲルカラムクロマトすれば

1) 加水解も同時に起り、2段階階79%の収率でアセト
テート(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おうと、環状グリコール(37)の
ジアステロマーが44%の収率で得られる。こ
れらジアステロマーの各々に塩化第一スズと塩化水素を
作用させると、44%、86%という収率で目的と
するトリステート(24)アレン(38)が得られた。この化合物
は分解点約101°の青緑色結晶であつて、結晶状態
では安定で、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。この性質はトリステート(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)。 ^{13}C 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、
この大きさはトリステート(20)アレン(26)よりも更に小さ
くなつており、 $(4n)$ 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ポリオ
レフィンに近付いてゆくことが、この点から明らかとなつた(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⁾, H. London⁴⁰⁾ によって提唱され、以後理論的・実験的成果を挙げ、来り、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-Elguin⁴⁴⁾ 及び H. Kuhn⁴⁵⁾ らがその存在を理論的に示し、その後アラルニの化学の進歩において、低温で酢酸を「凍結」した[4n]π系アラルニのnmrが正確かに[4n+2]π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がわか
る時のj番目のMorbital式
で与えられる。²⁾

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

β: ringの面積 β₁, β₂: 共鳴積分 M=4n+2 (n=2) M=4n (n=3)

結合交替を考慮し、|β₁| < |β₂| とする。 (Fig. 1)

M=4n+2の時 j=0, ±1, ±2, ..., ±n
M=4nの時 j=0, ..., ±(n-1), n である。

環電流による磁化率χに対するエネルギーEをHで2階微分すると得られ、

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

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

に於て結合交替の factor を導入すると,

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

但し, $f_M(\lambda)$ は減少磁化率である.

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

単位磁場あたりの環電流 I は,

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

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

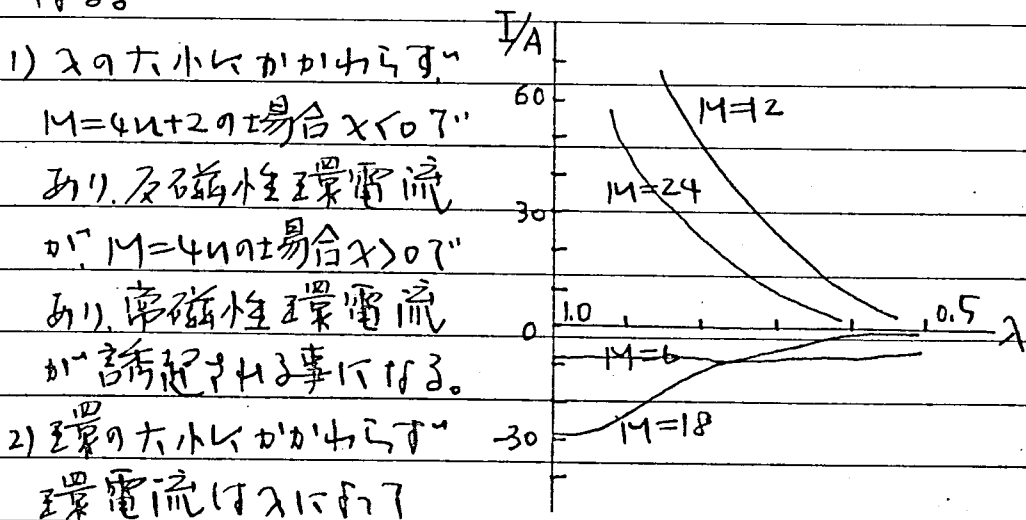
$$I = (\pi^2 e^2 \beta_0^2 R_c^2 / 4 \hbar^2 c) M \cot(\pi / M) f_M(\lambda) \\ = A M \cot(\pi / M) f_M(\lambda)$$

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 の奇数である. M の

1, 3, 5, ... の値に於ては I をプロットすると (Fig. 2) の如く成る.



1) λ の大小にかかわらず

$M=4n+2$ の場合 $x < 0$ あり, 反磁性環電流

あり, 反磁性環電流

あり, $M=4n$ の場合 $x > 0$ あり, 常磁性環電流

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. $\lambda=1$ は $M=4n$

(Fig. 2)

の場合著しい. 面白い事に $M=6$ ($\lambda=1$) の場合, 環電流の大きさは λ に至ると制限される.

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, 序にも述べた不兼にこれは triplet 構造であり (従って, nmr スペクトルで観測できない), 分子は Jahn-Teller 効果により $\lambda \neq 0$ ($\beta_1 \neq \beta_2$) 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, 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その位置に対する空間的 factor との積で与えられる。⁽¹⁾⁽⁴⁷⁾ したがって, 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, $[4n]\pi$ アラルで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⁾ diamo 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られている。

§ ¹H NMR スペクトル

1. トリステルイド(16) アラルニ

トリステルイド(16) アラルニ

ニ(8)の ¹H NMR スペクトル

を (Fig. 3) に示す。

この様に、環内水素(H_i)は通常のオル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.

として現れている。一方、

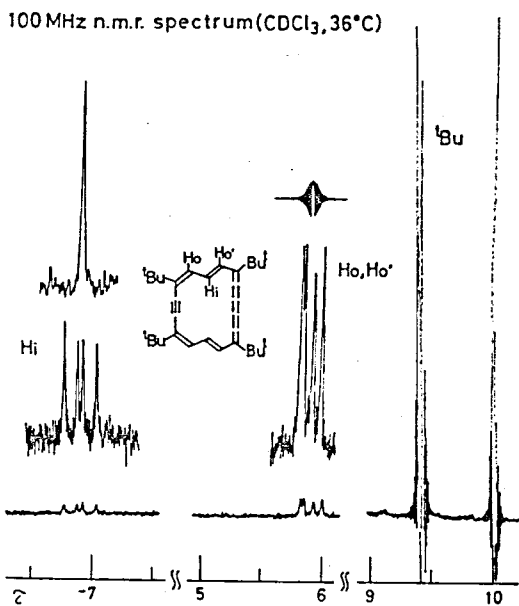
環外水素(H_o, H_{o'})は ca.

τ6 というかなり高磁場に2つの d.として現れ

ており、更に t-Bu 基にも

かなりの高磁場シフト

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る。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れている吸収

である。⁴⁹⁾

また、この場合にも (4n+2) π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

磁束密度は環内に於い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(8)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(d₉)↔(d₆)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之た。

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つた。CDBr₃中、36°C, 70°C, 100°C

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

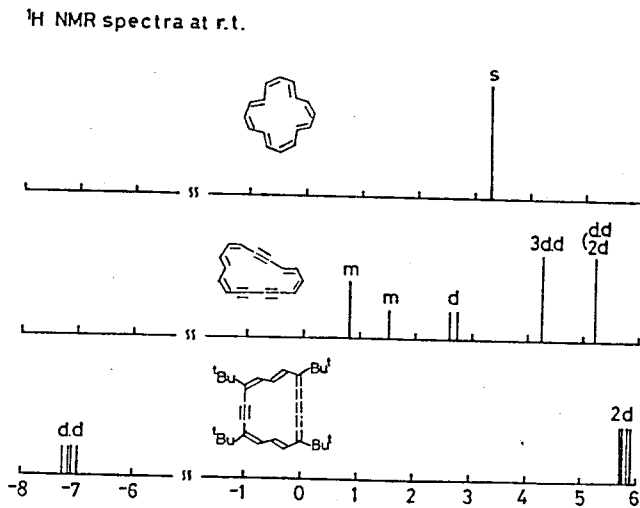
	36°C	70°C	100°C
inner-H	-7.17, d, d (J=11, 15 Hz)	-7.08, d, d (J=11, 15 Hz)	-6.95, d, d (J=11, 15 Hz)
outer-H	5.89, d (J=11 Hz)	5.86, d (J=11 Hz)	5.85, d (J=11 Hz)
	5.95, d (J=15 Hz)	5.87, d (J=15 Hz)	5.82, d (J=15 Hz)
t-Bu	9.43, s	9.43, s	9.42, s
	9.46, s	9.45, s	9.44, s

(Table 1.)

と温度を上昇させても、環外水素は勿論、環内水素にもみだり変化は見られず。よつて、温度上昇と共に、やや振動が大きくなり、 ρ_{π} - ρ_{π} 重なりが減少するに、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して無視され得るものであろう。この様に、(8)が高い配座安定性を有している事が明らかとなつたが、これは従来の[4n] π 電子系アロレン⁶⁾⁴⁶⁾には見られず

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

(Fig. 4)に(1b)アレン¹⁴⁾ Sondheimerらのトリステート
 (1b)アレン¹¹⁾と室温の¹H NMRスペクトルを比較して示す。



(Fig. 4)

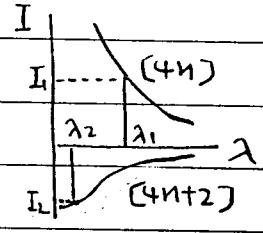
これは低温で配座を凍結する事により常磁性
 性環電流の誘起が認められたが、それでも環
 電流の大きさは強いものでは無い。

前述した不斉に、この様に(2)が大きな常磁性環
 電流の誘起を示す事は、ほぼ等価なKekule式
 が描ける事にもよるのである¹¹⁾かと考えられ、実はこ
 の分子ですら之も、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い
 ものである。これは一重結合性を有するC-C結合と
 二重結合性を有するC=C結合とにかなりはっきり別

してゐる事を暗示してゐる。更に¹³C 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ブタジエ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(前節で示した様に、やはり(4n)系アセチレンに本質的なものである)と言ふ。

この様に、やはり大きな結合交替があるにもかかわらず、なお(8)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。前節で見れば、やはり(4n)π電子系には結合交替をある程度有していても、やは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)の模式図において $|I_1| = |I_2|$ (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



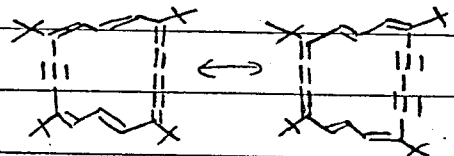
が明らかである。換言すれば、 λ を出来るだけ小さくすれば(但し、同じ配座安定性を保つて)、非常に大きな常磁性環電流が期待出来る。そこで、システム(16)アセチレン(16)の合成を行なつてみれば、後述する様に、その結果は必ずしも肯定的ではなかつた。その原因はやはり(8)と比べて(16)の平面性があるためであると考えられる。

最後に、(8)において(8a) ↔ (8b)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。環状ポリアセチレンにおけるπ-bond shiftについてはよく知られてゐる^{7) 9)}が、アセチレン-ブタジエン系ではアセチレンについては、従来知られてゐるアセチレン

1. 7-47 も 29 (g) に 7-117

も ¹H NMR 2 17 H し 温度可

変 テータから π -bond shift



の 起き 7-117 の 可能性は 少くない (g) (h)

(h)

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

データを示す。この表は

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

僅かに 化学シフトに 変化

が 見られる だけである。

シフトは 117 に 大きく

変動は 見られる。もし

ある 臨界 温度 以下で

π -bond shift が 凍

結 する なら (g) (h)

より 見られる 観測 される

事になる なら、117 が

複雑 になる 事 あり

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)	9.49, 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=11 Hz) 5.66, d. (J=15 Hz)	9.38, S 9.42, S

こう した 現象は 見られる

(Table 2.)

やはり、炭素 骨格 がある 混成 を 保つて 117 (g) の 場合

(h) 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 ¹H NMR 2 17 H

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 (T _i)	outer H (T _o)	T _o - T _i	±β _u
(16)			5.50(d), 5.95(d)		9.34(S)
-50° THF-d ₆	6.49(e), 6.15(e)		5.90(t)	12.04	9.38(S)
(18)					9.39(S)
36° CDCl ₃	-7.10(d, d)		5.81(d), 5.85(d)	12.93	9.43(S)

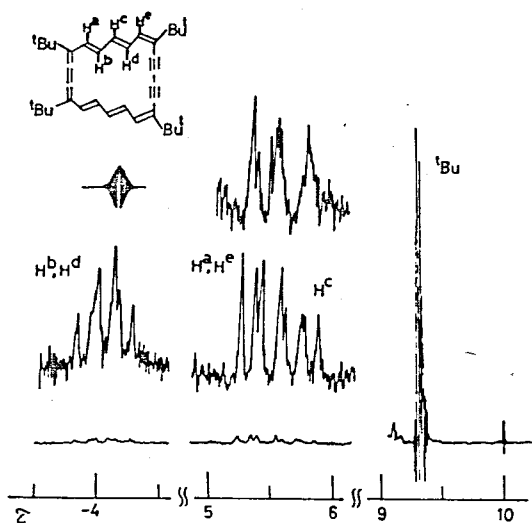
(Table 3.)

この様は、環内水素は通常のオレフィン水素に比し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、±β_u 値にも高磁場シフトが認められる、という様は (16) 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る。しかしながら、この環電流の大きさは (18) 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へてもホ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. トリスチクロロ[20]アレン

トリスチクロロ[20]アレン (26) の ¹H n.m.r. スペクトルを (Fig. 5) に示す。この様は、環内水素 (H^b, H^d) は通常のオレフィン水素に比して、ca. T-4 というかなり低磁場に 27 の d, d. と 17 環外水素 (H^a, H^c, H^e) は ca. T5.5 に 27 の d, 17 の d, d. と 17 環外水素シフトしている事が認められる。更に、±β_u 値にも高磁場シフトが認められる。この様は (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

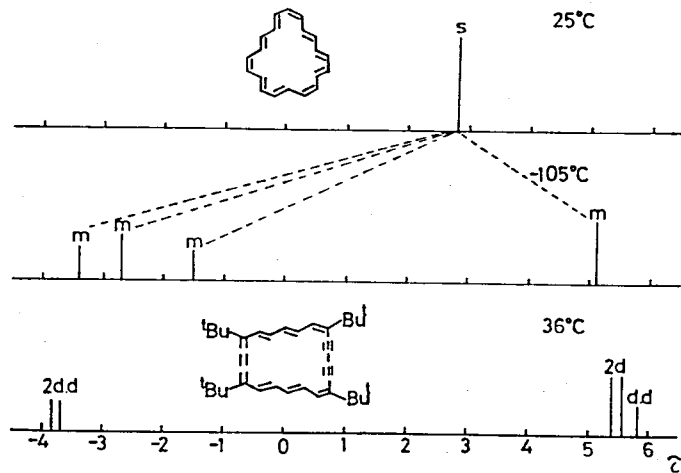
(Table 4)

らかであり、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。この様々、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ロイド (16) 及び (8) と同様な高い立体安定性を有しているものと思われる。

之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) 及び (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)

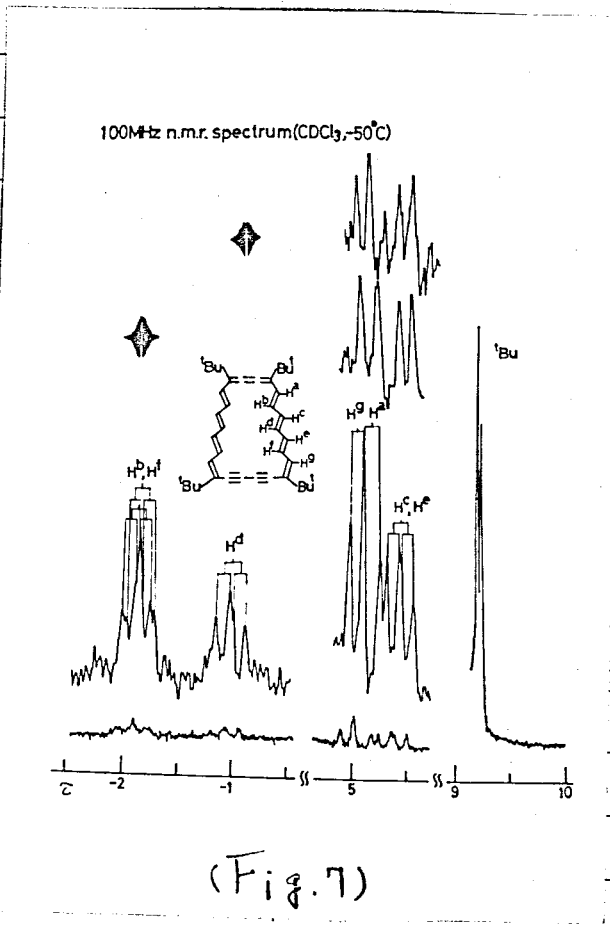
環電流の誘起は極めて低い温度において
 じめて認められるか？ 予々でも如何なる配座
 を有しているかについては明らかではない。また、
 及びビステトラコ[20]アレンについても同様の
 mobileスピンが報告されている。^{6c)}

(26)をトリステトラコ[16]アレン(8)と比較してみ
 ると、環外水素(τ_0)と環内水素(τ_i)の差はか
 り減っている。(8)及び(26)は同じ molecular
 geometryを有しているため、この差($\tau_0 - \tau_i$)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(26)
 において(8)に比べてかなり常磁性環電流
 が減少している事になる。既に $[4n+2]$ 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(対称)常磁性環電流
 が減少してゆく事が実証されているが、 $[4n]$
 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チド(24)ア
 レンの性質検討により為された。

4. トリステチド(24)アレン

トリステチド(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。この様々、
 環内水素($\text{H}^b, \text{H}^d, \text{H}^f$)は
 τ -2付近に2つのd.d.,
 τ -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
 になる。環外水素($\text{H}^a, \text{H}^c,$
 H^e, H^g)は τ 5付近に
 2つのd., 1つのd.d.として
 現れており、高磁



場シフトしている事が認められ、また、 τ -14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、この様々、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41ppm。従って、(38)もやはり低次のana-
logと同様高い配座安定性を有している事が明らか
とされた。

再三にわたって述
べて来たが、この配
座安定性はヒステ
ロイド(44)π系ア
ルンに特徴的な性
質であり、配座の不安
定はSonheimerの
系と著しい対応を
為している。

(Fig. 8)に(38)とSon-
heimerの(24)ア
ルン³³⁾とを比較してみた。

(24)アルンは-80°Cに
おいてはかなりの

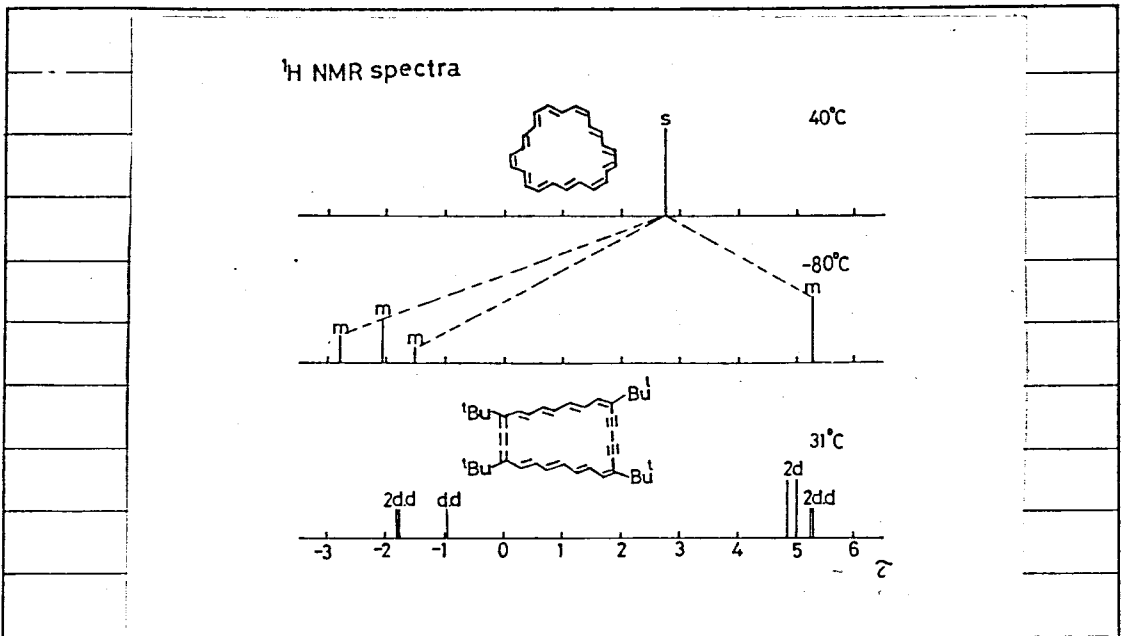
100MHz n.m.r. spectra of (38)
(τ-values in CDCl₃)

	-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 ^h , H ^e	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.)

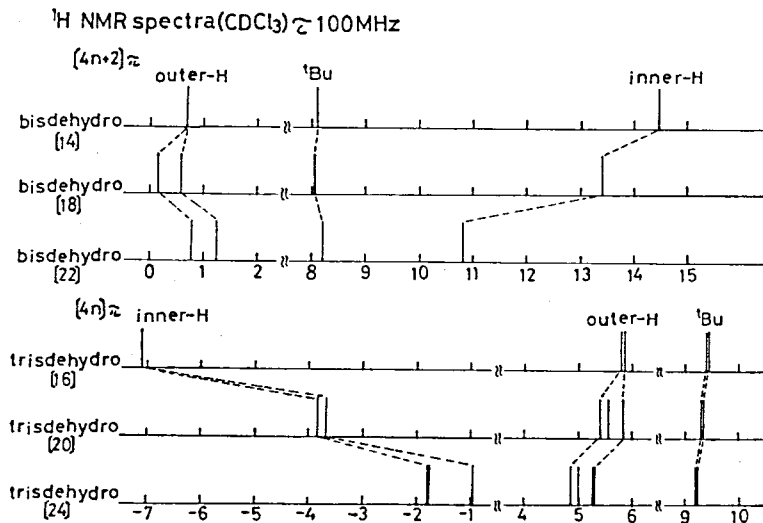
常磁性環電流の誘起を示すため、この場合にも
如何なる配座を有しているかについて定かではな
い。他の(24)π系についても、ほぼ同様な傾向を有している。

(Fig. 9)にはヒステロイド(44+2)π系アルニとヒス
テロイド(44)π系アルンの¹H n.m.v.スパンを比較し
てみた。 (44+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ロイド(14)アルニ
のτ14.44, ヒステロイド(18)アルニのτ13.42, ヒス
テロイド(22)アルニのτ10.82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シフト



(Fig. 8)

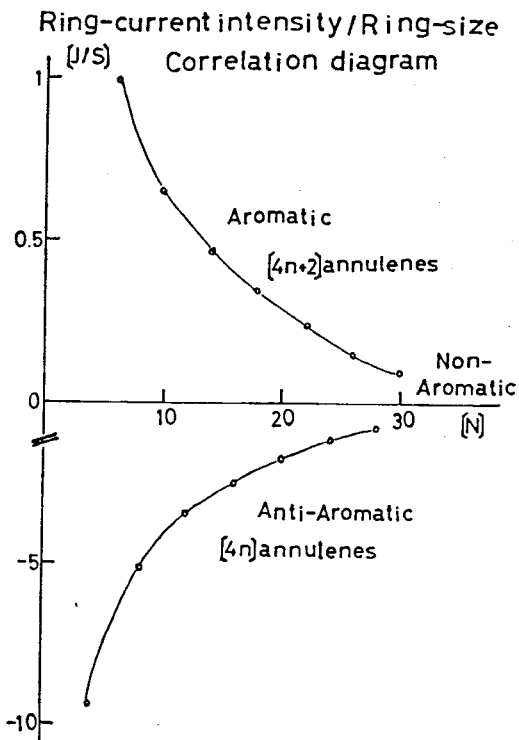
ニフト17の3の7で環の大きさと共に及磁気性環電流
 が減少しての事か認められる。一方、24に対して
 [4n]π系は常磁気性環電流が誘起されており、
 その環内水素はトリステヒドロ[16]アタレンの τ -7.10からト
 リステヒドロ[20]アタレンの τ -3.86, -3.69, トリステヒドロ



(Fig. 9)

[24] τ の $-1.80, -1.78, -0.95$ と高磁場側
 のシフトにおり、逆に環外水素は低磁場側シフト
 しているので、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つた。

後述の様々、共鳴
 エネルギーに關しては
 環が大きくなるにつ
 して $(4n+2)$ 系環に
 しては減少してゆき、逆
 に $(4n)$ 系環にでは
 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 は環
 電流に關しても同
 様な事が言へる。



(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
 についで、 $(4n+2)$ 系環では 13.76 から $12.80, 9.58$ へ

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などより減少している事がわかる。即ち, diatropicな $(4n+2)\pi$ 系と同じく, paratropicな $(4n)\pi$ 系でも環が大きくなるにつれて環電流は減少し、次第に nonaromatic 系に近づいていく事が、配座の安定性トリストロフ $(4n)\pi$ 系と同じく検討によりはじめて実験的に証明できたと考えられる。

ごく最近, B. A. Idess, Jr., L. J. Schaad は、ピストロフ $(4n+2)\pi$ 系及びピストロフ $(4n)\pi$ 系の $(\tau_o - \tau_i)$ 値と彼らの提唱している⁵⁶⁾ π -electron あたりの Idüchel 共鳴エネルギー値 (RFE) との間に成り立つ直線関係の成立の事を見出した。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係の存在する事を支持している。⁵⁷⁾

§ トリステートロ〔4n〕アミンの安定性について

一連のトリステートロ〔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つたが、今山は下記の異なる傾向を示した。

A. 結晶状態...〔16〕(かなり安定)〔20〕(冷蔵中 数週間)〔24〕(室温 数週間) 退色

B. 希薄溶液状態...〔16〕(7/2 hrs)〔20〕(7/2 16 hrs)〔24〕(10 hrs) (1/2 2 days)

C. 熱(濃厚溶液)...〔16〕〔20〕〔24〕 (nmrスワッチ)

D. 酸素...〔16〕(不安定であるが)〔20〕〔24〕は未検討

一方、一連のピステートロ〔4n+2〕アミンの検討から伊手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。このトリステートロ〔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。10)

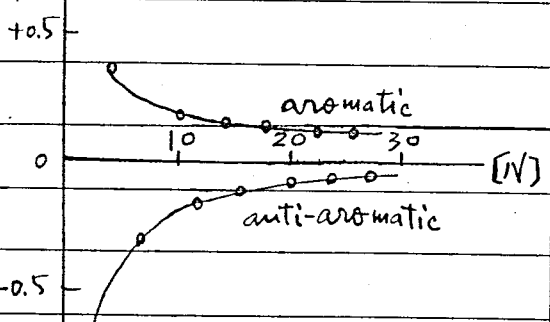
理論的には、(Fig. 11)

に示す様に環が大きくなるにつれて〔4n+2〕π系

では共鳴エネルギーが減少してゆき、一方、〔4n〕π系

では増加してゆき、したが

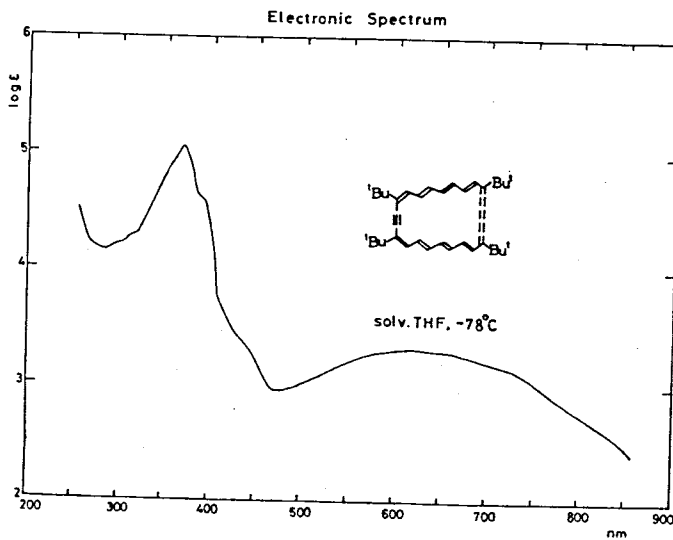
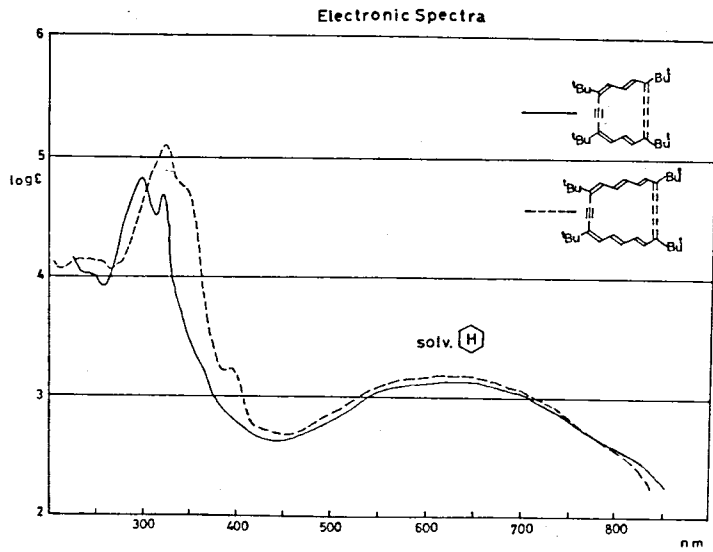
て non-aromatic とする事が予想された。上の結果は定性的にはあるが、これを裏付けるものと考えられる。



(Fig. 11)

§. UVスペクトル

(Fig. 12) のニトロベンゼン中室温におけるトリステート[16]の
 吸収(1), トリステート[20]の吸収(2)のUVスペクトルを示す。
 (Fig. 13) のTHF中-78°Cにおけるトリステート[24]
 の吸収(3)のUVスペクトルを示す。

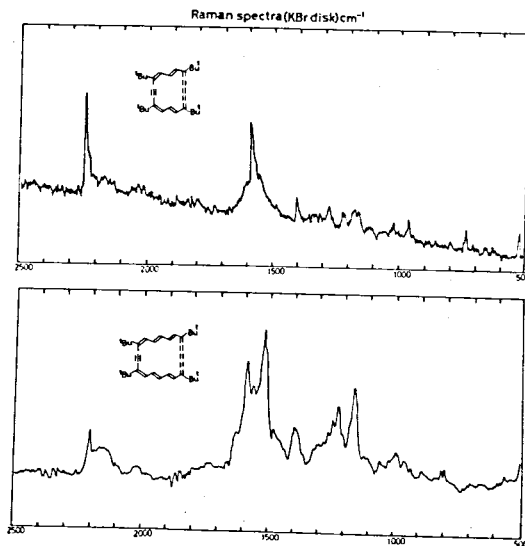
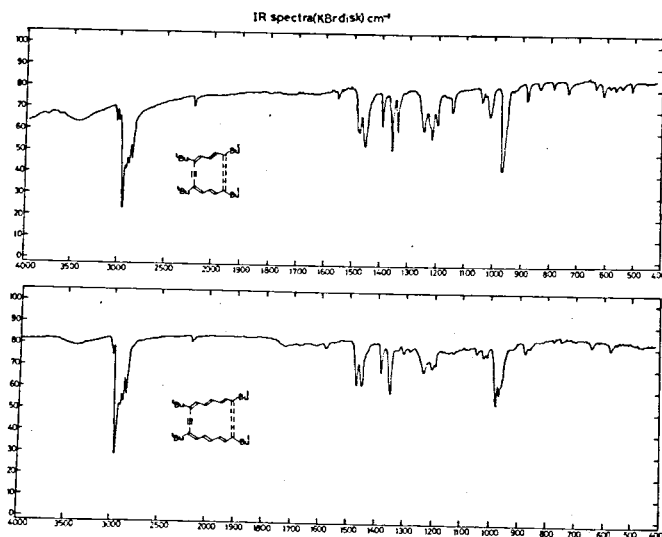


(Fig. 12) (上); (Fig. 13) (下)

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 をしているが、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示している。この吸収帯は(4n)π系に特徴的であって、(4n+2)π系とは対照的である。Longuet-Elguigues 及び Salem は(24)π系に對して若干の考察を加えており、その分子に結合交替(靜的15)を考慮する事によつて吸収スペクトルを説明している。^(42a) 伊藤田らのヒステロト(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⁾ (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な解釈がなされるが、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歸せられるであろう。

§ IR, Raman スペクトル

(Fig. 14), (Fig. 15) にヒステロト(16)π系(1)及び(20)π系(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 ν_{C-H} とともに ca. 2200 cm^{-1} に1本のみ現れ出している。一方 Raman スペクトルにおいても $\nu_{C=C}$ は ν_{C-H} とともに ca. 2200 cm^{-1} に(16)π系は1本のみ鋭く、(20)π系はやや broad なものを併せて現れ出している。これは通常のπ系に結合の $\nu_{C=C}$ 吸収領域⁽⁵⁸⁾ であり、(4n+2)π系は ca. 2080 cm^{-1} というπ系に結合及びσ結合に結合の程度中間的な吸収を有している⁽⁵⁸⁾ のと異なっている。

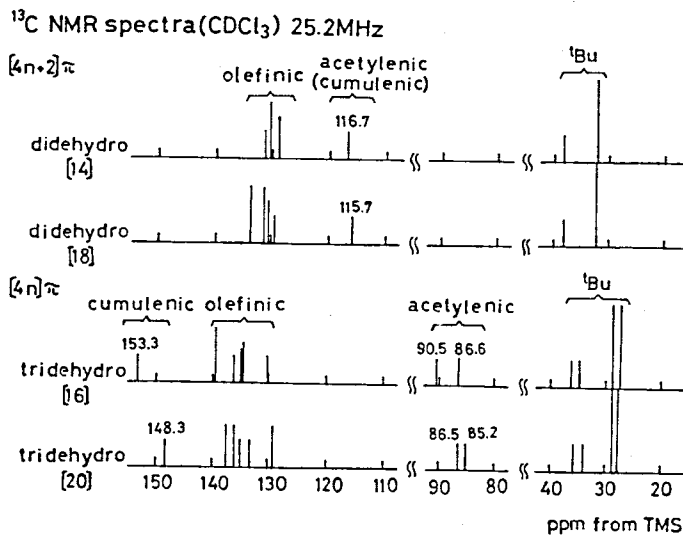


(Fig.14)(上); (Fig.15)(下)

注目されるのは742 cm^{-1} 結合の $\text{C}=\text{C}$ である。IR, Raman
 による分析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、742 cm^{-1} 部分の伸縮
 振動による吸収が禁制遷移のために見出されないもの
 か、742 cm^{-1} 部分がよ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、
 山から $(4n)$ 系アセチレン結合交替の存在する事が予期
 されたが、 ^{13}C NMR スペクトルの検討から、
 らかとは異なる。(Fig. 16) に室温におけるビスフェノール $(4n+2)$ 系⁶⁰⁾ $([14], [18])$ と低温 (-20°C) におけるトリステ
 ノール $(4n)$ 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、 $(4n+2)$ 系
 ではより低磁場側、 $(4n)$ 系ではより高磁場側
 に現れている事から環電流の効果⁶²⁾ は僅かであるから
 認められるが、やはりこれはかなり程大きいものがある。
 注目されるのは sp² 混成炭素である。 $(4n+2)$ 系で
 は、アセチレン^{63) 64)} 及び cumulene⁶⁴⁾ 領域の丁度中間に1本の
 吸収が見られるが、 $(4n)$ 系ではアセチ

π -及び σ -領域に領域の π 系と σ 系とが分かれ
 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

において、 $[4n]\pi$ 系に

おいて、アセチレン炭素

が二本現れている。

これは π -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 π -タトリエンと

π -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

(Fig. 17)

素をより高磁場側に assign したのは、 π -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

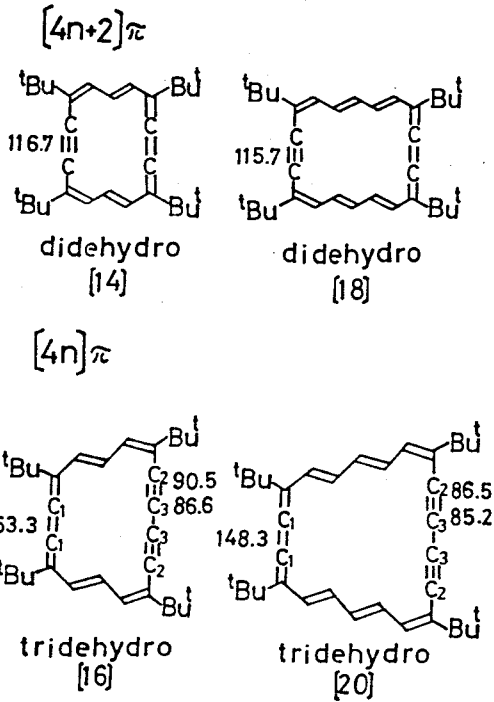
ものである。また、内側の炭素と外側の炭素の化学シ

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⁵⁾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πの面積が大きい事アセチレン結合の化学シフトはπの面積の交効果に敏感である⁽⁵⁾事を考えると、πの面積の交効果に起因する所が大きいので「18π」と考えらる。

sp²混成炭素に属しては、詳細なassignは難い。また、重たっているシグナルもあるので、詳細は言及は出来ない。また、ブタジエンの炭素については、π領域に混在しているものと考えらる。

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る。

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 無水エチルを氷-食塩で冷却し、2.4 ml n-BuLi-n-Asa 溶液 5.6 ml (ca. 8.7 mmol) を 5 分で加え、次に (2) 1.82 g (8.35 mmol) の 60 ml 無水エチル溶液 60 ml を -9 ~ -1°C, 1 時間で加える。氷冷下 30 分、次に室温 (ca. 20°C) 2.5 時間かくはんする。得らる薄赤橙色溶液を水にかけ、水層をエチルで抽出後、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。得らる黄色粘稠油状物を酢酸 10 ml, 水 10 ml に溶かす。室温で 12.5 時間かくはんする。反応混合物を水にかけ、水層をエチルで抽出し、

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, n-ペンゼン, エーテル系でフロマト分離する。n-ペンゼンで少量の原料(1), (2)が溶解(1, 2) (4)は1~5% エーテル-n-ペンゼンで溶解する。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-ペンゼンで再結晶すれば、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-tetradecatetraeno-6,13-dieno-9-ol-1-one (5).

(4) 2.02 g (5.71 mmol), C₇F₄O = 1.40 g (14.0 mmol) in 30 ml エーテル溶液に氷=水酸化ナトリウム 0.30 g (17.50

mmol) の水 3 ml, Et₂O 3 ml 溶液を滴下する。直ちに
 褐色する。氷冷下 1 時間、更に室温 (20°C) 18 時間
 反応後、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
 縮して得られる黄色油状物をシリカゲル (70-50 μm) 80 g,
 n-ヘキサン、エーテル系でカラカドットする。(5) は 1% エーテル
 n-ヘキサンで溶出し、1~5% エーテル n-ヘキサンで少量の
 (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%。n-ヘキサンで再結晶すれば
 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 (CDCl₃) 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≡C₂Li·EDA complex 0.7 g (7.6 mmol) と T₂TL₂

カスを通し、その後無水THF 50ml を加える。10分
 後 (5) 404 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
 した後、室温にて3時間かすける。氷-食塩で冷
 却して、^{飽和} NH₄Cl 水溶液 15ml を加えて水解し、その
 反応混合物を水にあげ、水層はエーテルで抽出する。有
 機層をみかして食塩水で洗滌し、その後無水硫酸マ
 クネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮して
 得らぬ黄色油状物をシリカゲル (72ゲル) 30g、1%ニ
 -20% エーテルヘキサンにてフロマト精製する(6)は
 淡黄色固体として 435 mg 得らぬ。収率は100%定量的
 である。n-ヘキサンで再結晶する(6)は無色結晶と
 して得らぬ。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(OH), 3295, 3260 m (doublet, C≡CH), 2200,
 2120, 2090 v w (C≡C), 980, 961 v s (doublet, trans-CH=C(H)
 cm⁻¹; NMR (CCl₄) 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, t-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)

高度希釈装置を用い、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.9g (15 μmol)
のピリジン 60ml, エーテル 60ml, メタノール 30ml 溶液を

加熱還流しておく。24h (6) 488mg (1.06 μmol)
のピリジン, エーテル, メタノール各 30ml 溶液を高希釈滴

下ポートを用いて 50-64°C, 24時間て滴下する。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 100ml 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,

水重々水の場合に洗滌する。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 (70-ゲル)

30g, ベンゼン 10% エーテル-ベンゼン系にてフラット精製

する。ベンゼンにてジアステロマー (7a) 103mg (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): 石油エーテルで

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 ^{doublet} (OH),

2230, 2175, 2135 ν ($\text{C}\equiv\text{C}$), 965 s (trans- $\text{C}=\text{C}$) (cm^{-1});

NMR (CDCl_3) τ 2.93 (dd, $J=11, 15\text{ Hz}$, 1H, H₇ or H₁₄),

3.08 (dd, $J=10, 15\text{ Hz}$, 1H, H₇ or H₁₄), 3.48 (d, $J=10\text{ Hz}$, 1H,

H₈ (H₁₅), 3.67 (d, J=11 Hz, 1H, H₈ (H₁₅), 3.93 (d, J=15 Hz, 1H, H₆ (H₁₃), 3.95 (d, J=15 Hz, 1H, H₆ (H₁₃), 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%.

(18): n-D₂O = 夕 = 5リ 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) τ 2.57-4.16 (m, 6H, olefinic H),
8.06 (broad s, 2H, OH), 8.80, 8.84, 8.93 (各s, 36H, tBu).

(18) (19) にも有機溶媒に対する溶解度は悪く充分な
NMR解析はできなかった。IR, NMR, Mass の1つ
-1つ (18) と非常に類似する。

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]annulone (8)

(19): 窒素気流下 (19) 49mg (0.11 mmol) の 20ml
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。SnCl₄ (2420.7g (7.5 mmol)) を加える。次に
塩化水素を飽和したエーテル 2ml を加えると徐々に発
色を始めて 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、すげやく氷水、氷食塩水で洗ひ、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 Filmit 30 J, n-Acetan によりフロート精製すると黄色から濃青色結晶 3.8 mg が得られる。収率 84%。

(7b) からもち上と同様の操作により同様にして収率 88% 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ったりする。また、シリカゲル, Woelm Filmit 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めやかに進行させる必要がある。別の実験では収率が約 45% まで低下する事もある。

(8) の分析サンプルは、ドライアイス温度にて n-Acetan により再結晶し、窒素気流下 n-Acetan = 1.5 ml, xylene = 0.5 ml 次いで 3 ml xylene による 3 回洗う事により得られる。濃青色葉状結晶。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) τ -7.10 (dd, J=11.0, 15.5 Hz, 2H, H_c), 5.81 (d, J=11.0 Hz, 2H, H_b), 5.85 (d, J=15.5 Hz, 2H, H_a), 9.39, 9.43 (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 17 根), 86.6, 90.5
 (acetylonic), 130.2, 134.6, 135.0, 136.1, 139.5 (olefinic),
 153.3 (cumulenic); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}}$ (E), 245 (10,200), 279*
 (34,400), 294 (66,700), 317 (47,600), 361* (1,930), 391*
 (730), 464* (490), 626 (1,380), 699* (1,170), 810* (380) nm⁵

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、低温暗所では数週間保存できる。これは
 薄¹¹酸化被膜におおわれうるためではなかと考へらる。

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。酸素を吹込こんだ
 場合、あるいは THF で測定した場合に分解が
 早く進む事より(8)が酸素に不安定である事がわかる。

(8) 3.288×10^{-4} (mol/l) をクロロキシレン中、15°C、暗所、 N_2 の
 水圏気下における半減期は約9時間であると見積
 られる。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行う事はできていないが、多分
 南環1生成物であると思わされる。

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

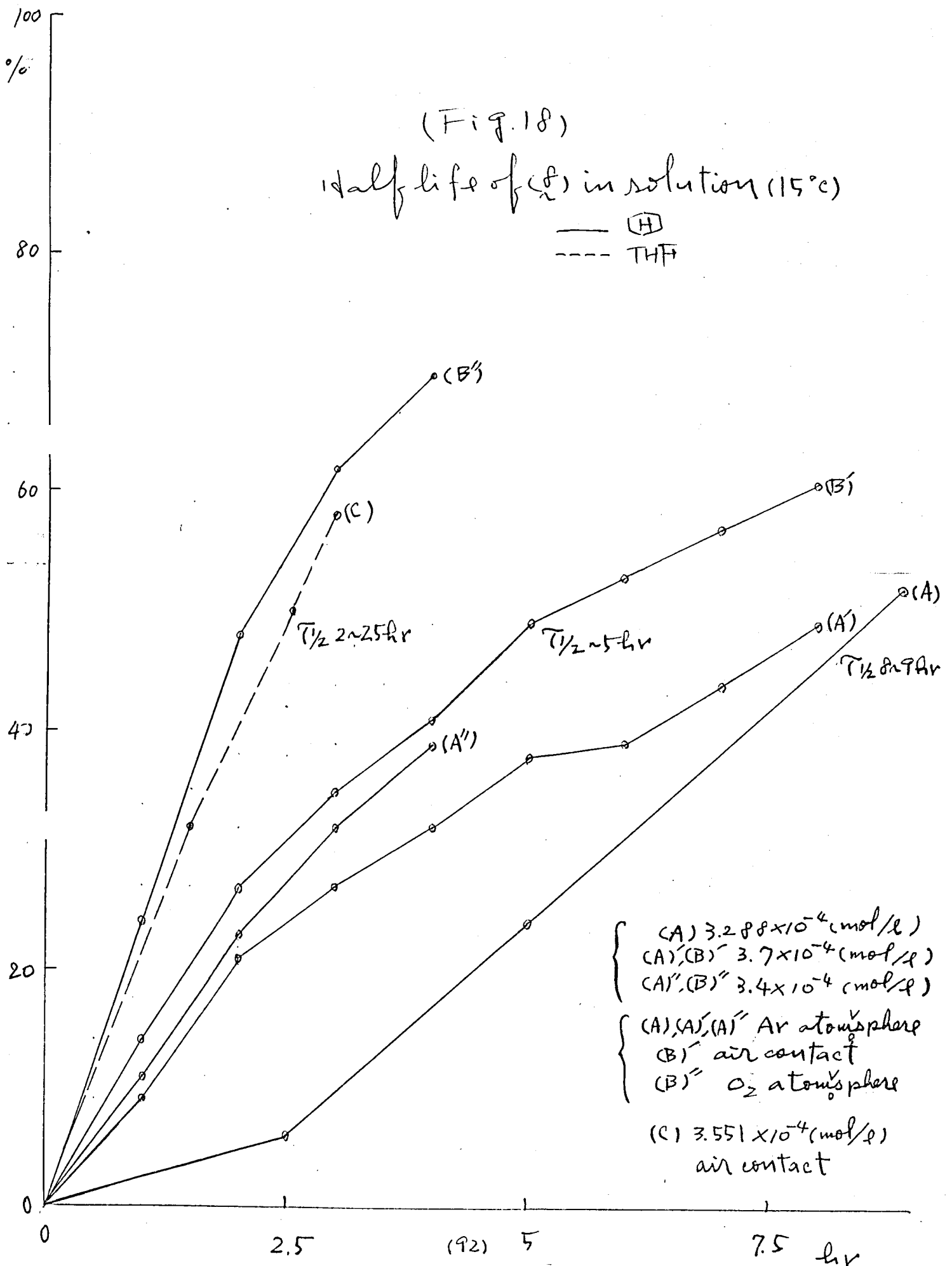
(8) 38mg (0.089mmol) の 25ml 酢酸エチル溶液を
 水-食塩水で中和し、水素ガスを満たす。PtO₂: 1~3H₂O

100mg を加え、次に酢酸、酢酸エチル各10ml を加える。 $-15 \sim -20^\circ\text{C}$, 1時間後、濃青色はほぼ透明となる。更に1時間かくはん後、室温にて2時間かくはんする。溶媒を口罎し、エーテルで洗う。有機層を水、食塩水、重晶石水、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ぬ淡黄色油状物を Merck アルミナ 30g, n-ヘキサン, 塩化メチル系でフロマト精製すれば淡黄色油状物 35mg が得られる。収率 88%。結晶化の試みは成功した。異性体の混合物であると考えられる。Mass, 448 (M⁺), 391 (M-57); NMR (celv) τ ca. 8.88 (m, -CH-, -CH₂), 9.11, 9.14 (各 s, tBu).
なお (8) の CT 錯体合成の試みは、分解が進行し、成功した。

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-b-ol-1-al (12).

窒素気流下 (1) 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。次に (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



時間がかかる(12)のち、得られた淡黄色溶液を水に
 分け、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、減圧で濃縮する。得られた黄色粘稠油状
 物を酢酸4ml, 水6mlに溶かし、室温で44時間か
 ける。反応混合物を水に分け、水層をエーテルで
 2回抽出し、有機層をあわせて水重け水で洗滌する。
 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。これをニ
 リカゲル(17)ゲル) 80g, ハヤシ, エーテル系でカラムプロットす
 る。418 (12)は5~10% エーテル-ハヤシに溶出する。

淡黄色泡状固体769mgを得る。収率62% (2段階)

IR (wat), 3450^{broad} (OH), 3300 (C≡CH), 1685 vs (C=O),
 1590 (C=C), 990 (trans-CH=CH-); NMR (CDCl₃) δ -0.10
 (d, J=8Hz, 1H, CH), 2.90-4.20 (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, +βH).

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

(12) 0.77g (2.0 mmol), t⁺ + 20 = 0.35g (3.5 mmol) の 20ml
 エーテル溶液に氷冷下、水酸化トリウム 0.15g (3.8 mmol)
 の水、エーテル各1ml溶液を加える。氷冷下30分、更に
 室温で70時間かかる後、反応混合物を水に分け
 水層はエーテル抽出する。有機層を合わせた食塩

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ぬ黄褐色油状物をシリカゲル(ワコゲル)30g, ヘキサン, エーテル系で精製する。(13)は5%エーテル-ヘキサンで溶出する。黄色油状固体720mg, 収率78%。IR (neat), $\nu_{3600}^{broad}(\text{OH})$, $3240 \text{ m}(\text{C}\equiv\text{CH})$, $1680 \text{ s}(\text{C}=\text{O})$, $1595 \text{ vs}(\text{C}=\text{C})$, $990 \text{ vs}(\text{trans-CH}=\text{CH}) \text{ cm}^{-1}$; NMR (CDCl_3) δ 2.04-4.22 (m, 4H, olefinic H), 6.75 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 7.50 (broad s, 1H, OH), 8.80, 8.85, 8.87, 8.92 (各s, 36H, tBu)

(13)のFavorskii反応

KOH 5.2g (9.3mmol) を液体P- α - β - γ で suspension of 10分かくはん後 (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時間かくはん後塩化アセトン粉末 3g を加えて水解する。液体P- α - β を留去して得らぬ固体を口過し、エーテルで洗う。溶媒を減圧濃縮して得らぬ赤褐色油状物をシリカゲル(ワコゲル)30g, ヘキサン, エーテル系で精製する。得らぬ淡黄色結晶を更に精製する事はなく, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 塩化水素-エーテルで処理すると意外にもエステル(18)アラルン(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。しかるに、エステル(14)アラルン(15)から目的とするエステル(16)アラルン(16)の生成は認められず、(19)の生成は Favorskii 反応の可逆性による。

帰せらる。18お、KOHを $\frac{1}{10}$ 量に減らして、NaOHを用
いた場合にも同様に(17)の生成が認めらる。427-
アルキ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 (14)

(13) 130mg (0.28mmol), 2,4,6-trimethylbenzoic acid 0.13g (1.0mmol) の無
水エーテル 6ml 溶液を氷で冷し、粉末 KOH 0.1g (1.8mmol)
を加えて激烈にかき回す。49分室温で反応して14時
間後に水を加え、エーテル抽出し、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, エーテル系でカラダクドットする。(14)

(17 *n*-ヘキサンから (1:1) *n*-ヘキサン-エーテルで溶出さ
る。淡黄色油状物 134mg を得る。収率はほぼ定量的。

IR (neat), 3200 (C≡CH), 1670 (C=O), 1585 (C=C),
995 (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, tBu).

18お、ヒラールにも行ったが収率があまり良くない (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-bisolefuro [16]
annulene (16).

溶液本 P = F = P 300ml 中に粉末 KOH 2.2g (39mmol)
を suspend 17おき、かき回す。下へ (14) 132mg (0.277

mmol) の 60ml THF 溶液を約 -50°C , 12~15 時間で
滴下する。約 -40°C , 10 時間さらにかき回した後塩
化アニモニウム粉末 2g を加えて溶解する。液体アニモニ
オンを除去してのち得られた固体をろ過し、エーテルで洗滌
する。溶媒を除去して得られた褐色油状物をシリ
リカゲル(ワコゲル) 40g, ^{の5} アンモニア, 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 (15) を用いて脱ヒトキシ
化反応を試みた。(15) (ca. 20mg) の THF- d_6 溶液
0.3ml を NMR 測定管に入れ、溶媒を脱気した後、¹⁰
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_6 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_6 , -60°C ,
FT) τ -6.6 ~ -6.8 (m, 1H), ca. 9.4 (s, tBu). 1か
1 τ から(16)のシグナルは小さく、殆ど分解物のシグナル¹⁵
であった。16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%)、16も
(16)が不安定であるため、充分なデータは得られな
か、後に吉川は前述(16)経路により(16)を合成し、²⁰
(Table 3.) に示した様に NMR シグナルの帰属を
行った。

3. 3,9,14,20-Tetra-*t*-butyl-1,10,12-trisulphohydro-
[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) 1.26g (5.34mmol) の 60ml 無水エーテル
溶液を氷-食塩水で冷やPI, *n*-BuLi-*n*-Aキサン溶液
3.5ml (ca. 5.3mmol) を注射器で-13~-11°C, 20分で滴
下する。5分後 (10) 1.30g (5.33mmol) の 40ml 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分かたけした後、室温で72時間かかせる。¹⁰

得らぬ橙色溶液を水にあげ、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て
得らぬ橙色油状物をエーテル50mlに溶かし、3%
酒石酸水溶液10mlを加える。5時間、室温でかかせる。¹⁵

これ後反応混合物を水にあげ、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
で濃縮して得らぬ橙色油状物をシリカゲル(70-
ケル60g, *n*-Aキサン, *n*-ヘキサン, エーテル系でフラット精製する。²⁰
n-ヘキサンで未反応の(20), (10)を溶出し、そのうち(22)
は1~5%エーテル-*n*-ヘキサンで溶出する。淡黄色泡状
固体1.61g, 収率75% (2段階), mp. 41.0~41.5°C;

Mass (1/4) 406 (M+), 349 (M-57); IR (KBr-disk), 3430 (OH)

3305 m (C≡CH), 2080 w (C=C), 1677 vs (C=O), 1610 vs (C=C),
991, 976 s (doublet, trans-CH=CH-) (cm⁻¹); NMR (CCl₄) T
-0.36 (d, J=8Hz, 1H, CHO), 2.20-4.24 (m, 8H, olefinic H),
6.59 (s, 1H, C≡CH), 6.96 (broad s, 1H, OH), 8.77, 8.84, 8.92
(各s, 27H, tBu).

(22) の精晶化の試みは成功しなかった。

(22) の 2,4-Dinitrophenylhydrazone

(22) 120 mg (0.345 mmol) の 20 ml エタノール溶液を氷冷し、
24% 2,4-dinitrophenylhydrazine 100 mg (0.505 mmol)
の 10 ml 水溶液 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、生じた結晶をヘキサンに溶かし、シカケル (70 ケル)
40 g, n-ヘキサン、ヘキサ、エーテル系で 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得られる。赤橙色
針状結晶 mp. 138.5~140.0°C

Found: C, 69.62; H, 7.37; N, 9.77%. Calcd for

C₃₄H₄₂O₅N₄: C, 69.60; H, 7.22; N, 9.55%.

1,7,10,16-Tetra-t-butyl-2,4,6,11,13,15-octadecahexa- ene-8,17-diyne-10-one (23)

(23) 0.87 g (2.1 mmol), t⁺+t⁺=0.60 g (6 mmol) の 50 ml
エタノール溶液を氷冷し、24% 水酸化ナトリウム 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で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, n-ヘキサン, エ
 ーテル系にてカラマクロマトを行う。1~5% エーテル-n-ヘキサ
 ンで(23)が溶出する。淡黄色の状固体650mg, 収率
 62%。残りの5% エーテル-n-ヘキサンにて未反応(22) 206mg
 が溶出する(回収率31%, 収率10%)。 (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 (CCl₄) τ 2.47-4.19 (m, 10H, olefinic H), 6.65 (s,
 1H, C≡CH), 7.43 (broad s, 1H, OH), δ. 81, δ. 84, δ. 87, δ. 91 (s, 36H,
 tBu).

(23)の縮合の試みは成功した。2,4-D合成も副生
 成物が多く充分は得られた。

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, ペトルニアを通した。氷-食塩
 冷下 HCl-Et₃N. 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分を加える。更に10分ペトルニアを通した後
 -8~2°C, 1時間加える。得られた淡黄色溶液

を再び氷-食塩で冷却し、塩化アセトニール水溶液 20 ml を滴下して水解する。反応混合物を水にわけ、エーテルで2回抽出する。有機層を合わせ、水で洗う。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-ケル) 30g, 17セシ, エーテル系でフロマト精製する(24)は淡黄色泡状固体と1767mg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 vs (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CCl₄) τ 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(25) 201780's K. 3,9,12,18-Tetra-t-butyl-4,6,8,13,15,17-cycloheptacosahexaene-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 0.1N 溶液 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 0.1N 溶液, エーテル, メタノール各 40ml 溶液を高度希釈滴下口を用いて 52~63°C, 28時間滴下する。更に 63~65°C, 4時間加熱還流し、室温まで戻す。得られる反応混合物を減圧下に約1/3量まで濃縮し (bath 温約 35°C) 2NHCl 100ml にわけ、水層はエーテルで3回抽出する。有機層を合わせ、2NHCl, 水, 重碳酸水で洗滌

1. 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褐色固体をアセトンに溶かし、シリカゲル(ワケゲル)40g, アセトン, エーテル系でカラマクロフする。アセトンにアステルスターの-5(25a)96mg (収率27%)が1.1~5% エーテル-アセトンに代り(25b)137mg (収率38%)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≡C), 981 vs (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) 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, 7.64%. Calcd for C₃₆H₄₈O₂:
 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≡C), 990, 978 vs (doublet, trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CDCl₃) 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 C₃₆H₄₈O₂:
 C, 84.32; H, 9.44%.

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

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

溶液をドライアイス-エタノール系にて -60°C まで冷却する。

¹⁾ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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於て乾燥する。エーテルを氷浴にて注意深く^{氷水}減圧濃縮し、液を少量残して Merck アルミナ 20 g, n-ヘキサンに於てフロート精製すると^濃青色結晶 217 (26) 26 mg が得られる。収率 90%。

(25b) から同系物として収率 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, 36H, tBu). 15分、 70°C 測定下にて速やかに分解した。 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , -20°C , Fig. 6, ppm down field from TMS), 27.9, 28.9 (Me), 34.0, 35.7 (tBu の 7 根), 85.2, 86.5 (acetylenic), 129.0

133.3, 135.0, 136.0, 137.5 (olefinic), 148.3 (cumulenic);
UV $\lambda_{\max}^{\text{DMSO}}$ (ϵ), 264 (14,400), 279 (13,400), 317* (ϵ , 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 $\text{C}_{36}\text{H}_{46}$:
C, 90.31; H, 9.69%.

(2b) は結晶状態では比較的安定であるが、(2c) の
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、窒素雰囲気下、冷蔵庫中 (ca. 0°C) に保存して
放置しておくと、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(2c) も安定であり、(2b) 3.18×10^{-4} (mol/l) に 20 ml
サラン中、25°C、暗所、窒素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°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が出る褐色溶液となる。
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 トリエチレン溶液に、2,4,7-トリ
クロロフルオロニウム 6 mg (0.019 mmol) の トリエチレン 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、トリエチレン-エタノール
溶液で洗滌する。緑色結晶が得られる。mp. ca. 19°C

(doc.)

Found: C, 66.39; H, 4.96; N, 7.92%. Calcd for $(C_{49}H_{11}N_3)_n$
0.7 N_3 (1:2付加体と(7)): 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TMT-IL縮合: (27) 5.0g (0.024mmol), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ 2.0g
(0.023mmol), 酢酸 2.0g (0.033mmol) の 150ml エタ-IL 溶

液に、かくはん窒素気流下、プロトニルテト 1.70g (0.024
mol) の 100ml エタ-IL 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-IL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(7エタ-IL) 100g,
60g, Mark-IL 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 が回収される。目的とする1付加
体(29) 1.7g 赤色油状物として 3.79g 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あることについては記
方法より進んだ。 (29) の分析データは文献と一致した。

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

(29) 4.80g (18.5mmol) の 60ml エタノール溶液に氷で冷下

1*N* 水酸化ナトリウム水溶液 50ml (50mmol) 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て、6時間

かくはんする。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。有機層をぬき、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) 100g, *n*-ヘキサン, β -セシネンクロマト精

製すると赤橙色油状物として (30) 2.99g が得られる。収

率 89%。得られた (30) を 10ml 酢酸メチル 80ml に加え、

少量の *p*-トルエンチン酸を 10ml 5ml に溶かした液を加

え、室温で 8時間かくはんする。これに無水炭酸カリウ

ム 30g を加え、1時間かくはんした後、塩を通過し、エタノール

で洗滌する。溶媒を減圧で濃縮し、Merk AP 13 20g,

n-ヘキサン, β -セシネンクロマト精製すると赤橙色油状物

2.97g 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 MR (CCl_4) τ 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

β ,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 (0.5.0mmol) 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 (4.4mmol) 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分次いで室温で30分が経く(そのうち食塩水はあげ、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ぬ橙色油状物をシリカゲル(Merk) 50g, n-ヘキサン, ヘキサン, エーテル系でカラマトする。n-ヘキサンから(1:1) n-ヘキサン-ヘキサニルで未反応(32), (31) 約 600mg が溶出(そのうち、(34) 1.60g がヘキサニルから1% エーテル-ヘキサニルで溶出する。収率 79% (2段階), (33) がシリカゲルカラマトで分解さぬ(34) とする事がある。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=8H₂, 1H, CH₃), 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, tBu).

(34) の 2,4-Dinitrophenylhydrazones.

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

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

溶液を加える。氷冷下1.5時間かき回した後、溶媒を減
圧で濃縮し、生じた結晶をヘキサンに溶かしシリカゲル
(Merck) 40g, ヘキサン, エーテル系にてカラダクロマトする。1~2%
エーテル-ヘキサ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-docosano-
octaene-10,21-dione-12-ol-1-one (35)

(34) 1.60g (3.49mmol), $H_2O_2 = 4.30g$ (43mmol) の 120ml
エタール溶液に氷冷下、水酸化ナトリウム 1.5g (38mmol) の
エタール 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時間かき回した後、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、^{無水}濃縮して得られる橙色油状物をシリカゲル

(70-ゲル) 50g, ヘキサン, エーテル系にてカラダクロマトする。

ヘキサンにて (35) が溶出する。黄橙色油状固体 1.29
g。収率 68%。1~5% エーテル-ヘキサンにて未反応 (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

($C\equiv C$), 2080 vw ($-C\equiv C-$), 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-tetracosahexaene-1,12,23-triyno-3,14-diol (36)

無水THF 180ml に Petrol カズを通し 180°C, 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 下加える。更に 氷冷下 30分 加え 後、塩化アモニウム水溶液 20ml を滴下し 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 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 60°C 以下に 濃縮する。得らるる 黄色 橙色 固体を シリカゲル (70-ゲル) 30g, n-ヘキサン, エーテル系で クロマト精製する (36) 10 黄色 固体を 17835 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 (CCl₄) 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-cyclohexacosahexaene-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 70°C, 180ml, エーテル 180ml, メタノール 80ml 溶液を 加え 熱還流し 17835 mg (1.48mmol) の (36) を 加える。

ニ、エーテル、メタノール各40ml 溶液を、高希釈滴下口を
 用いて50~64°C, 20時間滴下する。更に55°C, 1時間
 かきはん還流120分。溶媒を減圧で濃縮する(加
 熱温約40°C)。液を少量残して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、
 重碳酸ナトリウムで洗滌後、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。
 溶媒を減圧で濃縮し、シリカゲル(Mark) 50g, Λ -セニ、エ
 テル系でカラムクロマトする。 Λ -セニに7-アステロマー-9-エ
 (37a) 298mg (収率36%) の1~5% エーテル- Λ -セニに
 7-アステロマー, 303mg (収率36%) が溶出する。(37a): 無色
 結晶^(37b). mp. ca. 219.0°C (dec.); Mass, 測定中分解(~400
 °C); IR (KBr-disk), 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-disk), 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-trisubstituted
[24]annulene (38)

アールニ^{37a}気流下 (37a) 12mg (0.021mmol) の 20ml エーテル溶
液をトリアセ-エタール^{37a}に 7-5°C で冷却する。こ

4.6 ^{37a} $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0g (4.4mmol) を加えて塩化水素を飽和
したエーテル 1.5ml を加えると青緑色の紫色。次第に青色溶
液となる。同じ温度で 3 分おきに氷水にかけ、氷水に
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、氷浴にて注意深く濃縮する。

液を少量残し 17 Mark TiCl_4 10g, 2% エーテル-n-ヘキサ-
ノール精製すると青緑色結晶 9mg が得られる。収率 82
%。しかしながら、この結晶は非常に容易に白色に分解する。

(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-ヘキサノール溶液を少量残し 17 10ml エタール^{37a}を加えてト
リアセ^{37a}で冷却する事に行う。単離した結晶も室
温で徐々に退色する。(38): 青みがかった緑色結晶

mp. ca. 101°C (dec.); IR (KBr-disk), 2180 v w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1025
(trans- $\text{CH}=\text{CH}$) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3 , -50°C, Fig. 7, Tab-
le 5.) τ -9.1 (dd, $J=11, 15\text{Hz}$, H^b or H^f), -1.87 (dd, $J=11, 15\text{Hz}$,
 H^b or H^f), -1.05 (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,
tBu) ほか、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 (18,900), 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(ビフリン(37a) 1.643mg)の
から λ_{max} (38) を合成し、低温装置にて測定した値にて従
わらず λ_{max} 値は 100% conversion を仮定した最大値である。

Found: C, 89.55; H, 9.54%. Calcd for $C_{40}H_{50}$:

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
あはたすのは (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), 370 Å 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ビステロド $[4n+2]\pi$ 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。^(1d)

5. G. Schröder ed. "Cyclooctatetraene"

最近の総説と17例. L.A. Pagnett, Tetrahedron, 31, 2855
(1975) の詳し。。

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. 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. Sabata, 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, 詳し。 R.B. Mallion 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 $(4n+2)\pi$ 系アラルニを diatropic, 常磁性環電流の誘起を示す $(4n)\pi$ 系アラルニを paratropic, 環電流の誘起を示す $4n+1$ 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. Dyoda, H. Mizajaki and M. Nakagawa, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 431; *idem*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2306 (1976).

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

19. G. Eglington and A. P. 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, 11011 大学 (1958).

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

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

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

25. S. Akeijama, 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 K. Etzioni, 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. Akeijama 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, J. 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, 4, 397 (1937)

41. 常磁性環電流之予想に於て馬場の仕事に於て見
らる。

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

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

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

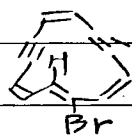
45. F. Baer, H. Kuhn and W. Regel, Z. Naturforschg., 22a, 103 (1967)

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 が接近して反結合状態が mix 1. 二次式の第2項 (van Vleck 常磁性項) が支配的となり、π電子に基いた帯磁率に対する寄与は常磁性的になる。 $\delta = \delta_{dia}(H.S. 支配) + \delta_{para}(E.S. 支配) + \dots$

49. 従来手では Uutch の臭素原子に付した配座を二重結合にキレートした [2] 環内の臭素の値 $\gamma = 6.4$ が最も低磁場の吸収として知られていた。



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

手長イテ=種下(1)も低磁場に吸収を有するものが知られていた。⁵²⁾

50. 化学シフトの計算に用いられる point dipole 近似 ($\Delta\sigma \propto IS/R^3$)¹⁹⁾ を考えても、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. Gionni, P. J. Garrett and H. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4954 (1968).

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

S. Patai ed., p. 1025.

60. 最近、エステル¹² [22] アルケン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119- π 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[22] π における僅かではあるが結合
交替の存在する事がわかった。

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

61. 森垣政和氏私信。[18] π に関するX線解析から
も結合交替は存在するという結果を与えている。

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

62. ¹³C NMR スペクトルにおける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117-118を指摘された。

即ち¹³C NMR スペクトルにおける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117-118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31(7) 文南大。

117-118から、Boekelheide, Trostらは彼らの系における
環電流効果の大小を示している。

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

B. M. Trost and W. B. Herdle, 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 P. Sturm,
Tetrahedron Lett., 1973, 1371.

アセチル炭素及び74L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
これに、 ^{13}C 炭素の化学シフトに關し7-応の解釈が
なされている。例は、

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

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

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

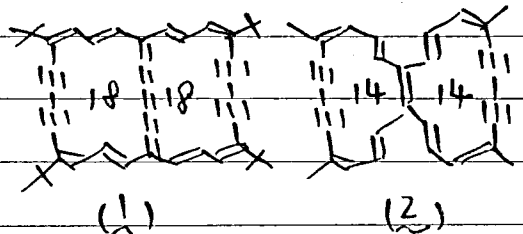
65. 例として、E.K. Jensen and J. Würz, *Angew. Chem.*, 85, 723
(1973).

(第三章) $[4N+2]$ 、 $[4N]$ 縮環及 L 、 L の研究

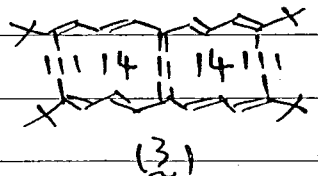
1)序

近年非ハセニ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
に中心する縮合環系アズレン(アズレ)アズレンに付いては
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⁾で同時にこの種の縮合テトラ
アズレン系⁽¹⁾及び⁽²⁾の合成に成功し、この分野の発展
の口火を切った。

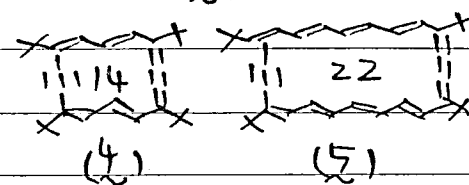
続いて本山は、巧みなる
合成法により、ビステトラ
〔14〕アズレンの縮環⁽⁴⁾〔14〕アズレン⁽³⁾を合成し、⁽⁴⁾
及びビステトラ〔22〕アズレン



〔5〕との比較検討を加え、
〔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³⁾⁴⁾した。



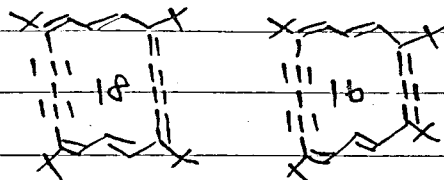
新らしい問題として, diatropic

な $(4n+2)\pi$ アズレンと paratropic な $(4n)\pi$ アズレンを縮
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
〔14〕アズレン⁽⁴⁾、テトラステテトラ〔18〕アズレン⁽⁶⁾及び
強い反磁性環電流を有するトリステテトラ〔16〕アズレン⁽⁷⁾
を縮環させた $(4n+2)$ 〔4n〕アズレ)アズレン⁽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。

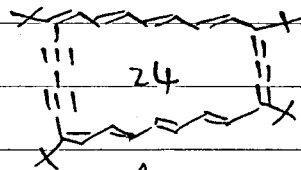
これらの分子が個々の環

(4) (5) (7) のキチキチの性質の和として見做し得るか、あるいは周辺 [24] アスレニ⁽⁴⁾としての性質が支配的であるのか、最大の中心が持つ。



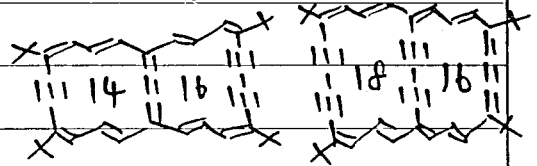
(5)

(7)



(8)

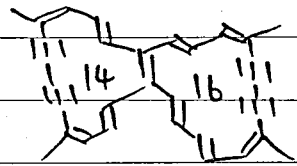
合成中途において H. Sondheimer の group が別々の (ortho fused) [14]・[16] アスレニ⁽⁴⁾として成り立つ事知らず⁽⁹⁾が筆者ら



(9)

(10)

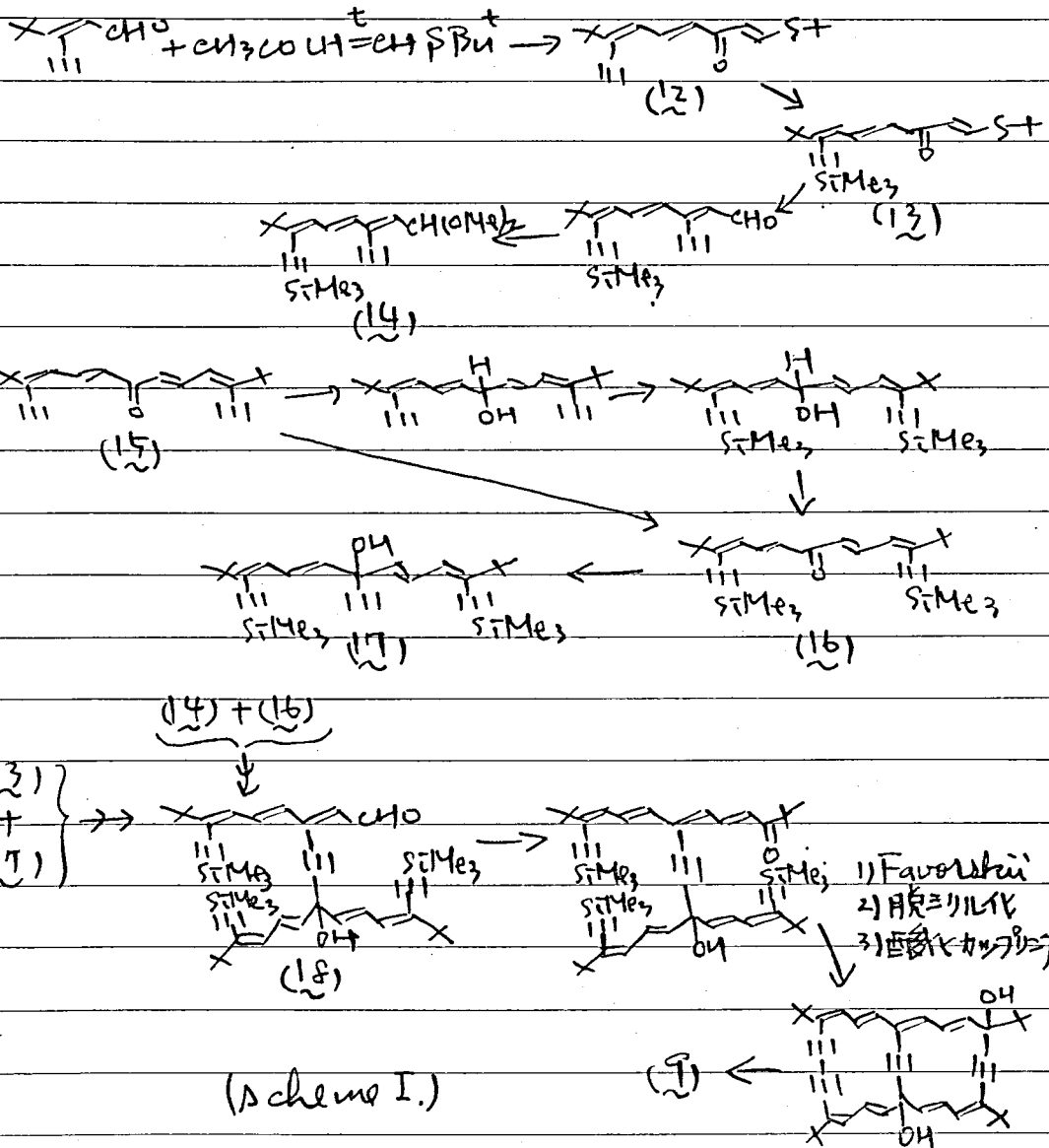
は、現在のところ未だ (9) あるいは (10) を確認するには至っていない。現在までの検討の結果をまとめ示す。



(11)

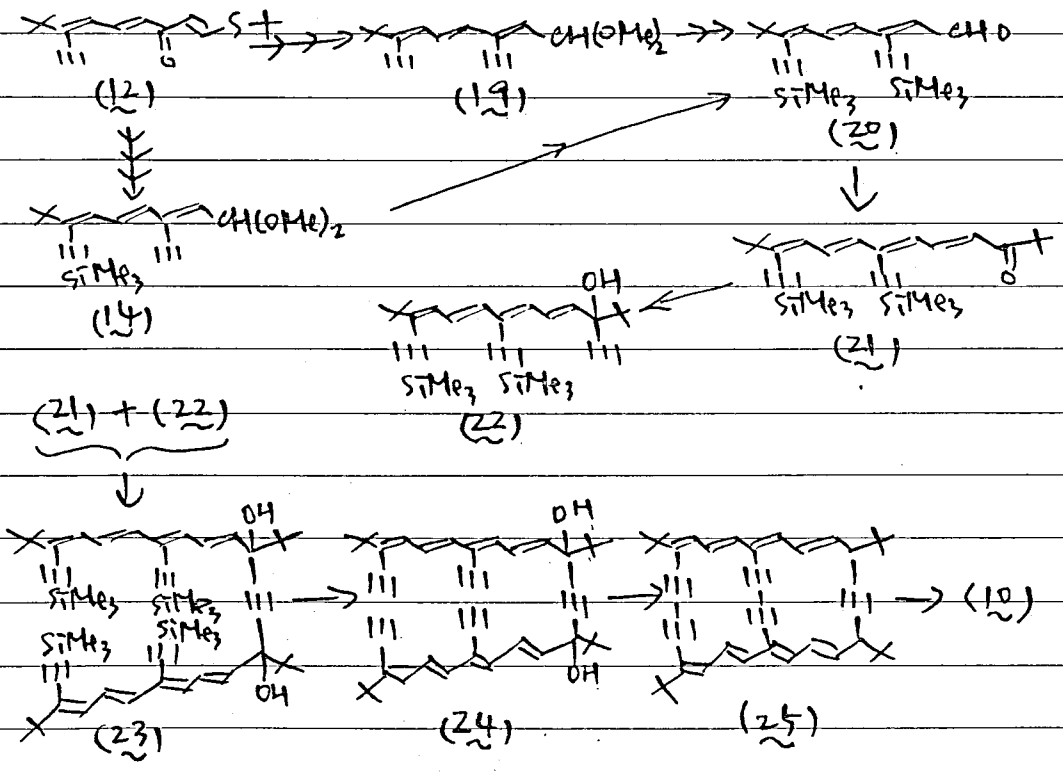
2) 合成経路

次に (Scheme I) に基づく合成経路を行なった。



(14) は (14)・(14) アラル アラル = (3) 合成³⁾ の際の重要中間体として秋山においで得られたものである。(16) は (16)・(16) アラル アラル = 合成の試み¹⁰⁾ の際に伊与田においで合成されたものであるが、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、 $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ 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わらず原料回収が殆どなく(18)は得られなかった。次に(14)のエステル体(17)のLi塩に(16)のケトニ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が目的とする(18)は得られなかった。次に、(Scheme II.) に示す経路で行った合成を行ってみた。

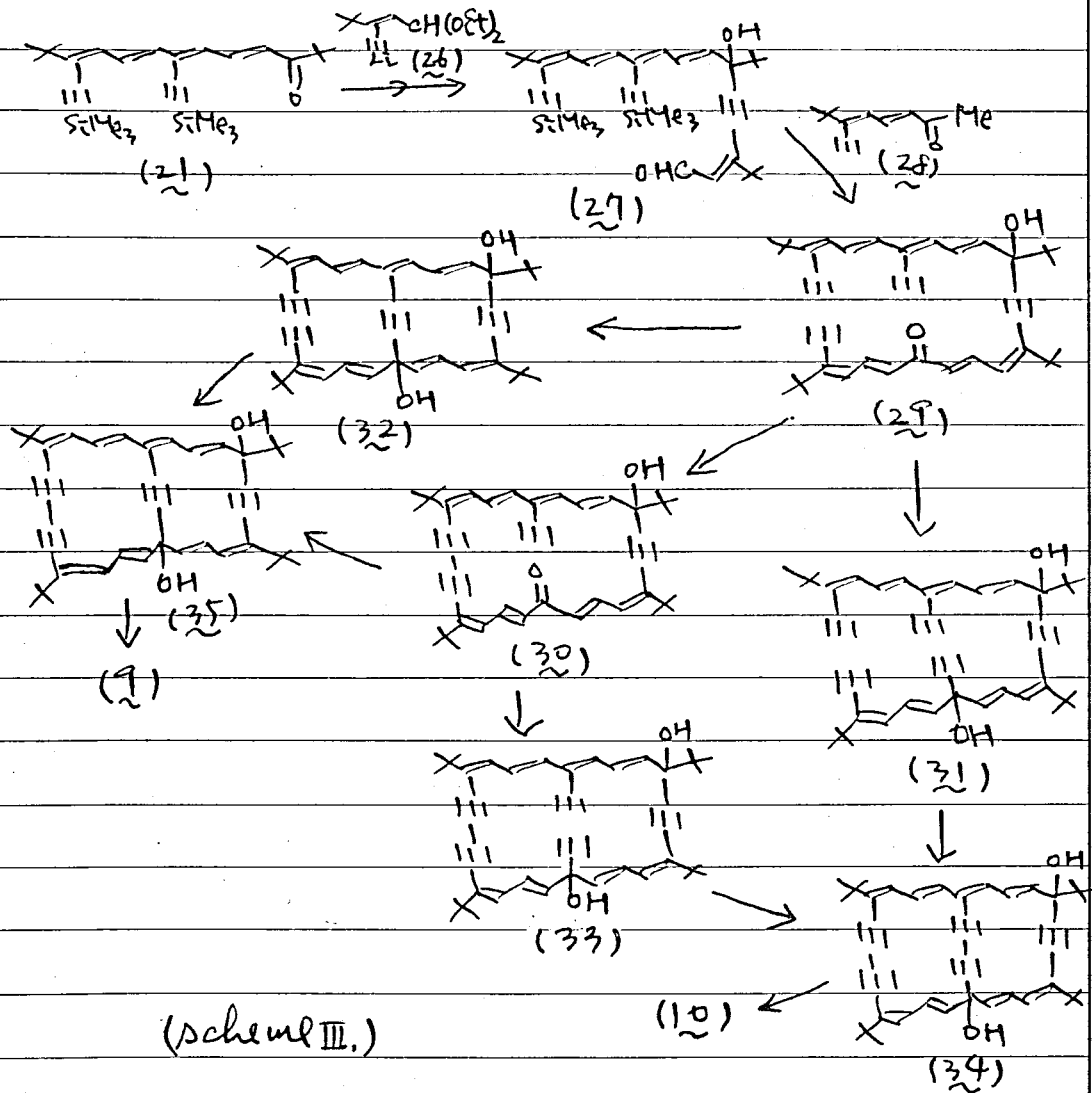


(Scheme II.)

ケトニ(12)に対して、Mitsunobuの方法³⁾¹¹⁾でエステル化し、次に水解、アセチル化して得られた(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、エステル化 (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、幾分好い収率(19.45%, 2 steps)で(20)を
得た。(20)に対して(8+0.5 P10) CH_2COBr^+ を作用させる
modified Wittig 反応¹³⁾ を行おうと94%という好
収率で(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(23)を
作用させると36%の収率で鎖状グリコール(23)が
ニーステロ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
応は混合物の手で行った。(23)に対してアルコールを
作用させると98%の収率でアセチル化物(24)が
得られた。(24)に対して高度希釈下に酸化カッ
プリング反応¹⁴⁾ を行おうと T.L.C. 上で大体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 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ に基づく吸収が見られず、カップリング
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
物の手でアセチル化し、すでに精製する事を考へた。
環状のアセチル化物¹⁵⁾ による緑色固体を
得たが、このものは IR スペクトルにおいて及磁
性、常磁性の両方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
しない(10)と(17)は弱くのものであった。更に、(10)と
(17)はやや結晶性が悪いという様で(10)である
という確実な証拠は結局得られなかった。¹⁶⁾
(24) → (25) のカップリング反応において、free のエチ

ニル基が4個もあるため、副反応の起る可能性があり⁽¹⁷⁾ 各々の同定も困難であらうので、現実の経路に於ける事を考之ら。



(Scheme II.) に示したケトニ(21)とセチルリチウム塩(26)⁽¹⁸⁾を作用させた得られたセチルリチウムを酒石酸で分解するとほぼ定量的(95%, 2 steps)収率で「アルテヒト」(27)が得られた。この場合、(26)を0.1当量(〜8eq)過剰に用いると有利である。アルテヒト(27)と別合成したケトニ(28)⁽¹⁹⁾とをアルドール縮合すると、この反

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、エチニ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)に示した様な経路で(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)のエチニル化は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⁾では副反応が起こり好ましくなかった。(31)→(34)のカップリング反応では大体3スポットの混合物を与え、各々の分離精製を試みながら、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)と好根拠は乏しく、更に収率も悪かったので、次の経路を試みた。先ず、外側のエチニ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どうかと考え、(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)のエチニル化は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にもかかわらず得られたグリコール(34)の

精製が¹⁾ 難²⁾ しい。crudeの³⁾ 再⁴⁾ 次⁵⁾ のアズニ化⁶⁾ 反応⁷⁾
(134) → (135) を行⁸⁾ った。アズニ化⁹⁾ により¹⁰⁾ 緑色¹¹⁾
固体¹²⁾ を得¹³⁾ る。nmrスペクトル¹⁴⁾ を測定¹⁵⁾ したが、この場合¹⁶⁾ に
も¹⁷⁾ 反¹⁸⁾ 磁¹⁹⁾ 性²⁰⁾ 常²¹⁾ 磁²²⁾ 性²³⁾ の²⁴⁾ 環²⁵⁾ 電²⁶⁾ 流²⁷⁾ も²⁸⁾ 殆²⁹⁾ ど³⁰⁾ 示³¹⁾ ず
た³²⁾ こと³³⁾ だ。しかも、そのnmr³⁴⁾ 11³⁵⁾ 9-³⁶⁾ は³⁷⁾ 先³⁸⁾ に³⁹⁾ (Scheme II.)
で⁴⁰⁾ 得⁴¹⁾ ら⁴²⁾ ぬ⁴³⁾ も⁴⁴⁾ の⁴⁵⁾ と⁴⁶⁾ よ⁴⁷⁾ く⁴⁸⁾ 類⁴⁹⁾ 似⁵⁰⁾ した⁵¹⁾ も⁵²⁾ の⁵³⁾ で⁵⁴⁾ あ⁵⁵⁾ った。アズ
ニ⁵⁶⁾ (135) の⁵⁷⁾ 分⁵⁸⁾ 解⁵⁹⁾ 物⁶⁰⁾ とい⁶¹⁾ う⁶²⁾ 可⁶³⁾ 能⁶⁴⁾ 性⁶⁵⁾ も⁶⁶⁾ あ⁶⁷⁾ り、この⁶⁸⁾ 場⁶⁹⁾ 合⁷⁰⁾ に
も⁷¹⁾ 明⁷²⁾ 確⁷³⁾ な⁷⁴⁾ 結⁷⁵⁾ 論⁷⁶⁾ は⁷⁷⁾ 得⁷⁸⁾ ら⁷⁹⁾ ぬ⁸⁰⁾ た⁸¹⁾ こと⁸²⁾ だ。

次⁸³⁾ に⁸⁴⁾ Favorskii⁸⁵⁾ 反⁸⁶⁾ 應⁸⁷⁾ により⁸⁸⁾ (19) を⁸⁹⁾ 得⁹⁰⁾ る⁹¹⁾ 経⁹²⁾ 路⁹³⁾ を⁹⁴⁾
検⁹⁵⁾ 討⁹⁶⁾ した⁹⁷⁾ こと⁹⁸⁾ だ。先⁹⁹⁾ ず¹⁰⁰⁾ (29) → (32) の¹⁰¹⁾ Favorskii¹⁰²⁾ 反¹⁰³⁾
應¹⁰⁴⁾ を¹⁰⁵⁾ 数¹⁰⁶⁾ 回¹⁰⁷⁾ 試¹⁰⁸⁾ した。IR¹⁰⁹⁾ スペクトル¹¹⁰⁾ にお¹¹¹⁾ いて¹¹²⁾ $\nu_{C=O}$ の¹¹³⁾ 混¹¹⁴⁾
合¹¹⁵⁾ 物¹¹⁶⁾ は¹¹⁷⁾ 得¹¹⁸⁾ ら¹¹⁹⁾ ぬ¹²⁰⁾ こと¹²¹⁾ だ。し¹²²⁾ かも¹²³⁾、この¹²⁴⁾ 場¹²⁵⁾ 合¹²⁶⁾ に¹²⁷⁾
も¹²⁸⁾ 率¹²⁹⁾ が¹³⁰⁾ 悪¹³¹⁾ く¹³²⁾、次¹³³⁾ の¹³⁴⁾ (32) → (35) の¹³⁵⁾ カ¹³⁶⁾ ッ¹³⁷⁾ プ¹³⁸⁾ リ¹³⁹⁾ ン¹⁴⁰⁾ グ¹⁴¹⁾ 反¹⁴²⁾
應¹⁴³⁾ を¹⁴⁴⁾ 検¹⁴⁵⁾ 討¹⁴⁶⁾ した¹⁴⁷⁾ こと¹⁴⁸⁾ だ。 (30) → (35) の¹⁴⁹⁾ Favorskii¹⁵⁰⁾
反¹⁵¹⁾ 應¹⁵²⁾ によ¹⁵³⁾ り¹⁵⁴⁾、カ¹⁵⁵⁾ ル¹⁵⁶⁾ ボ¹⁵⁷⁾ ニ¹⁵⁸⁾ ル¹⁵⁹⁾ 基¹⁶⁰⁾ と¹⁶¹⁾ エ¹⁶²⁾ チ¹⁶³⁾ ニ¹⁶⁴⁾ ル¹⁶⁵⁾ 基¹⁶⁶⁾ が¹⁶⁷⁾ 接¹⁶⁸⁾ 近¹⁶⁹⁾ して¹⁷⁰⁾ り¹⁷¹⁾ る¹⁷²⁾
と¹⁷³⁾ 考¹⁷⁴⁾ え¹⁷⁵⁾ ら¹⁷⁶⁾ れ¹⁷⁷⁾ る¹⁷⁸⁾ ため¹⁷⁹⁾、進¹⁸⁰⁾ 行¹⁸¹⁾ (易¹⁸²⁾ しい¹⁸³⁾ の¹⁸⁴⁾ で¹⁸⁵⁾ は¹⁸⁶⁾ ない¹⁸⁷⁾ か¹⁸⁸⁾ とい¹⁸⁹⁾ う¹⁹⁰⁾ 予¹⁹¹⁾
想¹⁹²⁾ から¹⁹³⁾、この¹⁹⁴⁾ 反¹⁹⁵⁾ 應¹⁹⁶⁾ も¹⁹⁷⁾ 行¹⁹⁸⁾ った¹⁹⁹⁾ こと²⁰⁰⁾ だ。得²⁰¹⁾ ら²⁰²⁾ ぬ²⁰³⁾ こと²⁰⁴⁾ だ²⁰⁵⁾ crude²⁰⁶⁾ な²⁰⁷⁾ 生
成²⁰⁸⁾ 物²⁰⁹⁾ を²¹⁰⁾ アズニ化²¹¹⁾ (35) → (9) して²¹²⁾ み²¹³⁾ る²¹⁴⁾ と²¹⁵⁾ 微²¹⁶⁾ 量²¹⁷⁾ だけ²¹⁸⁾ なら²¹⁹⁾
青色²²⁰⁾ 固体²²¹⁾ が²²²⁾ 得²²³⁾ ら²²⁴⁾ ぬ²²⁵⁾ こと²²⁶⁾ だ。生²²⁷⁾ 成²²⁸⁾ 量²²⁹⁾ が²³⁰⁾ 少²³¹⁾ ない²³²⁾ ため²³³⁾、現²³⁴⁾ 在²³⁵⁾
(9) である²³⁶⁾ 事²³⁷⁾ の²³⁸⁾ 詳²³⁹⁾ しい²⁴⁰⁾ 検²⁴¹⁾ 討²⁴²⁾ は²⁴³⁾ 出²⁴⁴⁾ 来²⁴⁵⁾ する²⁴⁶⁾ 量²⁴⁷⁾ を²⁴⁸⁾ 大
め²⁴⁹⁾ して²⁵⁰⁾ 検²⁵¹⁾ 討²⁵²⁾ する²⁵³⁾ 予²⁵⁴⁾ 定²⁵⁵⁾ である²⁵⁶⁾。

この²⁵⁷⁾ 合²⁵⁸⁾ 成²⁵⁹⁾ 進²⁶⁰⁾ 行²⁶¹⁾ 中²⁶²⁾ に²⁶³⁾、糸²⁶⁴⁾ 火²⁶⁵⁾ 山²⁶⁶⁾ は²⁶⁷⁾ 次²⁶⁸⁾ の²⁶⁹⁾ (Scheme IV.) に²⁷⁰⁾ 示²⁷¹⁾
す²⁷²⁾ カ²⁷³⁾ ッ²⁷⁴⁾ プ²⁷⁵⁾ リ²⁷⁶⁾ ン²⁷⁷⁾ グ²⁷⁸⁾ 反²⁷⁹⁾ 應²⁸⁰⁾ に²⁸¹⁾ 成²⁸²⁾ 功²⁸³⁾ し、新²⁸⁴⁾ しく²⁸⁵⁾ (9) が²⁸⁶⁾ 得²⁸⁷⁾
ら²⁸⁸⁾ ぬ²⁸⁹⁾ 経²⁹⁰⁾ 路²⁹¹⁾ を²⁹²⁾ 開²⁹³⁾ 発²⁹⁴⁾ した²⁹⁵⁾ の²⁹⁶⁾ で²⁹⁷⁾、現²⁹⁸⁾ 在²⁹⁹⁾、この³⁰⁰⁾ 経³⁰¹⁾ 路³⁰²⁾ に³⁰³⁾ つ³⁰⁴⁾ いて³⁰⁵⁾ も
検³⁰⁶⁾ 討³⁰⁷⁾ 中³⁰⁸⁾ である³⁰⁹⁾。

(14) (13) → (36) → (37) は³¹⁰⁾ 糸³¹¹⁾ 火³¹²⁾ 山³¹³⁾ によ³¹⁴⁾ り³¹⁵⁾ 開³¹⁶⁾ 発³¹⁷⁾ さ³¹⁸⁾ れ³¹⁹⁾ た³²⁰⁾
(14) (14) アズニ³²¹⁾ アズニ³²²⁾ 合³²³⁾ 成³²⁴⁾ 経³²⁵⁾ 路³²⁶⁾ である³²⁷⁾。

(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-Pr₂NH 4.5 ml (32 mmol) を 150 ml 無水 THF 溶液をトライアイル-液体窒素-エタールイスで冷却する。こゝに n-BuLi-n-アキサン溶液 18 ml (27 mmol) を -80 ~ -65°C に加える。次に (15) 1.74 g (5.92 mmol) の 50 ml THF 溶液を -80 ~ -50°C に加える。黒緑色溶液となる。更に Me₃SiCl 7.0 ml (50.5 mmol) を -50°C に加え、-65 ~ -50°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。有機層を洗い洗剤水で洗滌する。溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、その後減圧下で濃縮し、シリカゲル 30g, テルミナ (Me₂CH) 30g, n-アキサン, アキサン系でフロマト精製すると (16) は淡黄色結晶として 2.03g 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 Et₂NH を用いると回収率がよく (C₆H₁₁)₂NH を用いると収率が悪く (21%) だった。

(16) → (17)

無水 THF 50 ml を P₂O₅ を通して乾燥し、トリアイル-液体窒素-エタールイスで冷却する。こゝに n-BuLi-n-アキサン溶液 3.0 ml (4.5 mmol) を -85 ~ -75°C に加える。更に 1185 アセチルを通過した後、(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1回。塩化 $\text{Ti}=\text{O}=\text{Ti}$ 10mlを加えて水解する。水層をエーテルで2回抽出1回。有機層をあけ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、アセトン(Merk) 20g, エーテルで精製すると(11)は橙色泡状固体として得らる。702mg。収率はほぼ定量的。スルホン基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にアセチルカズを通じ、50 C ドライアイス-液体窒素-エタノールで冷却下n-BuLi-n-アサン溶液 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1回。2N H_2SO_4 50mlを加える。11 C をはずして室温で戻し、2.5時間かくはんする。得らる赤褐色溶液をエーテル抽出。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(Merk) 50g, 100g, n-アサン, アセチルカズで70 C で精製すると(11)n-アサン-アセチルカズで橙色油状物(アセチルカズ) 837mgが溶出する。収率21% (2段階) 得らる。アセチルカズ 745mg (3.51mmol)をホルト酢酸メチル 30mlに溶かし、少量のp-HLiニルホニ酸を溶かし、3mlメタノール溶液を加え、室温で12.5時間かくはんする。無水炭酸カリウム 1.5gを加え、しばらくかくはん1回。塩を口過し、エーテル

洗滌する。溶媒を減圧で留去し、 AlCl_3 (Merck) 20g, Et_2NH
7-クロロト精製すると橙色油状物⁽¹³⁾ 901mg が得らる。
収率はほぼ定量的である。 Et_2NH 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
7-冷却する。アルゴン気流下、 $n\text{-BuLi-n-AFs}$ 溶液 11
ml (16.5mmol) を $-70\sim-40^\circ\text{C}$ に冷却し、次に (17) 901mg
(3.49mmol) の 15ml THF 溶液を $-75\sim-50^\circ\text{C}$ に冷却する。

黑色溶液を 2 分かき分け、 Me_3SiCl 6.5ml (51mmol) を
 $-55\sim-35^\circ\text{C}$ に冷却する。得らる橙色溶液を 5 分かき
分け、 H_2O 10ml を加えて水解し、 Et_2O で抽出する。

有機層を水、塩化 Fe-Pr 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, Ac_2O で 7-クロロト精製すると橙色油状物 695mg
が得らる。これをエタノール 7.5ml と水、酒石酸 0.15g の
水 17.5ml, THF 4ml 溶液を加えてかき回す。18 時間後
に酒石酸 0.20g 追加し、合計 22 時間かき回した後、反応

混合物を水にあげ、水層は Et_2O で 2 回抽出する。有機
層をみかけ、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)

30g, $n\text{-AFs}$, Et_2O で 7-クロロト精製すると黄色結晶
425mg が得らる。収率 34% (2 段階)。

(14) を経由する経路: Et_2NH 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。アルゴン気流下、 $n\text{-BuLi-n-AFs}$ 溶液 40

ml (60mmol) を -78°C に加え、次に (14) 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、 Me_3SiCl 25ml (195mmol) を
 -60°C に加える。得られ、褐色溶液を 5 分かく
 はんす。食塩水 20ml を加えて水解する。エーテルで抽出

1. 有機層をぬき、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

らぬ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でエー

テルで抽出し、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、溶媒を減圧で濃縮

し、シリカゲル (70-ゲル) 30g, n-ヘキサン, n-ペンゼン系でカラマクロ

マトすると黄色結晶 1.95g が得らる。収率 44% (2 段

階)。20) は石油エーテル-エーテルから再結晶す。

淡黄色針状晶として得らる。mp. $100.5-101.5^{\circ}\text{C}$, Mass

(m/e), 356 (M⁺); IR (KBr-disk), 2120, m (C≡C), 1660 vs (C=O),

1595 s (C=C), 990 s (trans-CH=CH) (cm^{-1}); NMR (CDCl_3) τ -0.19

(d, J=8Hz, 1H, CHO), 2.57 (dd, J=11, 15Hz, 1H, δ -finicH), 3.59

(d, J=11Hz, 1H, δ -finicH), 3.62 (d, J=15Hz, 1H, δ -finicH),

3.86 (d, J=8Hz, 1H, α -position of CHO), 8.82 (s, 9H, tBu), 9.70,

9.75 (各 5, 18H, SiMe₃).

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)

フイルトニ氣流下、(20) 425 mg (1.19 mmol) の 50 ml 無水THF溶液中に (EtO)₂P(O)CH₂COBuLi⁺ - n-Bu⁻ 溶液 3 ml を加え、室温に 7.5 時間おくらせ得らぬ。黒褐色溶液を析出させる。水層をエーテルで 2 回抽出後、有機層をぬき、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-ヘキサノール系でフクロマト精製する。得られた (21) は 2% エーテル-n-ヘキサノールに溶解する。黄色結晶 49.0 mg, 収率 94%。石油エーテルで再結晶する (黄色葉状結晶として得られる。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), 7.68, 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 Petrol-Cas を通し、ドライアイス-液体窒素-エタノール系で冷却下に n-BuLi-n-ヘキサノール溶液 15 ml (23 mmol) を -65 ~ -45 °C で加える。1 時間後、(21) 68.9 mg (1.57 mmol) の 30 ml THF 溶液を -60 ~ -45 °C

に7加え、 $-55 \sim -40^\circ\text{C}$, 1時間かき混ぜる。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
 せ7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、次にエーテル(10ml)30g,
 エーテルでク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100%定量的である。IR (neat),
 3430 (broad) (OH), 3290 (C≡CH), 2120 (C≡C), 1725
 (trans-CH=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, C≡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) 278mg (0.599mmol) の40ml 無水エーテル溶液を氷-食
 塩にて冷却し、 TiCl_4 蒸気流下、2415 n-BuLi-n-ヘキサノール溶
 液1.5ml (2.25mmol) を $-10 \sim -8^\circ\text{C}$ にて加える。得られ、黒赤色
 溶液を30分かき混ぜ後、(21) 246mg (0.562mmol) 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時間かき混ぜる。得られ、橙赤色溶液を水に
 みせ、水層をエーテル抽出後、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、
 次にシリカゲル(Merck) 60g, n-ヘキサノール, n-ヘプタン, エーテル系でカラ
 ムクロマトすると、(11) n-ヘキサノール-n-ヘプタンにより(21)が(11)

n-ヘキサン-アセチン75ml | アセチン=5リ(23)が溶出(以後(23))
 (5~5% エーテル-アセチン=5リ)溶出。黄橙色油状
 固体185mgが得られる。収率37%。n-ヘキサン-エーテル
 で再結晶すれば無色結晶 mp. 119.5-120.0°C が得られる。
 IR (KBr-disk) 3400-broad m (OH), 2130 m ($C\equiv C$), 970 s
 (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, 8.93
 (各 s, 36H, tBu), 9.73, 9.78 (各 s, 36H, SiMe₃).

(23) → (24)

(23) 185 mg (0.205 mmol) の 40 ml エーテル溶液に、氷冷下、水
 酸化ナトリウム 0.3 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、反応混合物
 を食塩水にあげる。エーテル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、シリカゲル (Merk) 20 g, エーテル-クロマト精製
 すれば黄橙色油状物 17 (24) 124 mg が得られる。
 収率 98%。IR (neat) 3410-broad m (OH), 3290 s ($C\equiv C$),
 2080 v w ($C\equiv C$), 980 s (trans-CH=CH) cm^{-1} ; NMR (CDCl₃) τ
 2.78 (dd, J=11.5 Hz, 2H, olefinic H), 2.85 (dd, J=11.5 Hz, 2H, ole-
 finic H), 3.56 (d, J=11 Hz, 2H, olefinic H), 3.62 (d, J=11 Hz, 2H,
 olefinic H), 3.77 (d, J=15 Hz, 2H, olefinic H), 3.97 (d, J=15 Hz,
 2H, olefinic H), 6.65 (s, 4H, $C\equiv C$), 7.76 (broad s, 2H, OH).

8.82, 8.93 (各5, 364, tBu).

(24) → (25) → (10).

高圧釜装置を用いて、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 53~54°C, 同時に滴下し、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、
2NHCl 20ml に分け、水層をエーテル抽出する。有機層を
分け、2NHCl, 水、重碳酸ナトリウムで洗、その後、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、困難であった
ので、Crude のまま次の反応を行う。Crude クロロホルム 42mg を 30
ml の塩化メチレンに溶かし、ドライアイス-イタリハスにて -55°C
まで冷却する。24h $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.0g, 次に塩化水素-
エーテル 6ml を加えると、直ちに発色し、緑から、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
り、5% のアルミナ (Merck) 20g, 10% エーテル-ヘキサンの下
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い。白色結晶性物質
の悪化化合物であった。mp. ca. 127°C (dec.); IR (KBr-disk),
1700 cm^{-1} 付近に broad 弱吸収のみ。543 cm^{-1} は炭化水素

の吸収スペクトルを示した; Mass (93°C), 576 (M⁺) 存在する。ア
ルシンのM⁺と17は弱い。368がbase peak; NMR (CDCl₃, -50
°C), τ 10~2, 10~15にピークは存在した。2~7に multi-
pletが散在し、テカップリングを認めた。以上の事柄はわか
らなければ、以上のデータから、この緑色団体を求める(10)
であるとは決定できなかった。

(21) + (26) → (27)

(26) 1991 mg (4.72 mmol) の 70 ml 無水エーテル溶液を氷-食
塩水で冷やし、アルゴン気流下で n-BuLi-n-Acサン溶液
2.0 ml (3.0 mmol) を -8~-5°C に加える。30分が経過後、(21)
271 mg (0.619 mmol) の 10 ml 無水エーテル溶液を -6~-2°C に加
え、更に -7~-2°C 1時間が経く。反応混合物を水に
分け、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、得らるる黄色油状物をエーテル 50 ml に溶
かす。酒石酸 0.4 g の 10 ml 水溶液を加えてかくはんする。
17時間後、酒石酸 0.2 g を追加し、18時間後に反応
混合物を食塩水に分ける。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) 20 g, n-Acサン, n-ヘキサン系で2回クロマト精製
する。(27) は n-ヘキサンにて溶出し、淡黄色泡状固体と
17337 mg 得らる。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結晶として

得らる。IR (KBr-disk), 3380, broad m(OH), 2130 m
 (C≡C), 1662 vs (C=O), 1582 m (C=C), 974 s (trans-CH=CH)
 (cm⁻¹); NMR (CCl₄) τ -0.11 (d, J=8 Hz, 1H, CHO), 2.87 (dd,
 J=11, 15 Hz, 2H, olefinic H), 3.55 (d, J=11 Hz, 1H, olefinic H),
 3.66 (d, J=11 Hz, 1H, olefinic H), 3.77 (d, J=15 Hz, 1H, olefinic
 H), 3.79 (d, J=8 Hz, 1H, d-position of CHO), 3.92 (d, J=15 Hz,
 1H, olefinic H), 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) 615 mg (1.07 mmol), (28) 915 mg (5.20 mmol) の 30 ml エ
 ーテル溶液を氷冷し、水酸化ナトリウム 0.36 g (9.00 mmol) のエ
 ーテル 2 ml, 水 2 ml 溶液を加える。氷冷下 30 分、室温 3.5
 時間反応後、食塩水を加え、水層はエーテル抽出
 する。有機層をあせし食塩水で洗い、無水硫酸マグ
 ネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮し、シカ
 ケール (Merck) 60 g, n-ヘキサン, n-ヘキサン, エーテル系でカラダクロー
 トすると、(1:1) n-ヘキサン-ヘキサンにて (28) のみ溶出し、あと
 に (29) は n-ヘキサン 11 (10% エーテル-ヘキサン) に溶出する。
 黄橙色泡状固体 555 mg が得らる。収率 88%。mp.
 63-64°C; IR (KBr-disk), 3375 broad m(OH), 3270
 broad s (C≡CH); 1640 s (C=O), 1595 vs (C=C), 976 s (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 PzFLニカスを通し T8015 トライフル
液体窒素-イタールガスで冷却下へ n-BuLi-n-アチル
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。有機層を洗い、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) エーテルでフロート精製して、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 (m, broad s, 36H, tBu).

(31) に対して酸化白金触媒を用いた反応を行なう。(34) 更
に (10) を得るとは、前述 (24) → (25) の場合と同
様、(34) あるいは (10) を確実に単離する事ができたと
す。

(29) → (30).

高圧希釈装置を用い、Cu(OAc)₂·H₂O 2.6g (13mmol) の 5°
リニ-ニ 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 5° リニ-ニ, エ
ーテル, メタノール 各 10ml 溶液を 52~55℃, 7時間 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 温約35°C), 液を少量残
り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て減圧下に濃縮
し, 2回エーテル (Merck) 30 g, n-ヘキサ, n-ペン, エ
ーテル系で4回クロマトすると (30) は 1~2% エーテル-ペン
に溶解する。黄褐色固体 46 mg を得る。収率 29%。
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), 9.6-9.2 (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, ドライアイス-
液体窒素-エタールバスに冷却した下で n-BuLi-n-ヘキサ
ン溶液 2 ml (3 mmol) を -80~-65°C に加える。5分後,
(30) 46 mg (0.078 mmol) の 20 ml THF 溶液を -70~-45°C
に冷却し, -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, 2回エーテル
30 g, エーテル系で4回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った (34) 更に (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た。しかもその NMR パターンは非常によく似ていた。^{(14) (15) (16)} 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 を加えると橙色固体が析出する。これを吸引口過し水でよく洗う。減圧下に乾燥する。ヘンシェル 50 ml にとかし、シリカゲル (Merck) 70g に付着して精製すると赤色結晶 1.90g が得られる。収率 87%。n-ヘキサン-ヘンシェルにて再結晶すれば赤色針状結晶として得られる。mp. 242-245°C (dec.); M_{calc} (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) τ 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 $(C_{40}H_{40}O_2)$:

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=モノイテニル.

100ml

液体ア=モノイテニル中 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=モノイテニルを除去し、塩

化ア=モノイテニル水溶液 10ml を加えて水解する。水層をエ
テリル抽出し、有機層をぬれさせて食塩水で洗い、無水
10 硫酸マグネシウムで乾燥する。溶媒を減圧で濃縮

し、シカケル(Merck) 30g, Λ -シキアマト精製すれば
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
15 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 broad m(OH), 3290m ($C\equiv CH$), 2180 w ($C=C$), 970,

960 vs (doublet, trans- $\alpha=C-H$) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) τ

2.45 (dd, J=11, 15Hz, 2H, H^b or H^e), 2.72 (dd, J=11, 15Hz, 2H,

H^b or H^e), 3.44 (d, J=11Hz, 2H, H^g or H^d), 3.46 (d, J=15Hz, 2H,

H^g or H^d), 3.69 (d, J=15Hz, 2H, H^c or H^f), 3.90 (d, J=15Hz, 2H,

H^c or H^f), 6.75 (s, 2H, $C\equiv CH$), 7.46 (s, 2H, OH), δ . 85, δ . 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,

lactylonic), 76.3, 74.3 ($-\text{OH}$ or $\equiv\text{CH}$), 39.0, 35.2, 29.4, 25.1 (tBu); $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$ (ϵ), 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 $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2)_n$: C, 86.23; H, 8.55%.

n-BuLi と 1 当量を用いる Midland 法にて 72% 収率で (40) が得られた。²⁴⁾

以下にエチニル化検討の結果をまとめます。

試料量	試薬量	溶媒量	結果
70 mg (0.13 mmol)	NaC≡CH (0.52 mmol)	液安 60 ml THF 5 ml	(40) main
100 mg (0.18 mmol)	KC≡CH (0.82 mmol)	液安 60 ml THF 20 ml	ⓐ 42 main
70 mg (0.13 mmol)	KC≡CH (3.6 mmol)	液安 100 ml THF 25 ml	副反応多し。
120 mg (0.21 mmol)	HgC≡CMgBr (0.33 mmol)	THF 20 ml	ⓐ 42 main
120 mg (0.21 mmol)	HgC≡CMgBr (1.3 mmol)	THF 75 ml	ⓐ 42 main
100 mg (0.18 mmol)	BtMgC≡CMgBr (4.2 mmol)	液安 40 ml THF 10 ml	ⓐ 42 main
100 mg (0.18 mmol)	n-BuLi (0.09 mmol) HC≡CH	THF 35 ml	ⓐ 42 main
100 mg (0.18 mmol)	n-BuLi (0.18 mmol) HC≡CH	THF 50 ml	ⓐ 42 main
60 mg (0.11 mmol)	KOH 1.2 g (21 mmol) HC≡CH	液安 150 ml THF 10 ml	(40) main
60 mg (0.11 mmol)	KOH 0.15 g (2.7 mmol) HC≡CH	液安 150 ml THF 10 ml	(40) main
100 mg (0.18 mmol)	NaNH ₂ (1.1 mmol) HC≡CH	THF 65 ml	ⓐ 42 main

この様々、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、(38)、(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時間加熱を加へる。水 100 ml を加えると茶褐色固体が析出する。これを吸引口 5 過し水で洗ったのち、メタノール 30 ml をこし口過する。口液を約 3 ml まで濃縮すると結晶が析出。これを n-ヘキサンを加えてよく洗うと淡黄褐色結晶 281 mg (56%) が得られる。口液からは更に 71 mg (14%) が得⁵らる。それ以上の結晶は得られず、アセトンから再結晶すれば淡黄色微細キュービック¹⁰結晶として得られる。それらはアセトン 2 分子を含有するが、減圧加熱 (100°C/1mm, 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(C≡C), 969 vs (trans-CH=CH) cm⁻¹; NMR (CD₃COCD₃) τ 2.60-3.72 (m, 12H, olefinic H), 5.12 (s, 2H, OH), 8.82, 8.96 (各 s, 18H, t-Bu), stereoisomeric 混合物と考¹⁵えられる; UV λ_{max}^{THF} (ε), 269 (31,900), 364 (75,100) nm.

Found: C, 82.41; H, 8.56%. Calcd for C₄₄H₅₀O₂ · 2H₂O:

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 C₄₄O₅₀O₂: C, 86.51; H, 8.25%.²⁰

(41) → (42) の試²⁴⁾合。

(41) に対してアセトンでのシリル化を行へば、目的とする (42) が得られるわけであるが、通常の条件下 ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$) での発色は見られず、グリコール (41) は消失する。

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、他にいろいろの方法(酸や還元剤を薬之
る^{方法} P_2I_4 法、 PBr_3 -ピリジン法、クロル化、トリル化)から処理
する方法、等試みにか、現在の所成功している。ハニセン
ズルホニルイソシアナート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

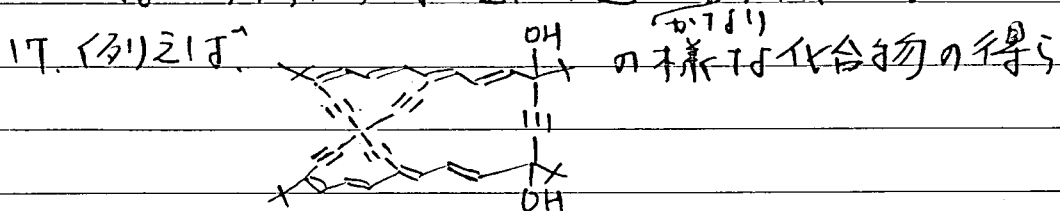
1. T. Kashitani, S. Akiyama, M. Jyoda and M. Nakagawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 4424 (1975).
2. T. M. Cresp and F. Sondheimer, *ibid*, **97**, 4412 (1975).
3. S. Akiyama, M. Jyoda and M. Nakagawa, *ibid*, **98**, 6410 (1976).
4. ^{13}C NMR スペクトルの高解能分解から(2)は丁ツタニの高解類似体であると考えらる。
中川正澄, 秋山修三, 中西洋志, 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. Akiyama and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1233.
8. S. Nakatsuji, S. Akiyama 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. 伊野田正彦, 未発表結果.
11. M. M. Midland, *J. Org. Chem.*, **40**, 2250 (1975).
12. (12)に於て $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ を作用させたもろ工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. Eglinton 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. Akiyama, 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 [4n] 系と類似の吸収を示す。分析結果は理論値とは相異した。

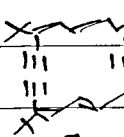


る可能性もある。

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. Beunel, Jr. and R. F. Idarris, *J. Org. Chem.*, 28, 2775 (1963); *ibid.*, 29, 1872 (1964).

21. (32) を 2,4-二置換化すればエステル (14) 2,4-二置換体  が生成するはずであるので定量的 check (色の変化を見る) をする事が出来る。得られた生成物にこの check 反応を行なうと、その色の溶液が得られたのと同じ色から上記 2,4-二置換体の生成するらしい事は判明したが、その収率はかなりの悪い事が判明した。

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

23. cf. 尾島十郎博士學位論文(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方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御教示を下さいました村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び機器分析の方々に深く御礼申し上げます。