



Title	架橋アントラセン誘導体及び類似化合物の構造と旋光性に関する研究
Author(s)	立光, 齊
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/64">https://hdl.handle.net/11094/64</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

架橋アントラセン誘導体及び類似化合物の  
構造と旋光性に関する研究

立 光 育

## 目 次

緒 言	頁 1
結果及び考察	5
合成について	
I. 1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)及び エタ)アントラセン誘導体の合成	5
II. 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]オナ- 2,6-ジエン系化合物の合成	13
III. ジナフト[2,3-b:6,7-b']ビシクロ[3.3.1] オナ-2,6-ジエン系化合物の合成	18
絶対配置について	
I. 1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)- アントラセン誘導体	22
II. 1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)- アントラセン誘導体	24
III. 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1] オナ-2,6-ジエン系化合物	26
電子スペクトル 及び 旋光性について	
I. 1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ) 及びエタ)アントラセン誘導体	27
II. 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1] オナ-2,6-ジエン系化合物	41
III. ジナフト[2,3-b:6,7-b']ビシクロ [3.3.1]オナ-2,6-ジエン系化合物	45
実験の部	
	75
文 獻	
	144

## 緒 言

19世紀初め Biot により発見された旋光性の現象は Pasteur により分子領域にまで発展させられ、その後 van't Hoff, Le Bel の炭素四面体説と結びついて構造有機化学の基礎がつくられた。<sup>1)</sup> Born, Kuhn ら<sup>2)</sup>は古典電磁気学的取扱いにより、Rosenfeld,<sup>3)</sup> Condon, Kirkwood, Eyring, Kauzmann ら<sup>4)</sup>は量子力学的取扱いにより旋光性の理論的解釈を行なっている。しかしながら分子の正確な波動関数を求めるることは困難であるため明確に絶対配置を決定することはできなかった。

一方 実験面では旋光性は反応機構の解明、相対配置、絶対配置、立体配座の決定に広く応用されている。旋光性は分子構造の微妙な変化を大きく反映するものの、旋光度の測定は以前はナトリウムの D 線 (589 nm) でのみなされていたため得られる知見は定性的なものに過ぎなかった。

近年 旋光分散 (ORD), 円偏光二色性 (CD) の測定が紫外領域にまで可能になり、電子スペクトル (UV) と併用して立体構造について多くの情報が得られるようになった。即ち光学活性吸収帯によるコットン効果が観測され、旋光性の研究はこの効果についてなされていると言える。

1951 年 Bijvoet により (+)-酒石酸の絶対構造が X 線の異常分散を利用して決定されて以来<sup>5)</sup>他の化合物との化学的相関により多くの化合物の絶対配置が決定されている。更にこの結果に基いて化学的相関だけでなく旋光性の符号から分子の絶対配置を決定するためこれまで数多くの経験則が提出された。

Djerassi ら<sup>7)</sup>は多くのステロイドケトンの研究からオクタント則を提出し、また理論からの支持<sup>8)</sup>及び拡張オクタント則<sup>9)</sup>もあって現在広範囲に利用されている。同様に Charney ら<sup>10)</sup>による非平面共役ジエンの理論的解釈、Moscowitz, Snatzke ら<sup>11)</sup>の  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン、 $\beta, \gamma$ -不飽和ケトン、中西 ら<sup>12)</sup>のジベンゾエート則等が挙げられる。

一方 芳香族発色団を含む堅固な分子構造をもつ化合物についても多く研究され、旋光性(主として CD スペクトル)の理論的解析による絶対配置の推定と Bijvoet 法による X 線結晶解析による結果との比較検討がなされるようになった。例えばカリカンチン<sup>13)</sup>、カラクリン-II<sup>14)</sup>、アルケモニン<sup>15)</sup>、ビアリル誘導体<sup>16)</sup>、ヘキサヘリセン<sup>17)</sup>等があり、いずれも理論と実測が一致してい

るとされている。

旋光性の理論的解析法としては励起子理論及び一電子理論がある。しかしながら分子の正確な波動関数を求めるることは困難であり、いざれも近似された波動関数が使用されていること及び旋光性は分子の微細な電子状態の変化を大きく反映するため、このような旋光性理論を用いた絶対配置の決定については慎重な配慮と系統的な研究が必要である。

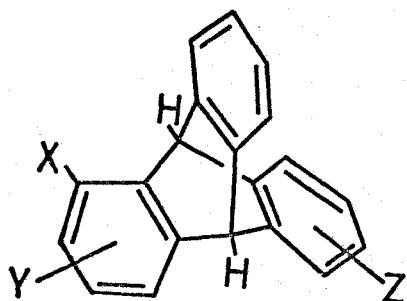


Fig. 1.

このような考え方に基いて中川、小倉ら<sup>18)</sup>は旋光性研究のモデル化合物として三置換及び二置換トリプチセン誘導体(Fig. 1)を選び系統的な研究を行った。そして研究された各種のトリプチセン誘導体について化学的相関がなされ励起子理論による旋光性の解析も行なわれた。<sup>19)</sup>

一方田仲らにより三置換及び二置換トリプチセン誘導体について Bijvoet 法による X 線結晶解析がなされ絶対構造が決定された。<sup>19)</sup> 両者の比較検討の結果、両方法で導き出された絶対配置は一致せず互いに対掌体の関係にあることが明らかにされてきた。そして両解析方法について更に詳細な検討が行なわれ、その結果、Bijvoet 法により決定された絶対配置は逆の配置にするべきであると提案されている。<sup>19)</sup>

これに対して旋光性理論の立場からの反論が二つ、また希ガスイオンの反射質量分析法による CdS, ZnS 結晶表面の研究からの反論が一つ提出されている。<sup>20)</sup>

本研究はこのような不一致がトリプチセン系以外の系でも観測されるか否かを検討するためトリプチセン系との類似化合物である

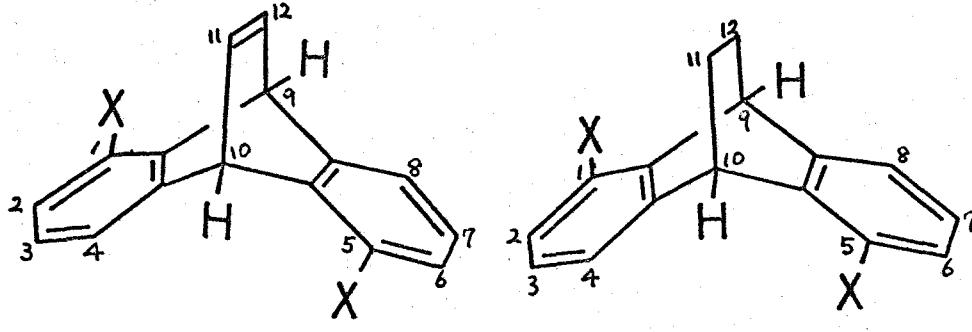


Fig. 2

1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテノアントラセン 及び 1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エタニアントラセン (Fig. 2)について研究を行った。これらの化合物の母核 (Fig. 2, X=H) は 1952 年 S. J. Cristol らにより合成され<sup>21)</sup>,  $C_{2v}$  点群に属する堅固な分子である。ベンゼン環の適当な位置に置換基を導入すると分子不整となり光学活性として存在する。<sup>22)</sup>

従って本研究は次の点を考慮して 1,5-ニ置換誘導体を選んだ。

- 1) 分子形態が明確で骨格が堅固なため回転等による解析困難な因子の影響が除去できること。
- 2) 系統的研究を可能にするため置換基を他の置換基に交換させる場合、橋頭位に関して ワルデン反転、ラセミ化の危険性がないこと。
- 3) 置換ベンゼンの電子構造、電子遷移に関しては理論的にも、実験的にも最もよく研究されていること。
- 4) トリフチセニ系に比べベンゼン環が 1 個少なく、2 個のベンゼン発色団が  $C_2$  対称に固定され理論的取扱いも容易になる。
- 5) UV, ORD, CD をトリフチセニ系のそれと比較することにより 2 個のベンゼン環及び二重結合との相互作用の性質について知見を得ることができる。

このような特徴をもったエテノ及びエタニアントラセン誘導体を合成、光学分割を行なった。更に同一立体配置を有する光学活性化合物を合成し<sup>23)</sup>, CD スペクトルを測定して旋光性の解析を行なった。また X 線結晶解析<sup>24)</sup> 及び化学的相関により<sup>25)</sup> 絶対配置を決定し両者の比較検討を行なった。その結果、トリフチセニ系と同様励起子理論による CD スペクトルの解析と X 線法との不一致が見られた。

一方萩下、栗山ら<sup>22)</sup> は若干の 2,6-ニ置換エタニアントラセン誘導体においては電荷移動相互作用のため励起子分裂のエネルギー準位の逆転が起こると考えて類似の実験結果を説明している。

そこで旋光性の解析において無視してきた電荷移動相互作用についての実験的裏付けを目的としてトリフチセニ系、エテノ及びエタニアントラセン系よりベンゼン環の間の距離が更に大きく、従って電荷移動相互作用による旋光性への影響は殆んど無視できる系について研

究を行った。

対象化合物として  $C_2$  対称をもつ 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ

[3.3.1]ノナ-2,6-ジエン系を選んだ。母核化合物(Fig. 3)は 1960 年 H. Stetter らにより合成され<sup>26)</sup>、 $C_2$  対称をもち光学活性体として存在する。

また既に述べた旋光性の研究条件も満たしている。そこでこの系について合成、光学分割

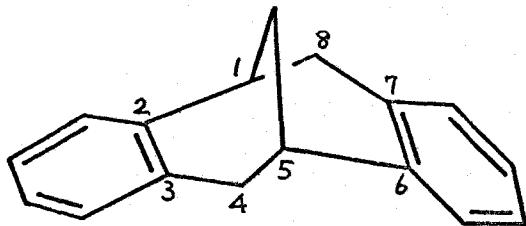


Fig. 3

を行ない旋光性の解析により絶対配置の推定を行なった。<sup>27)</sup>

しかしながら旋光性に対する電荷移動相互作用の寄与については明確な知見を得ることができなかつた。このためこれらの系の類似体であり遷移モーメントの方向が明確で吸収強度の大きい系について研究を行なつた。

即ち Fig. 4 に示したようにベンゼン環をナフタレン環に置換した  $C_2$  対称化合物である。

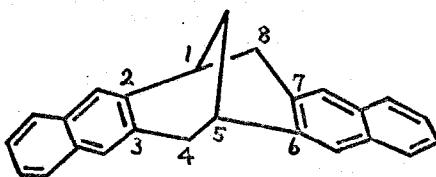


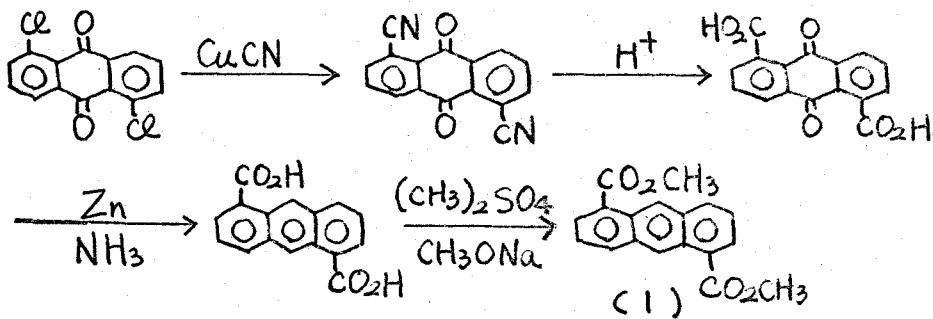
Fig. 4

ジナフト[2,3-*b*:6,7-*b'*]ビシクロ[3.3.1]ノナ-2,6-ジエン系について合成を行なつた。現在のところ光学活性体を得ていながらセミ体の合成について述べる。

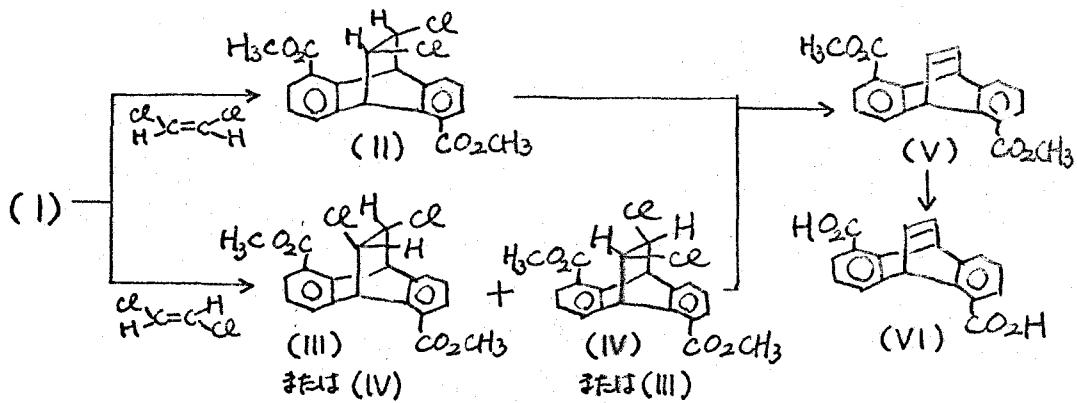
## 結果及び考察

### 合成について

I. 1,5-二置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテノラクトン及び  
エタニアントラセン誘導体の合成

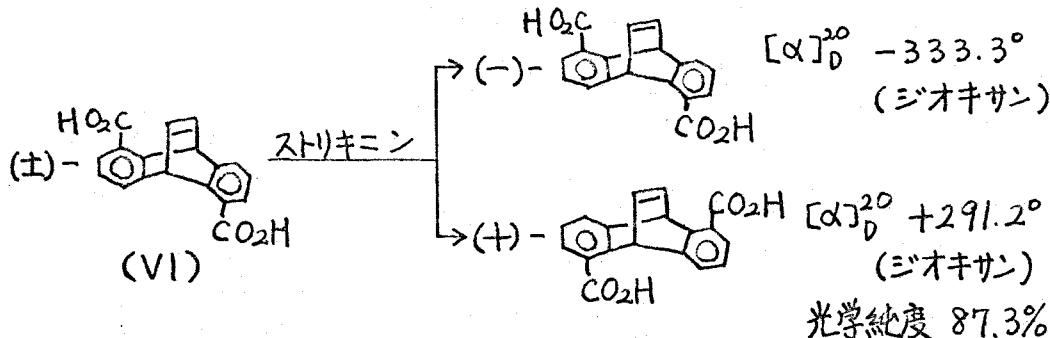


文献<sup>28)</sup>に従って 1,5-ジクロルアントラキノンから上の経路により (I) を合成した。 (I) と大過剰のミス-ジクロルエチレンを封管中、180-185°で 3 日間 Diels-Alder 反応を行い 88.7% でシス付加物 (II) が得られる。



一方 (I) とトランス-ジクロルエチレンとの Diels-Alder 反応を行なうと予想した通り二種のトランス付加物 (III, IV) が得られシリカゲルのカラムクロマトによりそれぞれ分離される。最初に低融点部 [211.6-211.7°] が溶出し続いて混合物、最後に高融点部 [256.3-256.4°] が溶出する。ミス-ジクロルエチレンとの反応では一種、トランス-ジクロルエチレンとの反応では二種の異性体が得られるることは反応中、シス-トランスの異性化は起っていないことを示している。トランス付加物 (III), (IV) は IR, NMR, UV が類似しているため構造の帰属は明確でない。 (II), (III), (IV) はそれぞれあるいは (III) と (IV) の混合物はナタール中、亜鉛-銅 カップル<sup>29)</sup>に

よりすべて同一の (V) となる。更にアルカリ加水分解により (VI)とした。



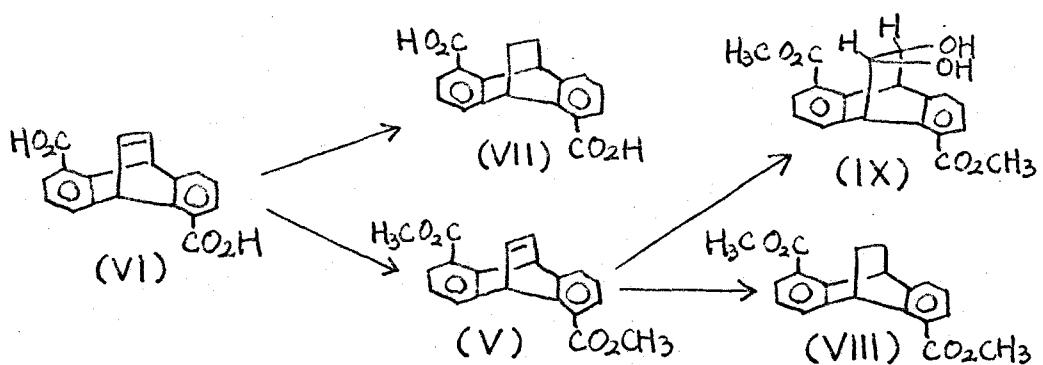
$(\pm)$ -(VI) の光学分割はアルカロイドを用い分別結晶により行なった。エターリ中等モルのストリキニンを用いてストリキニン塩をつくり、エターリから9回再結晶を行なって光学的に純粋なジアステレオマーを得た。ストリキニン塩は通常の溶媒に対して難溶であるため分割の進行は再結晶母液を50% 酢酸で処理して得られるジカルボン酸の旋光度を追跡した。光学的に純粋なストリキニン塩から分割剤を除いて得られた(-)-ジカルボン酸 (-)-(VI) の旋光度は  $[\alpha]_D^{20} -333.3^\circ$  (C 0.237, ジオキサン) であった。

一方 再結晶1回目の母液からは対導体 (+)-(VI) が得られる。 $[\alpha]_D^{20} +291.2^\circ$  (C 0.215, ジオキサン)。このものの光学純度は 87.3% であった。

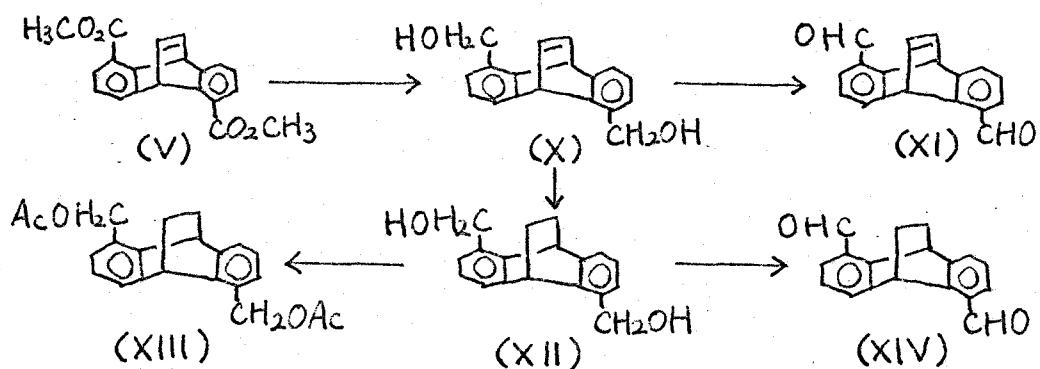
分割剤としてシンコニジンを用いるとシンコニジン塩が得られる。この塩を酢酸エチルから10回再結晶すると旋光度は一定となる。 $[\alpha]_D^{20} -111.0^\circ$  (C 0.2135, エターリ)。しかしながらシンコニジンを除いて得られる(-)-(VI) の旋光度は  $[\alpha]_D^{20} -17.1^\circ$  (C 0.269, ジオキサン) であり光学純度は 5.1% であった。

ブルニン、キニン、シンコニンを用いると結晶性塩は生成するが、分割は起らなかった。またシンコニジンより塩基性の強いシンコニジンメヒドロキサイド<sup>30)</sup>を用いたが結晶性塩は生成しない。即ちこれらの分割剤の場合は生成するジアステレオマー間の溶解度差が小さいためと考えられる。

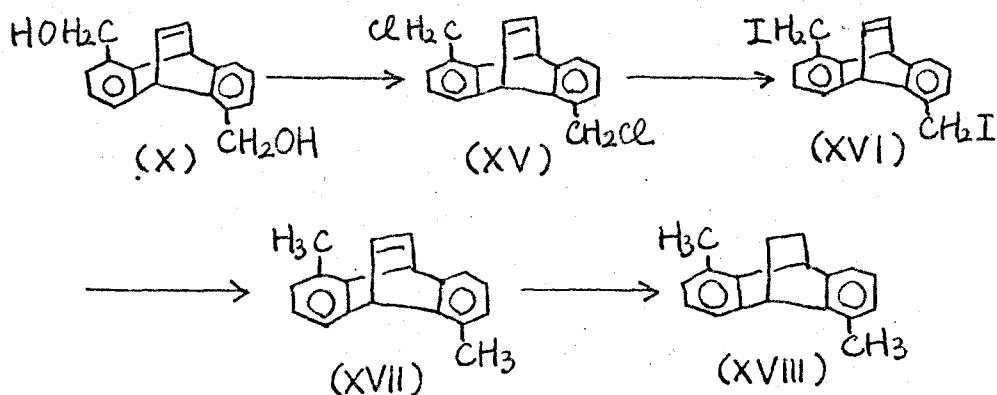
ストリキニンで分割して得た(-)-(VI) から以下に示す経路により同一立体配置を有する各種の1,5-二置換-エテノ及エタニアントラセニ誘導体を合成した。<sup>23)</sup> 反応はラセミ体を用いて予備実験を行なった後、光学活性体を用いて行なった。各生成物の構造は元素分析、IR、NMR等により確認した。



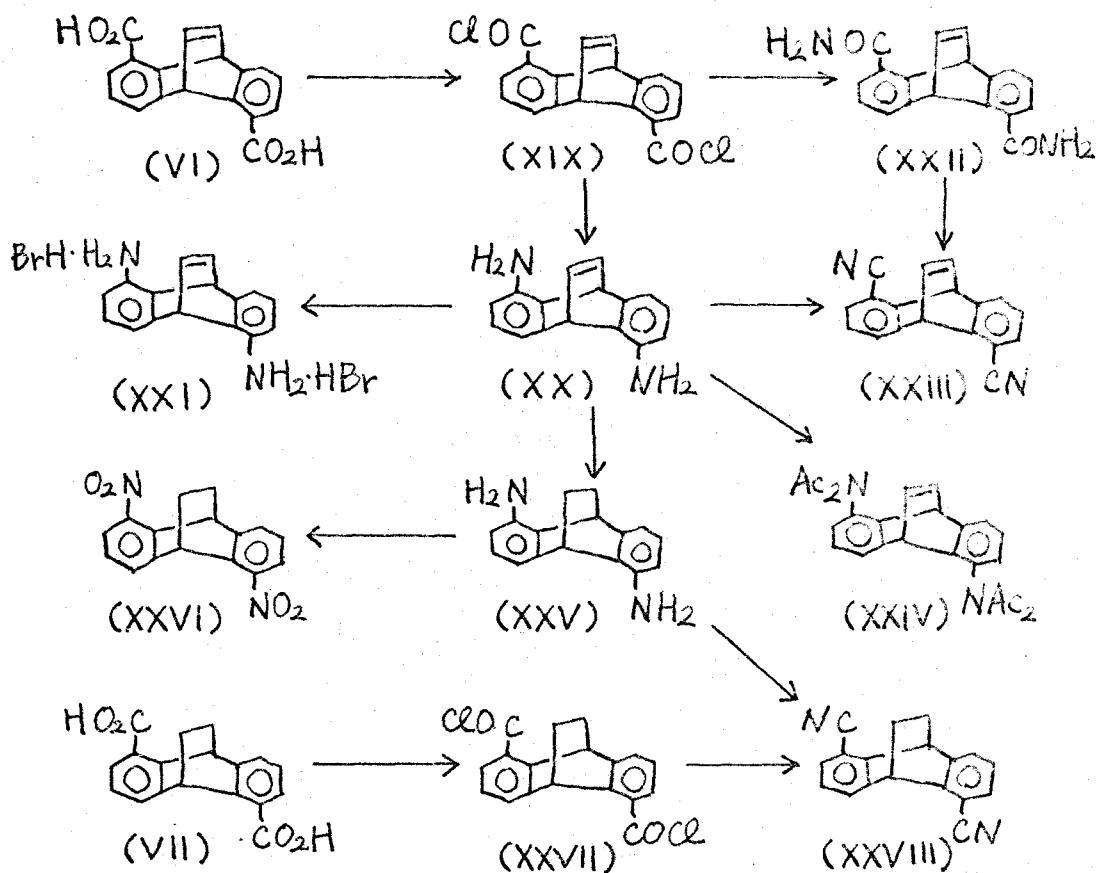
(VI)を白金触媒を用いて接触還元を行なうと(VII)が得られる。(VI)をメチルル、濃硫酸でエステル化して(V)としたのち接触還元を行ない(VIII)を得た。(V)を-18°で過マンガン酸カリウムと処理すると(IX)が得られる。



(V)をテトラヒドロフラン中水素化リチウムアルミニウムで還元すると(X)が得られ クロム酸-ビリジン錯体で酸化して(XI)とした。(X)を水素化してエタノール(XII)とし無水酢酸により(XIII)に誘導した。(XII)をクロム酸-ビリジン錯体で酸化して(XIV)に変換した。



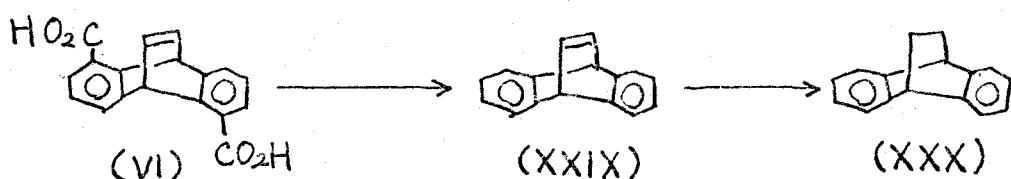
(X)を塩化チオニルで塩化物(XV)にした後、水素化リチウムアルミニウムで直接メチル誘導体(XVII)を得ようとしたが(XV)が回収されるのみであった。このため(XV)をヨウ化ナトリウムでヨウ化物(XVI)にしたのち、水素化リチウムアルミニウム還元により(XVII)を得た。更に水素化により(XVIII)が得られる。



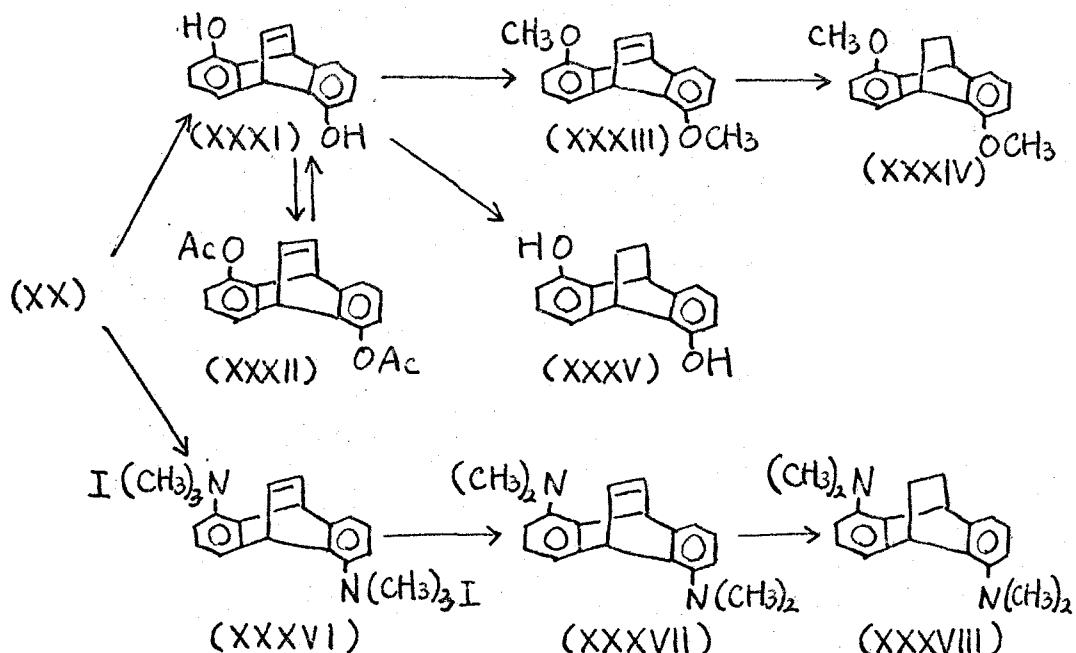
(VI)を塩化チオニルで酸塩化物(XIX)にした後、アジ化ナトリウムで酸アジドに変えイソシアネートを経由する Curtius 反応によりアミン(XX)を得た。イソシアネートへの Curtius 転位は無水ベンゼン中で還流することにより円滑に進行する。イソシアネートにした後直ちにアルカリ加水分解を行なって(XX)を得た。

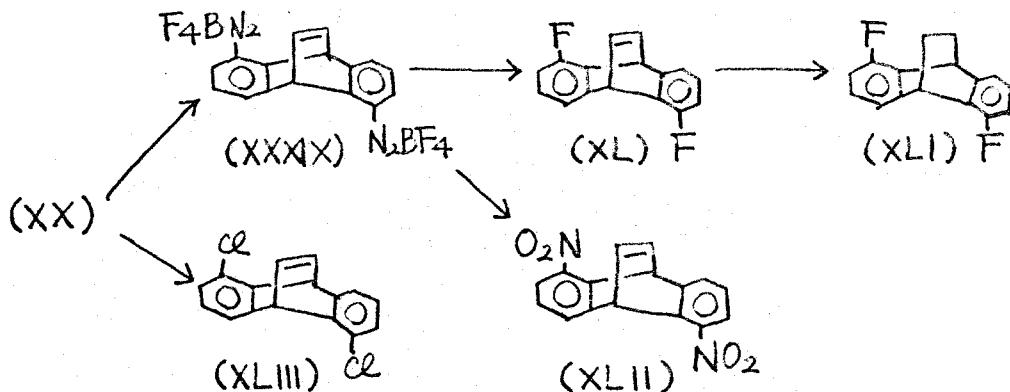
(-)-(XX)をエタノール中、臭化水素酸で処理すると(-)-(XXI)となり3ヶ月間結晶を成長させ1水和物として単結晶を得た。(-)-(XXI)は田仲らによりX線結晶解析が行なわれ絶対構造が決定された。<sup>24)</sup>

(XIX) は濃アンモニア水により (XXII) になりジメチルホルムアミド中塩化チオニルで脱水を行なって (XXIII) を得た。 (XX) をジアゾ化した後、シアニ化第一銅を用いた Sandmeyer 反応によっても (XXIII) が得られ、精製、收率の点からも後者の方が良い。光学活性体の場合は (XXII) から合成した (XXIII) は精製が困難であったため (XX) から合成した。 (XX) を無水酢酸と 90° に加熱すると (XXIV) が得られる。 (XX) を水素化するとエチ系 (XXV) が得られ過酢酸で酸化して (XXVI) とした。 (XXV) をエチ系と同様に Sandmeyer 反応を行なうと (XXVIII) となる。一方 (VII) を酸塩化物 (XXVII)，酸アミドに変え、ジメチルホルムアミド中塩化チオニルで脱水を行なっても (XXVIII) が得られる。 (-)-(XXVIII) はエチ系と同様に (-)-(XXV) から合成した。



(VI) をキリリン中 銅-クロロエト<sup>31)</sup> で脱炭酸を行なうと母核化合物 (XXIX)<sup>21)</sup> が得られ接触還元により (XXX) が得られる。





(XX)を酢酸中、亜硝酸ナトリウムでジアゾ化した後、6規定硫酸で加水分解すれば(XXXI)が得られる。(XXXI)の精製はこのままで困難なため無水酢酸でアセテート(XXXII)として精製したのち水素化リチウムアルミニウムで還元して純粋な(XXXI)を得た。

(XXXI)を無水炭酸カリウムの存在下にジメチル硫酸と反応させて(XXXIII)を得たのち接触還元を行なって(XXXIV)を得た。(XXXI)を接触還元すれば(XXXV)が得られる。

(XX)を炭酸水素ナトリウム存在下にヨウ化メチルと反応させ四級アミン(XXXVI)とした後水素化リチウムアルミニウム還元により(XXXVII)が得られ水素化して(XXXVIII)とした。

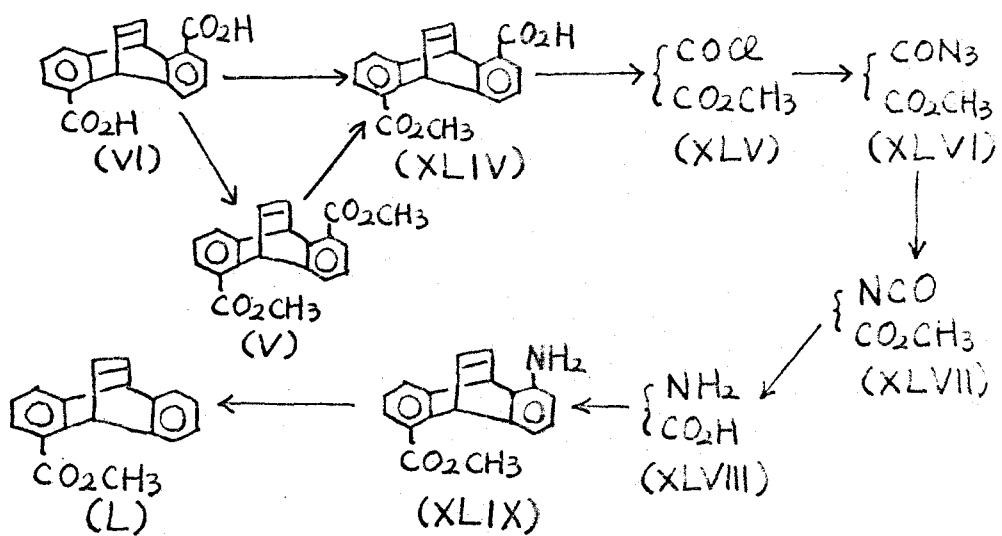
(XX)を酢酸中でジアゾ化しホウ沸化ナトリウムによりジアゾニウム塩(XXXIX)を単離した後 Schiemann 反応<sup>32)</sup>により(XL)を得た。(XXXIX)は室温で安定である。更に(XL)を接触還元により(XLI)に変えた。

二トロ誘導体(XLII)の合成は(XX)からの直接の酸化は困難と予想されるためジアゾニウム塩(XXXIX)と過剰の亜硝酸ナトリウムと反応させることにより合成した。

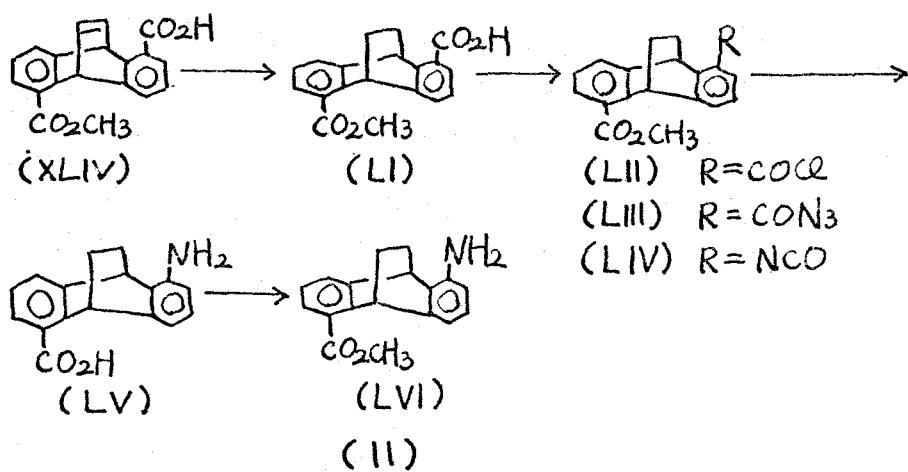
(XX)を塩酸中でジアゾ化し塩化第一銅を用いた Sandmeyer 反応により(XLIII)を得た。

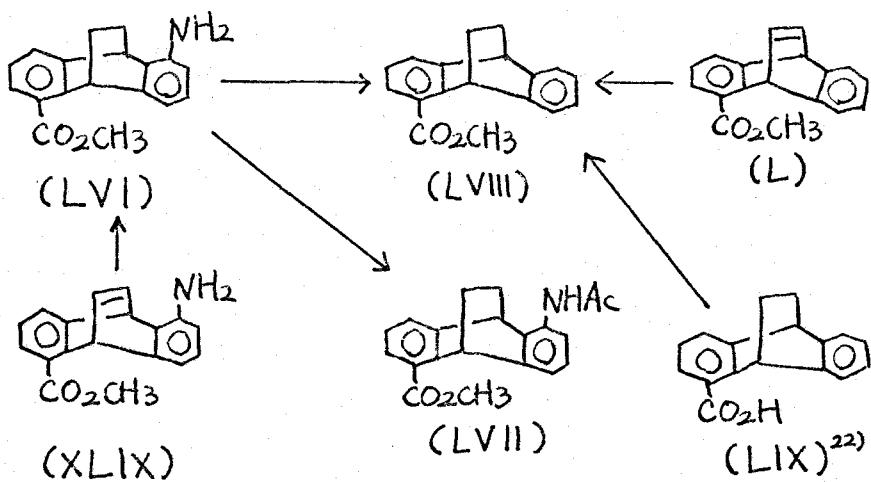
これまでに1位と5位に同一置換基を有する誘導体の合成について述べたが、異なる置換基を有する化合物をいくつか合成した。

(VI)を0.9当量のナトリウムメトキシドによりモノナトリウム塩にした後無水ベンゼン中、過剰のジメチル硫酸により(XLIV)が得られる。しかし収率は5.2%と低く未反応の(VI)とジエステル(V)が副生する。



またモリナトリウム塩にした後 無水メタール中で 反応を行なうとすべてジエステル(V)となる。そこで(VI)をメタール、環硫酸ジエステル(V)に変え、0.1規定の水酸化ナトリウムを当量用いて加水分解を行ない 70.2%で(XLIV)を得た。この時も(V)が回収(25.3%)されるが(VI)の生成は認められなかった。(XLIV)を塩化チオニルで(XLV)とし、アシ化ナトリウムで(XLVI)に変え、無水ベンゼン中で Curtius 転位を行ない(XLVII)とした後 アルカリ加水分解を行ないアミノ酸(XLVIII)に、繰くエステル化により(XLIX)を得た。更に酢酸中でジアゾ化を行ない、50%次亜リン酸で脱アミノ化を行なってモリ置換誘導体(L)を得た。  
(+)-(L)は清水<sup>33)</sup>によりトリプチセン系から誘導され 絶対配置が決められている。(+)-(VI)から上図の経路により(+)-(L)が誘導されるので(+)-(VI)の絶対配置を決めることができた。<sup>25)</sup>

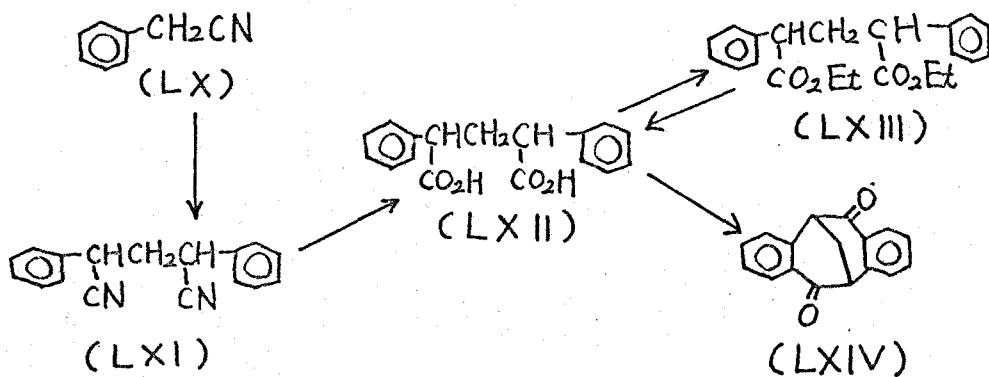




一方 (XLIV) を接触還元してエタノ系 (L1) としたのち、エテノ系と同様にして *Curtius* 反応により (LVI) を得た。即ち (L1) を塩化チオニルで (LII) とし アジ化ナトリウムで (LIII)、無水ベンゼン中で転位させて (LIV)，直ちにアルカリ加水分解を行ない (LV)，統くエステル化により (LVI) を得た。アミンーエステル (LVI) は再結晶による精製ができるなか、たため無水酢酸でアセチル化して (LVII) とした。またエテノ系 (XLIX) を接触還元を行なっても (LVI) が得られる。 (LVI) を 50% 次亜リン酸で脱アミノ化を行ない (LVIII) を得た。一方 (L) を接触還元すると (LVIII) が得られる。 (+)-(LVIII) は極めて有機溶媒に対する溶解性が大きく現在のところ結晶として単離するに至っていない。

Schrögl<sup>22)</sup> は (+)-(LIX) をエステル化して (+)-(LVIII) を合成しており、NMR, 繚光度の比較から同一であることを確認した。

II. 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]ノナ-2,6-ジエン系化合物の合成



(LXIV)は既知物質であり文献<sup>26, 34)</sup>に従い若干の改良を加えて合成した。(LX)を粉末水酸化ナトリウム存在下にヨウ化メチレンと縮合して(LXI)を得た。更にアルカリ加水分解により(LXII)を得た。(LXII)はFig. 5に示したようにメソ体とラセミ体の混合物として得られる。(LXII)をエターネ、濃硫酸でエステル化して(LXIII)として精製したのちアルカリ加水分解により(LXII)を再生した。(LXIII)のNMR( $\text{CDCl}_3$ 中)は芳香核領域で $\delta = 2.77$ と $2.75$ にそれぞれ一重線が観測されメソ体とラセミ体に相当するが両者の帰属は明らかでない。

小倉<sup>35)</sup>は(LXII)のメソ体とラセミ体の分離を行ない、NMRの測定及び光学分割を行なって高融点部mp. [191-192°]をラセミ体に、低融点部mp. [171.5-171.7°]をメソ体と帰属した。この帰属は以前の報告<sup>36)</sup>とは逆の結果である。

(LXII)を濃硫酸で脱水閉環すると(LXI)から60.4%で(LXIV)が得られる。閉環反応は分子模型によればラセミ体のみから(LXIV)が得られると考えられる。しかしながら(LXI)から60.4%で(LXIV)が得られるることは反応中にメソ体がラセミ体に異性化すると考えると合理的である。事実、小倉はラセミ体だけでなくメソ体からも(LXIV)を得ている。<sup>35)</sup>

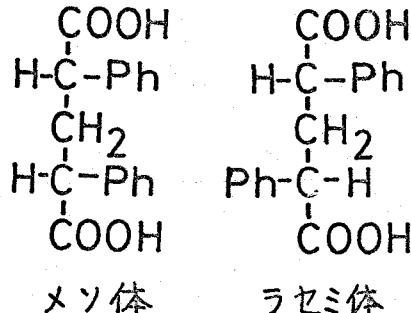
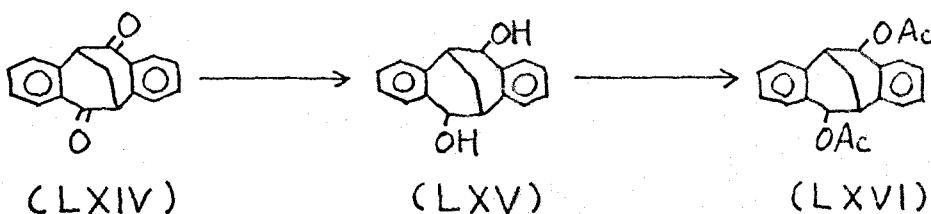


Fig. 5 (LXII)の異性体



(LXIV) を水素化リチウムアルミニウムで還元するとほぼ定量的に单一のジオール (LXV) を与える。更に無水酢酸でアセチル化して (LXVI)とした。 (LXV) の立体配置は Fig. 6 に示すように三種の可能な異性体のうちの一つと考えられる。この理由として次のことが考えられる。

- 1) 水素化リチウムアルミニウム還元で得られた粗生成物 (LXV) 及び (LXVI) の T.L.C. は単一のスポットを与えること。
- 2) 還元反応生成物をアセチル化して得られる (LXVI) の NMR ( $\text{CDCl}_3$  中) は 4 位及び 8 位のメテン水素が  $\delta = 3.73$  に二重線 ( $J = 6 \text{ Hz}$ ) を示し分裂の様子を示さないこと 及び メチル基が  $\delta = 7.78$  に一重線として観測されること。
- 3). 還元が高収率で進行すること。

(LXIV) を白金触媒で接触還元を行なうと定量的に進行し生成物は水素化リチウムアルミニウム還元で得た (LXV) と同一であった。このように (LXIV) の還元には高い立体選択性が見られた。

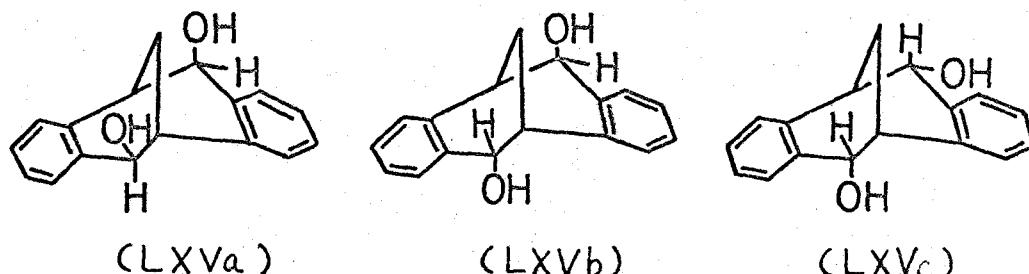
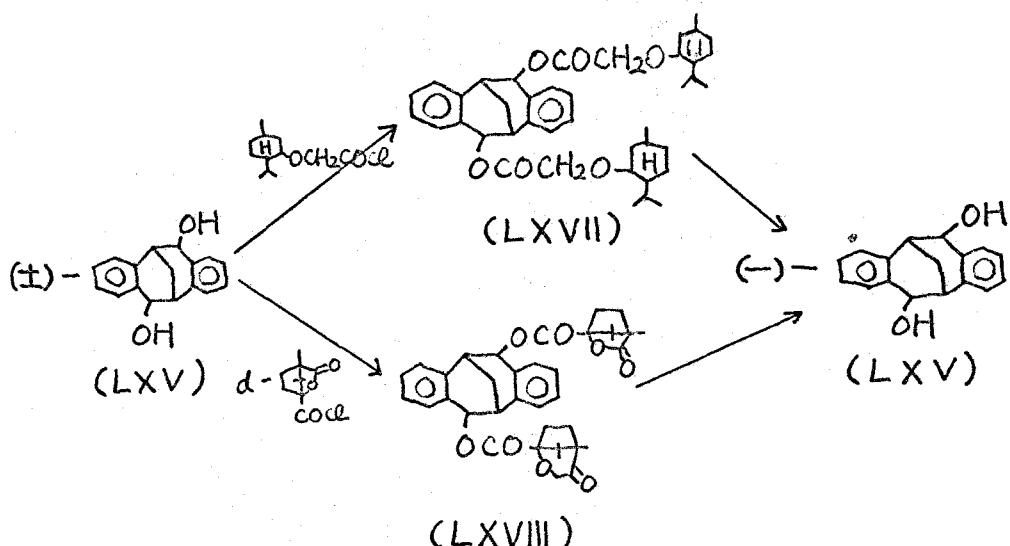


Fig. 6 (LXV) の立体配置

(LXVI) の NMR の結果より (LXVb) は否定される。また分子模型より還元試薬はカルボニル基に対してメチレン架橋部側から接近すると考えられることより (LXVc) が妥当と思われる。 (LXVa) の可能性も完全には否定できず 最終的には X 線解析の結果により明らかになると考えられる。

(±)-(LXV) の光学分割は *l*-メントキシ酢酸で行なった。  
 (±)-(LXV) をピリジン中 2.3 倍モルの *l*-メントキシ酢酸から合成した酸塩化物<sup>37)</sup> と反応させ ジエステル (LXVII)を得たのち、ベンゼン-エターレ (1:1) の混合溶媒から 11 回再結晶して光学的に純粋な (LXVII)を得た。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -41.4° (C 0.314, ジオキサン)。分割の進行は IR スペクトルからも判断でき  $\nu_{CO}$  1760, 1740 cm<sup>-1</sup> の吸収が最終的には 1750 cm<sup>-1</sup> に一本となる。



(LXVII)を水酸化カリウムで加水分解すると、可視部で負の旋光度をもつ (-)-(LXV)が得られる。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -84.9° (C 0.4065, エターレ)。

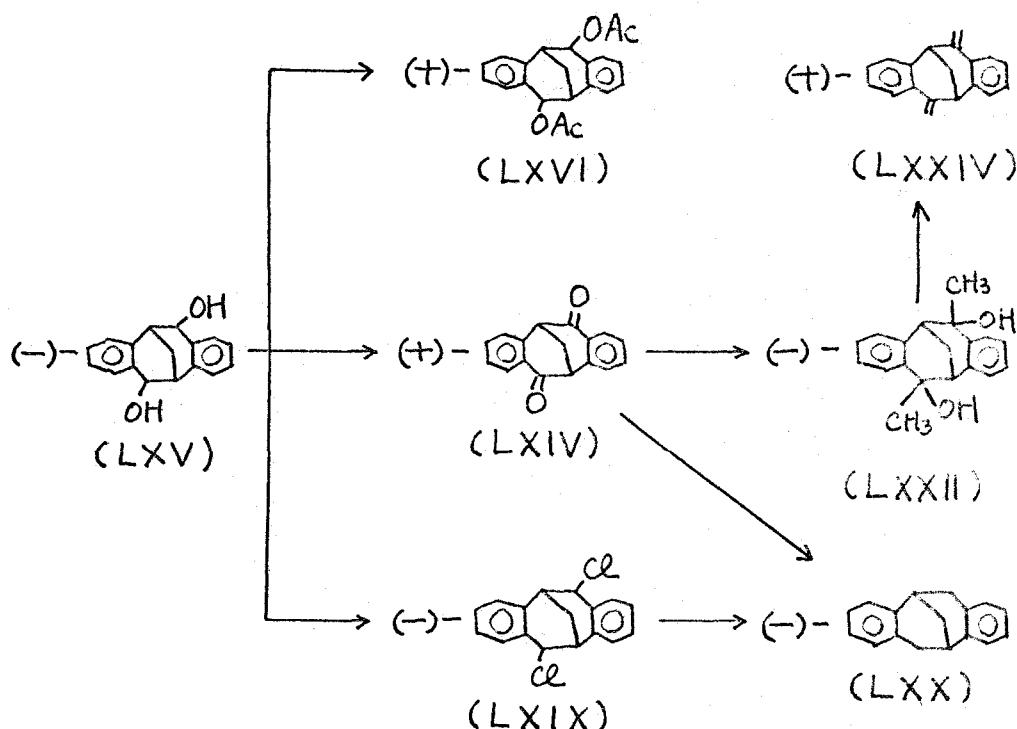
一方 *d*-カニファン酸より誘導される酸塩化物<sup>38)</sup> と反応させて得られるビス・カニファンエート (LXVIII) をベンゼン-石油ベンジン (1:1) から 5 回再結晶を行なうと 旋光度は一定となる。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +38.9° (C 0.4834, ジオキサン)。しかし 水酸化カリウムで 加水分解して得られる (-)-(LXV) の旋光度は [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> -388.5° (C 0.02059, エターレ) であり 光学純度は 79.8% であった。更に (LXVIII) を経由する分割法は 再現性に乏しく 各種の溶媒で 試みたが 分割できなかった。

(LXIV)での分割を試みた。即ち (LXV)をピリジンと反応させたが エナミンは生成せず (LXIV) が回収された。

また (LXV)を *d*-10-ショウウスルホン酸の酸塩化物とピリジン中で 反応を行なうと 予想に反して ジエステルは得られず 塩化物 (LXIX) が生成する。

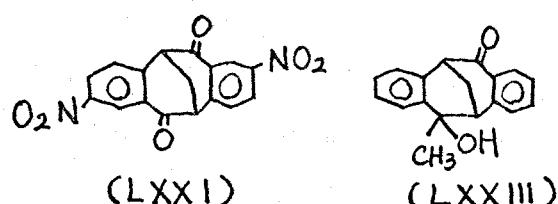
結局 *l*-メントキシ酢酸で分割して得た (-)-(LXV) から 同一立体配置をもつ 各種誘導体を合成した。<sup>27)</sup>

(-)-(LXV) は 無水酢酸により (+)-(LXVI) に変えられる。(+)-(LXVI) の NMR は (±)-(LXVI) と同一であり、分割の進行中、水酸基の立体配置は 変化していないことを示している。(Fig. 6, LXVc).



(-)-(LXV) を 酢酸中 70% 酸化すると (+)-(LXIV) が 得られる。また (-)-(LXV) を 塩化チオニルで (-)-(LXIX) としたのち 水素化リチウムアルミニウムで還元すれば (-)-(LXV) より定量的に母核の炭化水素 (-)-(LXX) が 得られる。

一方 (+)-(LXIV) を フレメンゼン還元を行なうと (LXX) が 得られるが 収率は 33% であった。 (+)-(LXIV) を 混酸で ニトロ化すると 97.4% で ジニトロ化合物が 生成する。元素分析、IRスペクトル (866 cm<sup>-1</sup>,



孤立水素) より (LXXI) と考えられるが 有機溶媒に対して非常に難溶であるため、現在のところ NMR の測定は行なってないため構造は断定できない。

ii. (LXIV) を塩化アルミニウム存在下にブロム化を試みたが未反応であった。

(-)-(LXIV) は 5 当量のグリニヤー試薬により (-)-(LXXII) を与える。<sup>27)</sup> (-)-(LXXII) のメチル基及び水酸基の立体配置は明らかでないが分子模型及び (LXV) との類似性から Fig. 7 に示した立体配置をとっていふと考えられる。

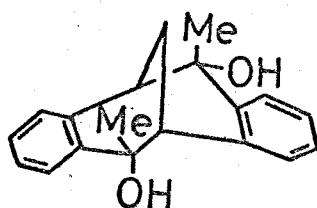
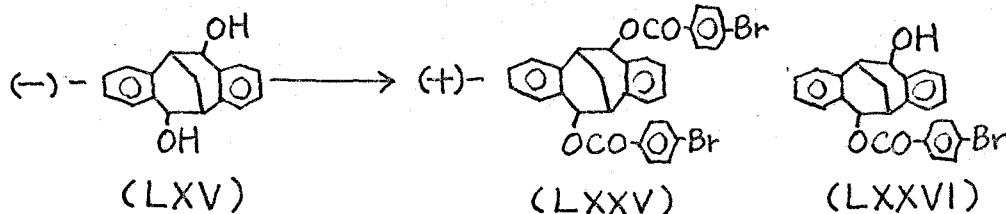


Fig. 7. (LXXII) の立体配置

(LXIV) に対し 1.5 当量のグリニヤー試薬を用ひると (LXXII) と (LXXIII) が約 1:1 で生成する。

(-)-(LXXII) をピリジン中、オキニ塩化リンで脱水するとステレン型化合物 (+)-(LXXIV) が得られる。<sup>27)</sup>



(-)-(LXV) をピリジン中、P-ブロム安息香酸の酸塩化物と反応させると (+)-(LXXV) のみが生成する。しかしながら (±)-(LXV) の場合は (LXXV) と (LXXVI) が約 1:1 で得られる。

(+)-(LXXV) はアセトン中で 3 ヶ月間結晶を成長させ、单結晶を得ることができた。現在、田仲ら<sup>39)</sup>により (+)-(LXXV) の X 線結晶解析が進行中である。

### III. ジナフト[2,3-b:6,7-b']ビシクロ[3.3.1]ノナ-2,6-ジエン系化合物の合成

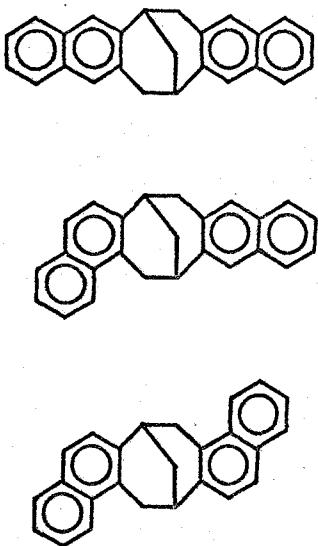
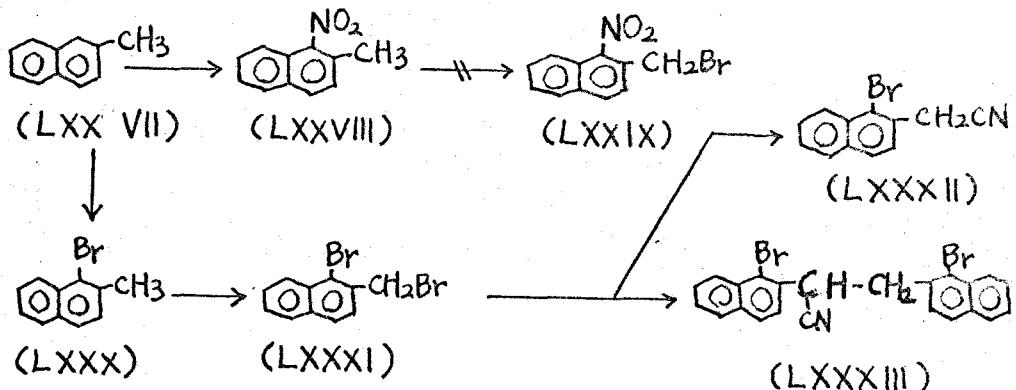


Fig. 8

この系列の化合物の合成はジベンゾ-ビシクロ系に類似の方法で行なった。更に閉環の段階で Fig. 8 に示した三種の化合物が生成する可能性があるためナフタレン環に適当な置換基を導入することを考えた。

文献<sup>40)</sup>に従って (LXXVII) の二トロ化を行ない (LXXVIII) としたのち、N-ブロムスクシンイミドにより (LXXIX) を得ようとしたが原料が回収された。そこで (LXXVII) を鉄触媒によりブロム化を行なって (LXXX) とし、N-ブロムスクシンイミドにより (LXXXI) とした。<sup>41)</sup> (LXXXI) をエターネル中、シアニ化ナトリウムで処理して (LXXXII) が 68.3% 収率で

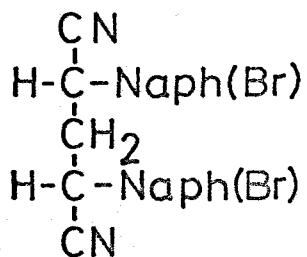
得られる。その他に (LXXXI) と (LXXXII) が反応したと想えられる生成物 (LXXXIII) が 8.6% で副生する。この反応をアセトン中で行なうと、(LXXXII) と (LXXXIII) がそれぞれ 31.8%, 8.1% 収率で得られる。



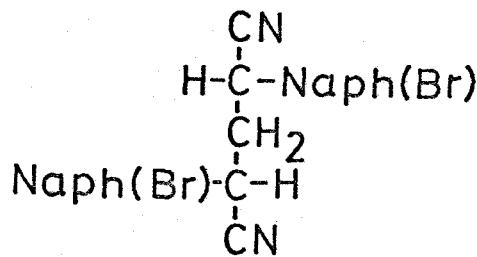
(LXXXII) をナトリウムメトキシド存在下にヨウ化メチレンと縮合させると (LXXXIV) が得られる。この反応で得られる (LXXXIV) はメソ体とラセミ体 (Fig. 9) の混合物であり再結晶により一方の異性体を単離した。このものの NMR ( $CDCl_3$  中) は  $\tau$  4.92 に double doublet としてメチレン水素のシグナルを示すことからラセ

ミ体と考えられる。

またこの反応で少量のアミド (LXXXV) が副生する。



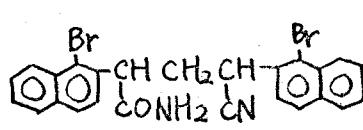
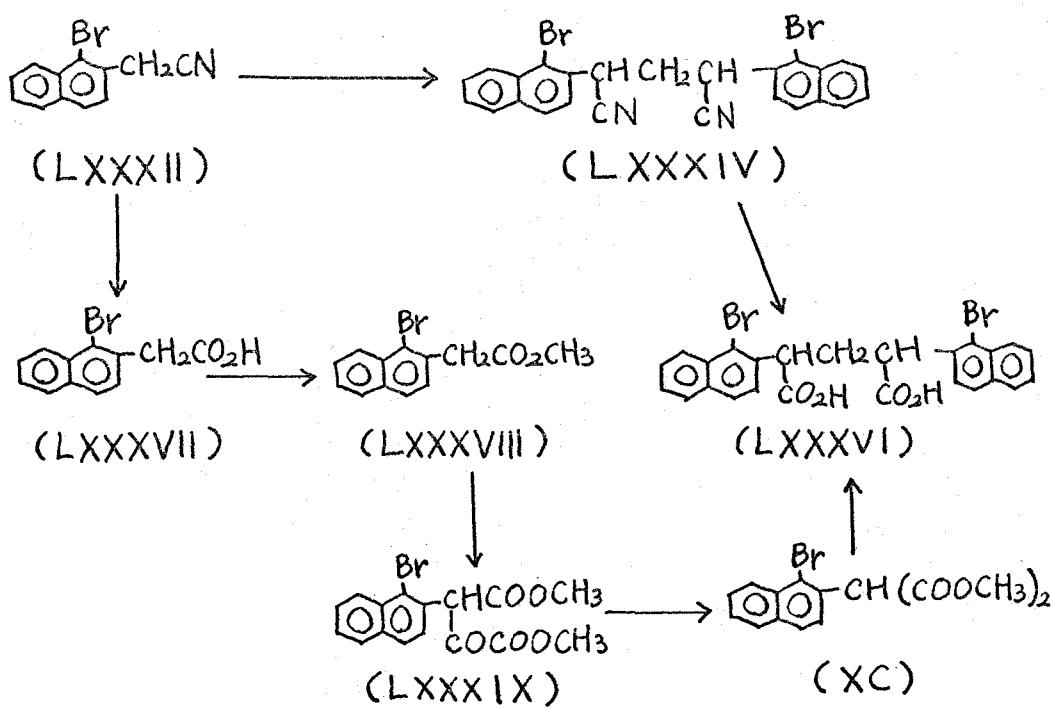
メソ体



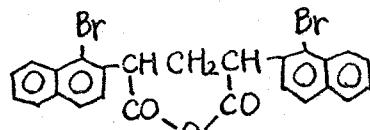
ラセミ体

Fig. 9. (LXXXIV) の異性体

(LXXXIV) は酸性及アルカリ加水分解により (LXXXVI) が生成する。收率はそれぞれ 61.1%, 78.7% である。



(LXXXV)



(XC1)

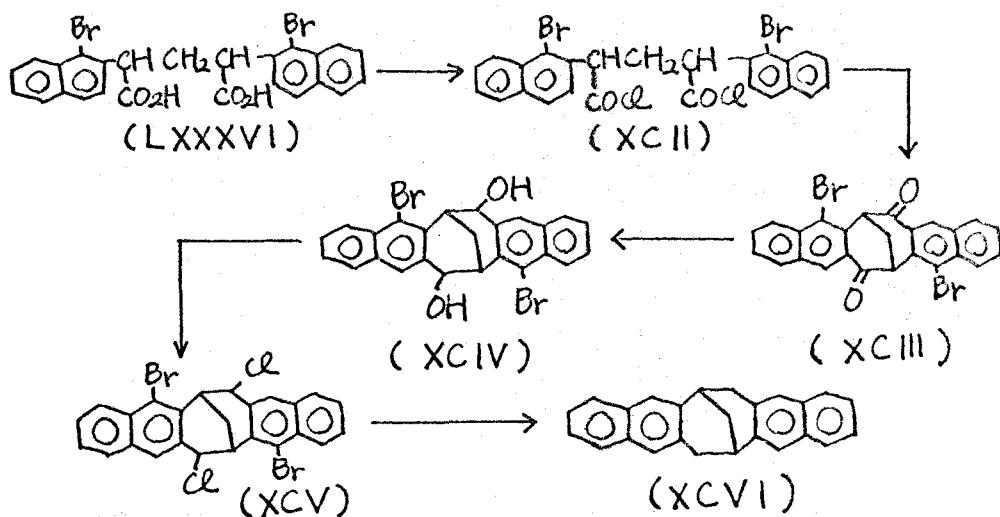
(LXXXII) を水酸化ナトリウム存在下にヨウ化メチレンを用いると (LXXXIV) が得られるが結晶として得ることはできなかった。

一方 (LXXXII) を加水分解して (LXXXVII) とし、メタール、濃硫酸でエステル化を行なって (LXXXVIII) とした後、ナトリウムメトキシド存在下にシユウ酸メチルと縮合させ、 $\alpha$ -ケト酸 (LXXXIX) を経て脱カルボニル化を行なって (XC) とした。  
 (XC) をナトリウムメトキシド存在下にヨウ化メチレンと縮合させると NMR より (LXXXVI) のメチルエステルを含むトリ-及びテトラエステルの混合物が得られ直ちにアルカリ加水分解を行なうと (LXXXVI) が得られるが 21.2% の收率であり (LXXXVI) の合成法としては適当でない。

(LXXXVI) を濃硫酸と処理するとジベンゾ系とは異なり (XCIII) は微量得られたのみであった。

またポリリン酸を用いると酸無水物 (XCII) となる。

(LXXXVI) を塩化チオニルで酸塩化物 (XCII) とし塩化アルミニウムを用いるフリーテル-クラフツ反応により 49.0% でジケトン (XCIII) が生成する。(LXXXVI) はメソ体とラセミ体の混合物であり、分子模型の考察より閉環可能な異性体はラセミ体であることを考えると満足できる收率である。しかしながらジベンゾ系においてメソ体及びラセミ体のどちらからもジケトンが得られることが知られているため<sup>35)</sup> メソ体を用いて反応を試みることが必要である。両者の分離は行なっていながら恐らくメソ体からラセミ体への異性化も起つていると考える方が妥当であろう。



(XCIII)をジオキサン中水素化ホウ素ナトリウムで還元するとジオール(XCIV)が得られる。水酸基の立体配置は明らかでないが融点より單一物と考えられる。

(XCIII)をクレメンゼン還元を行なうと(XCIV)の異性体と思われる化合物が得られるが難溶のためNMR測定を行なっていないので断言はできない。

(XCIV)を塩化チオニルで塩化物(XCV)とし水素化リチウムアルミニウム還元によりすべてのハロゲンを除くと母核の炭化水素(XCVI)がジオール(XCIV)より49.8%で得られる。(XCIV)の光学分割は*l*-メントキシ酢酸で試みたが分割できなかつた。

現在他の分割剤を用いて試みているが明確な結論を得るに至っていない。

## 絶対配置について

本研究で取扱った化合物の旋光性を議論するためには絶対配置を決定する必要がある。現在絶対配置を決定するには二通りの方法があり一つは Bijvoet 法による X 線結晶解析及び化学的相関であり、他方は旋光性の解析である。ここでは前者について述べ後者については後に考察する。

### I. 1,5-二置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテアントラセン誘導体

#### 1) 化学的相関<sup>25)</sup>

既に清水<sup>33)</sup>は Bijvoet 法による X 線結晶解析により絶対配置の決定している三置換トリプチセン誘導体  $(-)-(XC\text{VII})^{19)}$  との化学的相関により絶対配置が 1S, 6R と決定した  $(-)-(XC\text{VIII})$  からトリプチセンの三個のベンゼン環のうち一個のベンゼン環を選択的に酸化切断し  $(XC\text{IX})$  としたのち電解還元により光学的に純粋な  $(+)-(L)$  を合成している (Fig. 10) 従って  $(+)-(L)$  の絶対配置は  $(+)-9R, 10S$  と決定される。

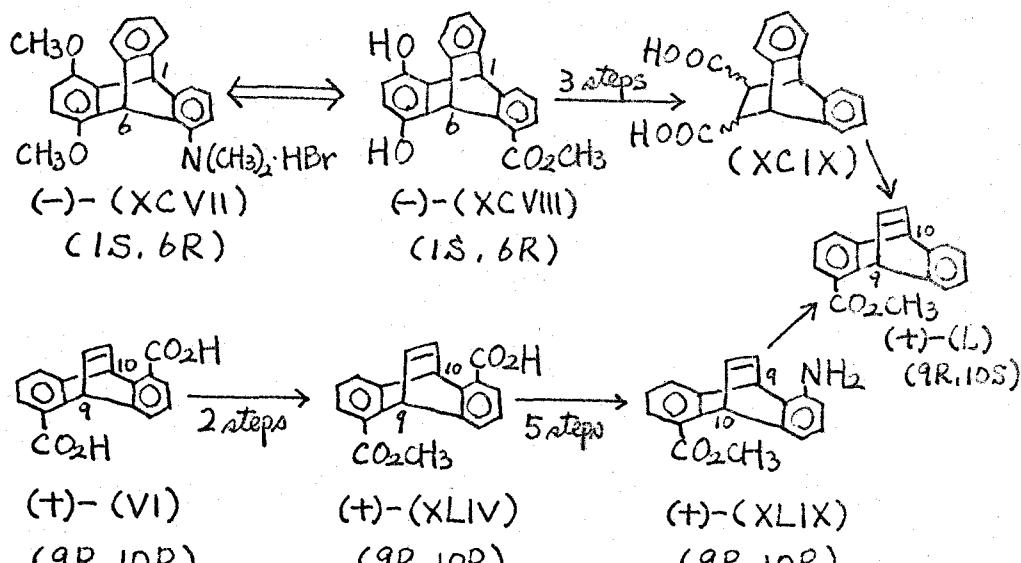


Fig. 10 エテアントラセンとトリプチセンとの化学的相関。

既に合成のところで述べたようにストリキニンで光学分割した  $(+)-(VI)$  (光学純度 87.3%) から Fig. 10 に示した経路により  $(+)-(L)$  を得た。この時、得られた  $(+)-(L)$  の旋光性を清水によりトリプチ

セニ系から誘導された (+)-(L) と比較したところ、合成した (+)-(L) は光学的に純粋であることがわかった。即ち各反応の精製段階で (+)-対掌体が濃縮されたことを示している。

合成した (+)-(L) は清水<sup>33)</sup>により誘導された (+)-(L) と同一の融点、赤外スペクトル、NMRスペクトルを示し、更に旋光度、UVスペクトル、CDスペクトルも実験誤差の範囲内で一致した。

本研究で合成した (+)-(L)

mp. 115.7 - 116.0°

$[\alpha]_{D}^{20} +1197^{\circ}$  (C 0.007115, エターリン)

UV.  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{エターリン}}$  nm ( $\epsilon$ ).

297 (4010), 270\* (890), 261\* (1190),

225 (17700), 207.5 (37700).

CD.  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{エターリン}}$  nm ( $\Delta \epsilon$ )

303 (+1.84), 278.5 (-0.15), 269 (+2.25),

262 (+2.25), 227.5 (+37.60), 200 (-40.18).

トリフチセンより誘導された (+)-(L)<sup>33)</sup>

mp. 115.9 - 116.5°

$[\alpha]_{D}^{20} +1181^{\circ}$  (C 0.007045, エターリン)

UV.  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{エターリン}}$  nm ( $\epsilon$ ).

297 (4070), 270\* (990), 261\* (1320),

225 (17900), 207.5 (37800).

CD.  $\lambda_{\text{max.}}^{\text{エターリン}}$  nm ( $\Delta \epsilon$ )

303 (+2.10), 278.5 (-0.14), 269 (+2.26),

262 (+2.38), 227.5 (+38.72), 200 (-39.58).

以上の結果より (+)-(VI) の絶対配置は Fig. 11. の如く 9R, 10R と決定され 対掌体である (-)-(VI) は 9S, 10S となる。

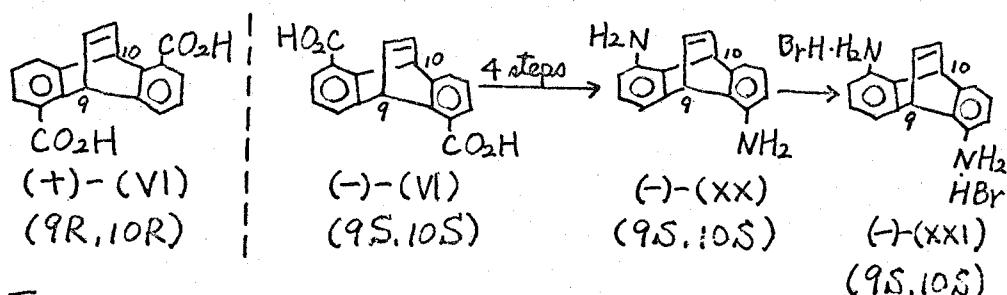


Fig. 11 エテアントラセンの絶対配置

更に  $(-)-(VI)$  から Curtius 反応を経て  $(-)-(XX)$  としたのち臭化水素酸で処理して  $(-)-(XXI)$  が誘導される。従って  $(-)-(XXI)$  の絶対配置は  $9S, 10S$  となる。

## 2) Bijvoet 法による X 線結晶解析

田仲、片山ら<sup>24)</sup> は  $(-)-(XXI)$  の 1 水和物について Bijvoet 法による X 線結晶解析を行なった。結晶データは次の通りである。

单斜晶系  
空間群  $P2_1$

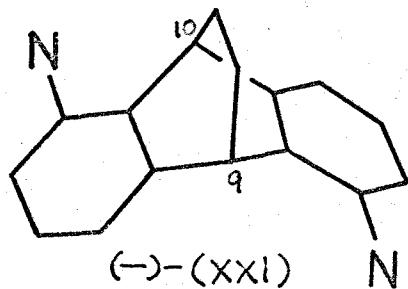
$$a = 8.63, \quad b = 8.00, \quad c = 12.34 \text{ \AA}$$

$$\beta = 97.78^\circ$$

$$Z = 2, \quad D_m = 1.62, \quad D_c = 1.65 \text{ g/cm}^3$$

二つのベンゼン環の中心間の距離  $4.53 \text{ \AA}$

二つのベンゼン環のなす角度  $124^\circ$



絶対配置は Fig. 12 に示したよに  $(-)-9S, 10S$  と決定された。このようにトリフチセン誘導体との化学的相関により決定した  $(-)-(XXI)$  の絶対配置は X 線結晶解析の結果と矛盾しないことが示された。

Fig. 12. Bijvoet 法による X 線結晶解析による絶対構造

## II. 1,5-ニ置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エタニアントラセン誘導体

本研究で合成した  $(-)$ -ニ置換エタニアントラセン誘導体は一部の置換基 ( $X = CHO, CN$ ) を除いて相当する  $(-)$ -ニ置換エテニアントラセン誘導体を接触還元することにより得られる。また  $X = CHO, CN$  の場合もこれぞれ相当する前駆体 (XII), (XXV) から誘導される。

従ってエテニアントラセン誘導体との化学的相関により  $(-)$ -エタニアントラセン誘導体の絶対配置は  $9S, 10S$  となる。(Fig. 13).

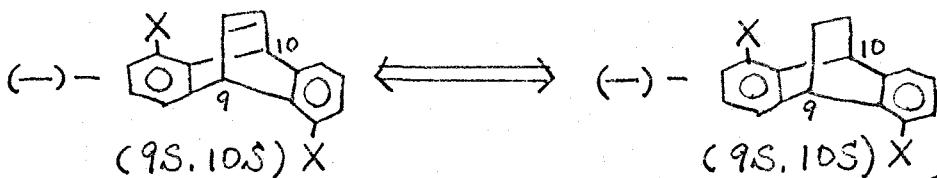


Fig. 13. エチアントラセンとエタアントラセンの絶対配置

一方栗山、萩下<sup>22)</sup>は ( $-$ )-(VIII) の絶対配置を  $9S, 10S$  と報告しており本研究の結果と一致する。

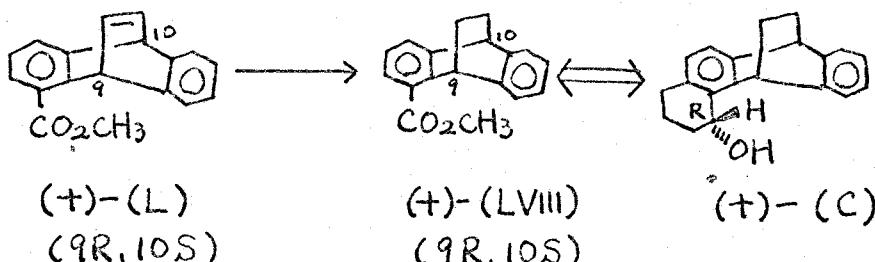


Fig. 14. Schrögl らによる化学的相關<sup>22)</sup>

また ( $+$ )-(L) から ( $+$ )-(LVIII) が説導され絶対配置は  $9R, 10S$  となる。

Schrögl<sup>22)</sup> は Horeau の方法により絶対配置の決定した ( $+$ )-(C) との化学的相關により ( $+$ )-(LVIII) の絶対配置を決定しており本研究の結果と一致する。 (Fig. 14).

( $+$ )-(L) から説導した ( $+$ )-(LVIII)

$$[\alpha]_D^{20} + 199.8^\circ \quad (C \ 0.533, エタ-1L)$$

( $+$ )-(C) に関係づけられた ( $+$ )-(LVIII)

$$[\alpha]_D^{20} + 194^\circ \quad (\text{エタ-1L})^{22)}$$

III. 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]オナ-2,6-ジエン系化合物

この系の絶対配置は (+)- (LXXV) の X 線結晶解析が進行中であり決定していない。しかししながら後に述べるように (+)- (LXIV) の旋光性の解析によつては 1R, 5R と決定される。<sup>27)</sup>

他の化合物の絶対配置は Fig. 15 に示した化学的相関により決定される。

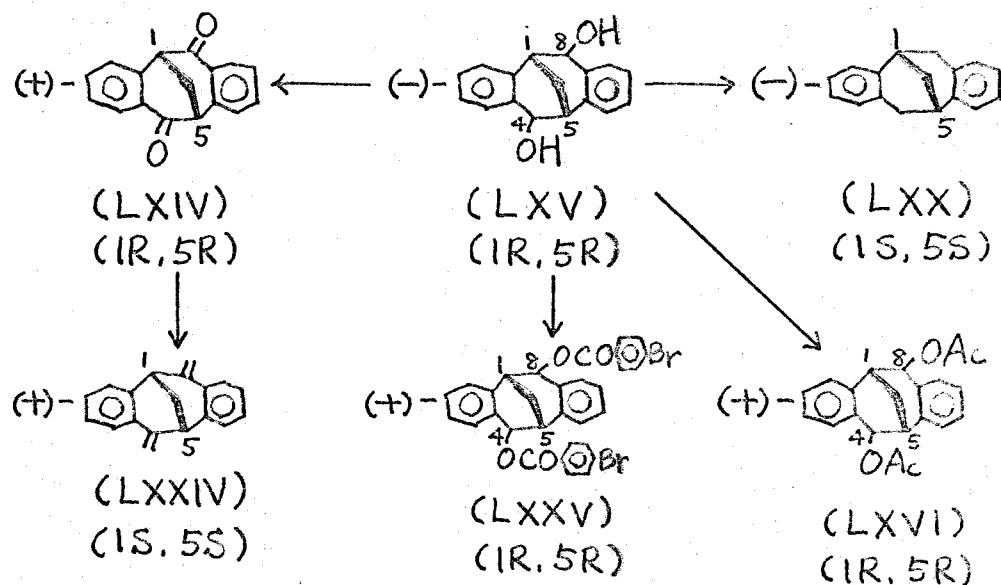


Fig. 15 旋光性の解析 及び 化学的相関による絶対配置

(LXV), (LXVI), (LXXV) の 4 位及び 8 位の絶対配置は明らかでないが 合成のところで述べたように LXVc (Fig. 6) であれば いすれも 4S, 8S と予想される。4 位及び 8 位の絶対配置は X 線解析の結果により決定的となる。

# 電子スペクトル 及び 旋光性について

## I. 1,5-二置換-9,10-ジヒドロ-9,10-エテル及びエタノアントラセン誘導体

エテルアントラセン及びエタノアントラセンは既に述べたように堅固な分子構造をもつトリフチセン類似の籠型分子であり、二つのベンゼン環は  $sp^3$  混成の橋頭位炭素によって分離されている。しかしながら その空間的配置により 二つのベンゼン環には非結合  $\pi$  軌道間の電荷移動相互作用が可能であり、Bartlett,<sup>42)</sup> Woodward<sup>43)</sup> により電子スペクトルを説明するため提案された。その後これに反対しあるいはこれを支持する種々の研究が報告されている。<sup>42), 43)</sup> 田仲らはトリフチセンについて詳細な検討を行ない その結果トリフチセンの電子スペクトルはベンゼン環相互の電荷移動の寄与は大きなものではなく、むしろ 各ベンゼン発色団の局所励起配置の相互作用が主因であるとした。<sup>44)</sup>

小倉ら<sup>28), 33), 43)</sup> は種々のトリフチセン誘導体の電子スペクトルは個々のベンゼン発色団のスペクトルの和として近似することができると報告している。またトリフチセンの三個のベンゼン発色団はこれらの励起状態間の静電的相互作用により分子励起子を形成するとされている。<sup>19)</sup> 更に縮退したベンゼンの  $^1E_{1u}$  帯が振動により二つの準位に分裂し、この分裂エネルギーが点電荷近似による双極子-双極子相互作用で説明できることからも励起子理論の適用の妥当性が示される。

ところでベンゼン置換体の電子スペクトルは理論的にも実験的にもこれまで最もよく研究されている。そして各吸收帯の遷移モーメントの方向は Platt<sup>44)</sup> による分光学的モーメントで理解され 単結晶を用いた偏光スペクトルによって実験的にも確かめられている。<sup>45)</sup>

置換ベンゼンには三つの主要な吸收帯があり、遷移の方向は一置換ベンゼンの場合 最長波長の  $^1B_{2u}$  吸收帯は置換基とパラ位の炭素原子を結ぶ二回対称軸に対して直角であり 次の  $^1B_{1u}$  帯は平行であり  $^1E_{1u}$  帯は縮退した励起状態であるので二回軸に対して垂直及び平行である。

本研究で取扱った エテル及びエタノアントラセン系についても励起子理論が適用できる。また遷移モーメントの方向は橋頭位炭素原子を考慮して 1, 2, 3-置換体と考え Platt の考え方

を適用する。その結果 Fig. 16 に示したようになり  ${}^1B_{2u}$  帯は短軸

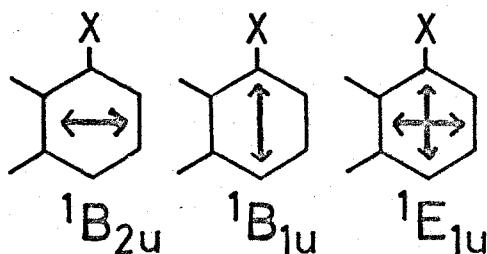


Fig. 16 遷移モーメントの方向

田仲ら<sup>19)</sup>は一置換ベンゼンについて LCAO SCF MO 法により電子遷移密度の計算を行ないその荷重平均により遷移モーメントの中心を求めている。その結果  ${}^1B_{2u}$  遷移では置換基の電子的性質によらずベンゼン環の中心から置換基側へシフトしている。また  ${}^1B_{1u}$ ,  ${}^1E_{1u}$  遷移についても大部分の置換基において置換基側へシフトしていることがわかつている。

${}^1B_{1u}$  帯は長軸方向に,  ${}^1E_{1u}$  帯は短軸及び長軸方向に分極していることになる。

ところでエテノ及エタノアントラセンの旋光性について論じようすると遷移モーメントの方向だけではなく、その位置が重要である。

旋光性の理論的解析には Rosenfeld<sup>3)</sup> により量子論的に導き出された式が基礎となっている。電子遷移から遠く離れた波長領域での分子旋光度は次の式で与えられる。

$$[\phi]_\lambda = \frac{96\pi N}{\hbar c} \cdot \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \sum \frac{R_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

$$R_i = \text{Im} (\psi_0 | \vec{P} | \psi_i) \cdot (\psi_i | \vec{m} | \psi_0)$$

$[\phi]_\lambda$  : 波長  $\lambda$  における分子旋光度,  $N$ : Avogadro 数

$\hbar$  : Planck 定数,  $c$ : 光速度

$n$ : 屈折率,  $R_i$ :  $i$  番目の電子励起の旋光強度

$\psi_0, \psi_i$ :  $0, i$  番目の電子状態の波動関数

$\vec{P}$ : 電気双極子モーメント演算子

$\vec{m}$ : 磁気双極子モーメント演算子

$\text{Im}$ : 虚数部をとることを意味する。

即ち旋光強度  $R_i$  は旋光性を支配する量であって電気双極子モーメントと磁気双極子モーメントのスカラー積で表わされる。実験的には  $R_i$  は円二色性 (CD) 曲線の下の面積から算出されるが、理論的に  $R_i$  を求めには正確な波動関数  $\psi_0, \psi_i$  を知ること

が必要である。しかしながら 実際に正確な波動関数を求めることが困難であり二つの近似法によっている。一つは一電子理論であり、他は相互に作用する振動子模型に基くものである。前者は Condon<sup>46)</sup> らにより提出され ケトンの  $m \rightarrow \pi^*$  遷移、非平面共役ジエンに適用されている。後者は Kuhn<sup>2)</sup>, Kirkwood<sup>47)</sup> らにより提出され、Moffitt<sup>48)</sup> は励起子理論としてポリマー分子に適用している。その後 励起子理論は Mason らにより有機分子に適用され、二つのベンゼン発色団を含む  $C_2$  対称の カリカンテン<sup>13)</sup> (Fig. 17), アルゲモニン<sup>15)</sup> (Fig. 18) 等について解析が行なわれて いる。

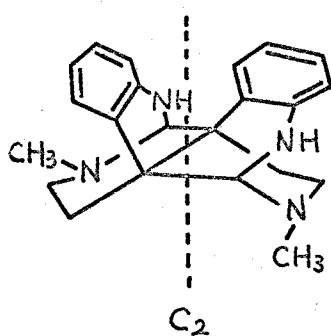


Fig. 17 (+)-カリカンテン

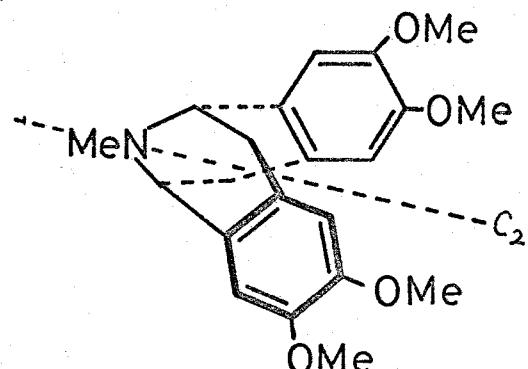


Fig. 18 (-)-アルゲモニン

不整分子の絶対構造の決定は現在 Bijvoet 法による X線解析が最も信頼できるものと考えられているが 旋光性の解析によっても独立に決定することが可能である。X線も 旋光性も共に物質と電磁波の相互作用を問題にしているため、その解析結果は当然一致する筈である。しかしながら 最近 中川・小倉・田仲ら<sup>19)</sup> はトリフルオロセニ系の 旋光性を 励起子理論に基づいて解析を行ない その絶対構造を推定したところ Bijvoet 法 X線解析の結果と一致しないことを見出した。

本研究で取扱った エチル及びエタニアントラセンの 旋光性は 二つの 電気モーメントの 静電的相互作用により 磁気モーメントが発生し その結果 電気モーメントとの相互作用により 現われるを考えられる。そこで 本研究においても 励起子理論を適用して 旋光性の 解析を行なった。その結果を以下に述べる。

1,5-二置換-エチル及びエタニアントラセン誘導体の 旋光性は 二つの 遷移モーメントの 中心が ベンゼン環の 中心にあると 出現しない 答である。従って 旋光性が 出現するためには、遷移モーメントの 中心が ベンゼン環の

中心からずれていることが要求される。このずれはトリプチセン系と同様ベンゼン環の中心から置換基側へずれていると考え以下にカップリングモデルに基いて議論していく。

本研究で合成した化合物について電子スペクトル(UV), 円二色性(CD)スペクトルを測定した。ラセミ体としてのみ得られている化合物についてはUVスペクトルを示す。その結果をFig. 28—Fig. 62に示す。

UVスペクトルにおいて最長波長吸収極大はエテノ系の方がエタノ系より長波長側にある。これは架橋部に二重結合を導入したためエタノ系に比べ骨格が更に堅固となり、二つのベンゼン環平面のつくる角度がエテノ系に比べ大きくなっていることによると考えられる。このことは二重結合をベンゼン環に置き換えたトリプチセン系では最長波長吸収極大はエタノ系とエテノ系の中間に存在することからも確かめることができる。<sup>19, 24)</sup> 以下議論には光学活性体として得られている化合物について行なう。

旋光性の議論についてはCDスペクトルで充分であるので旋光分散(ORD)については省略する。一般的にいって(-)体のCDスペクトルは<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帯の長波長側で負、<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帯(短軸方向に分極)では負、正の分裂が見られる。特に<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帯の負のカップレットはすべての置換基について特徴的であり絶対配置の決定に有効となる。

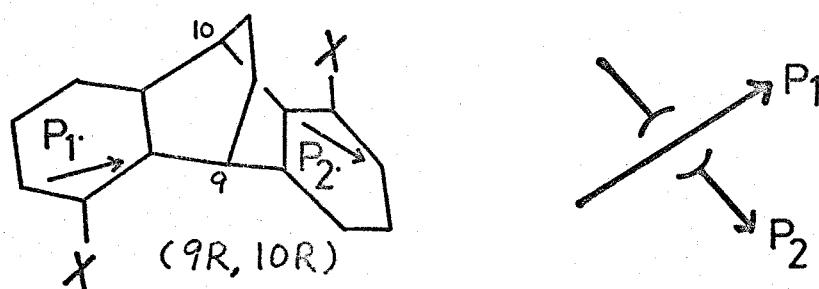


Fig. 19. <sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帯の二つの遷移モーメントのカップリング様式と絶対配置(長波長側で負のCDを示す。).

このような実測のCDスペクトルを説明するためにはFig. 19に示した遷移モーメントのカップリング様式が考えられる。

<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帯については長波長側がB対称と考えられ遷移モーメントの中心が置換基側へシフトしているとするとFig. 19に示したよう

になり  $'B_{2u}$  帯の実測の負の CD スペクトルが説明される。短軸方向に分極した  $'E_{1u}$  帯も  $'B_{2u}$  帯と同様のカッフーリングで実測の CD スペクトルが説明される。これから分かるようにこのカッフーリング様式で決定される絶対配置は Bijvoet 法による X 線解析の結果と逆である。

次に個々の化合物について Fig. 19 のカッフーリング様式に基いて検討していく。

先づ理論的に充分研究された置換基であり X 線解析の行なわれたエテル・アミン誘導体 (XX) について考える。実測のスペクトルを Fig. 28 に示す。31000-37000 cm<sup>-1</sup> の吸収領域は  $'B_{2u}$  帯であり短軸方向に分極して主として  $'B_{2u}$  帯のカッフーリングにより長波長側で負、短波長側 (A 対称) で正の CD を示す。42000-50000 cm<sup>-1</sup> は短軸方向に分極した  $'E_{1u}$  帯であり、長波長側より負、正の分裂が見られる。39000 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収帶は  $'B_{1u}$  帯及びアミン基とベンゼン環との環内 CT 帯であり、正の CD が現われている。-100°C においても  $'B_{2u}$  帯、 $'E_{1u}$  帯で強度の増加が見られるが全体として本質的な変化ではなくこの系が堅固な分子構造をもっていることが理解される。

エタジアミン誘導体 (XXV) (Fig. 29) は 32000-38000 cm<sup>-1</sup> に  $'B_{2u}$  帯があり  $'B_{2u}$  同志のカッフーリングにより負、正の分裂をしている。47000-50000 cm<sup>-1</sup> は  $'E_{1u}$  帯でありエテル系と同様に負のカッフルートを示す。42000 cm<sup>-1</sup> 付近は  $'B_{1u}$  帯及びアミン基とベンゼン環との CT 吸収であり負の CD を示している。145°K においても吸収位置の若干のシフトは見られるが本質的な変化は見られない。

エテル・アミン塩酸塩 (XX-HCl) の場合 (Fig. 30), UV スペクトルにおいて最長波長部に非常に弱い吸収帶が見られる。CD スペクトルにおいてもこれに対応して弱い負の CD を示しているが吸収帶の帰属は明らかでない。 $'E_{1u}$  帯は負のカッフルートを示し一般的特徴を示している。しかしながら  $'B_{2u}$  帯は正の CD を示す。(-) 体の CD スペクトルでは一般に  $'B_{2u}$  帯の最長波長部は負の CD を示すがアミン塩酸塩、メチル基、ヒドロキシメチル基の場合には正の CD 吸収を示す。アミン塩酸塩、及びメチル基はベンゼン環との弱い相互作用の置換基であり、 $'B_{2u}$  帯はアミン基に比べ短波長へシフトし  $'B_{1u}$  帯とのエネルギー差が小さくなる。そのため両者の相互作用の結果  $'B_{2u}$  帯の符号の逆転が起ったものと考えること

ができる。

エタ)アミン塩酸塩(XXV-HCl)(Fig. 31)は最長波長部に帰属不明の負のCDを示す。38000cm<sup>-1</sup>付近の'B<sub>2u</sub>帶は正のCDを、+8000cm<sup>-1</sup>付近の'E<sub>1u</sub>帶は負のCDを示す。43000-45000cm<sup>-1</sup>の'B<sub>1u</sub>帶は負のCDを示すが145°Kでは符号の逆転が見られる。これはエテノ系で見られないことを考慮するとエタノ系はエテノ系に比べ分子が幾分可動性をもち、低温になるとこの動きがある方向で固定され、その結果短軸方向に分極した'E<sub>1u</sub>帶との相互作用により'B<sub>1u</sub>帶の符号の逆転が生じたものと理解される。

最も強い電子供与基であるジメチルアミノ基の場合、エテノ系(XXXVII)(Fig. 32)は'B<sub>2u</sub>帶で負、正のカップリングを示している。42000-47000cm<sup>-1</sup>の負、正のCD吸收は短軸方向に分極した'E<sub>1u</sub>帶のカップリングにより生じたものである。更に短波長の50000cm<sup>-1</sup>付近の正のCD吸收は長軸方向に分極した'E<sub>1u</sub>帶と二重結合の遷移を含む吸收帶と考えられる。

エタノ系(XXXVIII)(Fig. 33)の場合、'B<sub>2u</sub>帶、'E<sub>1u</sub>帶は変化しないが49000cm<sup>-1</sup>付近に負のCD吸收を示す。これは架橋部に二重結合がなく主として長軸方向に分極した'E<sub>1u</sub>帶同志あるいは短軸方向に分極した'E<sub>1u</sub>帶とのカップリングによるものと思われる。

エテノジメチルアミン塩酸塩(XXXVII-HCl)(Fig. 34)はアミン塩酸塩と同様最長波長部のUV吸収は31000cm<sup>-1</sup>付近まで引き続いており、CDにおいても負の吸収を示すが帰属は明確でない。'B<sub>2u</sub>帶は正のCDを示し、'E<sub>1u</sub>帶は負のカップレットの長波長部が現われていると考えられる。

エタノ系(XXXVIII-HCl)(Fig. 35)は'E<sub>1u</sub>帶以外のCDは強度が非常に弱くなっている、絶対配置の議論については明確なことは言えない。しかしながら'E<sub>1u</sub>帶は明らかに負のカップレットの長波長側のピークと考えられるCD吸収を示している。

メチル基の場合、エテノ系(XVII),(Fig. 36)は'B<sub>2u</sub>帶では振動構造を伴った正のCD吸収を示し、'E<sub>1u</sub>帶は負、負、正のCD吸収を示す。150°Kでは'E<sub>1u</sub>帶は負、正、負のCD吸収を示すが47000cm<sup>-1</sup>付近の正のCD吸収は短波長側の正のCD吸収が三つしたものか、それともこの領域で符号が逆転しているのかは明らかでない。また全体的に強度が非常に減りしているのもメチル基に特徴的である。

エタ)系(XXVIII)(Fig. 37)は<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶で正、<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>帶は負、<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶は負、正のCD吸收を示す。205°Kにおいてエテノ系と同様強度が減少している。<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶は負、正のCDを示すがエテノ系と同様解釈が困難である。

ヒドロキシルメチル基(X)の場合(Fig. 38)、<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶の最長波長部は正のCD吸收を示す。この<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶の符号の逆転はニ置換トリプロセン誘導体<sup>28)</sup>においても観測されている。この原因は溶媒和によるものとも考えられ無極性溶媒で測定すれば明らかとなるであろう。<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶は負のカップレットを示している。

Fig. 19に示したカップリングが典型的に現われているものにエターメトキシ誘導体(XXXIII)(Fig. 39)がある。<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶で負、正、<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>帶は正、<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶で負、正のCD吸收を示している。特に<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶はカップリングが顕著であり46000 cm<sup>-1</sup>付近の吸收帶が強度の大きい負、正に分裂している。135°Kではこの分裂が更に顕著に現われる。

エターメトキシ誘導体(XXXIV)(Fig. 40)は38500 cm<sup>-1</sup>付近に強度の弱い正のCD吸收を示しているが<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶のカップリングにより分裂した負のCDに対応するものと考えられる。<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶はやはり負、正の分裂を示している。

このように電子供与性の置換基において<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶及び特に<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶の負のカップレットを説明するためにはFig. 19で示したカップリング様式が必要であり、その結果導き出される絶対配置はX線で決められた絶対配置と一致しないことが理解される。

次に電子吸引基について考察する。

カルボキシル基とカルボメトキシ基の場合は、UV、CD共に類似している。エテノ系(VI, Fig. 41), (V, Fig. 42)もエタ)系(VII, Fig. 43)(VIII, Fig. 44)も<sup>1</sup>B<sub>2u</sub>帶は負、<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶は負、正のCD吸收を示す。<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>帶及び分子内CT帶(置換基とベンゼン環とのCT帶)はエテノ系は短波長側にある強度の大きい<sup>1</sup>E<sub>1u</sub>帶の負のCD吸收の中に含まれていると考えられ明確なCD吸收を示さない。しかしながらエタ)系では42000-45000 cm<sup>-1</sup>にある<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>帶及びCT帶で負のCD吸收を示している。このように電子吸引性の置換基でも実測のCDスペクトルを説明するためにはFig. 19で示した絶対配置が必要でありX線の結果と一致しないことがわかる。

最も強い電子吸引基であるニトロ基の場合、エテノ系は得られていないがエタ)系(XXVI)のCDスペクトルをFig. 45に示す。31500 cm<sup>-1</sup>付近の

負のCD吸收はニトロベンゼンの  $n \rightarrow \pi^*$  遷移を含む ' $B_{2u}$ ' 帯である。全体についてみれば長波長側より負、負、正、負、正と複雑な様相を示しているが  $49000\text{ cm}^{-1}$  付近の CD は明らかに ' $E_{1u}$ ' 帯であり負のカップルレットの一方を示している。 $37500 - 42000\text{ cm}^{-1}$  の正、負の CD 吸收は ' $B_{1u}$ ' 帯及びニトロ基ヒベンゼン環との分子内 CT 吸収帯と考えられる。 $140^\circ\text{K}$  では最長波長部の負の CD 吸収は  $26000\text{ cm}^{-1}$  より長波長にすこし引いており  $n \rightarrow \pi^*$  帯の存在を示していると考えられる。また  $38000\text{ cm}^{-1}$  付近の正の CD 吸収の強度が増加しているがニトロベンゼンの分子内 CT 吸収帯が明瞭に現われたものとして理解される。

シアノ基の場合 (Fig. 46, Fig. 47), 両系列で ' $B_{2u}$ ' 帯は負の CD 吸収を示し, ' $E_{1u}$ ' 帯はエテル系 (XXIII) で典型的な負のカップルレットを示している。' $B_{1u}$ ' 帯はカルボキシル基あるいはカルボメトキシ基と同様エテル系では ' $E_{1u}$ ' 帯の中にかくされているが, エタノール系 (XXVIII) は明らかに  $42000\text{ cm}^{-1}$  に負の CD 吸収を示す。

ホルミル基の場合, エテル系 (XII), (Fig. 48) における  $n \rightarrow \pi^*$  帯は ' $B_{2u}$ ' 帯の長波長側にあり, ' $B_{2u}$ ' 帯の負の CD 吸収の中にかくされていると考えられる。' $B_{1u}$ ' 帯及びホルミル基とベンゼン環との分子内 CT 帯は強い負の CD 吸収を示し ' $E_{1u}$ ' 帯はカップリングによる分裂を示し, 負, 正の分裂が見られる。

エタノール系 (XIV), (Fig. 49) では  $29500\text{ cm}^{-1}$  近辺の正の CD 吸収は  $n \rightarrow \pi^*$  帯と考えられる。' $B_{1u}$ ' 帯及び分子内 CT 帯は負, ' $E_{1u}$ ' 帯は負, 正の CD 吸収を示す。

フッ素誘導体の場合 (XL, Fig. 50), (XL1, Fig. 51) は両系列共に ' $B_{2u}$ ' 帯で負, 正の分裂が見られ, ' $B_{1u}$ ' 帯はエテル系では正, 負, エタノール系では負の CD 吸収が見られる。' $E_{1u}$ ' 帯はどちらも負の CD 吸収を示している。

次に互いに異なる置換基を有する非対称化合物の CD スペクトルについて考察する。

エチルアミノ基 (XLIX) の場合 (Fig. 52), (+) 体であるので ' $B_{2u}$ ' 帯は正, 安息香酸エチル基の ' $B_{1u}$ ' 及び CT 帯とアニリンの ' $E_{1u}$ ' 帯は重なっていると考えられ正, 負に分裂している。

(+)アミン・塩酸塩 (XLIX·HCl) の場合 (Fig. 53), 最長波長部の正, 負の分裂は安息香酸エチルの ' $B_{2u}$ ' 遷移によるものである。続く  $37000\text{ cm}^{-1}$  付近の正の CD 吸収はプロトン化したアニリン発色団の

$'B_{2u}$  遷移である。 $'B_{1u}$  帯及び分子内 CT 帯と  $'E_{1u}$  帯では長波長側より正、負の CD 吸収を示す。

最後に絶対配置の化学的相関の鏡となった化合物 (L), (Fig. 54) について考察する。無置換ベンゼンの遷移モーメントはベンゼン環の中心に置くことができる。32000–39000  $\text{cm}^{-1}$  は  $'B_{2u}$  帯で長波長側より正、負、正の CD 吸収を示す。44000  $\text{cm}^{-1}$  付近の正の CD 吸収は  $'B_{1u}$  帯及び CT 帯である。 $'E_{1u}$  帯は負の CD 吸収を示している。

従って (+) 体であるから Fig. 19 に示した絶対配置と逆になり、X 線の結果と一致しない。

このように Fig. 19 に示した絶対構造をもつすべての置換体において  $'E_{1u}$  帯で長波長側に負の CD 吸収を示す同一のパターンが観測され、Fig. 19 で示したカップリング様式により説明される。 $'B_{2u}$  帯についても弱い相互作用の置換基以外はすべて長波長側に負の CD 吸収を示し、Fig. 19 の絶対配置と矛盾しない。即ちカップリング理論による旋光性の解析から導き出された絶対配置は Bijvocht 法による X 線解析から決定された絶対配置と一致しないことが明らかになった。

これまでにカップリングにより CD スペクトルを定性的に議論してきたが、このことを更に明確にするため励起子理論に基いて他の遷移の混合を考慮した旋光強度の定量的計算を行なった。

一般に  $n$  個の発色団がある場合、基底状態  $\Psi_0$  から  $j$  番目の励起状態  $\Psi_j$  への遷移双極子モーメントは次式で与えられる。<sup>49)</sup>

$$\vec{P}_j = \langle \Psi_0 | e \vec{r}_j | \Psi_j \rangle = \sum_{i=1}^n C_{ij} \vec{p}_i$$

また磁気遷移双極子モーメント  $\vec{\mu}_j$  は

$$\vec{\mu}_j = i \pi \tilde{\nu}_j \sum_{i=1}^n C_{ij} (\vec{d}_i \times \vec{p}_i)$$

であらわされる。

ここで

$\vec{r}_j$  :  $j$  番目の励起子の距離ベクトル

$\vec{d}_i$  : 遷移モーメントの距離ベクトル

$\tilde{\nu}_j$  :  $0 \rightarrow j$  遷移のエネルギー (波数)

従って旋光強度は Rosenfeld 式より

$$R_j = \text{Im} (\vec{P}_j \cdot \vec{\mu}_j)$$

$$= \frac{\pi}{2} \tilde{\nu}_j \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n C_{ij} C_{kj} (\vec{d}_k - \vec{d}_i) \cdot (\vec{P}_k \times \vec{P}_i)$$

となる。 $\tilde{\nu}_j$  は吸収スペクトルのデータを利用して永年方程式を解いて得られる。 $\vec{P}_i$ ,  $\vec{P}_k$  は吸収スペクトルから、 $\vec{d}_k$ ,  $\vec{d}_i$  は X 線解析の結果から、 $C_{ij}$ ,  $C_{kj}$  は永年方程式からそれぞれ求められる。

また永年方程式の非対角項は点双極子-点双極子相互作用の近似を用いて次の式から算出する。

$$V_{ij} = \frac{1}{d_{ij}^3} \left\{ \vec{e}r_i \cdot \vec{e}r_j - \frac{3(\vec{e}r_i \cdot \vec{d}_{ij})(\vec{e}r_j \cdot \vec{d}_{ij})}{d_{ij}^2} \right\}$$

$d_{ij}$ : 二つの発色団(双極子)間の距離

$\vec{d}_{ij}$ :  $i$ 番目と  $j$  番目の励起子間の距離ベクトル

$\vec{e}r_i$ :  $i$  番目の励起子の電気双極子モーメント演算子

従って  $\vec{P}_k$ ,  $\vec{P}_i$  のベクトル積を計算し、そのベクトルと距離ベクトル  $(\vec{d}_k - \vec{d}_i)$  との内積及び永年方程式から得られる係数  $C_{ij}$ ,  $C_{kj}$  から旋光強度の符号及び大きさが求められる。

この計算をエテノ及びエタニアントラセンに適用する場合、それぞれのベンゼン環を一置換ベンゼンと近似して考える。従って  $\pi$  電子の遷移様式は  ${}^1B_{2u}$ ,  ${}^1B_{1u}$ ,  ${}^1E_{1u}$  (短軸及び長軸に分極) があり、更にエテニアントラセンの場合は二重結合の遷移を含めてエテノ系は 9 個、エタニアントラセンは 8 個の遷移を考慮する。それぞれの遷移の相互作用の計算を行ない X 線解析により決定した座標を用いて旋光強度を算出した。

遷移モーメントの中心がベンゼン環の中心から置換基側へずれていますとして田仲ら<sup>49)</sup>の値を用いた。(Table 1)。

また二重結合の遷移エネルギー、遷移モーメントの大きさはビニロン [2.2.2]オクテン<sup>50)</sup> の値を使用した。

エネルギー	52250 cm <sup>-1</sup>
大きさ	0.578 Å
ずれ	0

Table 1. 遷移エネルギー 及び モーメントの大きさとずれ<sup>19)</sup>

置換基		$'B_{2u}$	$'B_{1u}$	$'E_{1u}$ (短軸)	$'E_{1u}$ (長軸)
$\text{NH}_2$	エネルギー( $\text{cm}^{-1}$ )	34500	40000	45000	53000
	大きさ(Å)	0.33	0.77	1.15	0.98
	ずれ(Å)	0.475	0.66	0.24	0.21
$\text{CH}_3$	エネルギー( $\text{cm}^{-1}$ )	37300	42500	48800	49500
	大きさ(Å)	0.24	0.51	0.79	0.79
	ずれ(Å)	0.53	0	0.11	0.02
$\text{OCH}_3$	エネルギー( $\text{cm}^{-1}$ )	36000	42000	47800	49000
	大きさ(Å)	0.25	0.50	0.79	0.79
	ずれ(Å)	0.47	0.56	0.11	0.02

実測の旋光強度は次式に従って CD 曲線の面積から算出される。<sup>19)</sup>

$$R = 2.45 \times 10^{-39} \times \Delta E \times \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}} \quad \Delta \tilde{\nu}: \text{半値幅}$$

計算結果を Table 2, Table 3 に示す。

先づエテノアントラセン系について考察する (Table 2).

アミ) 誘導体 (XX) は  $'B_{2u}$  帯で "カップリング" により長波長側より正、負の分裂を示し 実測値は長波長側より逆に負、正と現われている。  $'B_{1u}$  帯は計算値は負、実測値は正、 $'E_{1u}$  帯は  $42300 \text{ cm}^{-1}$  及び  $47851 \text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ正、負の分裂が計算され 実測はこれに対応して負、正と観測されている。また旋光強度においても全領域でほぼ定量的に計算値と一致している。

メチル誘導体 (XVII) は  $'B_{2u}$  帯で長波長側より正、負の分裂が計算されるが、実測値は正の CD 吸収のみである。これは既に述べたように弱い相互作用の置換基の場合であり、 $'B_{2u}$  帯の符号の逆転が見られる。しかし  $'E_{1u}$  帯については計算値と実測値は良い一致 (符号は逆) を示している。

メトキシ誘導体 (XXXIII) は  $'B_{2u}$  帯と  $'B_{1u}$  帯で実測値と一致している。また  $'E_{1u}$  帯については 旋光強度の計算値は実測値より小さくなっているが 符号に関しては逆になっている。

このようにエテノ系においては計算値は実測値と逆の結果を与える、励起子理論と X 線との不一致が起っている。

次にエタノアントラセン系について考察する (Table 3).

Table 2. エテノアントラセン

置換基	計算値		実測値	
	エネルギー (cm <sup>-1</sup> )	旋光強度 ( $\times 10^{40}$ c.g.s.)	エネルギー (cm <sup>-1</sup> )	旋光強度 ( $\times 10^{40}$ c.g.s.)
$\text{NH}_2$ (XX)	34202	11.5	33670	-13.9
	34660	-12.5	36232	4.5
	38552	-23.5	38462	2.5
	39213	-55.2		
	42300	141.3	43860	-204.5
	47851	-117.0	48544	183.4
	51276	-19.1		
	52134	57.7		
$\text{CH}_3$ (XVII)	55362	23.0		
	37174	8.2	35587	4.9
	37395	-7.6	36496	3.3
	42140	-0.4	37594	0.4
	42687	-0.3	45045	-40.8
	47457	24.3	46729	-30.1
	48762	-14.5	49505	19.8
	49363	-5.2		
	50169	-4.0		
	53603	0.5		
$\text{OCH}_3$ (XXXIII) <sup>注1)</sup>	35855	7.4	35026	-3.7
	36104	-7.3	36101	-5.3
	41489	-7.0	40000	25.6
	42354	-12.3		
	46198	40.8	44843	-192.8
	48108	-16.0	49261	135.4
	48951	-4.3		
	49448	-0.5		
	53643	-0.3		

注1) 実測値は対掌体を示す。

Table 3. エタノアントラゼン

置換基	計算値		実測値	
	エネルギー (cm <sup>-1</sup> )	旋光強度 ( $\times 10^{-40}$ C.g.s.)	エネルギー (cm <sup>-1</sup> )	旋光強度 ( $\times 10^{-40}$ C.g.s.)
$\text{NH}_2$ (XXV)	34210	18.4	34247	-12.8
	34658	-4.7	36765	1.6
	39550	-35.6		
	40266	-102.7	42194	-101.8
	42370	162.1	46729	-48.0
	47853	-113.6	49751	42.3
	52136	57.4		
$\text{CH}_3$ (XVIII)	53956	26.8		
	37176	6.9	36496	1.9
	37395	-7.6	37736	2.5
	42140	-0.4		
	42790	-0.6	43104	-19.1
	47459	12.0	46729	-62.2
	48762	-16.5	50000	73.1
$\text{OCH}_3$ (XXXIV)	50169	-4.0		
	50308	10.3		
	35857	6.1	35714	-6.0
	36104	-7.3	36630	-2.4
	41489	-7.0	38610	0.03
	42427	-11.8		
	46202	27.8	44444	-52.6
	48108	-16.0	49020	67.4
	49448	-0.2		
	49964	11.1		

アミ) 誘導体 (XXV) の場合、 ${}^1B_{2u}$  帯の長波長側より正、負の カップリングによる分裂が計算され 実測と逆の結果を与えている。 ${}^1E_{1u}$  帯についても計算値と実測値が逆である。

メチル誘導体 (XVIII) はエテノ系と同様 弱い相互作用の置換基であり 符号の逆転が起こる。 ${}^1E_{1u}$  帯については計算値は実測値より小さくなつており 符号は逆である。

メトキシ誘導体 (XXXIV) は  ${}^1B_{2u}$  帯の長波長部が 正と計算され 実測と逆である。 ${}^1B_{1u}$  帯は大きさは異なつてはいるが 符号は逆である。 ${}^1E_{1u}$  帯は計算値は実測値より小さく 符号は逆である。

即ち エタノ系についても励起子理論と X 線の結果の不一致が見られる。このように両系列において不一致性が見られたが 特にアミノ基、メトキシ基のような強い相互作用の置換基については計算値と実測値の大きさについてはほぼ満足でき、また符号に関してはすべてこの領域で逆になつてゐる。メチル基のような弱い相互作用の置換基は  ${}^1B_{2u}$  帯、 ${}^1B_{1u}$  帯については少し問題は残るが  ${}^1E_{1u}$  帯については計算値と実測値は全く逆の結果を与える。

この計算は二つのベンゼン環の間の電荷移動相互作用を無視して行なつた。しかしながら栗山、萩下ら<sup>22)</sup>は 2,6-ジアミノ-9,10-ジヒドロ-9,10-エチアントラセンの旋光性を二つのベンゼン環の間の電荷移動相互作用を考慮して dipole velocity 法により計算すれば 絶対配置は X 線解析の結果と一致すると報告している。また Mason<sup>51)</sup>は (-)-1,5-ジアミノ-9,10-ジヒドロ-9,10-エチアントラセン (XX) に対して dipole velocity 法を用いると Fig. 20 に示したように 還移モーメントの中心はベンゼン環の中心から置換基と反対側にずれていることになり、励起子カップリングにより決定される絶対配置は X 線解析の結果と矛盾しないと主張している。

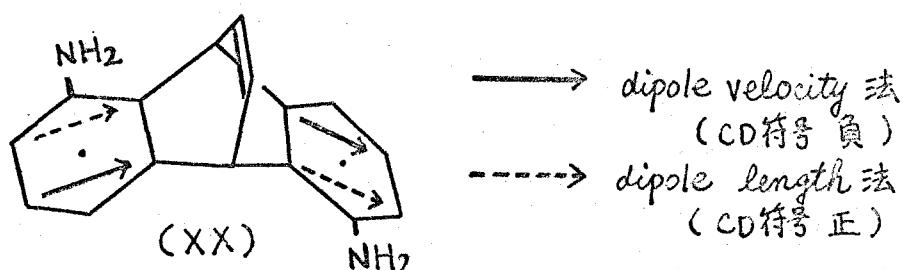


Fig. 20.  ${}^1B_{2u}$  帯の長波長側の CD の符号を示すカップリング様式

これまで個々の化合物のUV及びCDスペクトルについて検討してきたが、 $\text{B}_{2\mu}$ 帶が $\text{B}_{1\mu}$ 帶とエネルギー的に区別できる化合物については絶対配置の推定が可能である。しかしながら $\text{B}_{1\mu}$ 帶とのエネルギー差の小さい化合物については慎重な配慮が必要である。 $\text{E}_{1\mu}$ 帶（特にアミ）基、ジメチルアミ）基、メトキシ基等の如く吸收帶の位置が明らかである時には吸収強度が大きく明確なカップレットを示していることから絶対配置の決定には最も効果的である。この結果旋光性とX線解析との不一致はトリアセン系だけではなくエテノ及びエタノアントラセン系についても観測されることが明らかとなった。

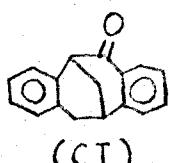
## II. 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]オナ-2,6-ジエン系化合物。

既に述べたようにエテノ及びエタノアントラセン系においても旋光性とX線解析との不一致が起っているが、これらの旋光性の解析には二つのベンゼン環の間の電荷移動相互作用の影響は無視できるものと考えてきた。このことをより明確にするためには二つのベンゼン環の間の距離がトリアセン系、エテノ及びエタノアントラセン系化合物より更に大きい化合物について研究することが必要であると考え、2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]オナ-2,6-ジエン系について研究を行なった。この化合物は $C_2$ 対称軸をもちアルゲモニン（Fig. 18）の類似化合物であり骨格がすべて炭素原子から成り立っており旋光性をアルゲモニン<sup>15)</sup>と比較できる点からも興味ある化合物である。更に遷移モーメントがベンゼン環の中心からどちら側にずれていても旋光性の符号には影響しない化合物である。

合成した化合物のスペクトルをFig. 63-Fig. 69に示す。現在のところX線による絶対配置は決定していないが、旋光性の立場から絶対配置について考察する。

Fig. 63に(+)-ジケトン(LXIV)のスペクトルを示す。CDスペクトルにおいて最長波長部の $m \rightarrow \pi^*$ 帶は正、 $37000-44000 \text{ cm}^{-1}$ の $\text{B}_{1\mu}$ 帶（いわゆる分子内CT帶）では正、負に分裂している。この領域が $\text{B}_{1\mu}$ 帶であることは極性溶媒中で長波長シフトすることからも明らか

かである。 ${}^1B_{1u}$  帯の分裂が遷移モーメントのカップリングによるものであることはモノケトン(CI)<sup>27)</sup>のCDスペクTRL(Fig. 21)で $41000\text{ cm}^{-1}$



付近の ${}^1B_{1u}$  帯でカップレットを示さないことより明らかである。 ${}^1B_{2u}$  帯はシクロヘキサンヒドロエターレを用いて測定し極性溶媒により短波長シフトする $340\text{ nm}$   
( $29400\text{ cm}^{-1}$ )より長波長側を $m \rightarrow \pi^*$  帯と帰属される。

3. そして ${}^1B_{2u}$  帯は $30500-35000\text{ cm}^{-1}$ にあり正、負の分裂が見られる。
3.  $46000-51000\text{ cm}^{-1}$  の ${}^1E_{1u}$  帯でも正、負の分裂が見られる。

このジケトンは $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンであり、また $\beta, \gamma$ -不飽和ケトンでもある。一般に不飽和ケトンの $m \rightarrow \pi^*$  帯の旋光性の強度は $\beta, \gamma$ -不飽和ケトンの方が $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンより大きいことが知られている。そこでこの化合物に対しても $\beta, \gamma$ -不飽和ケトンの旋光性の寄与が主要であると考えてオクタント則<sup>11, 51)</sup>を適用した。

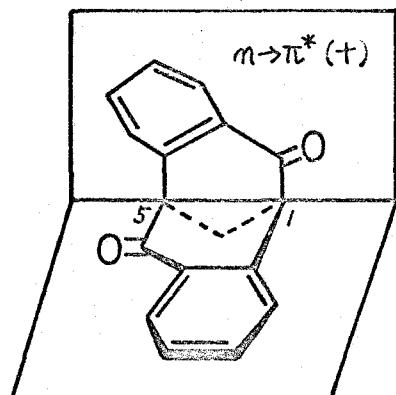


Fig. 21  $\beta, \gamma$ -不飽和ケトンのオクタント則

$m \rightarrow \pi^*$  帯のCDの符号が正となるためにはFig. 21に示した絶対配置が必要である。即ちIR, 5Rの絶対配置が要求される。

次に ${}^1B_{1u}$  帯について考察するため、Fig. 22に示した遷移モーメントのカップリング様式を考える。絶対配置は $m \rightarrow \pi^*$  帯で考えたIR, 5Rとして考える。即ちA対称は長波長側で正、B対称は短波長側で負のCDが予想され実測のスペクトルを説明することができる。

${}^1B_{2u}$  帯についてもFig. 23に示したカップリング様式により長波長側(B対称)で正、短波長側(A対称)で負のCDが予想され実測と一致する。

${}^1E_{1u}$  帯については長軸及び短軸方向に分極した遷移のエネルギー差が小さくカップリングモデルからは明確なことは言えない。

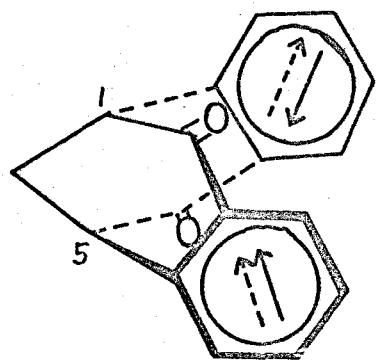


Fig. 22.  ${}^1B_{1u}$  帯のカップリング  
様式 (IR, 5R)

→ A対称, ----> B対称

従って (+)-ジケトン (LXIV) の旋光性は  $n \rightarrow \pi^*$  帯, 'B<sub>2u</sub> 帯, 'B<sub>1u</sub> 帯について 1R, 5R の絶対配置で矛盾なく説明される。

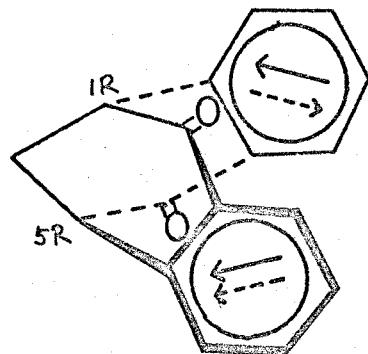


Fig. 23. 'B<sub>2u</sub> 帯のカップリング様式  
→A対称; →B対称

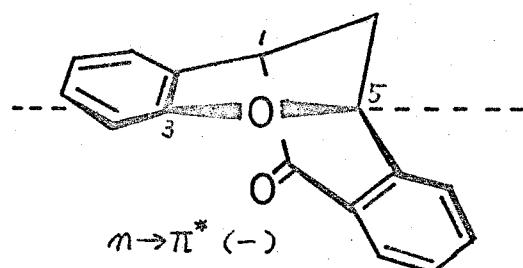


Fig. 24.  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンの  
オクタント則 (1R, 5R)

一方  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンと考えた場合 1R, 5R の絶対配置を仮定してアリールケトンについてのオクタント則を適用した。<sup>11, 52)</sup> Fig. 24 に示したようにカルボニル基と 3 位及び 5 位の三點のつくる平面を考えるとベンゼン環は上の平面に対して下向きとなり  $n \rightarrow \pi^*$  帯の CD の符号は負となり実測と一致しない。またカルボニル基とベンゼン環とのねじれの角度は Dreiding 模型より  $10^\circ$  以内であり強度についても説明できない。<sup>53)</sup>

以上のことより (+)-ジケトン (LXIV) の旋光性を  $\beta, \gamma$ -不飽和ケトンとして考えると絶対配置は 1R, 5R となる。

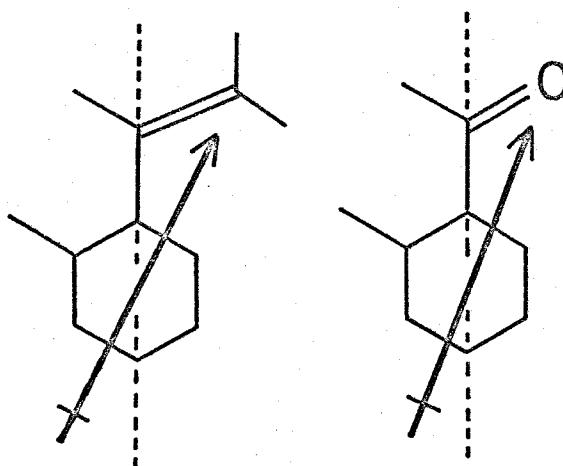


Fig. 25. 遷移モーメントの方向

スチレン型化合物 (LXXIV) のスペクトルを Fig. 64 に示す。37000 - 42000 cm<sup>-1</sup> のいわゆるスチレン吸収帯は正の CD を示し、ジケトン (LXIV) とは異なりカップルネットを示さない。この理由としては遷移モーメントの向きの効果、 $\beta, \gamma$ -不飽和 (ホモ共役) の効果及びねじれスチレンの効果が考えられる。

先づ遷移モーメントの効果について考える。Fig. 25 に示

したように遷移モーメントの長軸からのねじれの角度はジケトン(LXIV)より大きくなり、このため二つの遷移モーメントは平行に近くなり正、負の分裂は観測されなかつたと考えることができる。

次に  $\beta,\gamma$ -不飽和の効果について考える。Fig. 71 は Mislow ら<sup>54)</sup>により  $\beta,\gamma$ -不飽和の効果として旋光性が説明されている化合物である。224 nm の正の CD 吸収はベンゼン環とエチレン二重結合の遷移が混ざり合った遷移である。ステレン型化合物(LXXIV)においてもこれと類似のパターンを示しており、この効果を寄与していると考えられる。

最後にねじれステレンとしての効果を考える。仮にジケトン(LXIV)と同じ方向にねじれていると考えると、ステレンに関する経験則<sup>55)</sup>より正の CD が予想され 実測のスペクトルヒー一致する。しかしながら *dreiding* 模型からは平面に近いため この効果は少ないのであろうと思われる。

母核の炭化水素(LXX)のスペクトルを Fig. 65 に示す。36000-42000 cm<sup>-1</sup> の  $'B_{2u}$  帯は正の CD 吸収を示す。44000 cm<sup>-1</sup> 付近の負の CD 吸収は  $'B_{2u}$  帯のカップリングにより生じたものか、 $'B_{1u}$  帯であるのかは明らかでない。 $'E_{1u}$  帯は 50000 cm<sup>-1</sup> 付近に現われ負の CD 吸収を示している。これは短軸及び長軸方向に分極した遷移のエネルギー差が小さくそのため両者が重なって負の CD 吸収を示したものと考えられる。

(-)-(LXX) の絶対配置は (+)-(LXIV) との化学的相関により 1S, 5S と決定され、(-)-アルケモニン<sup>15)</sup> と同一の絶対配置を有することは興味深い。

他の化合物(LXV), (LXIX), (LXXII) については複雑であり (Fig. 66 - Fig. 68), 絶対配置の議論には危険である。

ビスベンゾエート(LXXV)の場合 (Fig. 69), 38000-42000 cm<sup>-1</sup> のベンゾエートの  $'B_{1u}$  帯及び分子内 CT 吸収帯は正の CD を示しているが 42500 cm<sup>-1</sup> 付近の弱い負の CD 吸収は長波長側の正の CD に対応して現われていると理解できる。

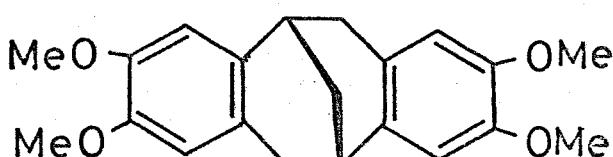


Fig. 26

この系における CD スペクトルからは二つのベンゼン環の間の CT 相互作用については明確なことは言えない。そして母核の炭化水素(LXX)については

予想外に解析が困難であるが、ベンゼン環に置換基を導入してアルケモニンに近づけた化合物 (Fig. 26) について研究すれば (LXX) の解析もできると考えられ、今後の研究課題である。

### III. ジナフト[2,3-*b*:6,7-*b'*]ビシクロ[3.3.1]ノナ-2,6-ジエン系化合物

既に述べたように、現在までのところ、CDスペクトルからは二つのベンゼン環の間のCT相互作用について明確な知見を得ることができなかった。そこで遷移モーメントの方向が明確であり、吸収強度が大きいと考えられる化合物 (XCVI) について研究を行なった。現在のところ光学活性体を得るに至っていないが、ラセミ体を合成し、そのUVスペクトルを測定した。実測のスペクトルを Fig. 72 に示す。320-300 nm の吸収帯は  ${}^1L_b$  吸収

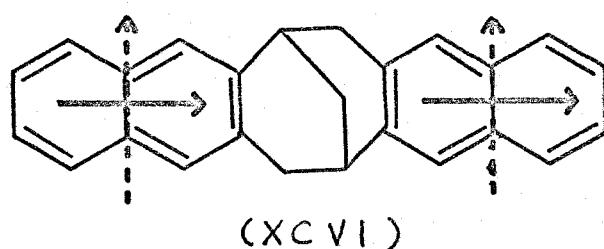


Fig. 27. 遷移モーメントの方向 (B対称)

→  ${}^1L_b$  遷移; --- →  ${}^1L_a$  遷移

帶であり分極の方向は Fig. 27 に示したように長軸方向である。また 280-255 nm は  ${}^1L_a$  吸収帶であり短軸方向に分極している。240 nm 附近は  ${}^1B_b$  遷移であり長軸方向に分極している。そしてそれぞれの遷移は明確に区別できており、光学活性体を合成し、その

CDスペクトルを測定することが次の課題である。

不整分子の絶対構造の決定には 現在のところ Bijvoet 法による X 線解析による方法が最も信頼されていいる。しかしながら 田仲らが指摘しているように X 線解析による方法もまだ完全であるとは言えない。また 旋光性理論に関しては dipole length 法と dipole velocity 法で結果が逆になることからもわかるように 完全ではない。その上 旋光性と X 線との不一致は 発色団が簡単で 分子構造が堅固であり、CDスペクトルの解析が 比較的確実と思われる化合物に見られるることは 注目すべきことと考えている。

今後本研究でも指摘した種々の問題点を解決するのに適した分子構造をもつ化合物について研究を一段と進めることが望まれる。更に 現段階での 旋光性理論は  $\pi$  電子近似で 解釈されているが  $\sigma$  電子とも考慮したより近似の高い理論の発展と 遷移モーメントの向きのみならず 位置をも知ることのできる実験法がもし開発されれば 旋光性の解析による絶対構造の決定は もっと確実なものになるであろう。

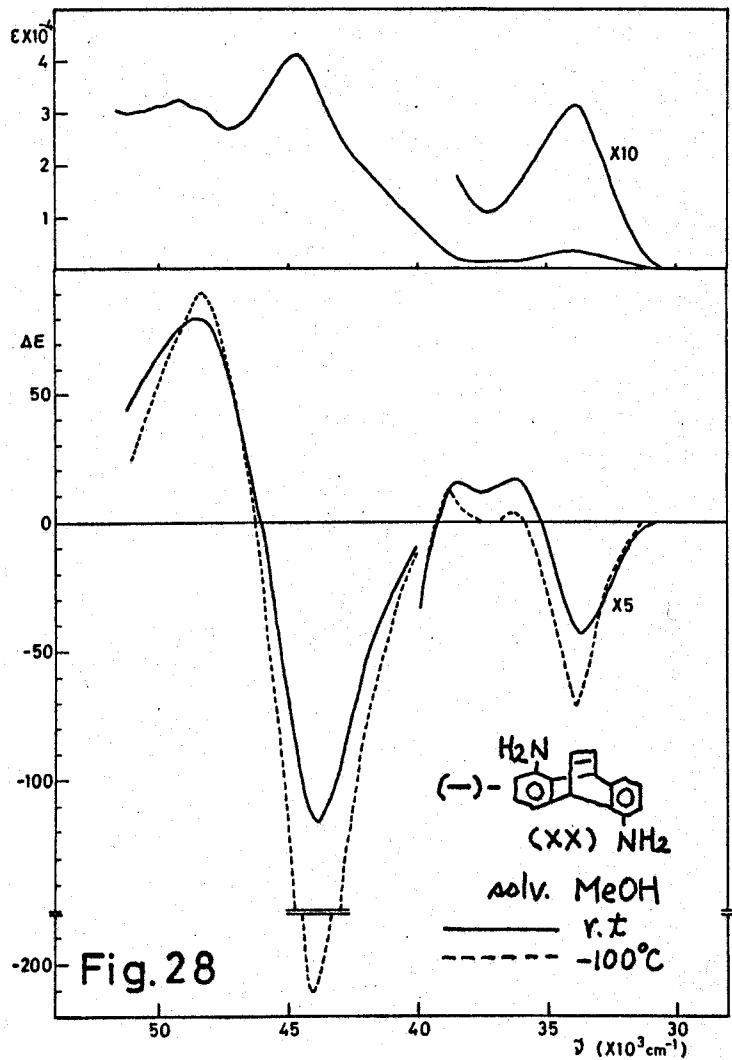


Fig. 28

(47)

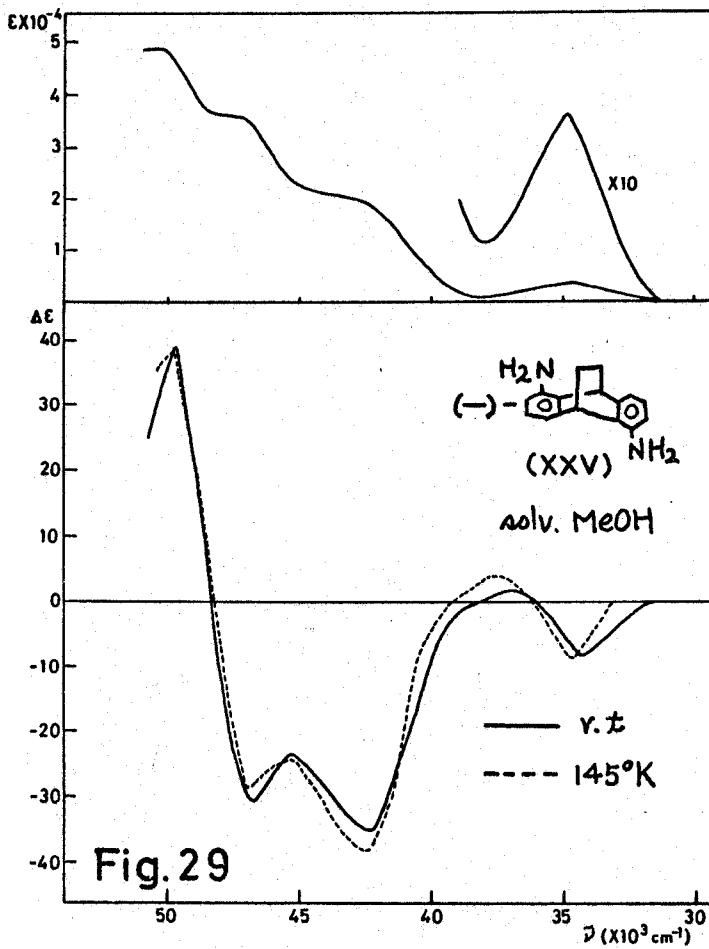
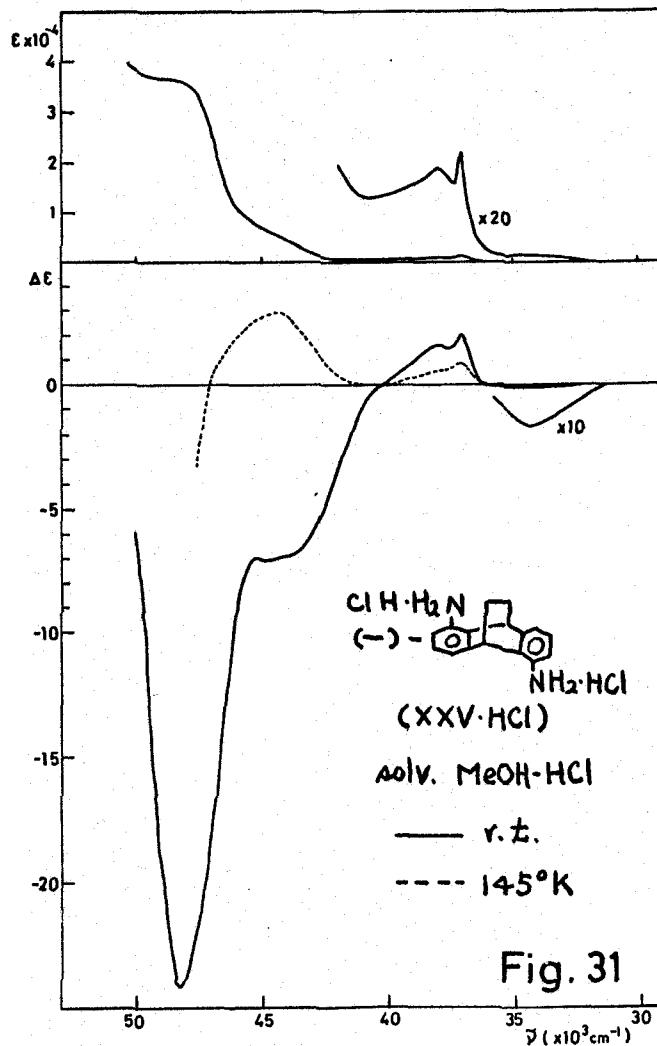
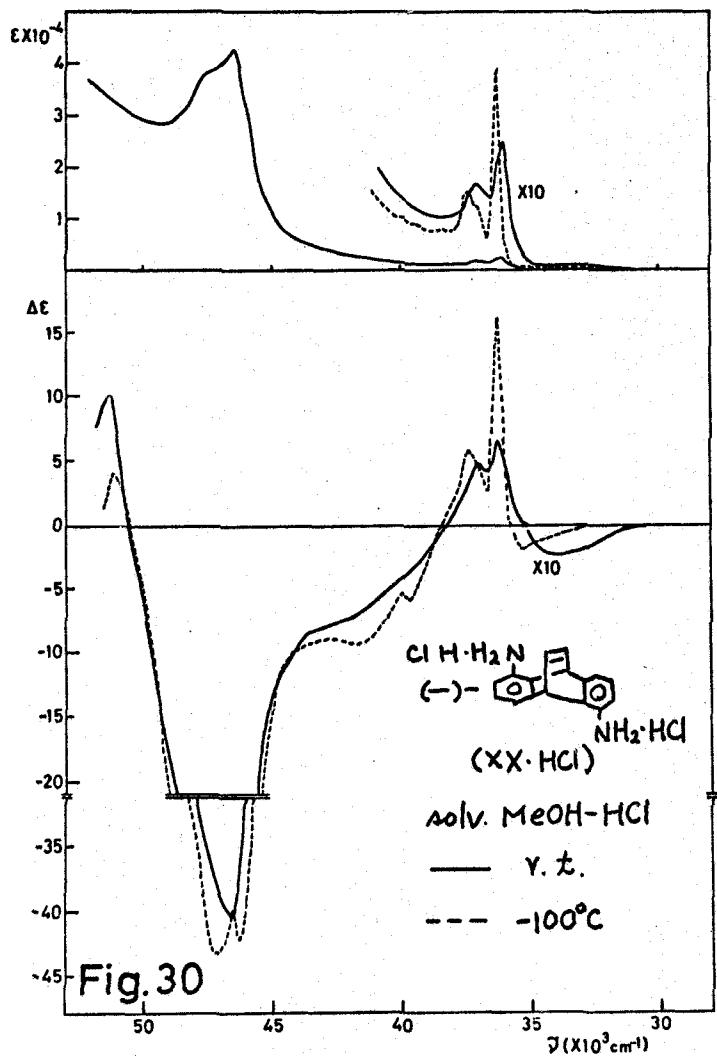
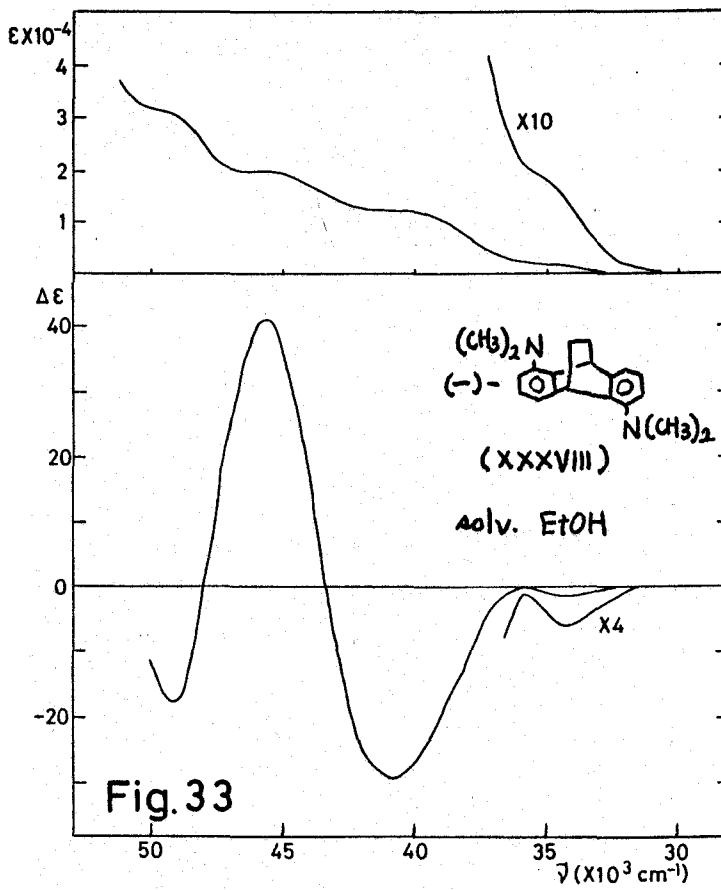
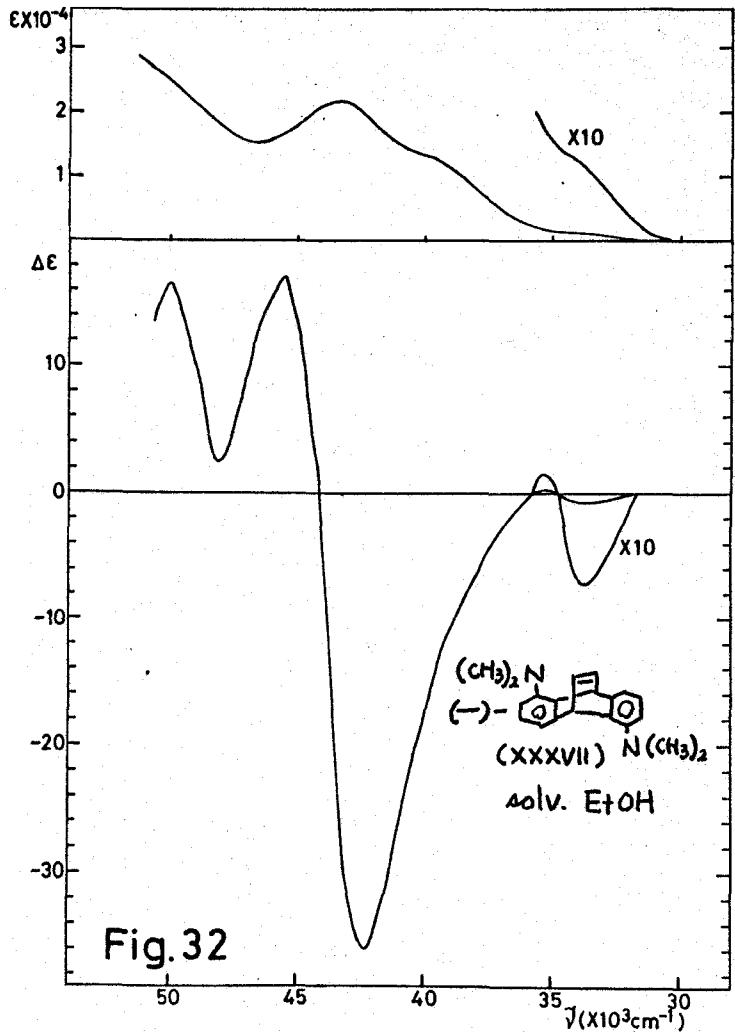


Fig. 29





(49)

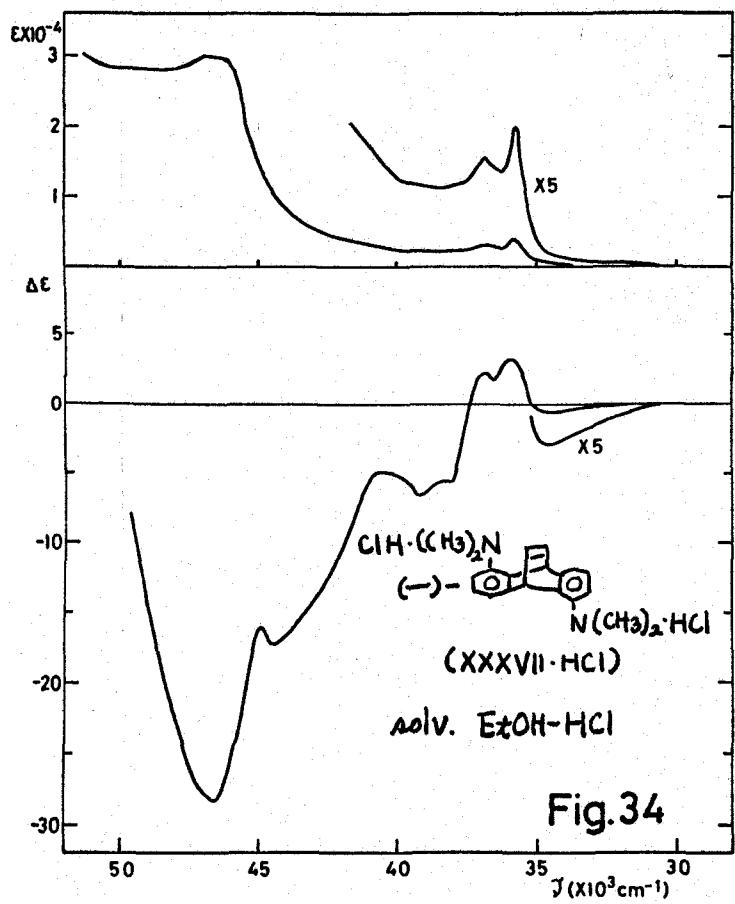


Fig.34

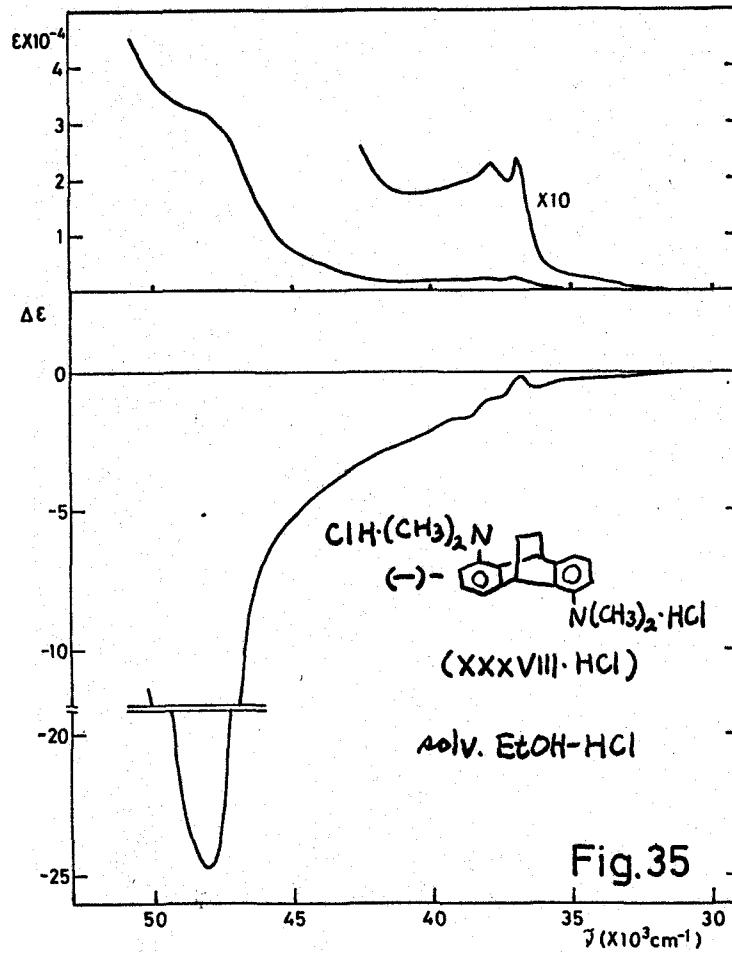
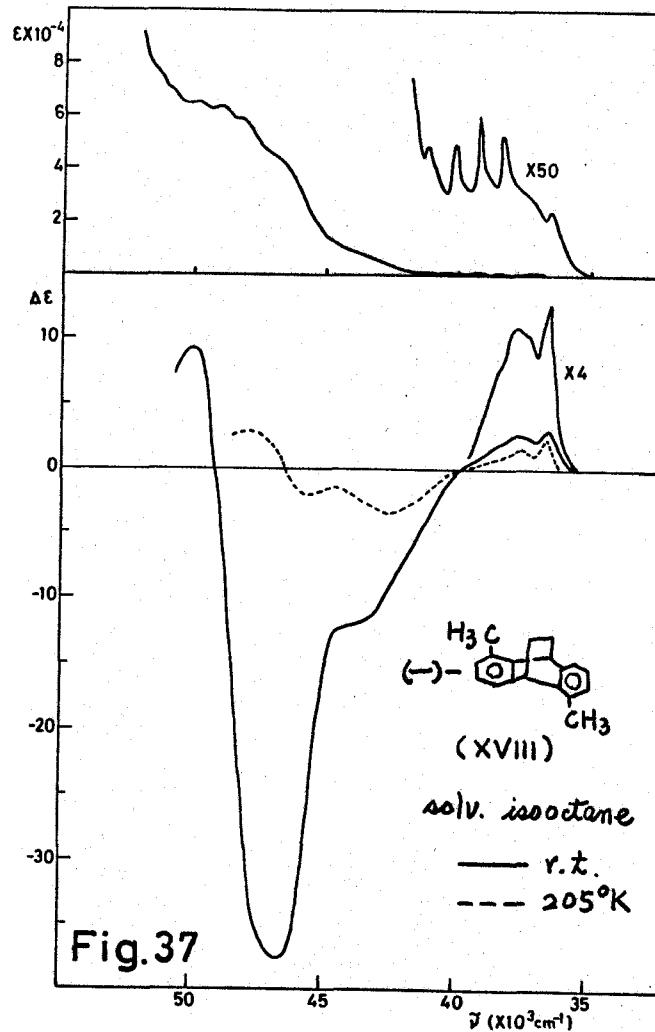
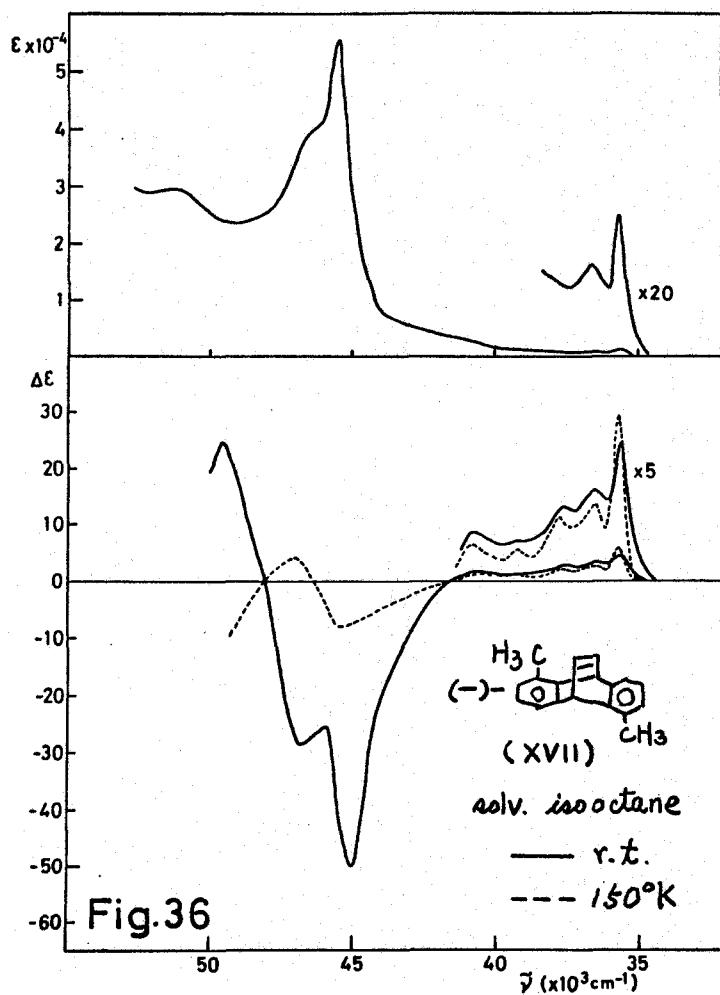


Fig.35



(51)

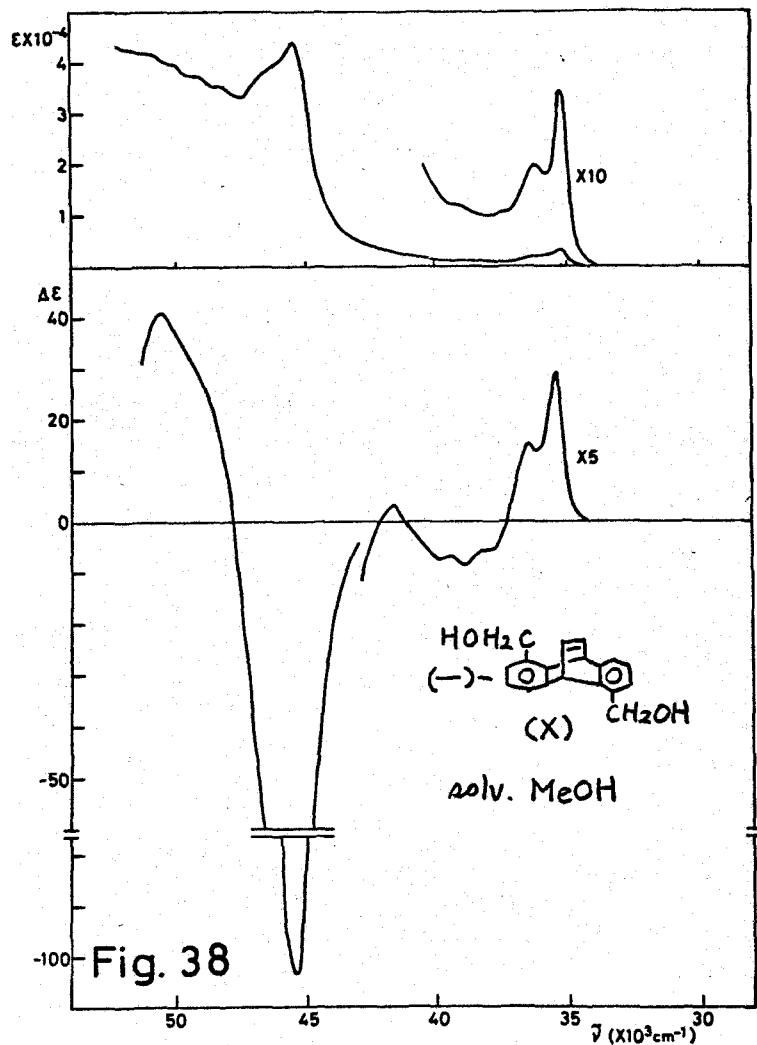
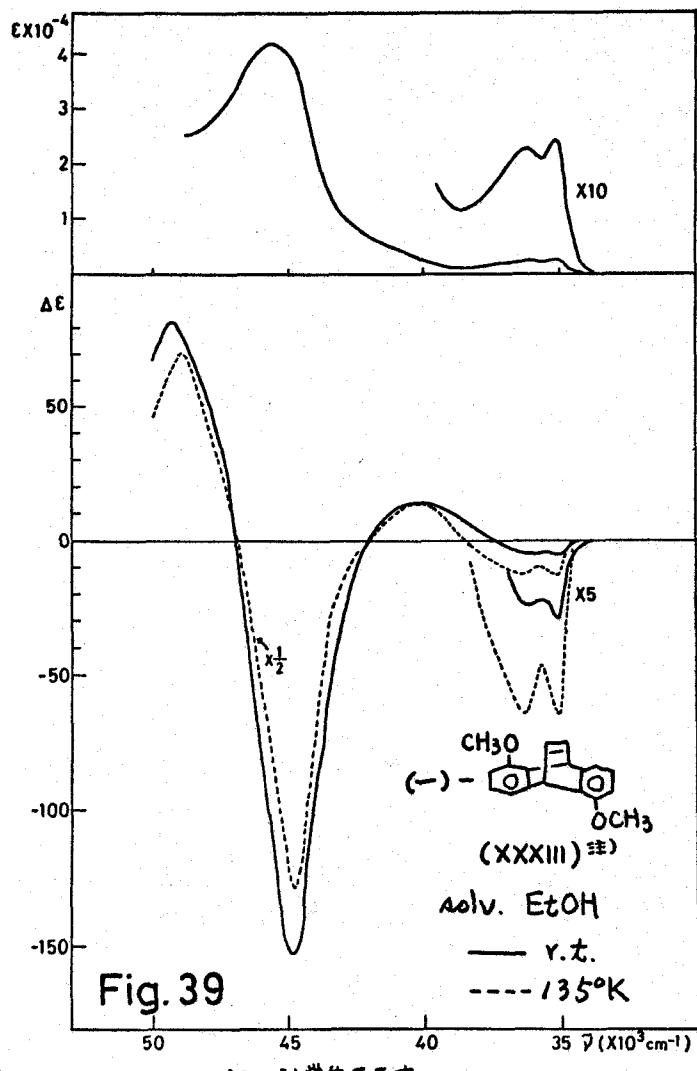
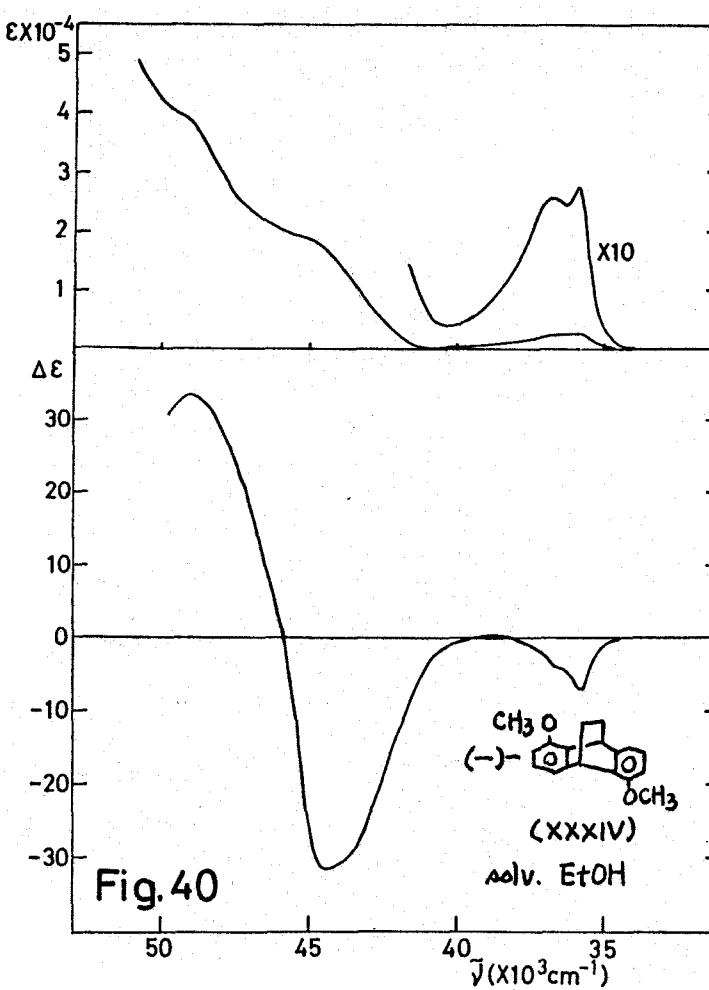


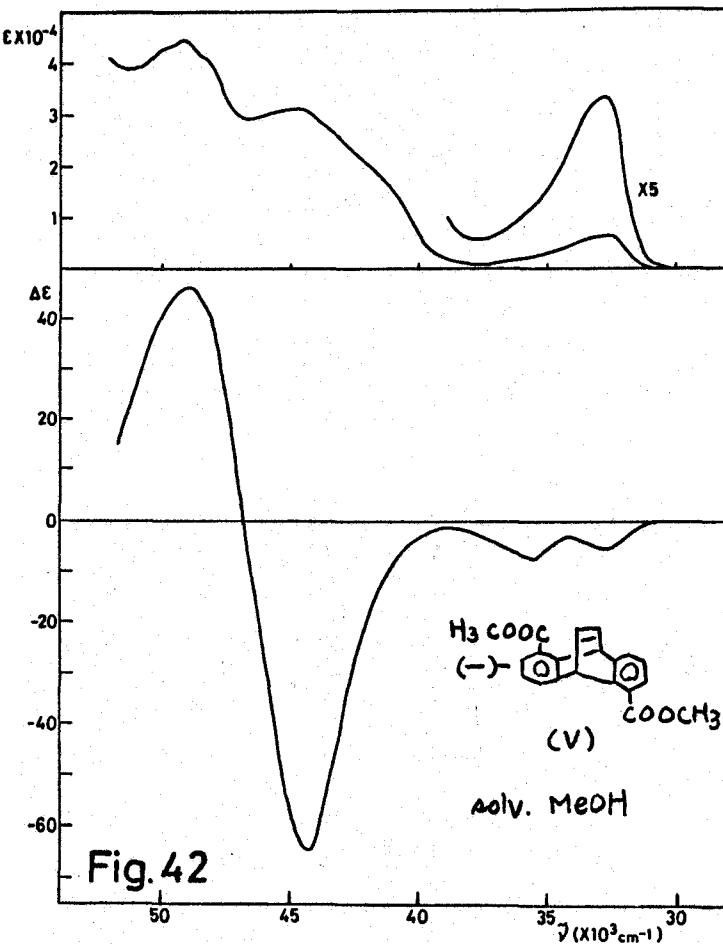
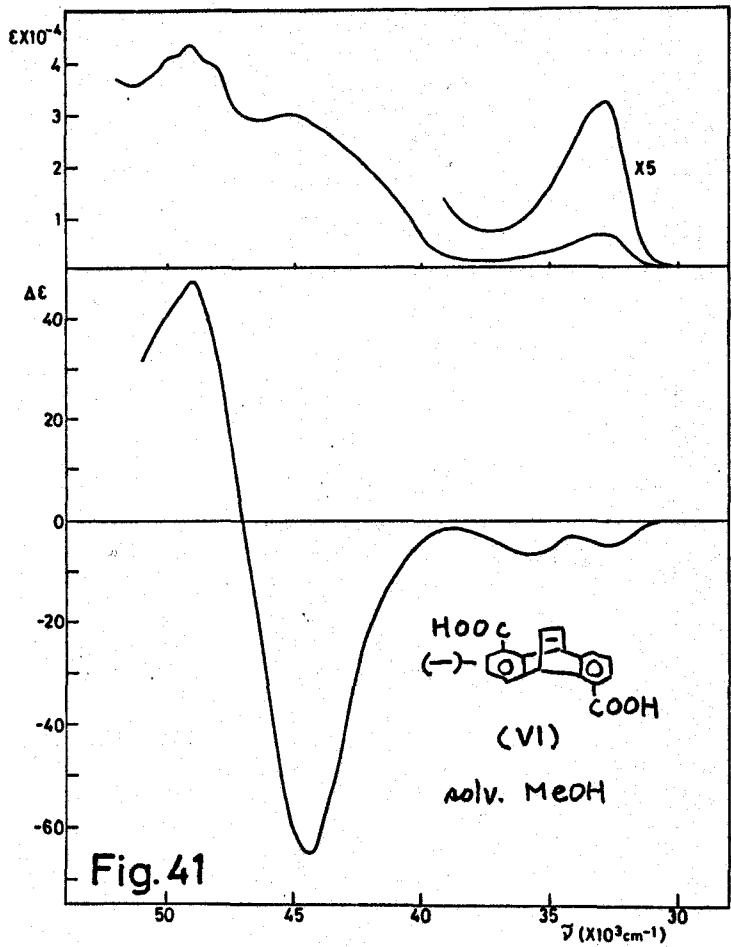
Fig. 38



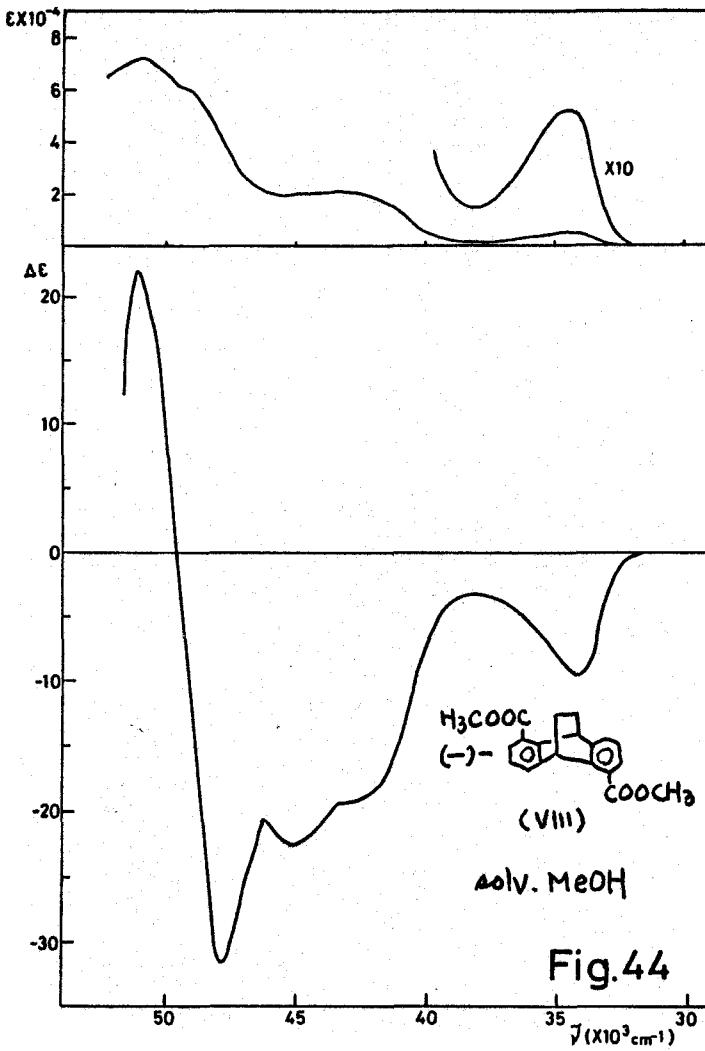
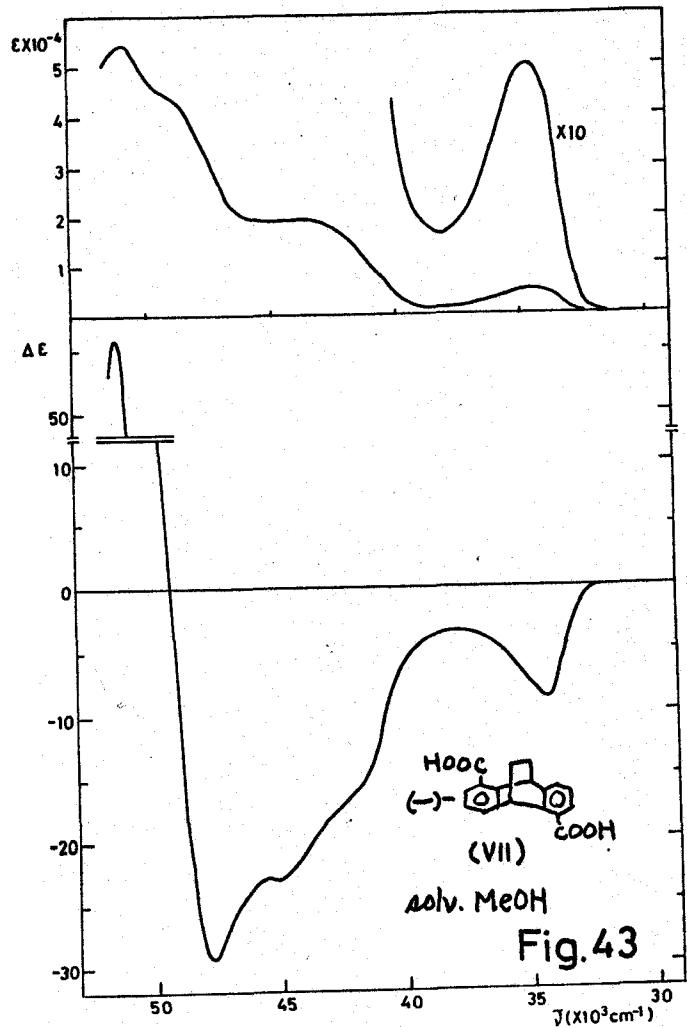
(53)

注) 封掌体を示す。





(54)



(55)

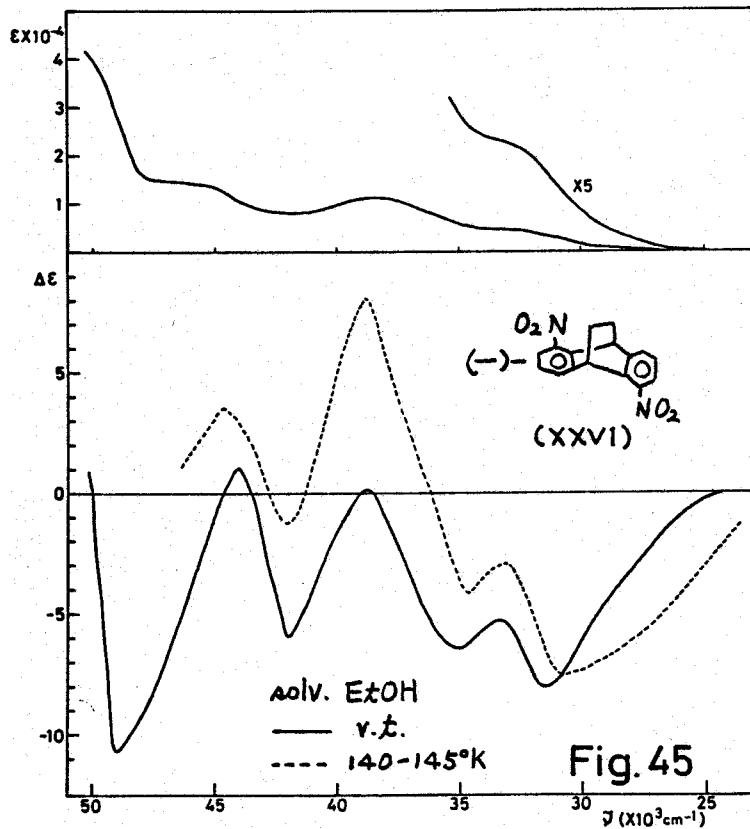


Fig. 45

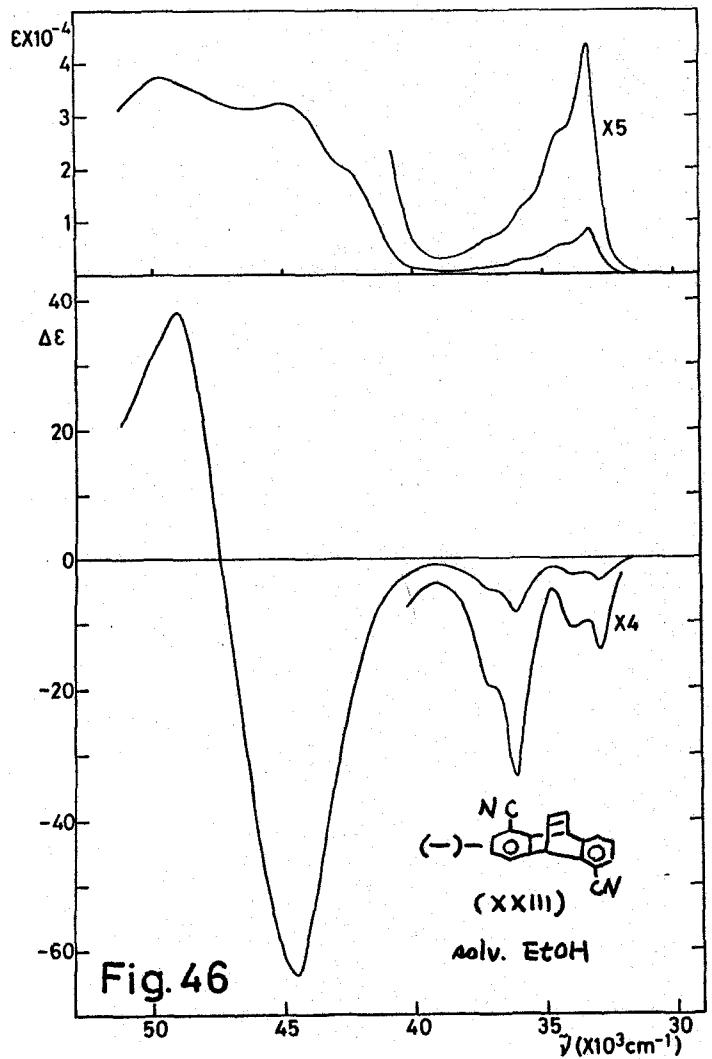


Fig. 46

(57)

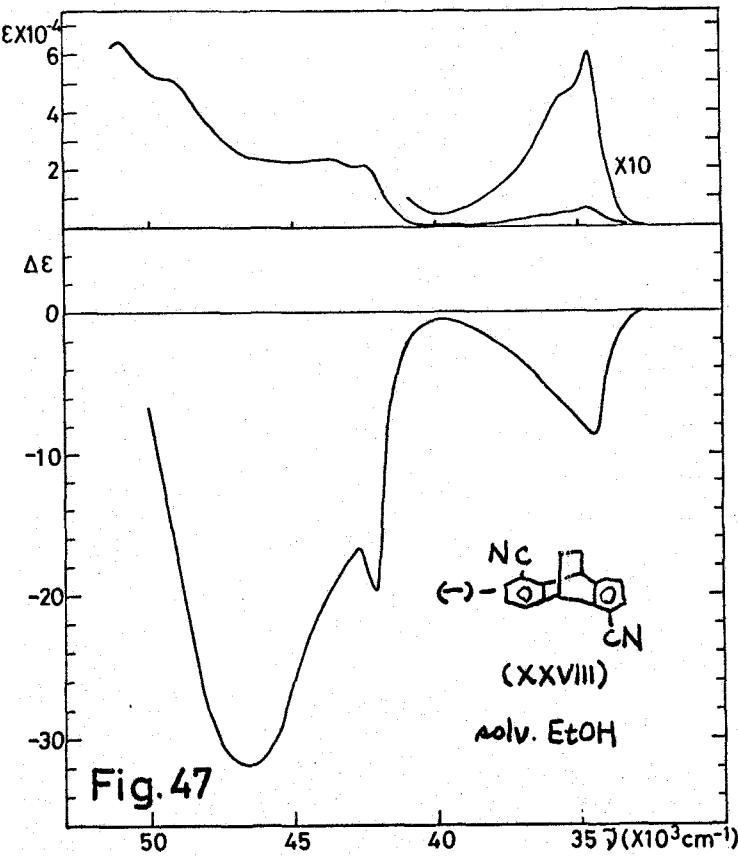
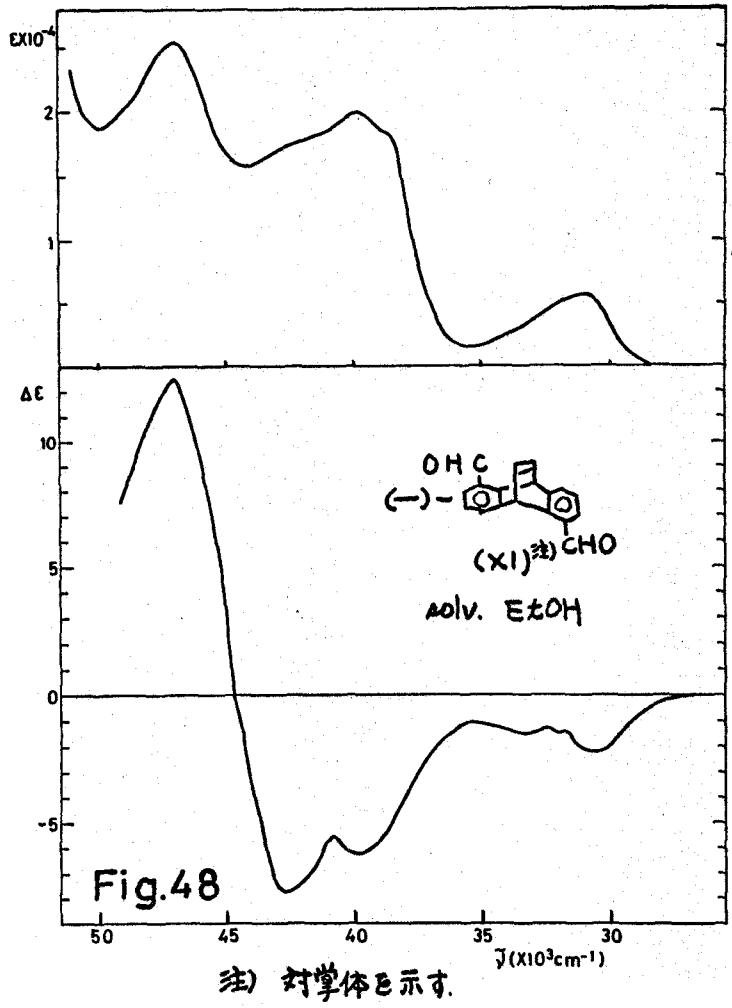
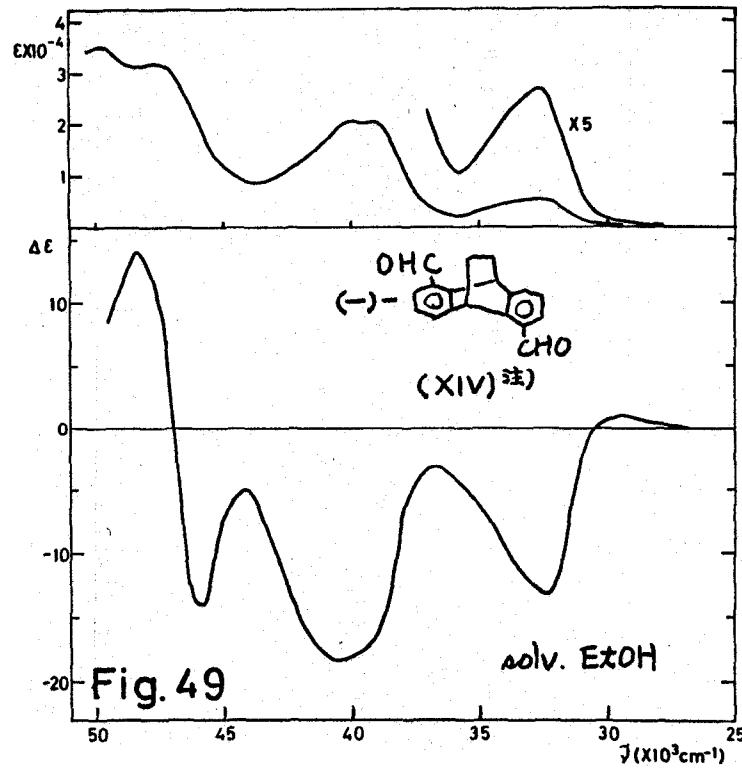


Fig. 47

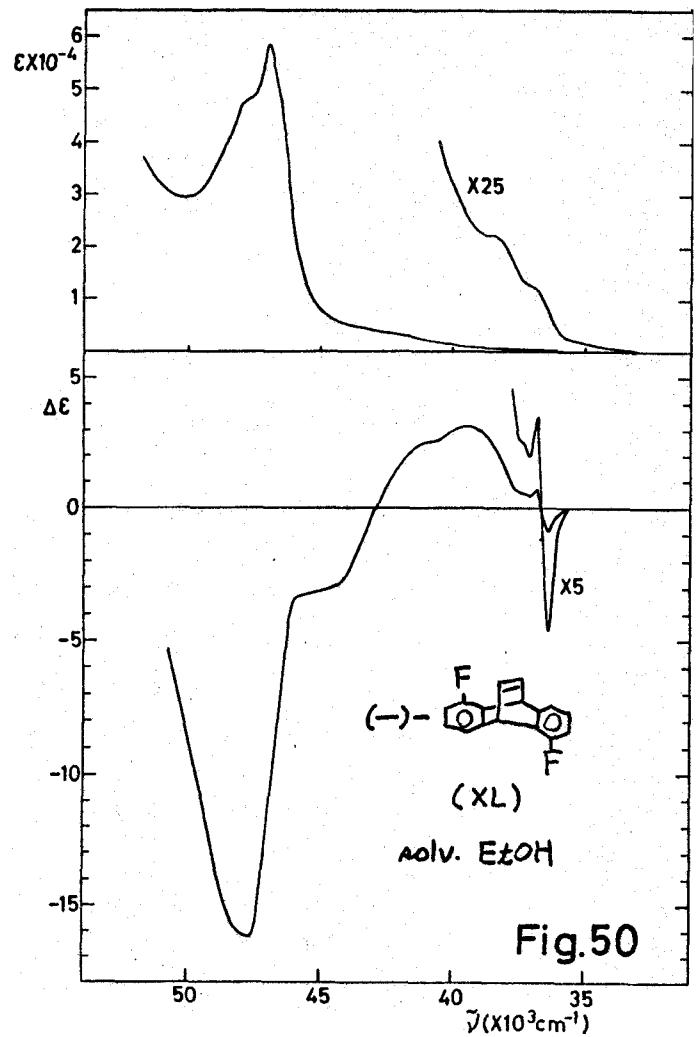


(注) 対掌体を示す。

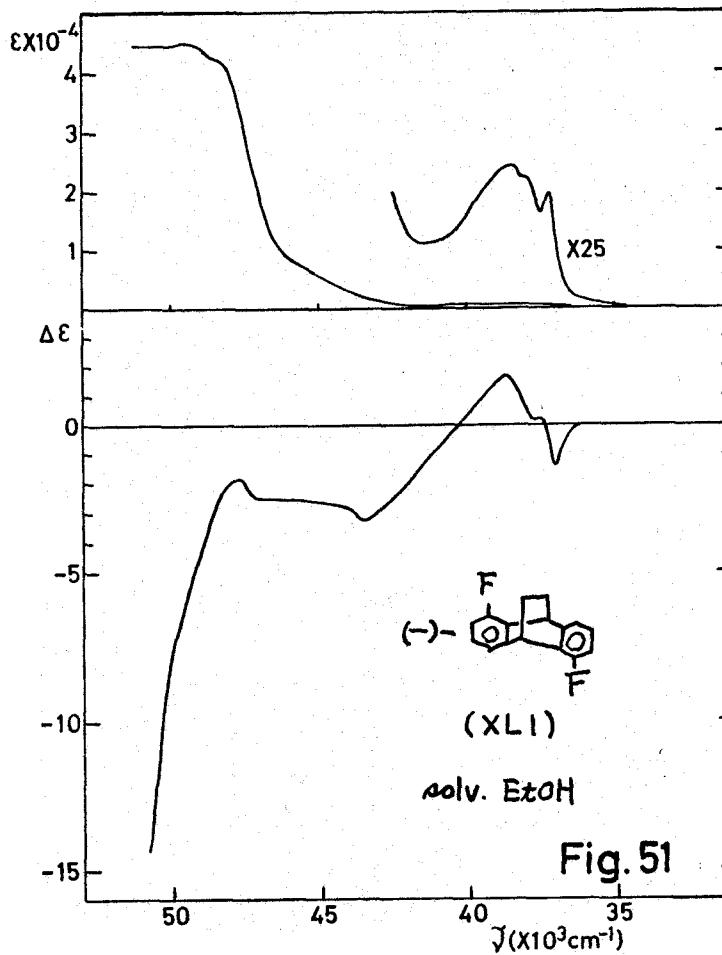
(58)

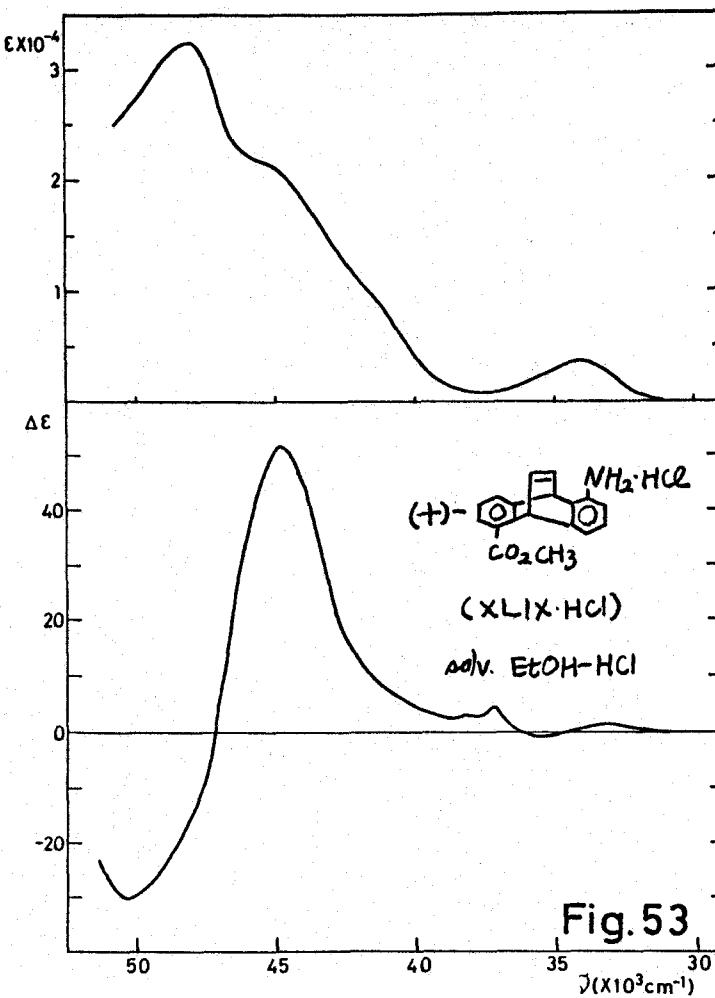
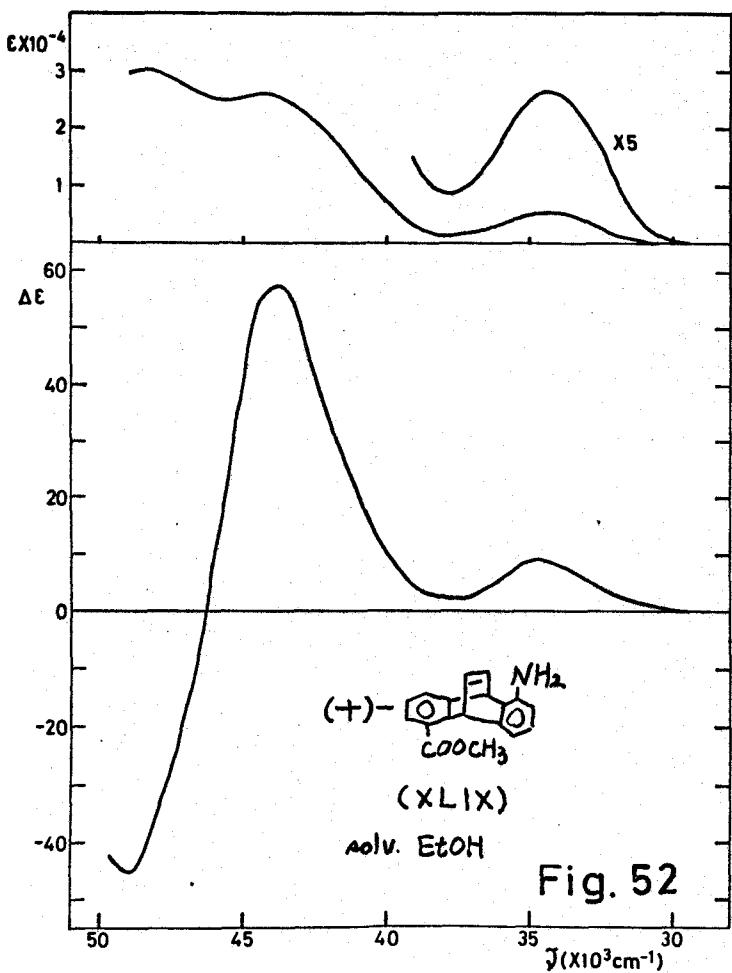


(注) 対掌体を示す。

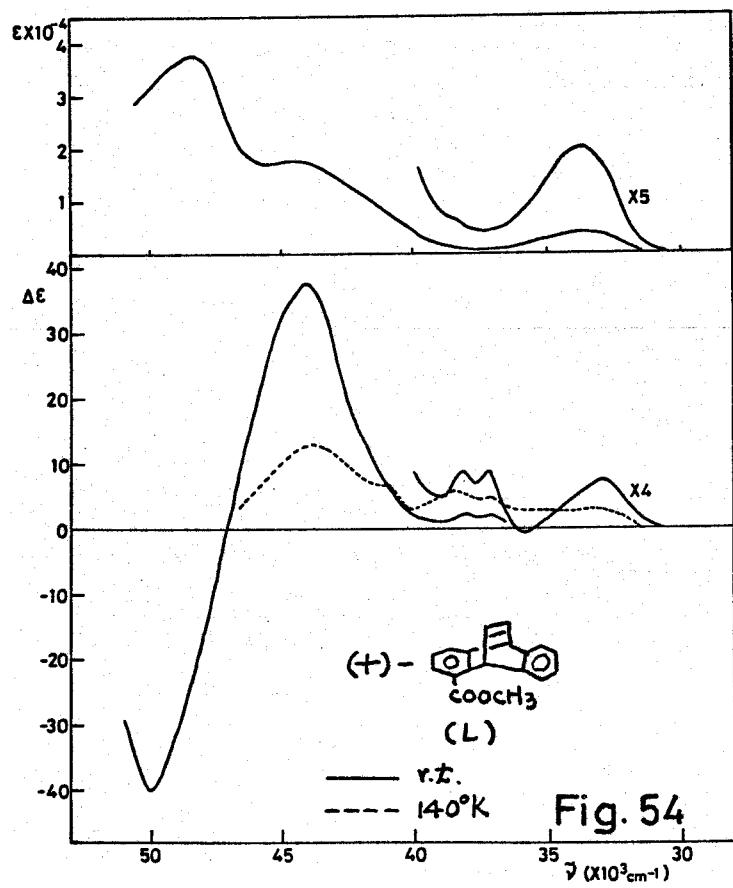


(59)

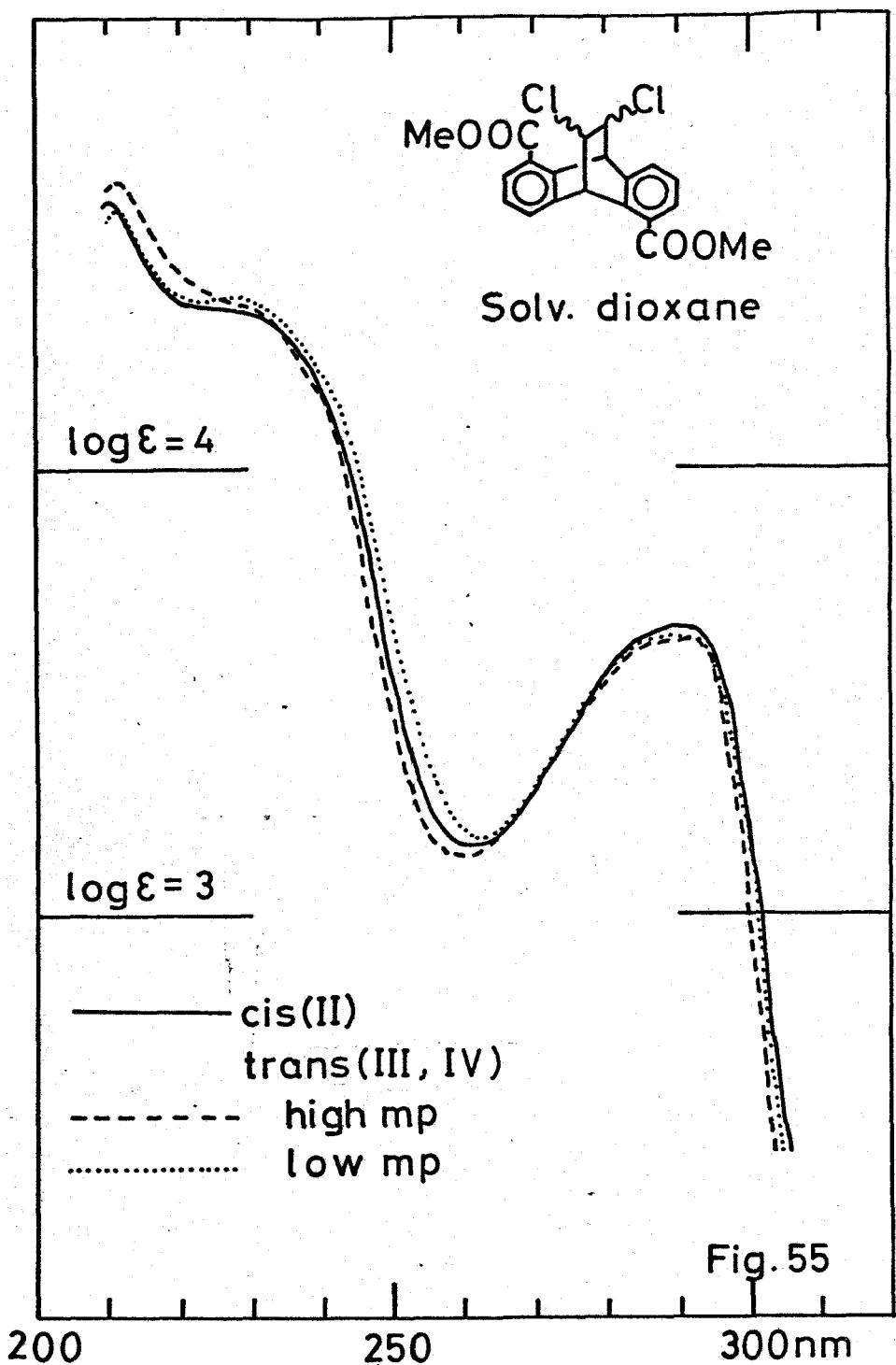


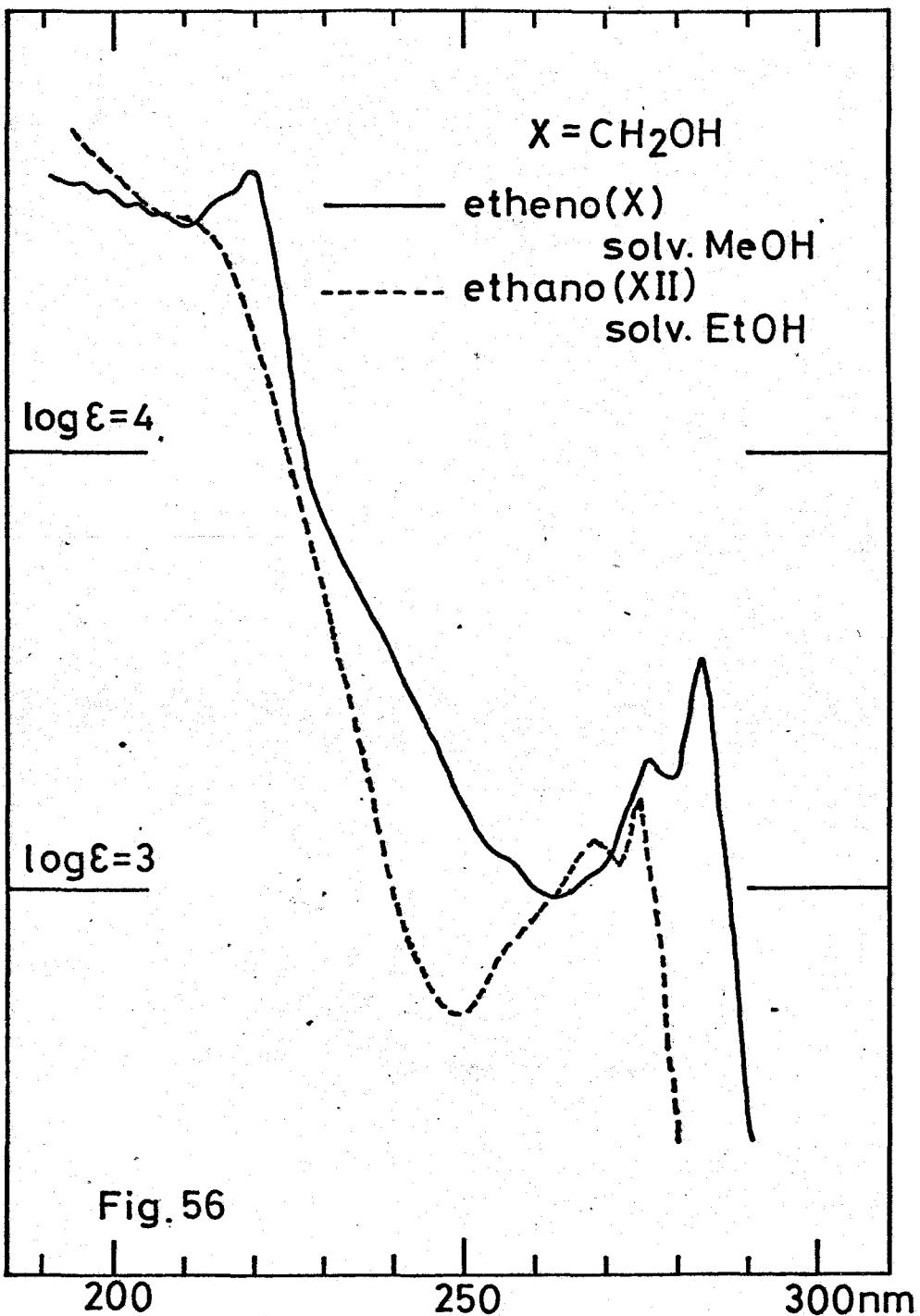


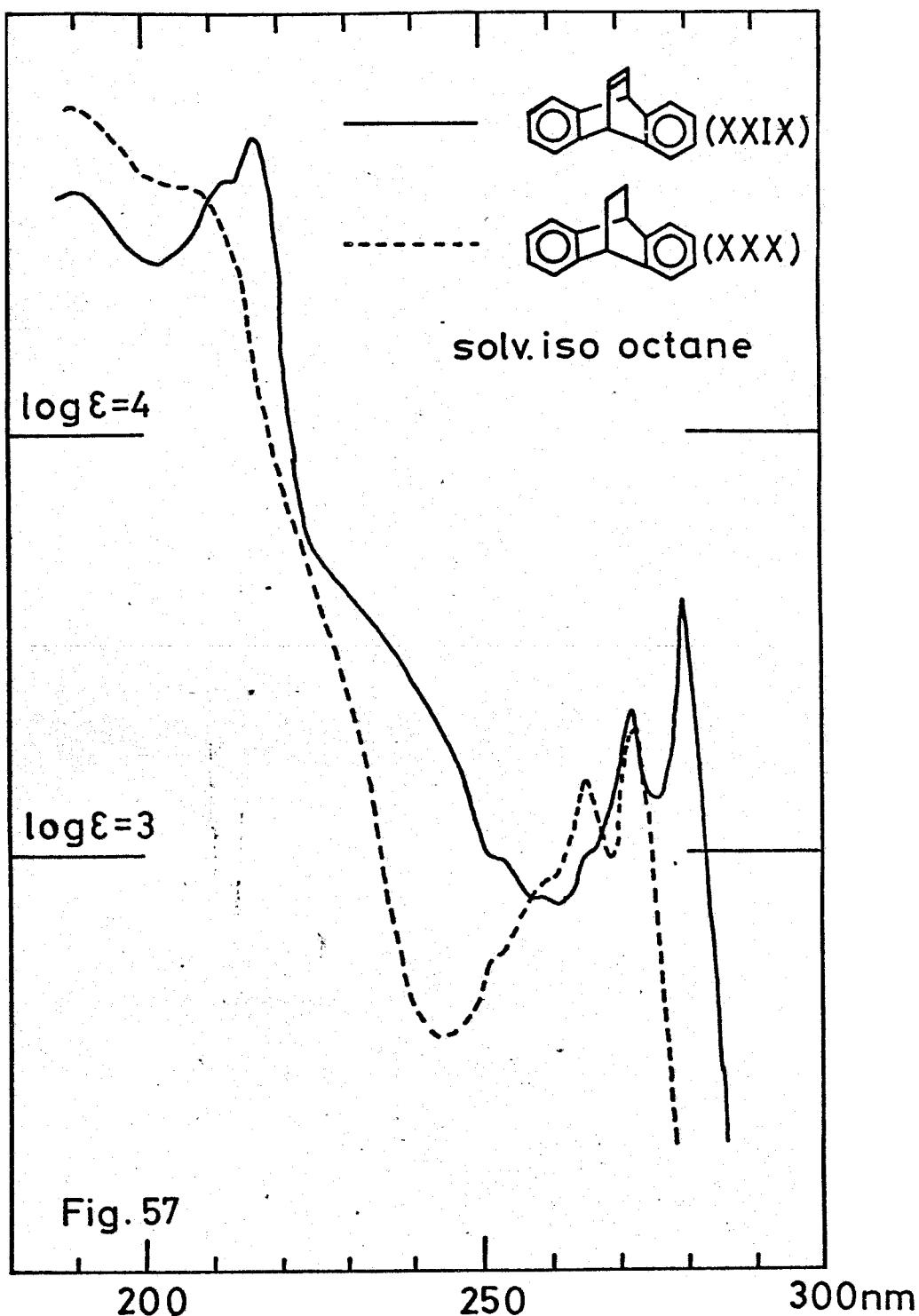
(60)



(61)







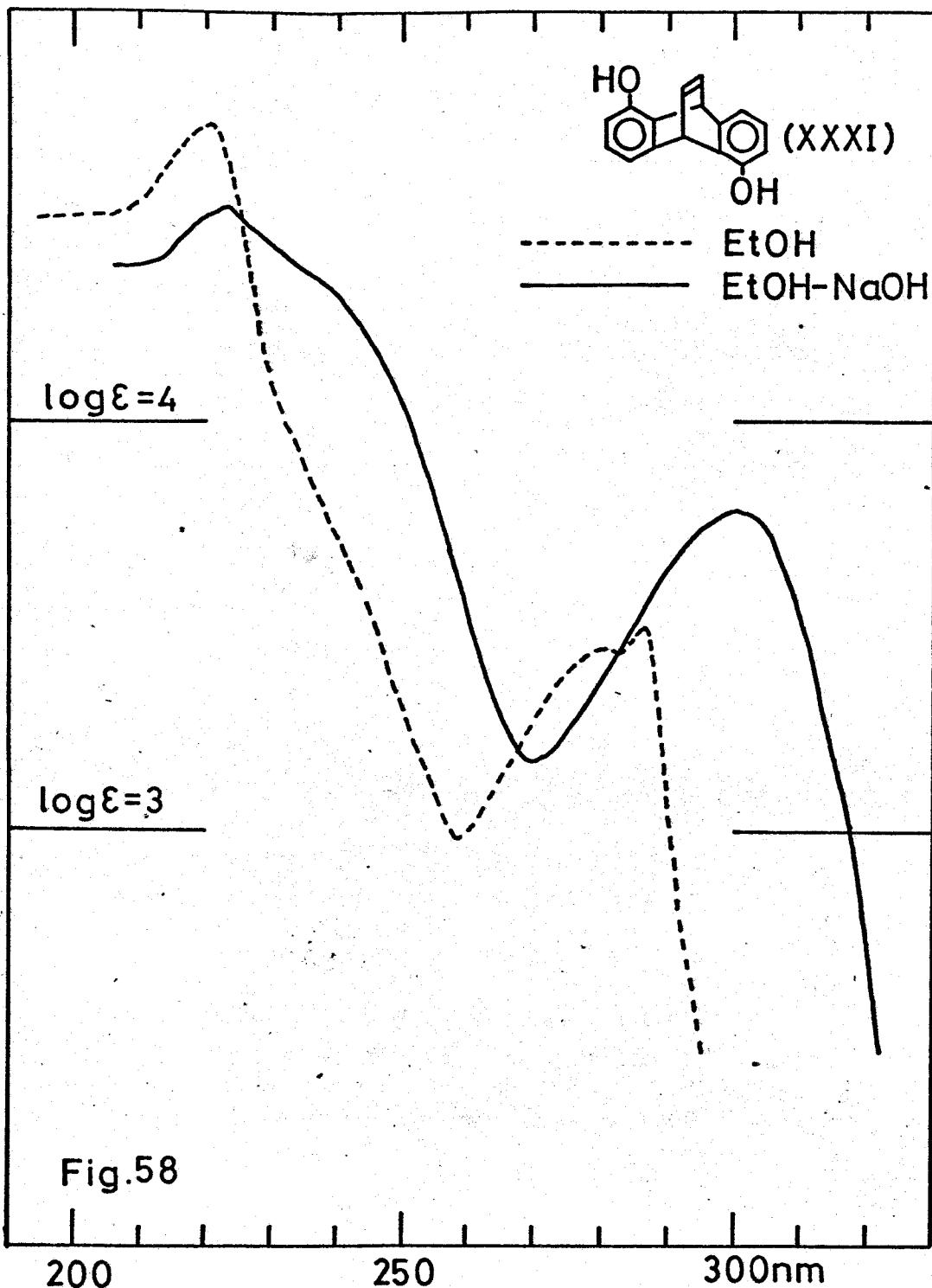


Fig.58

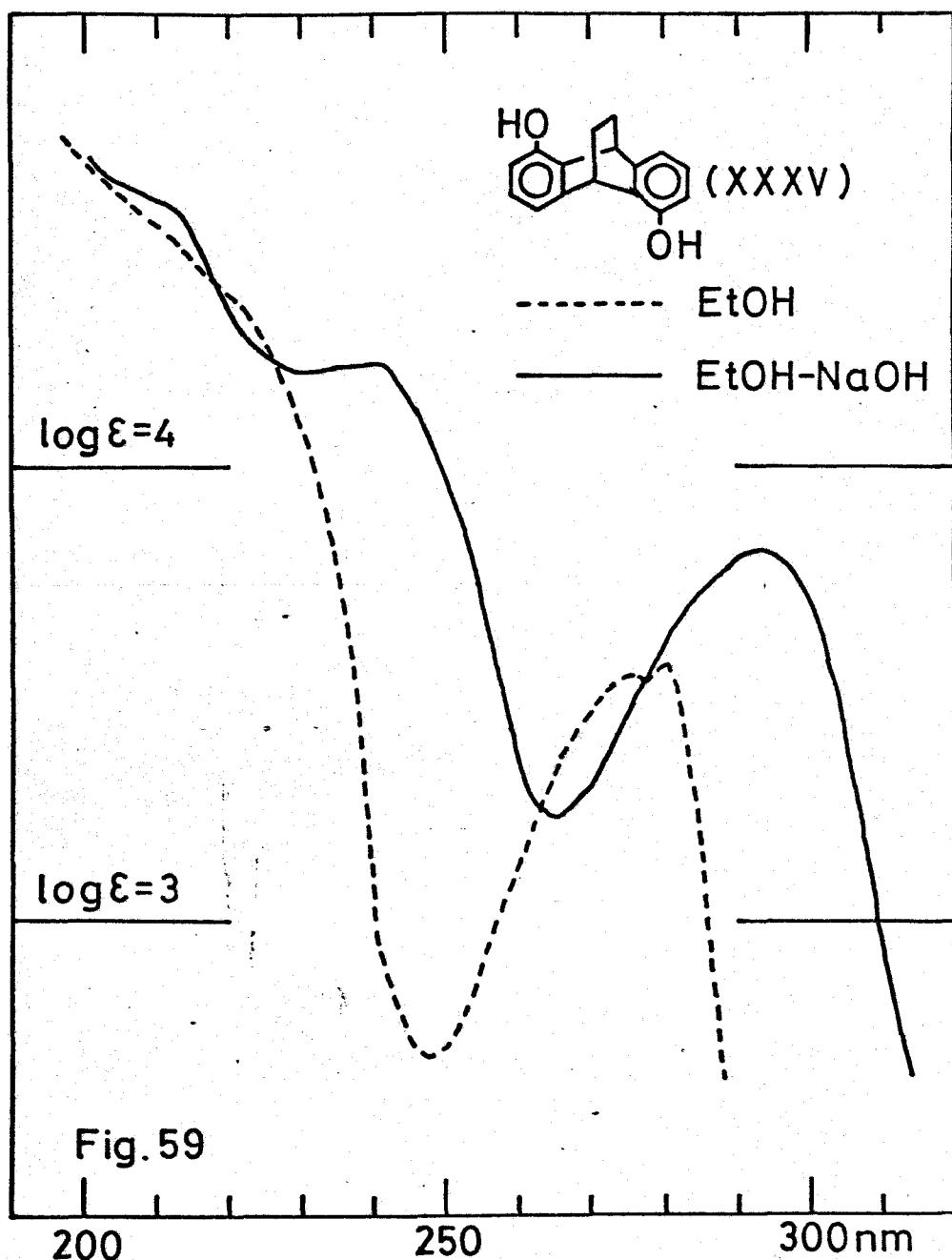
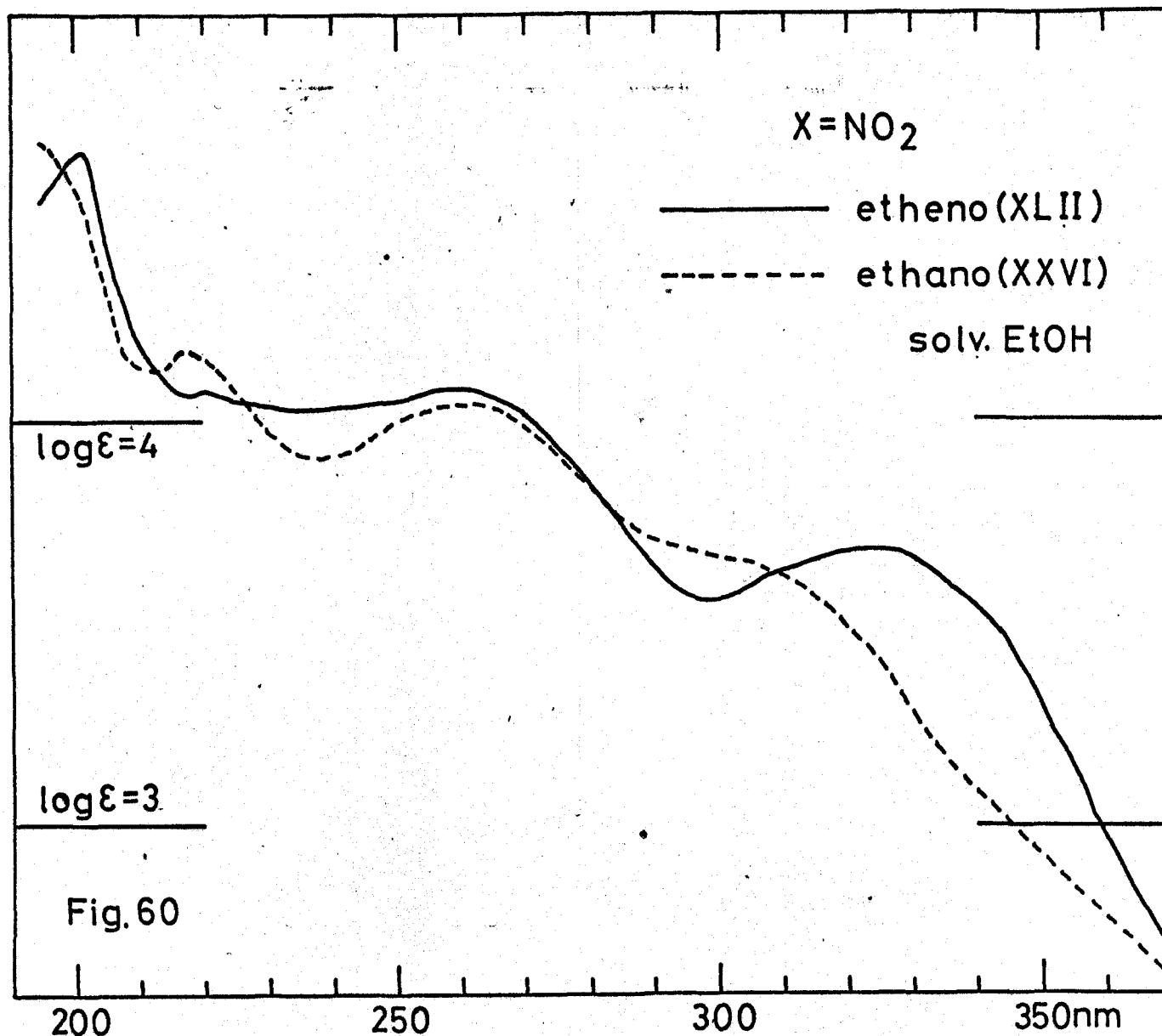
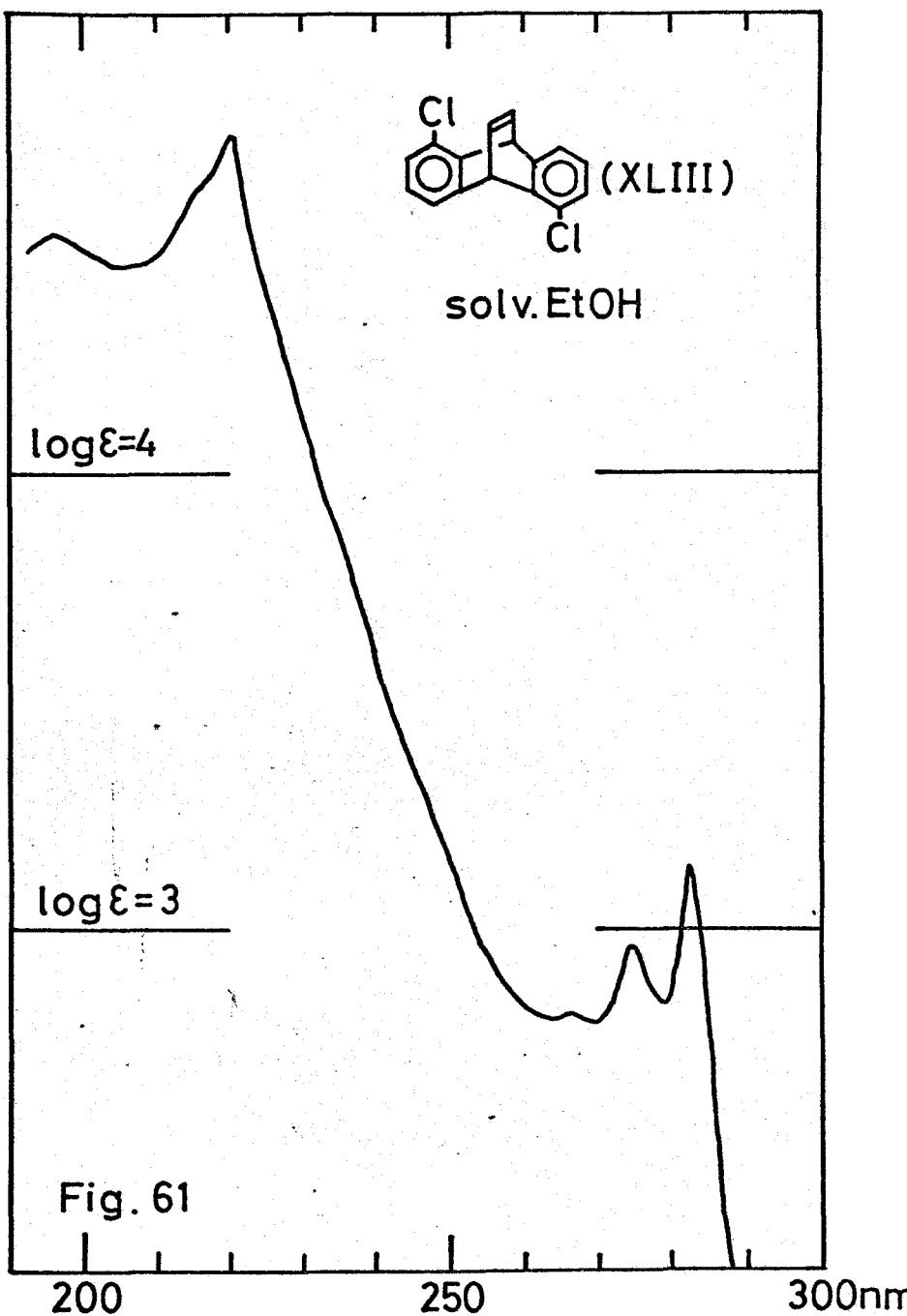
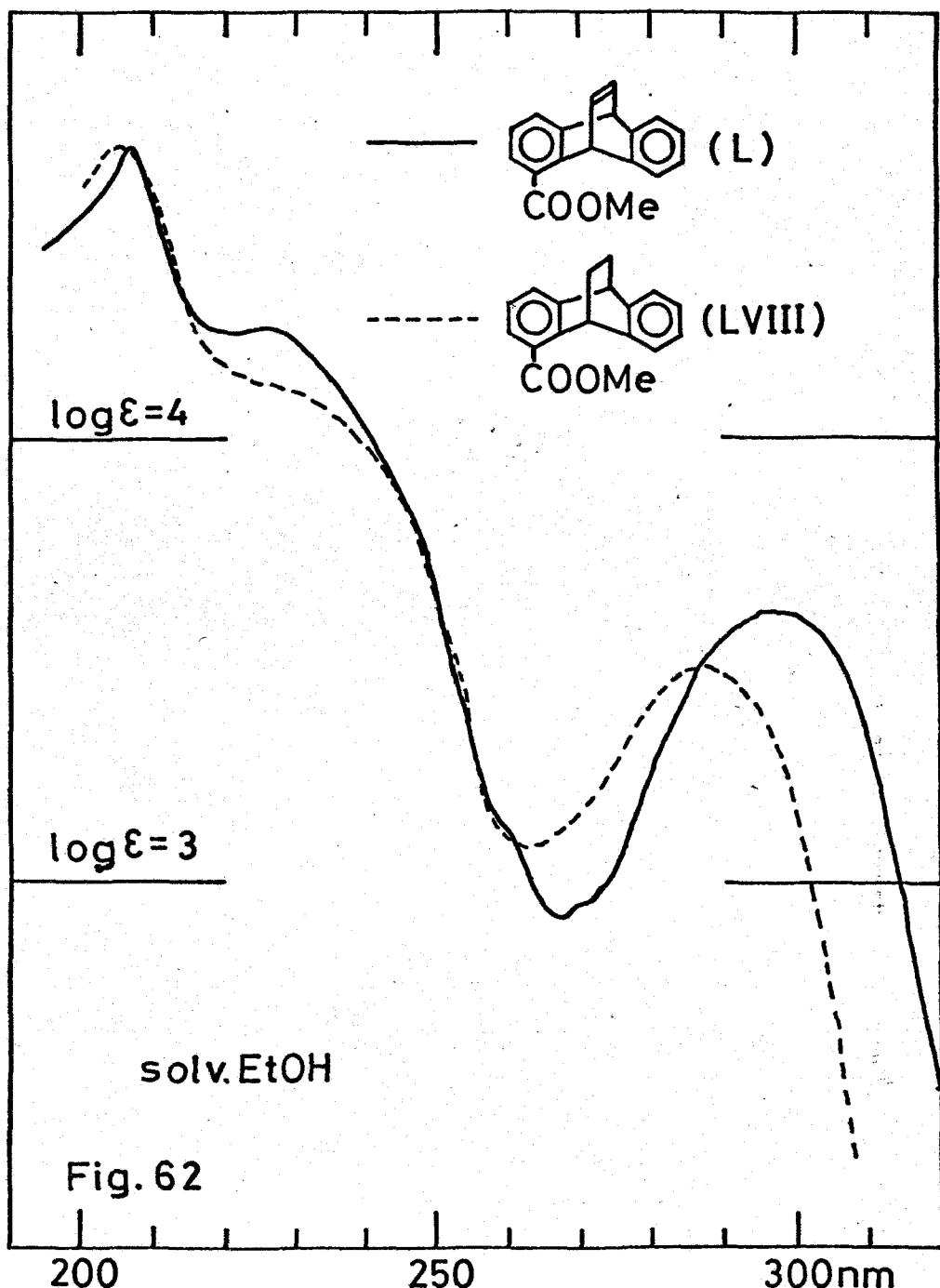
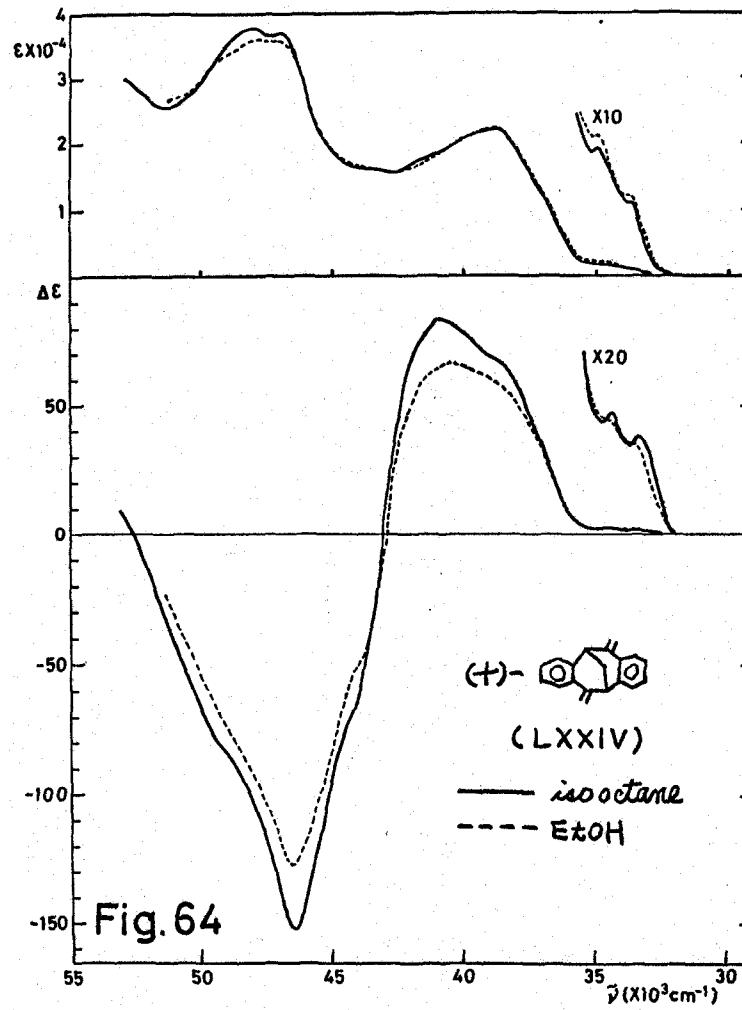
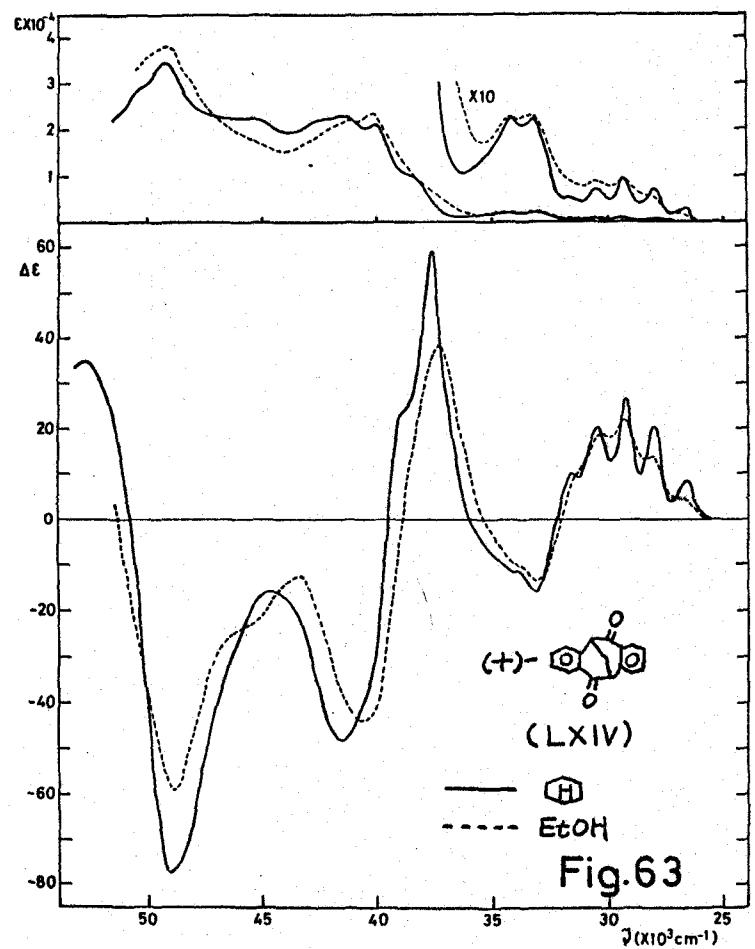


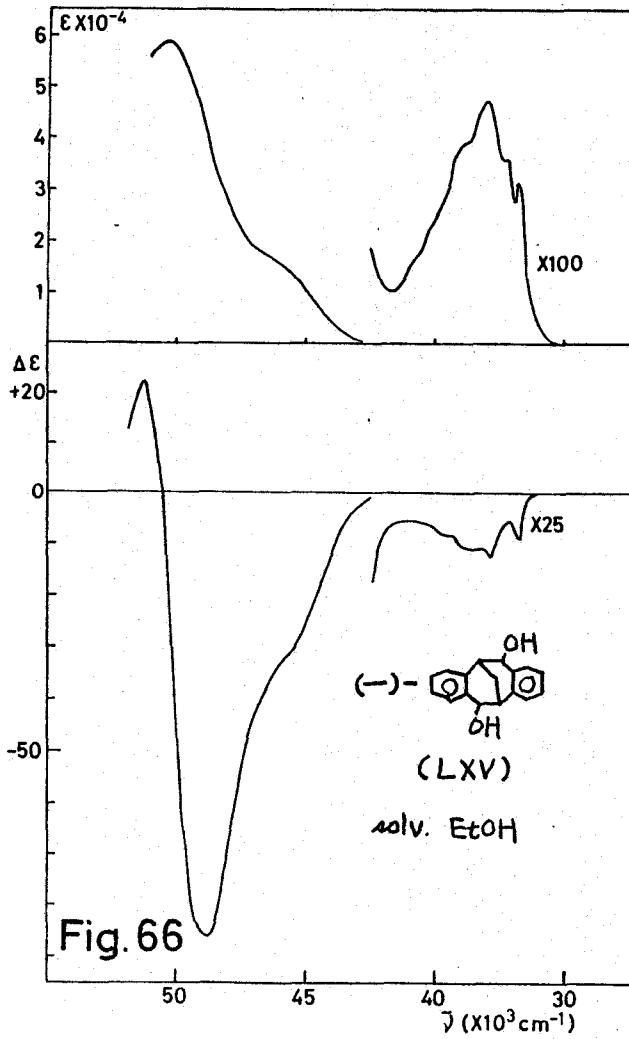
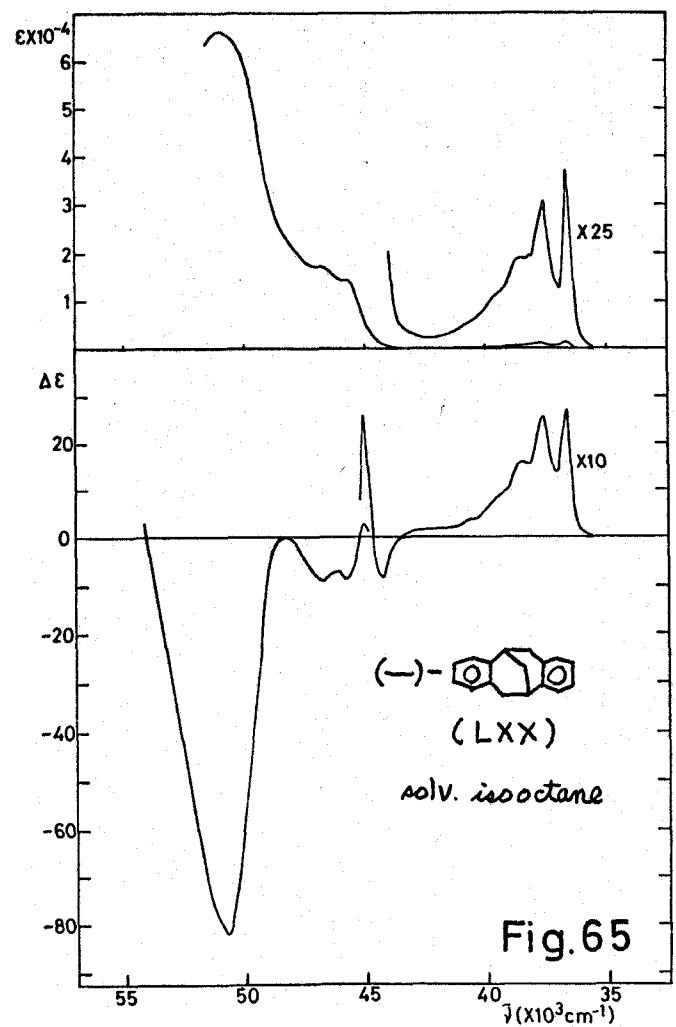
Fig. 59



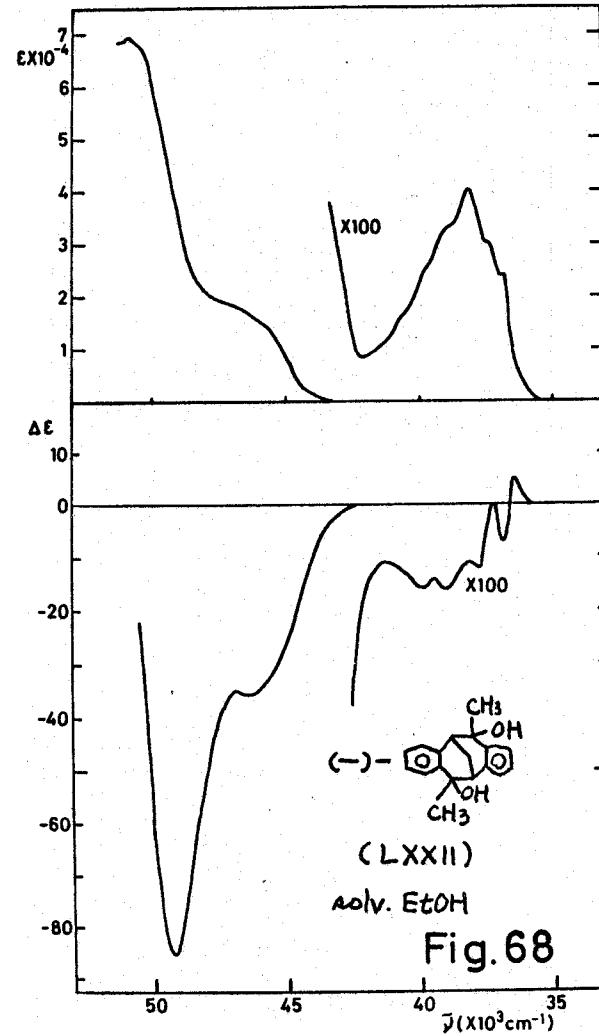
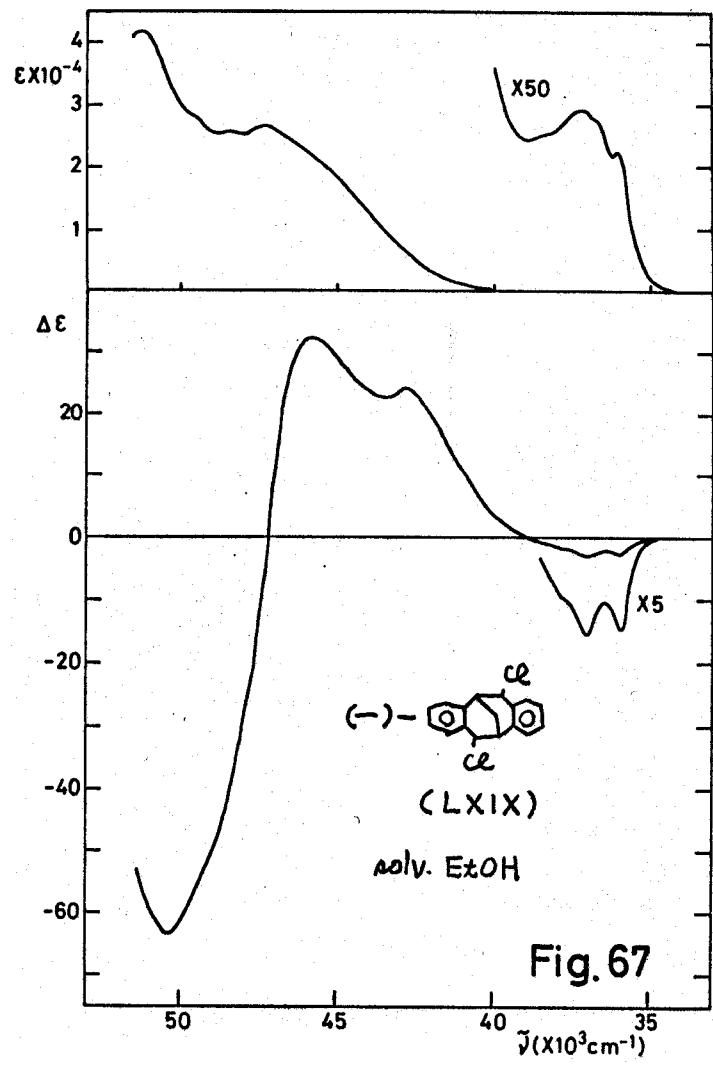


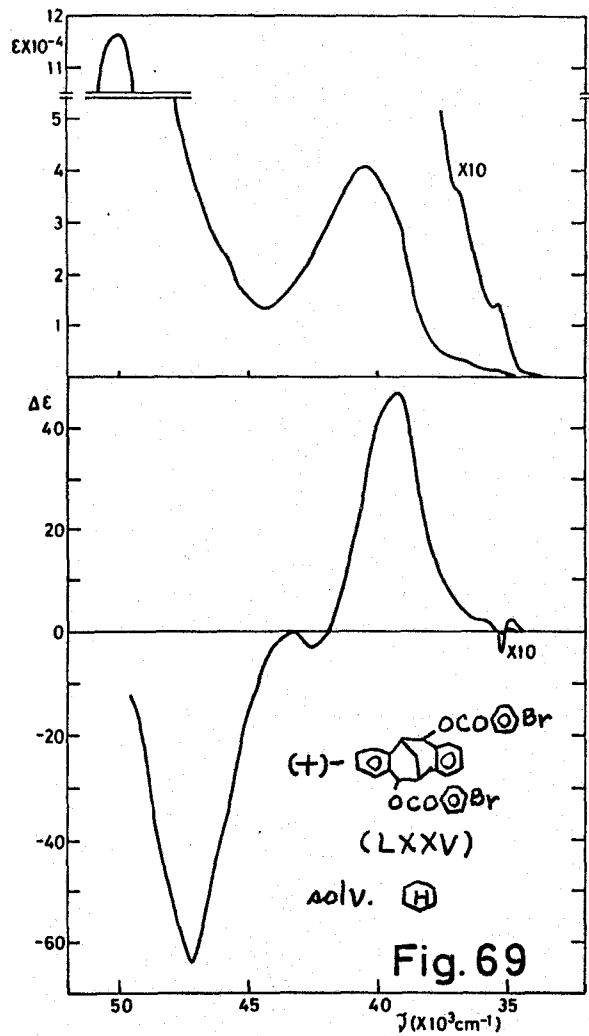




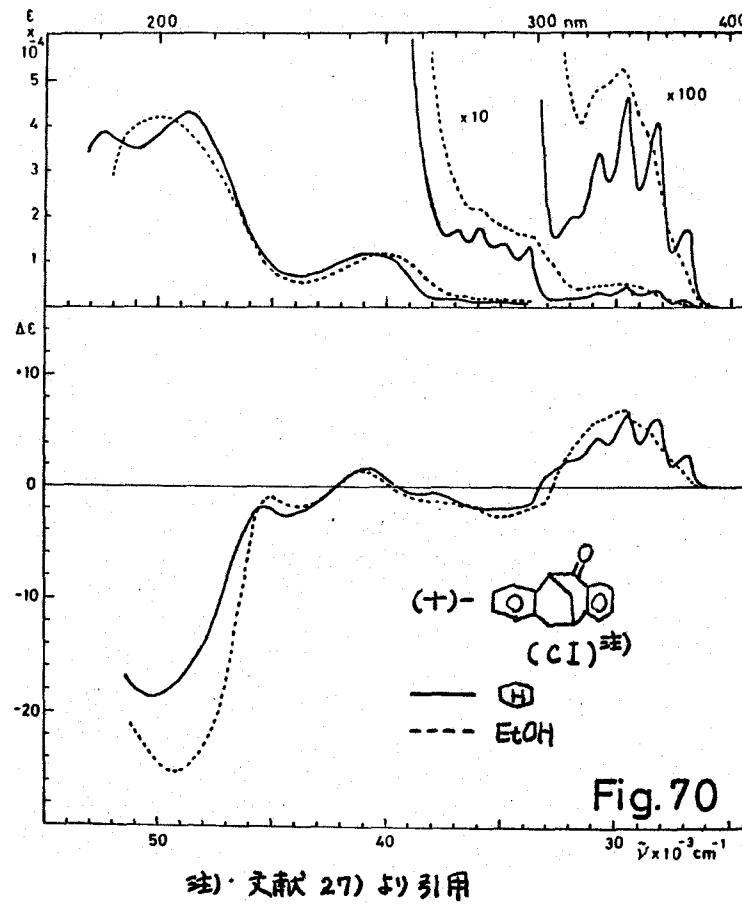


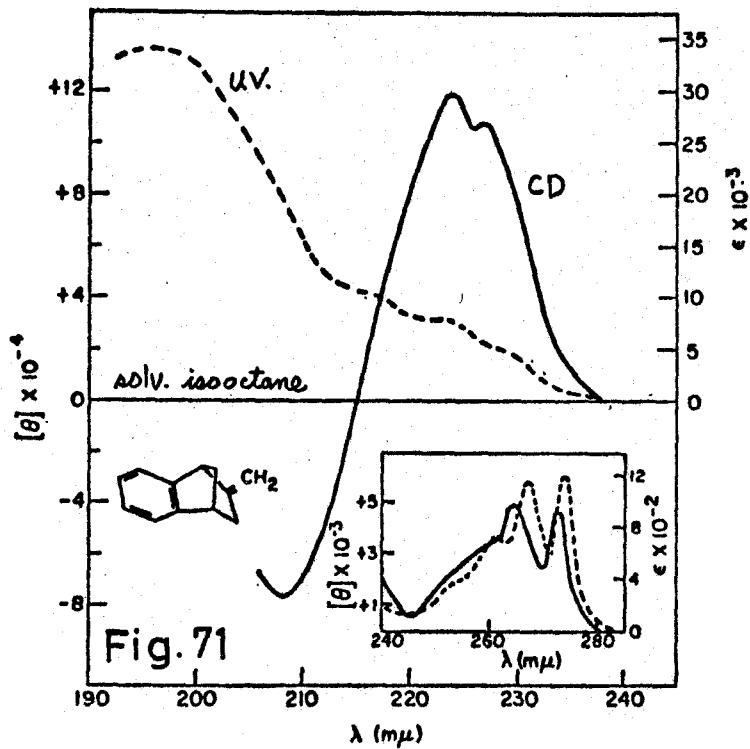
(71)



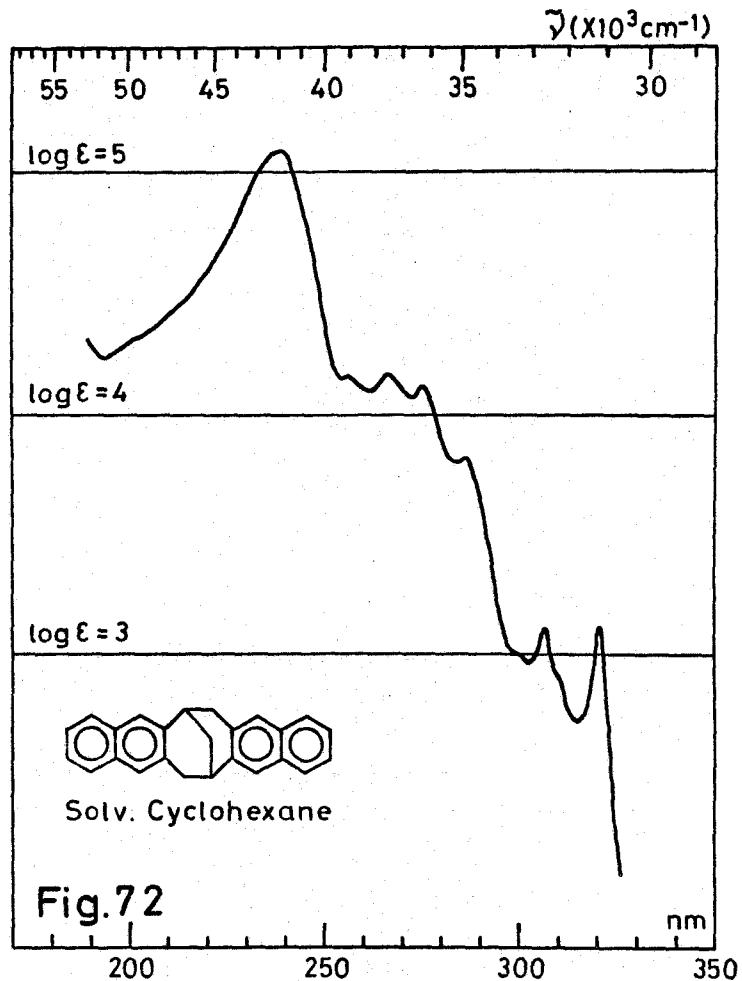


(73)





文献 54)より引用



## 実験の部

### 1,5-ジカルボメトキシアントラセン (I)

文献<sup>28)</sup>に従って合成した。ベンゼンから2回再結晶を行なう。黄緑色針状晶。mp. [199.5-200.5°]  
IR (nujol)  $\nu_{CO}$  1705 cm<sup>-1</sup>.

### 1,5-ジカルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-(シス-11,12-ジクロル)エタニアントラセン (II)

1,5-ジカルボメトキシアントラセン(I) 6.54 g (0.0222モル) とシス-ジクロルエチレン 18.75 g (0.2065モル) を封管中、油浴で3日間、180-185°に加熱する。反応後黒褐色の反応混合物を室温に一夜放置すると結晶が析出する。結晶を沪別しベンゼンで洗浄して無色結晶 6.46 gを得る。沪液と洗液を合わせ、減圧濃縮して得られる固体を四塩化炭素-ベンゼン(1:1)に溶かし 住友アルミナ 150 g を用いてクロマト分離を行なう。四塩化炭素-ベンゼン(1:1)より 1.23 g の結晶を得る。合計 7.69 g (88.7%)。

更にベンゼンより回収(I)が 0.9 g 得られる。  
四塩化炭素から2回再結晶を行なう。

mp. [204.8-205.2°]

#### 元素分析

実測値 C, 61.23; H, 4.14; Cl, 18.22

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>としての 計算値 C, 61.39; H, 4.12; Cl, 18.13

IR (KBr)  $\nu_{CO}$  1718 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-Cl}$  635 cm<sup>-1</sup>

NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  値

1.98-2.73 (m, 6H) 芳香核水素

3.83 (m, 1H) 橋頭水素

4.09 (m, 1H) 橋頭水素

5.50 (t, 2H) 架橋部水素

6.02 (s, 6H) -COOCH<sub>3</sub>

UV. (ジオキサン, Fig. 55)  $\lambda_{max}$  nm ( $\epsilon$ )

291 (4430), 227\* (23000), 211 (39500)

1,5-ジカルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-(トランス-11,12-ジクロル)エタ)アントラセン (III, IV)

ジエステル(1)ヒトランス-ジクロレエチレン 16.5 g (0.170モル)を封管中油浴で180-190°に48時間加熱する。室温に戻し析出した結晶を沪別しベンゼンで洗浄すると淡黄色結晶が得られる。5.38 g。沪液と洗液を合わせ減圧濃縮し、四塩化炭素-ベンゼン(1:1)に溶かし住友アルミナ100 gを用いてカラムクロマトを行なう。混合溶媒550 ml.より無色結晶0.95 gを得る。合計5.33 g (95.2%)更にベンゼンより回収(1)を0.02 g得る。

結晶5.364 gを四塩化炭素-ベンゼン(1:1)に溶かしメルクシリカゲル300 gを用いてカラムクロマトを行なう。各々100 mlずつ分取し36フラクションまで同じ溶媒で展開する。

フラクション10-16より結晶2.733 gを得る。シリカゲルのT.L.C.は単一スポットを与える。

ベンゼン-石油ベンジンより再結晶する。無色針状晶  
mp. [211.6-211.7°]

フラクション17-23は混合物として得られシリカゲルのT.L.C.は二個のスポットを示す。

フラクション24-36より結晶1.225 gを得る。シリカゲルのT.L.C.は単一スポットを示す。

ベンゼン-石油ベンジンより再結晶する。無色粒状晶  
mp. [256.3-256.4°]

### 低融点部について

#### 元素分析

実測値 C, 61.65; H, 4.18; Cl, 18.12

$C_{20}H_{16}O_4Cl_2$ としての計算値 C, 61.39; H, 4.12; Cl, 18.13  
IR (KBr)

$\nu_{CO}$  1720  $cm^{-1}$

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.00-2.87 (m, 6H) 芳香核水素

4.13 (t, 2H), 橋頭水素

5.77 (m, 2H) 架橋部水素

6.02 (s, 6H)  $OCH_3$

UV. (ジオキサン, Fig. 55)  $\lambda_{\text{max}} \text{ nm} (\varepsilon)$   
290 (4260), 228 (24100), 211 (37200)

### 高融点部について 元素分析

実測値 C, 61.19; H, 4.01; Cl, 18.09

$C_{20}H_{16}O_4Cl_2$  にての計算値 C, 61.39; H, 4.12; Cl, 18.13

### IR (KBr)

$\nu_{\text{CO}}$  1715  $\text{cm}^{-1}$

### NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\tau$ 値

1.97-2.87 (m, 6H) 茅香核水素

3.93 (t, 2H) 橋頭水素

5.80 (m, 2H) 架橋部水素

6.02 (s, 6H)  $\text{COOC}_2\text{H}_5$

UV. (ジオキサン, Fig. 55)  $\lambda_{\text{max.}} \text{ nm} (\varepsilon)$

292 (4200), 287\* (4140), 230\* (23200).

211.5 (43500)

### 1,5-ジカルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (V)

#### i) シス付加物 (II) からの合成

シス付加物 (II) 300 mg をメタ)-1ル 400 ml にけんだくさせ、ベンゼン 140 ml を加えて均一溶液にする。亜鉛-銅カップ<sup>ル<sup>29</sup></sup>を加え 4 日間 搅拌還流を行なう。反応後 熱時に吸引沪過を行ない 熱メタ)-1ル、熱ベンゼンの順に洗浄し沪液と洗液を水浴上で濃縮する。水 1000 ml を加えベンゼンで抽出する。乾燥後 減圧濃縮して得られる固体 2.43g (95.3%) をメタ)-1ルから再結晶する。無色菱面体結晶。

mp. [150.5 - 151.0°]

### 元素分析

実測値 C, 75.25 ; H, 4.99

$C_{20}H_{16}O_4$  にての計算値 C, 74.99 ; H, 5.03

### IR (KBr)

$\nu_{\text{CO}}$  1724  $\text{cm}^{-1}$

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.27 - 3.16 (m, 8H)	芳香核水素 + オレフィン水素
3.30 - 3.55 (m, 2H)	橋頭水素
6.03 (s, 6H)	$COOCH_3$

ii) ブラジン付加物(低融点部(III)または(IV))からの合成

トランス付加物(IIIまたはIV) 0.301g, 亜鉛-銅カップル<sup>29)</sup> 7.6g, メタ)-1L 40ml, ベンゼン 15ml の混合物を 48 時間攪拌、還流する。i)と同様に後処理をしたのち住友アルミナ 15g を用いてベンゼンでクロマト沪過を行なう。ベンゼン 300ml より 0.228g を得る (92.2%)。メタ)-1L から 2 回再結晶して無色結晶を得る。mp. [151.4 - 151.7°]

元素分析 實測値 C, 74.97; H, 5.13

$C_{20}H_{16}O_4$ としての計算値 C, 74.99; H, 5.03

iii) ブラジン付加物(高融点部(IV)または(III))からの合成

トランス付加物(IVまたはIII) 0.297g をメタ)-1L 40ml とベンゼン 30ml の混合溶媒に溶かし、亜鉛-銅カップル<sup>29)</sup> 7.6g を加え 77.5 時間攪拌、還流する。i)と同様に処理して得られる固体は NMR より 原料を 25% 含んでいる。更にベンゼン 20ml, メタ)-1L 60ml, 亜鉛-銅カップル 8g を加え 28 時間反応させる。後処理して得られる固体 0.143g (58.8%) をメタ)-1L から 3 回再結晶する。

mp. [149.8 - 151.1°]

元素分析

実測値 C, 74.97; H, 5.03

$C_{20}H_{16}O_4$ としての計算値 C, 74.99; H, 5.03

(±)-1,5-ジカルボキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン(VI)

エテ)-ジエステル(V) 4.305g のメタ)-1L 300ml 溶液に水酸化カリウム 100g の水 200ml 溶液を加え、5 時間還流する。水浴上でメタ)-1L を留去し、濃塩酸を加えてコン

ゴーレット酸性にする。析出した沈殿を沪別し、水洗したのち  
100°で減圧乾燥する。3.86 g (98.4%)。酢酸から1回、  
メタールから再結晶して純品を得る。

mp. [303 — 309°] 分解  
元素分析

実測値 C, 73.50; H, 4.21

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>としての計算値 C, 73.96; H, 4.14

IR (KBr)

$\nu_{CO}$  1691, 1678 cm<sup>-1</sup>

(±)-1,5-ジカルボキニ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アンドラセン(VI)  
の光学分割。

(±)-(VI) 4.00 g (0.0137モル) の 99% エタール 3500  
ml 溶液にストリキニン 4.58 g (0.0137モル) の 99% エタール  
600 ml 溶液を加え 3時間還流を行なう。反応混合物を約  
1000 ml まで水浴上で濃縮したのち一夜放置する。析出した  
結晶を沪別してストリキニン塩を得る。3.43 g。99% エタール  
から9回再結晶すると光学的に純粋なストリキニン塩を得る。  
1.43 g mp. [322 — 326°] 分解

元素分析

実測値 C, 74.41; H, 5.45; N, 4.43

C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>としての計算値 C, 74.74; H, 5.47; N, 4.47

注1) ストリキニン塩は通常の有機溶媒に対して難溶いため、旋光度の変化は再結晶母液を濃縮し、50% 酢酸で処理して得られるジカルボン酸の旋光度を測定した。

上で得たストリキニン塩に 50% 酢酸を加えて析出する固体を  
沪別して光学的に純粋な(-)-ジカルボン酸を得る。0.65 g.  
メタールより再結晶する。

mp. [315 — 322°] 分解

## 元素分析

実測値 C, 73.45 ; H, 4.24

$C_{18}H_{12}O_4$ としての計算値 C, 73.96 ; H, 4.14

## IR (KBr)

$\nu_{CO}$  1692, 1680  $cm^{-1}$

UV. (メタ-トル, Fig. 41)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

305 (6440), 222 (33200), 205 (35100)

(ジオキサン)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

308 (6900), 298\* (5900), 285\* (2900),

244\* (14600), 224 (30400), 213.5\* (28500).

## ORD.

$[\alpha]_D^{20} -333.3^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} -411^\circ$  (C 0.237, ジオキサン)

$[\alpha]_{312}^{20} -7920^\circ$ ,  $[\alpha]_{297}^{20} -3860^\circ$ ,  $[\alpha]_{287}^{20} -6090^\circ$

$[\alpha]_{272}^{20} -1750^\circ$ ,  $[\alpha]_{236}^{20} -29250^\circ$ , (C 0.004925, メタ-トル)

CD (メタ-トル, Fig. 41)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ )

307 (-4.98), 281 (-6.41), 226 (-64.7), 204 (47.5).

分割の再結晶 | 回目の母液から (+)-(VI) が得られる。

2.35 g.

$[\alpha]_D^{20} +291.2^\circ$  (C 0.215, ジオキサン)

光学純度 87.3 %

等モルのシンコニジンを用い、エターリル中で塩をつくり、酢酸エチルから10回再結晶すると旋光度は一定となる。

mp. [163.5 - 166.5°]

$[\alpha]_D^{20} -111.0^\circ$  (C 0.2135, エターリル)

酢酸-水でシンコニジンを除去すると (-)-(VI) が得られ  
る。

$[\alpha]_D^{20} -17.1^\circ$  (C 0.269, ジオキサン)

光学純度 5.1 %

(-) - 1,5-ジカルボメトキシ - 9,10-ジヒドロ - 9,10-エテ) アントラセン (V)

(-) - (VI) 196 mg をメタ-トル 30 ml に溶解し 濃硫酸 3 ml

を加えて 16.5 時間還流する。水中に注ぎ、ベンゼンで抽出、水洗、乾燥後溶媒を留去して得られる固体 198mg (92.4%) をメタノールから再結晶する。mp. [151.5 - 151.8°]

#### 元素分析

実測値 C, 75.22; H, 5.14

$C_{20}H_{16}O_4$  としての計算値 C, 74.99; H, 5.03

#### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1724 cm<sup>-1</sup>

UV. (メタノール, Fig. 42)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

306 (6610), 284\* (2840), 243\* (16400),  
223 (31100), 205 (33500).

#### ORD.

$[\alpha]^{20}_{D405} = -1160^\circ$  (c 0.00546, メタノール)

CD. (メタノール, Fig. 42)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ )

307 (-5.46), 282 (-7.39), 226 (-64.6)  
205 (46.4).

(-) -1,5-ジカルボメタキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (VIII)

(-) - (V) 22.6mg をジオキサン 10ml に溶解し、酸化白金 6.6mg を加え室温で 1 時間 接触水素化を行なう。溶媒を減圧濃縮しメタノールから再結晶する。19.4mg (85.3%)

mp. [121.8 - 122.4°]

#### 元素分析

実測値 C, 74.21; H, 5.66

$C_{20}H_{18}O_4$  としての計算値 C, 74.52; H, 5.63

#### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1713 cm<sup>-1</sup>

#### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.15 - 3.03 (m, 6H) 芳香核水素

4.34 (m, 2H) 橋頭水素

6.06 (s, 6H)  $COOCH_3$

8.27 (t, 4H) 架橋部水素

U.V. (メタ)-1L, Fig. 44)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

290.5 (5270), 230 (21100), 202 (46400)

ORD.

$[\alpha]_{405}^{20} -1170^\circ$  (C 0.0060, メタ)-1L)

C.D. (メタ)-1L, Fig. 44)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$

293 (-9.67), 242\* (-16.1), 222 (-22.6),

209 (-31.7), 196 (22.0).

### ラセミ体

活性体と同様に合成する。メタ)-1Lから2回再結晶する。

mp. [140.1 - 140.3°]

### 元素分析

実測値 C, 74.36; H, 5.60

$C_{20}H_{18}O_4$  としての計算値 C, 74.52; H, 5.63

IR (KBr)

$\nu_{\text{CO}}$  1713 cm<sup>-1</sup>

(-) - 1,5-ジカルボキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (VII)

(-) - (VI) 27.8 mg を エタ)-1L 20 mL に 溶かし 酸化白金を加えて 室温で 11 時間 接触還元を行なう。触媒を汎別し、溶媒を留去して得られる固体 24.7 mg (88.2%) をメタ)-1L から再結晶する。無色針状晶 mp. [298 - 322° 升華]

### 元素分析

実測値 C, 72.87; H, 4.89

$C_{18}H_{14}O_4$  としての計算値 C, 73.46; H, 4.80

IR (nujol)

$\nu_{\text{CO}}$  1697 cm<sup>-1</sup>

ORD.

$[\alpha]_{405}^{20} -1030^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} -1640^\circ$

$[\alpha]_{300}^{20} -8820^\circ$  (C 0.00739, メタ)-1L)

UV. (メタ)-1L, Fig. 43)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

290.5 (5050), 229 (19800), 206\* (42600),  
197 (54500).

C.D. (メタ)-1L, Fig. 43)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$   
291.5 (-9.02), 240\* (-15.7), 222 (-23.3),  
210 (-29.7), 195 (+56.1).

### ラセミ体

メタ)-1Lから2回再結晶する。無色針状晶  
mp. [318 — 327°] 分解。

### 元素分析

実測値 C, 73.30; H, 5.02  
.C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>との計算値 C, 73.46; H, 4.80

### IR (KBr)

$\nu_{\text{CO}}$  1695 cm<sup>-1</sup>

(±)-1,5-ジカルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-(シス-11,12-ジヒドロ  
キニ)エタ)アントラセン (IX)

(±)-エチルジステル (V) 247.5 mg にメタ)-1L 15 ml, アセトン  
15 ml を加え寒剤で -18° に冷却する。攪拌下に過マンガン酸カ  
リウム 113 mg と硫酸マグネシウム 110 mg の水 2 ml 溶液を 1 時間  
で滴下する。滴下後更に 10 分間攪拌し不溶物を沪別したのち  
水 180 ml を加えてエーテルで 3 回抽出する。水洗、乾燥後  
溶媒を減圧下に留去して得られる緑色オイルを和光ゲル 30 g を  
用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (1:1) より無色  
固体を得る。ベンゼンより再結晶する。65.6 mg (24.0 %)  
更にベンゼンから 1 回再結晶して純品を得る。

mp. [204.6 — 205.2°]

元素分析 実測値 C, 67.75; H, 5.11

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>との計算値 C, 67.79; H, 5.12

### IR (nujol)

$\nu_{\text{OH}}$  3500, 3410 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CO}}$  1723 cm<sup>-1</sup>.

### NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ 値

2.7—3.1 (m, 6H) 茅香核水素

4.63 (b.s. 2H) 橋頭水素

6.22—6.47 (m) {合わせて 8H 架橋部水素

6.35 (s) OCH<sub>3</sub>

7.77 中心 (b.s. 2H) 水酸基

(-) - 1,5-ビス-ヒドロキシメチル-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン(X)

水素化リチウムアルミニウム 0.295 g を テトラヒドロフラン 20 ml に けんくだくさせ、(-)-(V) 0.158 g の テトラヒドロフラン 10 ml 溶液を 室温で 滴下する。21時間 還流したのち、氷冷下に 酢酸エチル 5 ml, 水 5 ml, 6 規定硫酸 60 ml を 順に加え、エーテルで 抽出する。エーテル層を 10% 水酸化ナトリウム、水、飽和食塩水で 洗浄後 無水硫酸ナトリウムで 乾燥する。エーテルを 留去して 得られる オイル 0.143 g を メレクシリカゲル 10 g を用いて カラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (9:1) より 淡黄色オイル 0.113 g (86.7%)を得る。ベンゼン-アセトンで 再結晶を行ない 無色結晶を得る。

mp. [154.5 — 155.1°]

元素分析

実測値 C, 81.72; H, 6.10

$C_{18}H_{16}O_2$  との計算値 C, 81.79; H, 6.10

IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3260  $cm^{-1}$

NMR ( $CD_3OD$ )  $\tau$  値

2.49—3.06 (m, 8H) 茄香核水素 + オレフィン水素

4.35 (t, 2H) 橋頭水素

5.15 (s) } 合わせて 4H メチレン水素 + 水酸基

5.17 (s)

UV. (メタ)-1L, Fig. 38)  $\lambda_{max}$ . nm ( $\epsilon$ )

284 (3430), 276 (1990), 267\* (1050),

257\* (1160), 220 (44100), 215\* (38700),

207\* (35500), 203\* (37500), 200\* (38300),

196\* (41700), 193\* (42600).

ORD. (20°C)

$[\alpha]_{365} -760^\circ$ ,  $[\alpha]_{304} -1150^\circ$ ,  $[\alpha]_{285} 2170^\circ$ ,

$[\alpha]_{280} -6210^\circ$ ,  $[\alpha]_{278} -5980^\circ$ ,  $[\alpha]_{270} -9120^\circ$ ,

$[\alpha]_{257} -7560^\circ$ ,  $[\alpha]_{224} -63800^\circ$

(C 0.00589, メタ)-1L)

CD(メタ)ール, Fig. 38)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \epsilon)$   
 283 (5.83), 274 (3.01), 265 (-1.12)  
 257 (-1.75), 251 (-1.53), 241 (0.67)  
 220 (-103.7), 198 (40.8).

### ラセミ体

ベンゼンから2回再結晶を行なう。

mp. [204.5—205.5°]

### 元素分析

実測値 C, 81.79; H, 6.15  
 $C_{18}H_{16}O_2$ としての計算値 C, 81.79; H, 6.10

### IR·(KBr)

$\nu_{\text{OH}}$  3320, 3260 cm<sup>-1</sup>

### (+)-1,5-ジホルミル-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (×1)

無水クロム酸 0.31 g と ピリジン 5 ml とから調整したクロム酸-ピリジン錯体中に 搅拌. 氷冷下 (+)-(X) 101.9 mg の ピリジン 3 ml 溶液を加える。直ちに暗褐色に変化する。氷冷下に2時間搅拌したのち 水中に注ぎ ベンゼンで抽出する。希塩酸でピリジン臭が消えるまで洗浄し 水, 炭酸カリウム, 水, 飽和食塩水で洗浄し 無水硫酸ナトリウムで乾燥する。ベンゼンを留去して得られるオイルを和光ケル 3.5 g を用い ベンゼンでクロマト沪過を行なう。ベンゼン 25 ml より無色固体 48.0 mg (47.8%)を得る。  
 ベンゼン-石油ベンジンから再結晶を行なう。

mp. [133.7—137.5°]

### 元素分析

実測値 C, 82.89; H, 4.72  
 $C_{18}H_{12}O_2$ としての計算値 C, 83.06; H, 4.65

### IR (nujol)

$\nu_{\text{CO}}$  1700 cm<sup>-1</sup>.

### NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\tau$ 値

-0.23 (s, 2H)

CHO

2.27-3.08 (m, 8H) 薄核水素 + オレフイン水素

3.35 (t, J=3 Hz, 2H) 橋頭水素

ORD (20°C)

$[\alpha]_{405} 523^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} 1400^\circ$ ,  $[\alpha]_{334} 2840^\circ$

$[\alpha]_{309} -19.2^\circ$ ,  $[\alpha]_{297} 500^\circ$  (c 0.005205, I<sub>9</sub>-IL)

UV (I<sub>9</sub>-IL, Fig. 48)  $\lambda_{\text{max}} \text{nm} (\varepsilon)$

324 (5910), 259\* (18400), 251.5 (20200),  
235\* (17400), 213 (25500).

CD (I<sub>9</sub>-IL, Fig. 48)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$

327 (2.20), 312 (1.50), 300 (1.58)  
250 (6.25), 234 (7.75), 213 (-12.5).

### ラセミ体

ベンゼン-石油ベンジンから3回再結晶を行なう。

mp. [206.5 - 207.6°] 分解。

### 元素分析

実測値 C, 82.95; H, 4.61

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> との計算値 C, 83.06; H, 4.65

### IR (nujol)

$\nu_{\text{CO}}$  1707, 1690 cm<sup>-1</sup>

(±)-1,5-ビス-ヒドロキシメチル-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン(XII)

(±)-(X) 458 mg をメタノール 40 mL に溶かし、酸化白金  
50.5 mg を加えて室温で 1 時間 40 分 接触還元を行なう。触  
媒を沪別し 薄膜を減圧下に留去して無色固体を得る。450.5 mg.  
(97.6%). ベンゼンから再結晶を行なう。無色針状晶。

mp. [160.5 - 160.7°]

### 元素分析

実測値 C, 81.39; H, 6.80

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> との計算値 C, 81.17; H, 6.81

### IR (nujol)

$\nu_{\text{OH}}$  3270 cm<sup>-1</sup>.

UV (I<sub>9</sub>-IL, Fig. 56)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

275.5 (1610), 269 (1280), 261\* (860),  
255\* (670), 211\* (33800).

NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  値

2.63-3.10 (m, 6H) 茅香核水素

5.28 (s, 6H) 橋頭水素 + メチレン水素  
 7.53 (b.s, 2H) 水酸基  
 8.35 (b.s, 4H) 架橋部水素

(+) - 1,5-ビスマセトキシメチル-9,10-ジヒドロ-9,10-エタアントラセン (XIII)

(+)-(X) を酸化白金を用いて接触還元を行なうとオイルとして (XII) が得られる。IR (neat)  $\nu_{OH}$  3280 cm<sup>-1</sup>.

このオイル 296.4 mg を無水酢酸 2 ml に溶かし 59-60° に 5 時間加熱する。水中に注ぎエーテルで抽出する。水、炭酸カリウム、水、飽和食塩水の順に洗浄して無水硫酸ナトリウムで乾燥する。エーテルを留去して得られる結晶 358.6 mg をメタノールから 4 回再結晶する。無色針状晶。

mp. [109.1 - 109.5 °]

元素分析 實測値 C, 75.40; H, 6.29

$C_{22}H_{22}O_4$  との計算値 C, 75.41; H, 6.33

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1745 cm<sup>-1</sup>.

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.58 - 2.97	(m, 6H)	茅香核水素
4.68	(s, 4H)	メチレン水素
5.32	(b.s, 2H)	橋頭水素
7.92	(s, 6H)	CH <sub>3</sub>
8.30	(b.s, 4H)	架橋部水素

(+) - 1,5-ジホルミル-9,10-ジヒドロ-9,10-エタアントラセン (XIV)

(+)-(XII) 184.6 mg をピリジン 3 ml に溶かし、無水クロム酸 0.5 g とピリジン 6 ml から調整したクロム酸ピリジン錯体で酸化する。氷冷下に 2 時間攪拌したのち水中に注ぎエーテルで抽出する。エーテル系と同様に後処理して得られる固体をベンゼン-石油ベニジンから再結晶する。32.3 mg (43.3%)

mp. [128.7 - 131.8 °]

元素分析

実測値 C, 82.43; H, 5.42

$C_{18}H_{14}O_2$  との計算値 C, 82.42; H, 5.38

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1693 cm<sup>-1</sup>.

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

-0.31 (s, 2H) CHO

2.28-2.89 (m, 6H) 茄香核水素

4.24 (s, 2H) 橋頭水素

8.28 (見かけ上 s, 4H) 架橋部水素

ORD ( $20^\circ C$ )

$[\alpha]_{405} 1330^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} 2450^\circ$ ,  $[\alpha]_{314} 13400^\circ$

$[\alpha]_{284} -4660^\circ$  (C 0.005235, エタ)-IL).

UV (エタ)-IL, Fig. 49)  $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$

307 (5370), 256 (20500), 251 (20600),

210 (32100), 201 (35400).

CD (エタ)-IL, Fig. 49)  $\lambda_{max. nm} (\Delta \varepsilon)$

340 (-1.00), 309 (13.4), 247 (18.3),

218 (14.0), 207 (-14.0).

ラセミ体

ベンゼン-石油ベンジンから再結晶する。

mp. [148.2-149.4°]

元素分析.

実測値 C, 82.17; H, 5.37

$C_{18}H_{14}O_2$  としての計算値 C, 82.42; H, 5.38

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1710, 1690  $cm^{-1}$

( $\pm$ )-1,5-ビスクロイルメチル-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン  
(XV).

( $\pm$ )-(X) 100mg を無水ベンゼン 30ml に溶解し、塩化  
チオニル 5ml を加えて室温で 1 時間 20 分攪拌し、更に  
1 時間 45 分還流する。溶媒を減圧下に留去し 134.4mg  
のオイルを得る。石油ベンジンから 2 回再結晶する。

無色結晶

mp. [195.6-197.5°]

元素分析

実測値 C, 71.71; H, 4.78

$C_{18}H_{14}Cl_2$  としての計算値 C, 71.77; H, 4.69

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.47-3.23 (m, 8H) 茄香核水素 + オレイン水素

4.41 (t, 2H) 橋頭水素  
5.23 (s, 4H) メチレン水素

(-)-1,5-ジメチル-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XVII).

(-)-(X) 79.1 mg を無水ベンゼン 20ml に溶解し 塩化チオニル 2ml を加え 10 時間還流する。溶媒を留去して得られる粗塩化物 (XV) 84.9 mg をアセトン 15ml に溶かし、ヨウ化ナトリウム 0.2g を加え遮光下に 6 時間還流する。水中に注ぎエーテルで抽出する。エーテル層を 5% 亜硫酸水素ナトリウム、水、飽和食塩水の順に洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去して得られるヨウ化物 (XVI) をテトラヒドロフラン 40ml に溶かし、水素化リチウムアルミニウム 0.2g のテトラヒドロフラン 40ml 溶液中に滴下する。25 時間還流したのち酢酸エチル、水、6 規定硫酸を順に加えて分解する。エーテルで抽出し、水、5% 水酸化カリウム、水、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。エーテルを減圧留去して得られるオイル 58.6 mg (84.3%) を蒸留する。bp. (90-100°/15 mm) (油浴温度)。  
シリカゲルの T.L.C. は単一スポットを与える、UVスペクトルはラセミ体と同一である。

IR (neat)

775, 753, 734 cm<sup>-1</sup>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ 値

2.72-3.36 (m, 8H) 芳香核水素 + オレフィン水素

4.66 (t, 2H) 橋頭水素

7.58 (s, 6H) CH<sub>3</sub>

UV (1ソオクタン, Fig. 36) λ<sub>max.</sub> nm (ε).

281 (1260), 273 (830), 237\* (4270),

220 (53300), 215\* (38900), 195 (30,000).

(メタ)-1レ) λ<sub>max.</sub> nm (ε)

281.5 (1250), 273.5 (870), 220 (50900),

215\* (42500), 201.5\* (29300).

CD (1ソオクタン, Fig. 36) λ<sub>max.</sub> nm (Δε).

281 (4.89), 274 (3.29), 266 (2.70),

255 (1.47), 245 (1.78), 222 (-50.0),

214 (-28.7), 202 (25.0).

(イソオクタン, at 130°K, Fig. 36)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$ .  
280.5 (5.87), 274 (2.74), 265 (2.27), 255  
(1.14), 245 (1.32), 220 (-8.04), 213 (4.26).

### ラセミ体

活性体と同様に行なう。住友アルミナを用い、ベンゼンでクロムト沪過を行なう。たのち、メタールから2回再結晶する。

mp. [159.4—162.9°]

### 元素分析

実測値 C, 92.82; H, 7.03  
 $C_{18}H_{16}$  との計算値 C, 93.06; H, 6.94

### IR (NaCl)

774, 743, 730  $\text{cm}^{-1}$ .

### (-) -1,5-ジメチル-9,10-ジヒドロ-9,10-エタントラセン (XVIII).

(-) - (XVII) 21.1mg をエタール 10ml に溶解し酸化白金を加えて室温で接触還元を行なう。触媒を沪別し沪液を減圧濃縮したのち、住友アルミナ 10g を用いて四塩化炭素でクロムト沪過を行う。四塩化炭素 100ml より得られる固体をメタールから再結晶する。5.8mg. mp. [92.4—94.7°]

### 元素分析

実測値 C, 91.99; H, 7.83  
 $C_{18}H_{18}$  との計算値 C, 92.26; H, 7.74

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.79—3.18 (m, 6H) 芳香核水素

5.46 (s, 2H) 橋頭水素

7.59 (s, 6H)  $CH_3$

8.36 (t, 4H) 架橋部水素

### UV. (イソオクタン, Fig. 37) $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

274 (460), 268\* (580), 265\* (660),  
260.5 (1060), 254.5 (1210), 249 (980),  
243 (970), 215\* (40200), 207.5 (58000),  
204 (63700), 200.5 (65000), 196\* (71200),  
194\* (78000), 192\* (93300).

### (+) - I-L $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

275 (450), 270\* (540), 264 (650)

257 (640), 211.5 (36800), 202 (36200).

CD (1ソオクタン, Fig. 37)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \epsilon)$ .

274 (3.13), 268\* (2.56), 265 (2.71),

260\* (1.91), 232\* (-11.2), 214 (-37.7),

200 (9.33).

(1ソオクタン, at 205°K, Fig. 37)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \epsilon)$ .

273 (2.40), 265 (1.60), 258\* (0.72),

235 (-3.37), 218 (-1.92), 209 (2.88).

### ラセミ体

住友アルミナを用いてクロマト沪過し得られるオイルを室温に放置すれば徐々に結晶化する。

mp. [49.0 - 55.0°]

### 元素分析

実測値 C, 91.54; H, 8.08

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> にての計算値 C, 92.26; H, 7.74

### IR (NaCl)

812, 777, 763, 748, 734 cm<sup>-1</sup>.

(-) -1,5-ジアミ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XX)

(-) - (VI) 441 mg をテトラヒドロフラン 40 ml に溶解し塩化チオニル 5 ml を加えて 3 時間還流する。減圧下に溶媒を留去し得られる酸塩化物 716 mg. IR (nujol)  $\nu_{\text{CO}}$  1760 cm<sup>-1</sup> をテトラヒドロフラン 16 ml に溶解させる。氷冷下にアジ化ナトリウム 359 mg の水 8 ml 溶液を加え 3 時間攪拌する。氷水中に注ぎベンゼンで 4 回抽出する。水洗したのち乾燥し減圧濃縮して酸アジドを得る。561 mg. IR (nujol)  $\nu_{\text{N}_3}$  2160 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CO}}$  1700 cm<sup>-1</sup>.

充分乾燥した酸アジドを無水ベンゼン 40 ml に溶かし 5 時間攪拌、還流する。減圧下に溶媒を留去すると褐色オイルとしてイソニアネットを得る。IR (neat)  $\nu_{\text{NCO}}$  2280 cm<sup>-1</sup>.

水酸化カリウム 3 g, 99% エターレ 35 ml, 水 8 ml の混合溶液を加え 12 時間還流したのち氷中 (200 ml) に注ぐ。ベンゼンで抽出し、水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去して褐色固体を得る。メルクシリカゲル 30 g を用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (9:1) より得られる固体を更にメルクシリカゲルでカラムクロマトを行なう。塩化メチレンで展開して 128 mg を得る。(79.1%)

エーテル-石油ベンジンから再結晶する。

mp. [188.3-189.6°]

### 元素分析

実測値 C, 81.89; H, 6.10; N, 11.81

$C_{16}H_{14}N_2$  との計算値 C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96

### IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3320, 3230  $cm^{-1}$ ,  $\delta_{NH}$  1627  $cm^{-1}$ .

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.72-3.75 (m, 8H) 菊糖核水素 + オレフィン水素

4.85 (t, 2H) 橋頭水素

6.45 (s, 4H)  $NH_2$

### UV. (x9)-IL, Fig. 28) $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$

296 (3140), 224 (41300), 207\* (30900),

204 (32700), 200 (31800), 197\* (30300).

### ORD (20°C)

$[\alpha]_{436} -1040^\circ$ ,  $[\alpha]_{405} -1580^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} -2340^\circ$ ,

$[\alpha]_{310} -8730^\circ$ ,  $[\alpha]_{289} 2930^\circ$ ,  $[\alpha]_{242} -63400^\circ$

(c 0.00615, x9)-IL).

### CD (x9)-IL, Fig. 28) $\lambda_{max. nm} (\Delta \varepsilon)$

297 (-8.69), 276 (3.35), 260 (3.20),

228 (-118.1), 206 (80.8).

### (x9)-IL, -100°C, Fig. 28) $\lambda_{max. nm} (\Delta \varepsilon)$

295 (-14.2), 275 (0.65), 258 (2.27),

227 (-211.8), 207 (90.6).

### 塩酸塩について

#### ORD (20°C)

$[\alpha]_{365} -820^\circ$ ,  $[\alpha]_{308} -1260^\circ$ ,  $[\alpha]_{219} 5130^\circ$ ,

$[\alpha]_{275} -7070^\circ$ ,  $[\alpha]_{273} -6640^\circ$ ,  $[\alpha]_{266} -12300^\circ$ ,

$[\alpha]_{260} -12700^\circ$ ,  $[\alpha]_{252} -11000^\circ$

(c 0.00745, x9)-IL-塩酸).

#### UV. (x9)-IL-塩酸, Fig. 30) $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$

295\* (100), 278 (2510), 270 (1680),

215 (42600), 211\* (38500).

#### (x9)-IL-塩酸, -100°C, Fig. 30) $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$

270\* (1250), 268 (1550), 267\* (1410),

261(800), 254\*(910), 250(1060),  
248\*(1150)

CD ( $\times 9$ )-1L-塩酸, Fig. 30)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \varepsilon)$ .  
294(-0.24), 276(6.73), 269(4.78),  
239\*(-7.23), 215(-40.3), 195(10.1).  
( $\times 9$ )-1L-塩酸, -100°C, Fig. 30).  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \varepsilon)$ .  
283(-0.20), 276(16.3), 268(5.88),  
262\*(1.33), 252(-5.88), 241(-9.35),  
216(-42.2), 212(-43.3), 196(4.01).

### ラセミ体

ベンゼン-石油ベンジンから再結晶する.

mp. [187.8-189.5°].

### IR (nujol)

$\nu_{\text{NH}}$  3380, 3320 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{NH}}$  1620 cm<sup>-1</sup>.

### 元素分析

実測値 C, 82.10; H, 6.04; N, 11.76

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>との計算値 C, 82.02; H, 6.02; N, 11.96

### (-)-1,5-ジアミ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン-ビス臭化水素酸塩 (XXI).

(-)-エテ)-ジアミン (XX) 21.1 mg を 99% エターリー 10 ml に溶かし, 47% 臭化水素酸 2 ml と水 2 ml の混合液を加える. 少し加温して均一溶液であることを確認して, ゆるく栓をして室温, 暗所に放置する. 1週間後 微針状晶が析出する. 99% エターリー 5 ml を加え 加温して結晶を溶解させ上と同様に放置する. 約3ヶ月後 (-)-(XXI) の 1水和物として単結晶が得られる. mp. [264°-] 分解.

### 元素分析

実測値 C, 46.54; H, 4.53; Br, 38.22

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>Oとの計算値 C, 46.40; H, 4.38; Br, 38.59

### (±)-1,5-ジシア-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XXIII)

#### i) エテ)-ジアミン (XX) からの合成

(±)-(XX) 255.7 mg に濃塩酸 2 ml を加え 一夜室温で

攪拌する。水2mlを加え氷冷下に亜硝酸ナトリウム167.7mgの水5ml溶液を滴下してジアゾ化を行なうと黄色溶液になる。45分攪拌後、粉末炭酸ナトリウムを加えpH7にする。溶液は赤色に変化する。ミアン化ナトリウム3.34gと塩化第一銅2.18gを水50mlに溶解し氷冷した溶液に攪拌下ジアゾニウム溶液を加えると溶液は焦茶色となり更に茶色になる。氷冷下に6時間、室温で一夜攪拌したのち酢酸エチルで2回抽出する。有機層を水洗、無水炭酸カリウムで乾燥。溶媒を留去して得られる暗褐色固体をベンゼンに溶かし住友アルミナ20gでクロマト沪過を行なう。ベンゼン120mlより無色固体を得る。173.4mg(62.0%)。

ベンゼン-石油ベンジンから2回再結晶を行なう。

無色結晶。mp. [244.0—244.2°]

元素分析

実測値 C, 84.85; H, 3.96; N, 10.95

$C_{18}H_{10}N_2$ との計算値 C, 85.02; H, 3.96; N, 11.02

IR(nujol)

$\nu_{CN}$  2240 cm<sup>-1</sup>.

NMR(CDCl<sub>3</sub>) T 値

2.30—3.10 (m, 8H) 芳香核水素 + オレイン水素

4.37 (t, J=3 Hz, 2H) 橋頭水素

## ii) エテ-ジカルボン酸(VI)からの合成

(土)-(VI) 209mgをテトラヒドロフラン25mlに溶解し塩化チオニル3.4mlを用いて酸塩化物を得る。テトラヒドロフラン10mlに溶かし濃アンモニア水1mlを加え室温に一夜放置する。減圧濃縮すれば酸アミド(XXII)が得られる。IR(nujol) 1660 cm<sup>-1</sup>。ジメチルホルムアミド15mlに溶かし氷冷下に塩化チオニル5mlを加え90—95°に5時間20分加熱する。激しく反応し生じた赤色溶液を氷水中に注ぎエーテルで4回抽出する。炭酸水素ナトリウム、水、飽和食塩水の順に洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去し得られる赤色オイルを住友アルミナ20gを用いてカラムクロマトを行う。四塩化炭素より硫黄が得られ(57.6mg)、四塩化炭素-ベンゼン(9:1)及びベンゼンより無色固体を得る。69.4mg(38.3%)。

ベンゼン-石油ベンジンから再結晶を行なう。

mp. [243.6—244.1°]

## 元素分析

実測値 C, 84.93; H, 4.02; N, 10.97  
C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>との計算値 C, 85.02; H, 3.96; N, 11.02

(→)-1,5-ジシア)-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XXIII)

ラセミ体の合成 i)に準じて行なう。(53.8%)

ベンゼン-メタノールから2回再結晶する。

mp. [202.3—203.0°]

元素分析 實測値 C, 84.82; H, 3.91; N, 11.05

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>との計算値 C, 85.02; H, 3.96; N, 11.02

IR (nujol)

$\nu_{CN}$  2230 cm<sup>-1</sup>.

ORD (25°C)

$[\alpha]_{405} -1300^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} -1990^\circ$

(c 0.005835, イタ-1L).

UV. (イタ)-1L, Fig. 46)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ ).

301(8740), 292\*(5500), 279\*(2500),  
269\*(1320), 236\*(19600), 222(32600),  
201.5(37600).

CD (イタ)-1L, Fig. 46)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ )

304(-3.59), 295(-2.70), 277(-8.41),  
270\*(-4.92), 225(-64.1), 204(38.3).

(±)-1,5-ビス(N,N-ジアセチルアミ)-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XXIV).

(±)-(XX) 0.70g, 無水酢酸 25ml, 無水ベンゼン 13ml の混合物を 90°で一夜放置する。水 300ml 中に注ぎベンゼンで抽出する。水、炭酸水素ナトリウム、水、飽和食塩水の順に洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して淡黄色固体を得る。0.93g。活性炭処理を行ない、ベンゼン-メタノールから2回再結晶する。無色結晶。mp. [240.1—241.0°]

## 元素分析

実測値 C, 71.68; H, 5.53; N, 6.92

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>との計算値 C, 71.62; H, 5.51; N, 6.96

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1730, 1710 cm<sup>-1</sup>.

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.95 - 3.35	(m, 8H)	芳香核水素 + オレフィン水素
4.92	(t, 2H)	橋頭水素
7.61	(s, 6H)	CH <sub>3</sub>
7.91	(s, 6H)	CH <sub>3</sub>

(→)-1,5-ジアミノ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタントラセン (XXV).

(→)-(XX) 167mg をメタノール 20ml に溶かし 酸化白金を加えて室温で接触還元を行なう。触媒を沪別し、沪液を減圧下に濃縮したのち メルケシリカゲルを用いて クロマト沪過を行なう。ベンゼン-エーテル (9:1) より得られる結晶をベンゼン-石油ベンジンから再結晶する。mp. [213.3 - 213.8°]

### 元素分析

実測値 C, 81.49; H, 6.84; N, 11.73

$C_{16}H_{16}N_2$  との計算値 C, 81.32; H, 6.83; N, 11.86

### IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3340, 3230  $cm^{-1}$ ,  $\delta_{NH}$  1625  $cm^{-1}$ .

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.90 - 3.43	(m, 6H)	芳香核水素
5.68	(b.s, 2H)	橋頭水素
6.60	(s, 4H)	NH <sub>2</sub>
8.30	(t, 4H)	架橋部水素

### ORD (25°C)

$[\alpha]_{405} -1120^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} -1660^\circ$ ,  $[\alpha]_{300} -8520^\circ$ ,

$[\alpha]_{280} 4020^\circ$  (C 0.007815, メタノール).

### UV (メタノール, Fig. 29) $\lambda_{max}$ . nm ( $\epsilon$ ).

288 (3610), 232\* (20800),

212\* (35900), 199 (48800).

### CD (メタノール, Fig. 29) $\lambda_{max}$ . nm ( $\Delta\epsilon$ ).

292 (-8.35), 272 (1.57), 237 (-35.1),

214 (-30.5), 201 (39.0)

### (エタノール, 145°K, Fig. 29) $\lambda_{max}$ . nm ( $\Delta\epsilon$ ).

288.5 (-8.65), 267 (+4.05), 236 (-40.0),

213 (-28.7), 201 (38.4).

## 塩酸塩について

UV (エタ-1L-塩酸, Fig. 31)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\varepsilon)$

290 (210), 270 (1110), 263 (1010),

250\* (950), 209\* (35000).

CD (エタ-1L-塩酸, Fig. 31)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\Delta \varepsilon)$

291 (-0.17), 270 (2.02), 264 (1.63)

230\* (-6.39), 222 (-6.87), 207 (-24.2).

(エタ-1L-塩酸, 145°K, Fig. 31)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\Delta \varepsilon)$ .

270 (0.86), 263\* (0.56), 226 (2.95).

## ラセミ体

ベンゼンから再結晶する。無色針状晶

mp. [188.8 — 188.9°]

### 元素分析

実測値 C, 81.39; H, 6.83; N, 11.90

$C_{16}H_{16}N_2$  との計算値 C, 81.32; H, 6.83; N, 11.86

### IR (nujol)

$\nu_{\text{NH}}$  3400, 3300  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{NH}}$  1628  $\text{cm}^{-1}$ .

## (-) - 1,5-ジニトロ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (XXVI).

7ロロホルム 0.1 ml を氷冷し攪拌下に 90% 過酸化水素水 0.15 ml, 濃硫酸 2 滴, 無水酢酸 0.1 ml を順に加え, 室温で 15 分攪拌する。7ロロホルム 0.5 ml を加え加熱する。還流が始ったら加熱を中止し, (-)-(XXV) 51.7 mg の 7ロロホルム 5 ml 溶液を滴下する。2.5 時間攪拌還流したのち水中に注ぐ。7ロロホルムで 4 回抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去し得られる固体 37.1 mg (57.2%) を四塩化炭素-ベンゼン (1:1) に溶かし, 住友アルミナ 7g を用いて 7ロマト沪過を行なう。溶出液 150 ml より得られる結晶をベンゼン-メタールから 2 回再結晶する。無色綿状晶.

mp. [206.3 — 207.3°]

### 元素分析

実測値 C, 64.71; H, 4.13

$C_{16}H_{12}N_2O_4$  との計算値 C, 64.86; H, 4.08

### IR (nujol)

$\nu_{\text{NO}_2}$  1532, 1347  $\text{cm}^{-1}$ .

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.00 - 2.90 (m, 6H) 芳香核水素

4.47 (b.s, 2H) 橋頭水素

8.15 (b.s, 4H) 架橋部水素

### ORD ( $25^\circ C$ )

$[\alpha]_D -485^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} -614^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} -1420^\circ$

$[\alpha]_{405} -2120^\circ$ ,  $[\alpha]_{363} -3920^\circ$ ,  $[\alpha]_{301} 2400^\circ$ ,

$[\alpha]_{289} 1550^\circ$  (C 0.00775, エタ)-1L).

UV (エタ)-1L, Fig. 45)  $\lambda_{max. nm}$  ( $\epsilon$ ).

309\* (4210), 262 (11100), 217 (14600).

CD (エタ)-1L, Fig. 45)  $\lambda_{max. nm}$  ( $\Delta\epsilon$ )

318 (-8.03), 285 (-6.50), 258 (0.15),

238 (-5.93), 227 (1.09), 204 (-10.7).

(エタ)-1L, Fig. 45)  $\lambda_{max. nm}$  ( $\Delta\epsilon$ ).

at  $140^\circ K$  326 (-7.57), 288 (-4.19), 258 (8.06).

at  $145^\circ K$  238 (-1.29), 224 (3.54).

### ラセミ体

ベンゼン-メタ)-1L から 2 回 再結晶を行なう.

微黄色結晶. mp. [225.1 - 225.6°]

### 元素分析

実測値 C, 64.90; H, 4.07; N, 9.46

$C_{16}H_{12}N_2O_4$  との 計算値 C, 64.86; H, 4.08; N, 9.46

### IR (nujol)

$\nu_{NO_2}$  1537, 1345  $cm^{-1}$ .

( $\pm$ )-1,5-ジシア)-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (XXVIII)

i) エタ)-ニアミン (XXV) からの合成

( $\pm$ )-(XXV) 161.8 mg を 塩酸中 亜硝酸ナトリウム 102.3 mg を用いて ジアゾ化する. 淡黄色溶液となり 炭酸ナトリウムを加えて pH 7 にすると 暗赤色溶液に変化する. あらかじめ シアン化ナトリウム 2.1g と 塩化第一銅 1.39 g を 水 30 ml に 溶かしておき、氷冷下に ジアゾニウム溶液を加え 氷冷下に 4 時間、室温で 一夜 握拌する. 酢酸エチルで 抽出し、水洗、乾燥後 住友アルミナ 10 g を用いて カラムクロマトを行う. 四塩化炭素-ベンゼン (1:1) より 93.9 mg (53.5 %) を得る. ベンゼン-石油ベンジンから 3 回 再結晶を行なう.

mp. [232.5 - 233.2°]

## 元素分析

実測値 C, 84.45; H, 4.79; N, 10.93

$C_{18}H_{12}N_2$  との計算値 C, 84.35; H, 4.72; N, 10.93

## IR (nujol)

$\nu_{CN}$  2230 cm<sup>-1</sup>

## NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.28-2.92 (m, 6H) 芳香核水素

5.12 (b.s, 2H) 橋頭水素

8.22 (t, J=1 Hz, 4H) 架橋部水素

## ii) エタ-ジカルボン酸 (VII) からの合成

(土)-(VII) 323.0 mg を テトラヒドロフラン 30 ml に 溶かし  
塩化チオニル 4 ml を 加えて 一夜還流する。溶媒を 減圧下に 留去し  
テトラヒドロフラン 10 ml に 溶かし 濃アンモニア水 2 ml を 加え 一夜 皇温  
に 放置する。溶媒を 減圧留去して 酸アミドを得る。ジメチルホルムアミド  
15 ml を 加えると 赤褐色になり、塩化チオニル 5 ml を 加えて 85-95°  
に 5 時間 加熱する。水中に注ぎ エーテルで 抽出する。得られる  
オイルを 住友アルミナ 20 g を 用いて カラムクロマトを行なう。四塩化  
炭素より 硫黄が 得られ、四塩化炭素-ベンゼン (1:1) 及び  
ベンゼンより 129.6 mg を 得る。(53.2%)。ベンゼン-石油ベンジン  
から 2 回 再結晶する。無色結晶。mp. [232.2-232.6°]

## 元素分析

実測値 C, 84.39; H, 4.72; N, 10.89

$C_{18}H_{12}N_2$  との計算値 C, 84.35; H, 4.72; N, 10.93

## (-) - 1,5-ジシア)-9,10-ジヒドロ-9,10-エタントラセン (XXVIII).

ラセミ体 i) に 準じて 合成する。(58.5%)

石油ベンジン から 再結晶する。無色針状晶

mp. [169.1-169.4°]

## 元素分析

実測値 C, 84.17; H, 4.72; N, 10.90

$C_{18}H_{12}N_2$  との計算値 C, 84.35; H, 4.72; N, 10.93

## IR (nujol)

$\nu_{CN}$  2240 cm<sup>-1</sup>

## ORD (25°C)

$[\alpha]_{405} = -1160^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} = -1730^\circ$  (C 0.005705, ETHYL)

UV (エタ)-IL, Fig. 47)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

289 (6000), 282\* (4570), 236 (21200),  
230\* (23300), 227 (23450), 204\* (50300),  
196 (64700).

CD (エタ)-IL, Fig. 47)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$

290 (-8.81), 237 (-19.8), 215 (-31.9).

9,10-ジヒドロ-9,10-エテノアントラセン (XXIX).

(VI) 48 mg をキリリン 2 ml に溶解し、金剛-クロマイト<sup>31</sup> 0.1 g を加えて 3 時間 15 分還流する。室温に戻し エーテル、6 規定塩酸を加えたのち不溶物を沪別する。沪液を エーテルで抽出し、6 規定塩酸、水、炭酸水素ナトリウム、水、飽和食塩水の順に洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去し 住友アルミナを用いて四塩化炭素でクロマト沪過を行なう。四塩化炭素 30 ml より得られる固体 23 mg をメタ-IL から 2 回再結晶する。無色結晶。

mp. [120.3 - 120.7°]

文献値<sup>21)</sup> [118.5 - 119°]

### 元素分析

実測値 C, 94.36; H, 5.95

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>との計算値 C, 94.08; H, 5.92

### IR (nujol)

808, 758, 750, 738, 683 cm<sup>-1</sup>

### NMR (CCl<sub>4</sub>) $\tau$ 値

2.65 - 3.28 (m, 10H) 芳香核水素 + オレフィン水素

4.97 (t, J = 2 Hz, 2H) 橋頭水素

### UV. (1ソオクタン, Fig. 57) $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$ .

279.5 (3950), 272 (2230), 267\* (1030).

258.5 (790), 253 (980), 216.5 (50500).

212\* (38800), 191.5 (37800).

9,10-ジヒドロ-9,10-エタノアントラセン (XXX).

(XXIX) 152.6 mg をエタ-IL 20 ml とジオキサン 5 ml に溶かし 酸化白金を加え 室温で 18 時間 接触還元を行なう。触媒を沪別し 溶媒を留去して得られる固体を 住友アルミナ 17.5 g を用い、四塩化炭素でクロマト沪過を行なう。溶出液 300 ml より 135.7 mg を得る。(88.1%). メタ-IL から 2 回再結晶して無色

針状晶を得る。mp. [144.2 - 144.7°]

文献値<sup>21)</sup> [142-143°]

### 元素分析

実測値 C, 92.96; H, 6.74

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>との計算値 C, 93.16; H, 6.84

### IR (nujol)

762, 758, 738 cm<sup>-1</sup>.

### NMR (CCl<sub>4</sub>) τ 値

2.68 - 3.18 (m, 8H) 苷核水素

5.77 (b.s, 2H) 橋頭水素

8.32 (t, J=1Hz, 4H) 苷橋部水素

### UV (1ソオクタン, Fig. 57) λ<sub>max.</sub> nm (ε).

272 (1980), 265 (1510), 260\* (860).

253\* (580), 208\* (37100), 190 (58400).

### (±)-1,5-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XXXI)

(±)-(XX) 134.88 mg (0.5742ミリモル) を氷酢酸 4ml に懸濁させ 氷冷下に亜硝酸ナトリウム 84.83 mg (1.299ミリモル) の水 2ml 溶液を滴下する。溶液は赤色になり 氷冷下 2時間攪拌したのち 沸とう 6規定硫酸 24ml 中に滴下する。滴下後 1時間 25分還流すれば 赤橙色の沈殿が析出する。エーテルで 5回抽出し 水洗、乾燥後 粗フェニル (XXXI) を得る。128.17 mg.

無水酢酸 3ml、酢酸ナトリウム 0.2g を加え 90° に 1時間 加熱する。水中に注ぎ エーテルで 抽出する。水洗、乾燥後 得られるアセテート (XXXII) 157.4 mg を メルクシリカゲル 3g を用いてベンゼンでクロマト沪過を行なう。得られる結晶をベンゼンから再結晶する。淡黄色結晶。

上で得た (XXXII) 77.3 mg のテトラヒドロフラン 10ml 溶液を 水素化リチウムアルミニウム 0.27g の テトラヒドロフラン 10ml 懸濁液中に 室温で滴下し そのまま 22時間 40分攪拌する。更に 1時間 還流したのち、酢酸エチル、水、6規定硫酸を順に加え エーテルで 4回抽出する。水洗、乾燥後 得られる灰色固体を 和光ケルを用いてカラムクロマトを行ない、ベンゼン-エーテル (19:1) より 褐色オイルを得る。ベンゼンから 2回再結晶する。淡褐色結晶。

mp. [231.4 - 234.8°] 分解。

## 元素分析

実測値 C, 81.05 ; H, 5.08

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>としての計算値 C, 81.34 ; H, 5.12

## IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3230 cm<sup>-1</sup>

UV (I9)-IL, Fig. 58)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

287 (3100), 280 (2800), 220.5 (51550).

(エターリー水酸化ナトリウム, Fig. 58)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

301.5 (6160), 244\* (17300), 224 (33200).

## ジアセテート (XXXII) について

分析用として更にベンゼンから3回再結晶を行なう。

淡黄色板状晶. mp. [176.7-177.1°]

## 元素分析

実測値 C, 74.99 ; H, 5.03

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>としての計算値 C, 74.99 ; H, 5.03

## IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1760 cm<sup>-1</sup>

## (+)-1,5-ジメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XXXIII).

(+)-(XX) 57.3 mg (0.2446ミリモル) を酢酸 2 ml に懸濁させ氷冷下に亜硝酸ナトリウム 47.0 mg (0.6812 ミリモル) の水 1 ml 溶液を滴下してジアゾ化を行なう。1.5 時間攪拌したのち沸とう 6 規定硫酸 24 ml 中に滴下して (XXXI) を得る。43.1 mg (75.1%)。

アセトン 13 ml に溶かし無水炭酸カリウム 0.75 g を加え、ジメチル硫酸 0.15 g のアセトン 8 ml 溶液を滴下する。18.5 時間還流したのち水中に注ぎエーテルで抽出する。水洗、乾燥後得られる結晶 46.6 mg (アミンより 72.0%) を住友アルミナ 20 g を用いて 7 口マト沪過を行なう。四塩化炭素-ベンゼン (1:1) 200 ml より無色結晶を得る。15.3 mg。ベンゼン-メタノールから再結晶する。

無色針状晶. mp. [206.9-207.3° (封管中)]

## 元素分析

実測値 C, 82.13; H, 6.09

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>としての計算値 C, 81.79; H, 6.10

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.77-3.60 (m, 8H) 芳香核水素 + オレフィン水素  
 4.43 (t, 2H) 橋頭水素  
 6.23 (s, 6H)  $OCH_3$

ORD ( $20^\circ C$ )

$[\alpha]_{436} 527^\circ$ ,  $[\alpha]_{405} 644^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} 925^\circ$ ,  
 $[\alpha]_{286} 6850$ ,  $[\alpha]_{263} -6010^\circ$   
 (C 0.01025, エタ)-IL)

UV (エタ)-IL, Fig. 39)  $\lambda_{max}$ . nm ( $\epsilon$ )

285 (2440), 277 (2290), 219 (42000).

CD (エタ)-IL, Fig. 39)  $\lambda_{max}$ . nm ( $\Delta\epsilon$ )

285.5 (5.85), 277 (4.85), 250 (-14.4)

223 (153.4), 203 (-82.5).

(エタ)-IL,  $115^\circ K$ , Fig. 39)  $\lambda_{max}$ . nm ( $\Delta\epsilon$ )

285.5 (12.9), 275 (12.9), 250 (-14.0).

223.5 (258.1), 204.5 (-141.9)

ラセミ体

ベンゼン-メタ-IL から 2 回再結晶する。無色針状晶。

mp. [210.0-210.4°]

元素分析

実測値 C, 82.14 ; H, 6.13

$C_{18}H_{16}O_2$  との計算値 C, 81.79 ; H, 6.10

IR (KBr)

$\nu_{OCH_3}$   $2840\text{ cm}^{-1}$

(-) - 1,5-ジメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタアントラセン (XXXIV).

(-) - (XXXIII) 19.3 mg を エタ-IL 7 ml と ジオキサン 2 ml に  
 溶かし 酸化白金を 加えて 室温で 6 時間 45 分 接触還元を行なう。触媒  
 を 沢別し 液液を 減圧濃縮して 得られる 固体 19.2 mg を ベンゼン-メタ-IL  
 から 再結晶する。無色針状晶。mp. [190.8-191.7°]

元素分析

実測値 C, 81.18 ; H, 6.85

$C_{18}H_{18}O_2$  との計算値 C, 81.17 ; H, 6.81

ORD ( $25^\circ C$ )

$[\alpha]_{405} -449^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} -653$ ,  $[\alpha]_{300} -2080^\circ$

$[\alpha]_{279} -8350^\circ$ ,  $[\alpha]_{267} 1140^\circ$ ,  $[\alpha]_{240} -14900^\circ$

(C 0.008455, イタ-IL)

UV (イタ-IL, Fig. 40)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\varepsilon)$

279 (2780), 273 (2590), 223\* (18700),  
204\* (38800).

CD (イタ-IL, Fig. 40)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\Delta \varepsilon)$ .

280 (-7.31), 273 (-4.06), 259 (+0.09),  
225 (-31.8), 204 (33.7).

### ラセミ体

ベンゼン-メタ-ILから再結晶する。無色菱面体結晶。

mp. [182.0 — 182.3°]

### 元素分析

実測値 C, 80.95; H, 6.83

$C_{18}H_{18}O_2$  との計算値 C, 81.17; H, 6.81

### IR (KBr)

$\nu_{\text{OCH}_3}$  2845 cm<sup>-1</sup>

(±)-1,5-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタアントラセン(XXXV).

(±)-(XXXI) 52.5 mg を 99% イタ-IL 10mL に溶解し酸化白金を加えて室温で13時間接触還元を行なう。触媒を沈別し沪液を減圧濃縮して得られる固体 40.1 mg (75.7%) をベンゼニ-エーテルから2回再結晶する。淡褐色結晶。

mp. [232.0 — 235.5°] 分解。

### 元素分析

実測値 C, 80.12; H, 6.01

$C_{16}H_{14}O_2$  との計算値 C, 80.64; H, 5.92

### IR (nujol)

$\nu_{\text{OH}}$  3280 cm<sup>-1</sup>.

UV (イタ-IL, Fig. 59)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\varepsilon)$

280.5 (3630), 275 (3490), 217\* (24900),  
204\* (38100).

(イタ-IL-水酸化ナトリウム, Fig. 59).

$\lambda_{\text{max. nm}} (\varepsilon)$

294 (6560), 239 (17100), 213\* (36800).

(-)-1,5-ビス(N,N-ジメチルアミ)-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ  
アントラセン (XXXVII).

(-)-(XX) 285.2 mg をメタノール 20 ml に溶解し、ヨウ化メチル 1 g, 炭酸水素ナトリウム 0.55 g を加え攪拌、還流を行なう。途中ヨウ化メチル 1 g, 炭酸水素ナトリウム 0.6 g を追加する。22時間 45 分還流したのち溶媒を減圧下に留去する。熱 70°C ホルムで 2 回抽出し溶媒を留去したのちテトラヒドロフラン 20 ml に懸濁させる。この溶液を水素化リチウムアルミニウム 0.6 g のテトラヒドロフラン 30 ml 溶液に滴下し 3 時間 15 分還流する。酢酸エチル、水、2 規定塩酸を順に加え更に粒状水酸化カリウムを加えてアルカリ性にする。ベンゼンで抽出し飽和食塩水で洗浄後無水炭酸カリウムで乾燥する。ベンゼンを留去して得られる褐色オイルを和光ケル 11.4 g を用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (19:1) より得られる黄色オイル 178.2 mg を石油ベンジンから 2 回再結晶する。

mp. [94.5 - 94.8 °C]

元素分析

実測値 C, 82.62; H, 7.57; N, 9.56

$C_{20}H_{22}N_2$  との計算値 C, 82.72; H, 7.64; N, 9.65

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.80-3.47 (m, 8H) 芳香核水素 + オレフィン水素

4.45 (t,  $J=3.5\text{ Hz}$ , 2H) 橋頭水素

7.28 (s, 12H)  $CH_3$

ORD

$[\alpha]_{405}^{20} -758^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} -1150^\circ$

(c 0.005485, エタノール)

UV. (エタノール, Fig. 32)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

295\* (1220), 255\* (12100), 231 (21800).

CD (エタノール, Fig. 32)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ )

296 (-0.73), 283 (0.15), 236 (-36.0),

220 (17.0), 200 (16.6).

塩酸塩について

ORD (20°C)

$[\alpha]_{436} -352^\circ$ ,  $[\alpha]_{405} -399^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} -657^\circ$

$[\alpha]_{296} -1480^\circ$ ,  $[\alpha]_{278} 190^\circ$

(c 0.02105, エタノール-塩酸)

UV(イタ)-IL-塩酸, Fig. 34)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$   
 279.5 (4040), 271.5 (3180), 263\* (2330),  
 255\* (2410), 216\* (29700), 213 (30000).  
 CD(イタ)-IL-塩酸, Fig. 34)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$ .  
 290 (-0.59), 279 (3.31), 272 (2.29),  
 263 (-5.59), 255 (-6.62), 227 (-19.3),  
 215 (-28.3).

### ラセミ体

石油ベンジンから2回再結晶する。

mp. [109.9 - 110.5°]

### 元素分析

実測値 C, 82.77; H, 7.69; N, 9.63  
 $C_{20}H_{22}N_2$  とての計算値 C, 82.72; H, 7.64; N, 9.65

(-) - 1,5-ビス(N,N-ジメチルアミ) - 9,10-ジヒドロ-9,10-イタ)アントラセン (XXXVII).

(-) - (XXXVII) 97.1mg を イタ-IL 10ml に 溶かし 酸化白金を用いて室温で 14時間接触水素化を行なう。触媒を沪別し 溶媒を留去したのち、メルクニリカゲル 8号を用いて カラムクロマトを行なう。ベンゼン - エーテル (9:1) より 淡黄色オイルを得る。99.7mg (定量的)。

石油ベンジンから再結晶する。 mp. [87.6 - 88.3°]

### 元素分析

実測値 C, 82.09; H, 8.31; N, 9.48  
 $C_{20}H_{24}N_2$  とての計算値 C, 82.14; H, 8.27; N, 9.58  
 NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.70 - 3.28 (m, 6H) 芳香核水素

5.05 (b.s) 2H 橋頭水素

7.22 (s, 12H)  $CH_3$

8.32 (t,  $J=1$  Hz, 4H) 架橋部水素

### ORD

$[\alpha]_{405}^{20} -632^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} -932^\circ$  (c 0.00601, イタ-IL)

UV(イタ)-IL, Fig. 33)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$ .

286\* (1780), 250\* (12100), 220 (20000),  
 204\* (30400).

CD(イタ)-IL, Fig. 33)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$ .

291 (-1.56), 245 (-29.2), 218 (40.9),  
203 (-17.5)

### 塩酸塩について

#### ORD

$[\alpha]_{436}^{20} -283^\circ$ ,  $[\alpha]_{405}^{20} -362^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} -515^\circ$   
(C 0.002065, エタ-ル-塩酸)

UV (エタ-ル-塩酸, Fig. 35)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$   
271 (2390), 264 (2290), 257\* (1960),  
251\* (1840), 211\* (28400),

CD (エタ-ル-塩酸, Fig. 35)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta\varepsilon)$ .  
276 (-0.59), 268\* (-0.82), 260\* (-1.56),  
208 (-24.8)

### ラセミ体

石油ベンジンから再結晶する。

mp. [119.4 - 120.1°]

### 元素分析

実測値 C, 82.29; H, 8.24; N, 9.66

$C_{20}H_{24}N_2$ との計算値 C, 82.14; H, 8.27; N, 9.58

### (-)-1,5-ジフルオル-9,10-ジヒドロ-9,10-イテ)アントラセン (XL).

(-)-(XX) 173.4 mg (0.740ミリモル) を酢酸2mlに懸濁させ  
氷冷下に亜硝酸ナトリウム 112.8 mg (1.635ミリモル) の水1ml  
溶液を滴下してジアゾ化を行なう。氷冷下に10分攪拌したのち  
ホウ沸化ナトリウム 19.5.1 mg (1.777ミリモル) の水2ml溶液  
を一時に加え 2時間15分攪拌する。生成した赤橙色のジアゾニウム  
塩を沪別し水洗後室温で減圧乾燥する。102.6 mg

#### 黄橙色固体 (XXXIX)

mp [113.1 - 113.8°] 分解。(約80°で一部褐変する)

IR (nujol)  $\nu_{\text{N}=\text{N}} 2320 \text{ cm}^{-1}$

ジアゾニウム塩を無水トルエン38mlに懸濁させ、3.5時間  
還流を行なうと赤紫色溶液になる。減圧下に大部分のトルエン  
を留去し水を加えてエーテルで抽出する。炭酸カリウム、飽和食  
塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧濃縮し、住友アルミナ  
8gを用いベンゼンでクロマト沪過を行なう。

溶出液 50 ml より得られる無色オイル 28.7 mg (16.1%) を蒸留する。bp. (130°/1mm, 油浴温度)

n-ペンタンから再結晶して無色針状晶を得る。

mp. [101.1 - 102.9°]

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.72 - 3.48 (m, 8H) 芳香核水素 + オレフィン水素  
4.35 中心 (m, 2H) 橋頭水素

ORD

$[\alpha]_{365}^{25} -179^\circ$ ,  $[\alpha]_{300}^{25} -228^\circ$  (c 0.01227  
イタ-1L)

UV (イタ-1L, Fig. 50)  $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$

272\* (470), 260 (880), 213 (58500),  
208\* (47500).

CD (イタ-1L, Fig. 50)  $\lambda_{max. nm} (\Delta \varepsilon)$

275 (-0.92), 272 (0.70), 268\* (0.51),  
252 (3.15), 243\* (2.45), 218\* (-3.33),  
210 (-16.3).

ラセミ体

昇華により精製する。90-115°/1mm (油浴温度)

無色針状晶 mp. [120.9 - 125.3°]

元素分析

実測値 C, 80.13; H, 4.22

$C_{16}H_{10}F_2$  との計算値 C, 79.99; H, 4.20

(-) -1,5-ジフルオイル -9,10-ジヒドロ -9,10-エタ)アントラセン (XL1).

(-) - (XL) 20.9 mg をイタ-1L 10 ml に溶解し酸化白金を加え室温で 14 時間 50 分接触還元を行なう。触媒を沪別し、溶媒を減圧下に留去し住友アルミナ 5 g を用いてベンゼンでクロマト沪温を行なう。ベンゼン 50 ml より得られるオイル 16.1 mg (76.4%) を石油ベンジンから再結晶する。12.1 mg. 無色結晶。

mp. [84.7 - 91.9°]

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.60 - 3.33 (m, 6H) 芳香核水素

5.17 中心 (m, 2H) 橋頭水素

8.27 (t, 4H) 架橋部水素

## ORD

$[\alpha]_{365}^{25} -119^\circ$ ,  $[\alpha]_{290}^{25} -277^\circ$

(C 0.01343, エターリン)

UV. (エターリン, Fig. 51)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

269 (790), 264\* (880), 260 (970),  
257.5\* (940), 250\* (730), 208\* (40900),  
201.5 (45000).

CD (エターリン, Fig. 51)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \varepsilon)$

270 (-1.39), 267 (0.22), 259 (1.68),  
230 (-3.26)

## ラセミ体

石油ベンジンから再結晶する。

mp. [128.0 - 130.7 °C]

## 元素分析

実測値 C, 79.55; H, 5.01

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>F<sub>2</sub>としての計算値 C, 79.32; H, 4.99

(±)-1,5-ジニトロ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XLII).

(±)-(XX) 233.1 mg を酢酸中 亜硝酸ナトリウム 165.7 mg で  
ジアゾ化する。ホウ沸化ナトリウム 262.2 mg を加えて得られるジアゾニ  
ウム塩 (XXXIX) 311.4 mg を水 10ml に懸濁させる。あらかじめ  
亜硝酸ナトリウム 0.8 g を水 8ml に溶解し 硫酸銅と亜鉛末  
から調整した銅粉を少量加え 搅拌下に 50° に保つ。この  
溶液に ディアゾニウム 塩懸濁液を 10 分で滴下したのち 1 時間  
搅拌する。エーテルで抽出し 水洗、乾燥後 エーテルを留去し、和  
光ゲル 3 g を用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル  
(19:1) より得られる黄色オイルを住友アルミナ 6.5 g を用いてベンゼ  
ンでクロマト沪温を行なう。溶出液 100 ml より 固体 9.7 mg (15.1  
%)を得る。ベンゼン-エターリンから再結晶する。淡黄緑色結晶。

mp. [246.3 - 248.4 °C] 分解。

## 元素分析

実測値 C, 65.43; H, 3.33

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>としての計算値 C, 65.30; H, 3.44

## IR (nujol)

$\nu_{NO_2}$  1533, 1338 cm<sup>-1</sup>.

UV (エタ)-IL, Fig. 60)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$ .

323.5 (4800), 261 (11750),

221 (11850), 201.5 (45400)

(±)-1,5-ジクロイル-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XLIII).

(±)-(XX) 141.7 mg に 6 規定 塩酸 8 ml を加え 氷冷下  
に 亜硝酸ナトリウム 93.9 mg で ジアゾ化する。3 時間 10 分 握  
拌した後 氷冷した 塩化第一銅 0.15 g の 濃塩酸 15 ml  
溶液中に加える。氷冷下に 10 分、室温で 2 時間 10 分、70°で  
2 時間 15 分 握拌する。エーテルで 3 回 抽出し 水洗、乾燥後  
濃縮して得られる褐色オイルを 住友アルミナ 16 g を用いて 四塩  
化炭素で クロマト沪過を行なう。溶出液 70 ml より 得られる固体  
を 石油ベンジンで 再結晶する。39.4 mg (23.8%).  
石油ベンジンで 更に 1 回 再結晶して 純品を得る。

無色針状晶。mp. [148.8 - 150.8°]

文献値<sup>22)</sup> [151°]

### 元素分析

実測値 C, 70.62; H, 3.67

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub> との 計算値 C, 70.65; H, 3.69

### IR (nujol)

846, 778, 740, 726 cm<sup>-1</sup>.

### NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ 値

2.55 - 3.20 (m, 8H) 茄香核水素 + オレフィン水素

4.28 (t, J = 3.5 Hz, 2H) 橋頭水素

UV (エタ)-IL, Fig. 61)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

282.5 (1360), 274.5 (940), 266.5 (670),

255\* (900), 220.5 (51400), 215\*

(39800), 197 (32700).

(+)-1,5-ジカルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (V).

(+)-(V) 508.1 mg ( $[\alpha]_D^{20} +291.2^\circ$ , 光学純度 87.3%)

を エタ-IL 50 ml, 濃硫酸 4 ml で エステル化を行なう。

エタ-IL から 再結晶する。455 mg (81.7%)

無色針状晶 mp. [131.7 - 146.1°]

### ORD

$[\alpha]_D^{20} 326.1^\circ$  (C 0.237, エタ-IL).

## 元素分析

実測値 C, 74.69; H, 4.95

$C_{20}H_{16}O_4$ としての計算値 C, 74.99; H, 5.03

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1720  $cm^{-1}$

(±)-1-カルボメトキシ-5-カルボキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン (XLIV).

i) ジカルボン酸 (VI) からの合成

(±)-(VI) 674.4 mg に 0.9 倍モルのナトリウムメトキシド溶液 (ナトリウムと無水メタ)-1L から調整、滴定したもの) を加え 5 時間攪拌、還流する。溶媒を減圧下に留去し, 130°で 2.5 時間減圧乾燥する。得られるモノナトリウム塩を無水ベンゼン 30ml に懸濁させ攪拌、還流下にジメチル硫酸 0.3g の無水ベンゼン 10ml 溶液を滴下する。25 時間 20 分還流後 10% 炭酸カリウム溶液中に注ぐ。水層に 2 規定塩酸を加えて pH 約 6 にする。酢酸エチルで抽出し、有機層<sup>注1)</sup>を飽和食塩水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去して得られる固体をメタ-1L から再結晶する。36.5 mg (5.2%)。更にメタ-1L から再結晶して純品を得る。無色結晶。

mp. [232.8 - 233.8°]

## 元素分析

実測値 C, 74.53; H, 4.66

$C_{19}H_{14}O_4$ としての計算値 C, 74.45; H, 4.60

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1693, 1730  $cm^{-1}$

注1) 水層を濃塩酸でコンゴーレッド酸性にすれば回収 (VI) を得る。(21.6%).

ii) ジエステル (V) からの合成

(±)-(V) 817.6 mg をメタ-1L 40 ml に溶かし等モルの 0.1 規定水酸化ナトリウム溶液を加え 10 時間還流する。水中に注ぎ酢酸エチルで抽出する。有機層から回収 (V) を得る。207.2 mg (25.3%)。水層に濃塩酸を加えコンゴーレッド酸性にしたのち酢酸エチルで抽出する。水洗、乾燥後溶媒を留去して無色固体を得る。549.0 mg (70.2%).

(+)-1-カルボメトキシ-5-カルボキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテントラセン (XLIV).

(+)-(V) から ラセミ体の合成 ii) に準じて行なう. (85.4%)  
無色固体 精製することなく次の反応に用いる.

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1695, 1730  $cm^{-1}$

(+)-1-アミ)-5-カルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテントラセン (XLIX).

(+)-(XLIV) 444.1mg をテトラヒドロフラン 25ml に溶解し 塩化チオニル 2ml を加えて 13 時間還流する. 滌媒を留去して 得られる酸塩化物を テトラヒドロフラン 10ml に溶かし 握拌氷冷下に アジ化ナトリウム 0.4g の水 2ml 溶液を加え 4 時間 握拌する. 水を加え ベンゼンで 3 回抽出する. 飽和食塩水で洗浄, 無水硫酸マグネシウムで 乾燥後 滌媒を減圧留去して 酸アジドを得る. IR (nujol)  $\nu_{N_3}$  2180  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1728  $cm^{-1}$ .

酸アジドを無水ベンゼン 60ml に溶かし 14 時間 15 分還流する. ベンゼンを減圧下に留去して イソシアネートを得る. 淡褐色オイル  
IR (neat)  $\nu_{NCO}$  2270  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1725  $cm^{-1}$ .

水酸化カリウム 9g, エターリ 70ml, 水 15ml の混合溶液を加え 24 時間 40 分還流したのち 水浴上で 大部分の濁媒を留去する. 濃塩酸を加え コンゴーレッド酸性にしたのち 濁媒を減圧下に留去し 得られる固体を 125° で 1 時間 減圧乾燥する.

メターリ 60ml と 濃硫酸 6ml を加え 19 時間 40 分還流したのち 水中に注ぎ 炭酸水素ナトリウムを加えて アルカリ性にする. エーテルで 3 回抽出し, 飽和食塩水で洗浄, 無水硫酸マグネシウムで 乾燥する. 濁媒を留去して 得られる黄褐色固体を ベンゼンに 溶かし 和光ケル 36g を用いて カラムクロマトを行なう. ベンゼン-エーテル (9:1) より 淡黄褐色固体を得る. 207.9mg (51.7%). 石油ベンジン-エーテルで 1 回, 更に ベンゼン-石油ベンジンで 再結晶する. 淡黄褐色針状晶.

mp. [146.8 - 147.4°]

元素分析

実測値 C, 78.14; H, 5.50; N, 5.03

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N O<sub>2</sub> との 計算値 C, 77.96; H, 5.45; N, 5.05

### IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3420, 3330  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1710  $cm^{-1}$ ,  
 $\delta_{NH}$  1632  $cm^{-1}$ .

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.32 - 3.75 (m, 9H) 芳香核水素 + オレフィン水素  
+ 1B位橋頭水素

4.78 (t,  $J=3Hz$ , 1H) 9位橋頭水素

6.05 (s, 3H)  $OCH_3$

6.28 (s, 2H)  $NH_2$

### ORD ( $20^\circ C$ )

$[\alpha]_{436} 1060^\circ$ ,  $[\alpha]_{405} 1420^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} 2250^\circ$

$[\alpha]_{308} 7160^\circ$ ,  $[\alpha]_{298} 7050^\circ$ ,  $[\alpha]_{274} -1280^\circ$

(c 0.00749,  $E\eta$ -IL).

UV (E $\eta$ -IL, Fig. 52)  $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$ .

292 (5340), 227 (26100), 207 (30300).

CD (E $\eta$ -IL, Fig. 52)  $\lambda_{max. nm} (\Delta\varepsilon)$ .

288 (9.11), 228 (57.0), 204 (-45.2).

### 塩酸塩について

UV (E $\eta$ -IL-塩酸, Fig. 53)  $\lambda_{max. nm} (\varepsilon)$ .

294 (3720), 222\* (21400), 208.5 (32450).

CD (E $\eta$ -IL-塩酸, Fig. 53)  $\lambda_{max. nm} (\Delta\varepsilon)$ .

301 (1.50), 281 (-0.86), 269 (4.42),

261.5 (2.96), 223 (51.7), 199 (-30.3).

### ラセミ体

エーテル-石油ベンジンから2回再結晶する。

mp. [152.0 - 152.8  $^\circ C$ ]

### 元素分析

実測値 C, 78.16; H, 5.47; N, 5.05

$C_{18}H_{15}NO_2$  の計算値 C, 77.96; H, 5.45; N, 5.05

### IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3460, 3380  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1723  $cm^{-1}$

$\delta_{NH}$  1627  $cm^{-1}$ .

(+)-1-カルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エテ)アントラセン  
(L).

(+)-(XLIX) 166.9 mg (0.602ミリモル) を酢酸2mlに溶かし、氷冷下に亜硝酸ナトリウム 49.0 mg (0.710ミリモル) を少量の水に溶かした溶液を滴下してジアゾ化を行なう。赤橙色溶液になり氷冷下に2時間攪拌する。6規定塩酸1mlを加え寒剤で-18°に冷却する。この溶液にあらかじめ0°に冷却した50%次亜リン酸17mlを攪拌下に滴下する。滴下後徐々に0°まで温度を上げながら1.5時間攪拌を続ける。橙色に変化し約-15°で窒素が発生する。0°に一夜放置し、水を加えエーテルで4回抽出する。水、炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥。溶媒を減圧下に留去して得られる褐色オイルを住友アルミナ40gを用いベンゼンでクロマト沪過を行なう。得られる固体 123.6 mg (78.3%) をメタノールから再結晶する。

無色針状晶。mp. [115.7-116.0°]

元素分析

実測値 C, 82.41; H, 5.40

$C_{18}H_{14}O_2$  との計算値 C, 82.42; H, 5.38

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1723 cm<sup>-1</sup>

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.28-3.22 (m, 9H) 芳香核水素+オレイン水素

3.50 (t, J=3Hz, 1H) 9位橋頭水素

4.85 (t, J=3Hz, 1H) 10位橋頭水素

6.05 (s, 3H)  $OCH_3$

ORD

$[\alpha]_D^{20} +185.5^\circ$ ,  $[\alpha]_{360}^{20} +1170^\circ$  (c 0.007115, エチール)

UV (エチール, Fig. 54)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ )

297 (4010), 270\* (890), 261\* (1190),

225 (17700), 207.5 (37700).

CD (エチール, Fig. 54)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ )

303 (1.84), 278.5 (-0.15), 269 (+2.25),

262 (2.25), 227.5 (37.60), 200 (-40.18).

(エタノール, 140°K, Fig. 54)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ )

298 (3.26), 269 (4.97), 260 (5.90),

245 (6.21), 228 (13.05).

## ラセミ体

メタ-1L-水から3回再結晶を行なう。

mp. [95.2 - 95.7°]

## 元素分析

実測値 C, 82.13; H, 5.32

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>との計算値 C, 82.42; H, 5.38

## IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1723 cm<sup>-1</sup>.

(±)-1-カルボメトキシ-5-カルボキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (L1)

(±)-(XLIV) 90 mg を酢酸エチルとジオキサンの混合物に溶かし 酸化白金を加えて 室温で 14時間 接触還元を行なう。触媒を沪別し、溶媒を減圧下に留去して 得られる固体 78.2 mg (86.3%) を メタ-1L-ベンゼンから2回再結晶する。

mp. [228.0 - 228.8°]

## 元素分析

実測値 C, 73.64; H, 5.40

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>との計算値 C, 74.01; H, 5.23

## IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1722, 1695 cm<sup>-1</sup>.

(±)-1-アミ-5-カルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (LV1)

### i). エタ-モ)カルボン酸 (L1)からの合成

(±)-(L1) 140 mg をテトラヒドロフラン 12 ml に溶解し、塩化チオニル 1 ml を加えて 17時間還流する。溶媒を減圧下に留去して 酸塩化物を得る。

テトラヒドロフラン 25 ml に溶かし 搅拌。氷冷下にアジ化ナトリウム 0.1 g の水 1 ml 溶液を加え 6時間45分 搅拌する。水を加えベンゼンで 3回抽出する。飽和食塩水で洗浄後 無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒を留去して 淡黄色オイルとして 酸アシドを得る。室温に放置すると 徐々に結晶化する。IR (neat)  $\nu_{N_3}$  2150 cm<sup>-1</sup>.  $\nu_{CO}$  1720, 1700 cm<sup>-1</sup>.

無水ベンゼン 20 ml を加え 5時間 搅拌。還流したのち 溶媒を留去すると 淡褐色オイルとして 1ソニアネートを得る。IR (neat)

$\nu_{NCO}$  2280 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{CO}$  1730 cm<sup>-1</sup>.

水酸化カリウム 5g, エターリ 50ml, 水 10ml の混合物を加え 15 時間還流する。水を加え 浓塩酸を加えてコンゴーレッド酸性にした後、減圧濃縮し 90-130°で 3 時間減圧乾燥する。メターリ 70ml と濃硫酸 7ml を加え 15 時間 35 分還流したのち 水中に注ぐ。炭酸水素ナトリウムを加えてアルカリ性にし、エーテルで 3 回抽出する。飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥後 滲媒を減圧下に留去すると 黄褐色オイルが得られる。和光ケル 15g を用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (19:1) より淡褐色固体 90.4 mg (71.3%) を得る。

IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3450, 3350 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{CO}$  1725 cm<sup>-1</sup>,  $\delta_{NH}$  1630 cm<sup>-1</sup>

NMR ( $CDCl_3$ ) δ 値

2.20-3.47	(m, 6H)	芳香核水素
4.50	(b.s, 1H)	10 位橋頭水素
5.62	(b.s, 1H)	9 位橋頭水素
6.07	(s, 3H)	$OCH_3$
6.33	(s, 2H)	$NH_2$
8.32	(t, $J=1$ Hz, 4H)	架橋部水素

## ii) エチ-アミ-エステル (XLIX) からの合成

(±)-(XLIX) 87.2 mg をメターリ 10ml に溶かし、酸化白金を加えて 室温で 5 時間 接触還元を行なう。触媒を沪別し、濾液を留去して得られるオイルを和光ケル 16g を用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (9:1) より 67.6 mg (77.0%) のオイルを得る。再結晶による精製は困難のため アセチル化を行なう。

(±)-1-アセチルアミ-5-カルボメトキニ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ  
アントラセン (LVII).

(±)-(LVII) 67.6 mg を無水酢酸 2ml に溶かし 50°で 2 時間反応させる。水中に注ぎ ベンゼンで 3 回抽出し 炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗浄後 無水硫酸マグネシウムで乾燥する。濾液を減圧下に留去して得られる淡褐色固体をベンゼンに溶かし 和光ケル 16g を用いてカラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (8:2 - 9:1) より無色固体 51.7 mg (66.5%) を得る。ベンゼン-石油ベンジンから 1 回、ベンゼンから 1 回再結晶を行なう。

無色粒状晶。mp. [195.4—196.3°]

元素分析

実測値 C, 74.64; H, 5.93; N, 4.31

$C_{20}H_{19}NO_3$  との計算値 C, 74.74; H, 5.96; N, 4.36

IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3240  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1730  $cm^{-1}$ , 1660  $cm^{-1}$ .

(±)-1-カルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタントラセン (LVIII).

(±)-(LVI) 90.4 mg に酢酸 1ml, 6 規定塩酸 1ml. を加え 亜硝酸ナトリウム 40 mg の水 2ml 溶液で ニアゾ化を行なう。氷冷下に 1.5 時間攪拌したのち 寒剤で -19—20° に冷却し、あらかじめ 0° に冷却した 50% 次亜リン酸 26 ml を 20 分で滴下する。徐々に 0° まで温度を上げながら 1 時間 40 分攪拌したのち、0° に一夜放置する。水を加え、エーテルで抽出、炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順に 洗浄し 無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去して得られる褐色オイルをメルクシリカゲル 10 g を用いベンゼンでクロマト法過を行なう。更にメルクアルミナ 5 g を用いてベンゼンでクロマト法過を行ない 無色オイルを得る。47.1 mg (55.1%). メチルから 2 回再結晶する。無色結晶。

mp. [101.4—103.1°]

文献値<sup>22)</sup> [105°]

元素分析

実測値 C, 81.59; H, 6.09

$C_{18}H_{16}O_2$  との 計算値 C, 81.79; H, 6.10

IR (neat)

$\nu_{CO}$  1730  $cm^{-1}$ .

NMR ( $CDCl_3$ )  $\tau$  値

2.15—3.07 (m, 7H) 茅香核水素

4.38 (b.s, 1H) 9 位橋頭水素

5.65 (b.s, 1H) 10 位橋頭水素

6.05 (s, 3H)  $OCH_3$

8.28 (t,  $J=1$  Hz, 4H) 架橋部水素

UV (エタ-1L, Fig. 62)  $\lambda_{max}$ . nm ( $\epsilon$ )

286 (3100), 235\* (11050), 203.5 (46300)

(+)-1-カルボメトキシ-9,10-ジヒドロ-9,10-エタ)アントラセン (LVIII).

(+)-(L) 55.7 mg をメタノール 10ml に溶解し 酸化白金を加えて 室温で 21.5 時間 接触還元を行なう。触媒を沪別し メタノールを留去して得られるオイルをメルクニリカゲル 2g を用いて ベンゼンで クロマト沪過を行なう。ベンゼン 50ml より無色オイルを得る。53.3 mg (95.0 %)

IR (neat)

$\nu_{CO}$  1725, 1713  $\text{cm}^{-1}$ .

ORD

$[\alpha]_D^{20} +199.8^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} +233.0^\circ$   
(c 0.533, エタノール)

NMR ( $CCl_4$ )  $\tau$  値

2.33 (dd,  $J_1=7.8 \text{ Hz}$ ,  $J_2=1.6 \text{ Hz}$ , 1H) 2位芳香核水素

2.58-3.13 (m, 6H) 他の芳香核水素

4.33 (b.s, 1H) 9位橋頭水素

5.72 (b.s, 1H) 10位橋頭水素

6.12 (s, 3H)  $OCH_3$

8.30 (t,  $J=1.2 \text{ Hz}$ , 4H) 芳香部水素

1,3-ジフェニルケルタリニトリル (LXI)

ベンジルシアナイト 93.6 g (0.799モル), 純化メチレン 107.2 g (0.400モル), 粉末水酸化ナトリウム 32 g (0.800モル) をよく混合し 搅拌下、空気浴で 165-170° に 30分 加熱する。激しく反応が起り 黒色タール状になる。空温に戻し 水を加えて エーテルで抽出する。水洗後 濃縮して 水蒸気蒸留を行なう。流出液が 6l になるまで 水蒸気を通し 残渣をエーテルで抽出する。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して 黒色オイル 66.07 g を得る。住友アルミナ 650 g を用いて カラムクロマトを行なう。ベンゼン 3.3l, ベンゼン-エーテル(1:1) 1.5l より得られるオイルを エタノールから 再結晶する。40.0 g (40.5%)。更に エタノールから 6回 再結晶して 黄橙色結晶を得る。

mp. [64.9-65.6°]

文献値<sup>34)</sup> [70-71°]

IR (nujol)

$\nu_{CN}$  2250  $\text{cm}^{-1}$ .

## 元素分析

実測値 C, 82.93; H, 5.74; N, 11.34

$C_{17}H_{14}N_2$  との計算値 C, 82.90; H, 5.73; N, 11.37

### NMR ( $CCl_4$ ) $\tau$ 値

2.67	(s, 1OH) 芳香核水素
5.97	(t, $J=8\text{Hz}$ ) } 2H メチル水素
6.37	(t, $J=8\text{Hz}$ ) } 2H メチル水素
7.67 中心 (m, 2H)	メチレン水素

## 1,3-ジフェニルケルタル酸エチル (LXIII)

文献<sup>34)</sup>に準じてニトリル (LXI) を加水分解して得たカルボン酸 (LXII) 14.42g を無水エターリルと濃硫酸でエステル化を行なう。エーテルで抽出し蒸留により精製する。淡黄色オイル。10.85g (62.8%). bp. (182-186°/1mm).

### IR (neat)

$\nu_{CO}$  1740, 1730  $\text{cm}^{-1}$ .

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

8.87 (t, $J=7\text{Hz}$ )	} 6H $\text{CH}_3$
8.83 (t, $J=7\text{Hz}$ )	} 6H $\text{CH}_3$
7.42 中心 (m, 2H)	架橋メチレン水素
6.67-6.32 (m, 2H)	メチル水素
6.12-5.67 (m, 4H)	メチレン水素 (- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )
2.77 (s)	} 1OH      芳香核水素
2.75 (s)	} 1OH      芳香核水素

注1) (8.87, 2.77) } メッタ体あるいはラセミ体による比-7  
 (8.83, 2.75)

## 1,3-ジフェニルケルタル酸 (LXII)

エチルエステル (LXIII) を 10% 水酸化カリウムのエターリル溶液で 1 時間還流して加水分解を行なう。クロロホルムで抽出してオイルを得る。室温に放置すれば徐々に結晶化する。

mp. [147.5-163°]

### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ .

2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]1ナ-2,6-ジエン-4,8-ジオン (LXIV).

(LXI) 40.0 g をエターネル 450 ml に溶解し、水酸化カリウム 120 g の水 330 ml 溶液を加え 70° に 8 時間加熱する。水 550 ml を加えエーテルで 3 回抽出する。水層に濃塩酸を加え、コンゴーレッド酸性にした後 酢酸エチルで 2 回抽出する。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去して得られる黄色オイル (LXII) を濃硫酸 156 ml に溶解する。赤紫色溶液になり 85° に 30 分加熱したのち氷水中に注ぐ。ベンゼンで 2 回抽出し、3% 水酸化カリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して無色固体を得る。24.3 g (LXIより 60.4%).

メターネルから 2 回再結晶を行なう。無色針状晶。

mp. [147.7—147.8°]

文献値<sup>26)</sup> [149—150°]

元素分析

実測値 C, 81.99; H, 4.82

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>との計算値 C, 82.24; H, 4.87

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1680 cm<sup>-1</sup>

NMR (CDCl<sub>3</sub>) τ 値

1.83—2.18 (m, 2H) カルボニル基に近い芳香核水素

2.45—2.85 (m, 6H) 他の芳香核水素

5.99 (t, J=3 Hz, 2H) 橋頭水素

7.02 (t, J=3 Hz, 2H) 架橋メチレン水素

(±)-4,8-ジヒドロキシ-2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]-1ナ-2,6-ジエン (LXV).

i) 水素化リチウムアルミニウムによる還元

水素化リチウムアルミニウム 0.63 g をテトラヒドロフラン<sup>注1)</sup> 16 ml に懸濁させ、氷冷攪拌下に (±)-(LXIV) 0.5 g のテトラヒドロフラン 8 ml 溶液を滴下する。氷冷下に 1 時間攪拌し、酢酸エチル、水、6 規定塩酸を順に加えエーテルで 3 回抽出する。<sup>注2)</sup> 水、炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去して得られる結晶 0.43 g (84.6%) をメターネル-ベンゼンから再結晶する。無色結晶。

mp. [約 225° — 昇華]

元素分析

実測値 C, 80.66; H, 6.35

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>との計算値 C, 80.92; H, 6.39

IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3280 cm<sup>-1</sup> (broad), 3550, 3575 cm<sup>-1</sup>

注1) エーテル溶液の場合 88.1-92.5% で進行する。

注2) 大量の場合は結晶を沪別し 再結晶により精製する。

ii) 接触還元による合成

(LXIV) 122.8 mg を酢酸エチル 10 ml に溶解し、酸化白金を加えて室温で 14 時間 20 分接触還元を行なう。触媒を沪別し 溶媒を減圧下に留去して無色結晶を得る。122.4 mg. (98.1%)。

(±)-4,8-ジアセトキシ-2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]オクタ-2,6-ジエン (LXVI)

i) 水素化リチウムアルミニウム還元で得たジオールのアセチル化

(±)-ジケトン (LXIV) を水素化リチウムアルミニウムで還元して得た粗-(LXV) (シリカゲルのT.L.C. は ベンゼン-酢酸エチル溶液で 単一スポットを示す) 208.1 mg をヒリシン 3 ml に溶かし、無水酢酸 4 ml を加え 90° に 5 時間 20 分加熱する。水中に注ぎ ベンゼンで 3 回抽出する。2 規定塩酸、水、炭酸カリウム、飽和食塩水の順に洗浄し 無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して無色固体を得る。224.7 mg (81.0%). シリカゲルのT.L.C. は ベンゼン、ベンゼン-エーテル溶液で 単一スポットを与える。ベンゼン-メタノールから 3 回再結晶する。無色針状晶。

mp. [220.9 — 221.6°]

元素分析

実測値 C, 74.97; H, 5.96

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>との計算値 C, 74.98; H, 5.99

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1730 cm<sup>-1</sup>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>). τ 値

2.68-3.13 (m, 8H) 芳香核水素

3.73 (d,  $J=6$  Hz, 2H) 4,8位メチル水素  
 6.45 中心 (quint. 2H) 橋頭水素  
 7.57 ( $t, J=3.5$  Hz, 2H) 架橋メチレン水素  
 7.78 (s, 6H)  $\text{CH}_3$

## ii) 接触還元で得たジオールのアセチル化

$(\pm)$ - (LXIV) の接触還元で得た粗 (LXV) 122.4 mg を  
 ピリジン 1.5 ml に溶かし i) と同様にして無水酢酸 2 ml でアセチル化を行なう。後処理を行って無色固体を得る。160.2 mg (98.2%)  
 IR, NMR は i) で得たものと同一である。  
 ベニゼン-メタノールから 2 回再結晶を行なう。無色針状晶。  
 mp. [220.1 - 221.0°]

(LXVI) をテトラヒドロフラン中で 水素化リチウムアルミニウムを用いて室温で 2 時間 還元すれば ジオール (LXV) が得られる。  
 収率 95.3%

$(\pm)$ - 4,8-ジヒドロキシ-2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]ノ-2,6-ジエン (LXV) の光学分割。

### i) l-メントキシ酢酸による光学分割。

$l$ -メントキシ酢酸<sup>37)</sup> 2.0 g (9.33 ミリモル) に塩化ナトリウム 3.4 ml を加え 50°で 3 時間 換拌する。溶媒を減圧下に留去して酸塩化物を得る。黄褐色オイル 2.18 g (定量的)。IR (neat)  
 $\nu_{\text{CO}}$  1810 cm<sup>-1</sup>。

$(\pm)$ - (LXV) 1.00 g (3.96 ミリモル) のピリジン 8 ml 溶液を酸塩化物に加えると直ちに固化し 換拌困難になる。固体を潰し 室温で 14 時間 40 分 換拌後 水を加え ベンゼンで 3 回抽出する。2 規定塩酸、炭酸カリウム、飽和食塩水の順に洗浄し 無水硫酸ナトリウムで 乾燥する。溶媒を減圧下に留去して得られる茶色固体をメルケミリカゲル 30 g を用いて カラムクロマトを行なう。ベンゼン-エーテル (8:2) より 淡黄色固体 (LXVII) を得る。2.32 g (90.8%)。mp. [179.7 - 189.4°]

IR (nujol)

$\nu_{\text{CO}}$  1760, 1740 cm<sup>-1</sup>.

上で得た (LXVII) をベンゼン-エタノール (1:1) の混合溶

媒で11回再結晶して光学的に純粋な(LXVII)を得る。0.25g。  
無色針状晶。mp. [215.7—216.3°]  
元素分析

実測値 C, 76.45; H, 8.74

$C_{41}H_{56}O_6$ としての計算値 C, 76.36; H, 8.75

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1750 cm<sup>-1</sup>.

ORD.

$[\alpha]_D^{20} - 41.4^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} - 49.7^\circ$ ,  $[\alpha]_{405}^{20} - 119.4^\circ$   
(C 0.314, ジオキサン)

ビス-メトキシアセテート(LXVII) 217.0mg をベンゼン 2ml に溶  
解し粉末水酸化カリウム 0.09g のエタノール 5ml 溶液を加え 1 時  
間還流する。水を加え生成した沈殿を沪別し熱水で洗浄する。

65.6mg (77.3%)。ベンゼンから再結晶して, (−)-(LXV)を得る。

無色結晶。mp. [189.5—189.8°]

元素分析

実測値 C, 80.72; H, 6.37

$C_{17}H_{16}O_2$ としての計算値 C, 80.92; H, 6.39

IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3390 cm<sup>-1</sup>.

ORD (20°C)

$[\alpha]_D - 84.9^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} - 101.4^\circ$ ,  $[\alpha]_{500} - 132^\circ$ ,  
 $[\alpha]_{450} - 185^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} - 204^\circ$  (C 0.4065, エタノール).  
 $[\alpha]_{405} - 261^\circ$ ,  $[\alpha]_{350} - 487^\circ$ ,  $[\alpha]_{320} - 771^\circ$ ,  
 $[\alpha]_{250} - 5400^\circ$ ,  $[\alpha]_{230} - 19150^\circ$   
(C 0.2185, エタノール)

UV (エタノール, Fig. 66)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\epsilon$ ).

272 (320), 269 (360), 264 (470),  
257\* (390), 255\* (360), 252\* (280),  
249\* (230), 244\* (150), 215\* (17300),  
199 (59100).

CD (エタノール, Fig. 66)  $\lambda_{max.}$  nm ( $\Delta\epsilon$ ).

272 (-0.36), 264 (-0.51), 257\* (-0.42),  
251\* (-0.31), 219\* (-31.4), 205 (-86.0),  
195 (22.3).

## ii) d-カンファン酸による分割

(±)-(LXV) 175.4 mg (0.695ミリモル) をヒリジン 5 ml に溶かし、d-カンファン酸を塩化チオニルで処理して得られる酸塩化物<sup>38)</sup>のヒリジン 2.5 ml 溶液を室温で加える。直ちにヒリジン塩酸塩が析出する。室温に一夜放置し水を加えてベンゼンで3回抽出する。2規定塩酸、水、炭酸カリウム、飽和食塩水の順に洗浄し無水炭酸カリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去してビスカンファネート (LXVIII)を得る。無色結晶。

418.3 mg (98.2%) mp. [250.0°] 分解。

IR (nujol)  $\nu_{\text{CO}}$  1795, 1750, 1730 cm<sup>-1</sup>.

ベンゼン-石油ベンジンで5回再結晶すると旋光度は一定になる。32.0 mg。無色微針状晶。

mp. [281-285°]

### 元素分析

実測値 C, 72.55; H, 6.59

C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>との計算値 C, 72.53; H, 6.58

### ORD (20°C)

$[\alpha]_D^{20}$  38.9°,  $[\alpha]_{546} +48.4^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} 67.9^\circ$ ,  
 $[\alpha]_{405} 70.3^\circ$  (C 0.4834, ジオキサン)

### IR (nujol)

$\nu_{\text{CO}}$  1800, 1750 cm<sup>-1</sup>.

ビスカンファネート (LXVIII) 26 mg をエタノール 5 ml に溶かし、水酸化カリウム 0.35 g の水 3 ml 溶液を加え 17 時間 40 分還流する。水を加え酢酸エチルで抽出。飽和食塩水で洗浄し無水炭酸カリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して (-)-(LXV)を得る。11.8 mg (78.9%)。ベンゼンから再結晶する。無色結晶。

mp. [187.8-188.3°]

### ORD

$[\alpha]_{350}^{20} -388.5^\circ$  (C 0.02059, エタノール)  
光学純度 79.8%

この分割法は再現性に乏しく、条件・溶媒を種々検討したが分割できなかった。

(+)-4,8-ジアセトキシ-2,3:6,7-ジベンジビシクロ[3.3.1]

)-ナ-2,6-ジエン (LXVI).

(-)-(LXV) 104.4 mg をヒリジン 1.5 ml に溶かし 無水酢酸 2 ml を加えて 90° に 5 時間 20 分 加熱する。水を加えベンゼンで抽出する。ラセミ体と同様に処理をして 129.3 mg (92.9%) を得る。シリカゲルの T.L.C. は ベンゼン-エーテルで単一のスポットを与える。NMR はラセミ体と同一である。  
メタ-IL から 2 回再結晶する。無色針状晶。

mp. [242.6 - 243.0°]

元素分析

実測値 C, 74.82; H, 6.03

$C_{21}H_{20}O_4$  としての計算値 C, 74.98; H, 5.99

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1730  $cm^{-1}$

ORD (20°C)

$[\alpha]_D^{20} 10.7^\circ$ ,  $[\alpha]_{474} 0^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} -12.4^\circ$

$[\alpha]_{405} -31.4^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} -83.0^\circ$

(C 0.541, ジオキサン).

(+)-2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1] )-ナ-2,6-ジエン-4,8-ジオン (LXIV).

(-)-(LXV) 20.1 mg をアセトン 3 ml に溶かし、酢酸 0.5 ml を加え 氷冷下に攪拌する。無水クロム酸 0.1 g を少量の水と酢酸 1 ml に溶かした溶液を滴下したのち 氷冷下に 5 分、室温で 19 時間攪拌する。水中に注ぎ ベンゼンで 3 回抽出する。炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して得られる淡緑色固体 13.4 mg (67.7%) をメルケシリカゲル 1.5 g を用いベンゼンでクロマト沪過を行なう。ベンゼン 50 ml より得られる固体を石油ベンジンで再結晶する。無色針状晶。

mp. [194.1 - 194.5°]

元素分析

実測値 C, 82.23; H, 4.90

$C_{17}H_{12}O_2$  としての計算値 C, 82.24; H, 4.87

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1685  $cm^{-1}$ .

ORD (20°C)

$[\alpha]_D^{20}$  343°,  $[\alpha]_{546}^{20}$  419°,  $[\alpha]_{436}^{20}$  1370°,  
 $[\alpha]_{405}^{20}$  2570°,  $[\alpha]_{372}^{20}$  9140°,  $[\alpha]_{355}^{20}$  12600°  
 $[\alpha]_{341}^{20}$  7480°,  $[\alpha]_{230}^{20}$  -9340°,  $[\alpha]_{316}^{20}$  -23700°  
 $[\alpha]_{306}^{20}$  -29100°,  $[\alpha]_{274}^{20}$  14600°,  $[\alpha]_{253}^{20}$  -77200°  
(C 0.0198, エタ-1-L)

UV (エタ-1-L, Fig. 63)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\epsilon)$

372\* (200), 355 (580), 340 (900),  
329 (880), 300 (2290), 293\* (2230),  
249 (23400), 243 (21900), 207\* (31700),  
203.5 (38100).

(シクロヘキサン, Fig. 63)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\epsilon)$ .

376 (310), 358 (740), 342 (940),  
328 (740), 315 (540), 301 (2250),  
292 (2190), 260\* (9760), 249 (20800),  
241 (22600), 236 (22100), 221\* (22100),  
203 (34400), 197\* (26550).

CD (エタ-1-L, Fig. 63)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \epsilon)$ .

372 (4.66), 354 (13.7), 340 (22.1),  
329 (19.1), 318\* (9.65), 302 (-13.3),  
290\* (-8.02), 268 (38.4), 246 (-44.2),  
222\* (-21.3), 205 (-58.9).

(シクロヘキサン, Fig. 63)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \epsilon)$ .

377\* (7.94), 375 (8.18), 357 (20.2),  
342 (26.5), 328.5 (20.2), 316.5 (10.0),  
302 (-15.9), 292.5 (-11.5), 280\* (-3.24),  
265.5 (58.6), 257\* (23.8), 248\* (-36.0),  
241 (-48.2), 204 (-77.6), 190 (34.8).

(-) - 4,8-ジクロル-2,3 : 6,7-ジベンゾビシクロ [3.3.1] ナ  
-2,6-ジエン (LXIX).

(-) - (LXV) 117.8 mg を無水ベンゼンに溶解し 塩化  
チオニル 1.3 ml を加えて 17.5 時間還流する。氷水中に注ぎ  
エーテルで 3 回抽出する。炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄  
後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を留去して得られ  
るオイルをメルクシリカゲル 10g を用いて ベンゼンでクロマト

沪過を行なう。ベンゼン 50 ml より無色オイルを得る。140.9 mg  
(定量的)。メターリーから再結晶する。無色リソ片状晶。

mp. [130.4 - 132.1°]

### 元素分析

実測値 C, 70.81; H, 4.91; Cl, 24.65

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>との計算値 C, 70.60; H, 4.88; Cl, 24.52

### ORD (25°C)

[\alpha]\_{365} -428°, [\alpha]\_{276} -2420°, [\alpha]\_{271}^\* -391°

[\alpha]\_{250} -6770° (C 0.02148, エチル)。

### UV (エチル) Fig. 67) λ<sub>max</sub> nm (ε)

278 (450), 273\* (540), 270 (580),

266\* (560), 261\* (500), 211.5 (26700)

206 (25800), 202\* (28100), 195 (41700).

### CD (エチル) Fig. 67) λ<sub>max</sub>. nm (Δε)

278 (-2.96), 270 (-3.18), 264\* (-1.88),

234 (24.2), 218 (32.3), 198.5 (-68.3).

### NMR (CD<sub>4</sub>) τ 値

2.70 - 2.90 (m, 8H) 芳香核水素

5.04 (d, J = 2 Hz, 2H) 4,8位メチン水素

6.48 中心 (m, 2H) 橋頭水素

7.45 (t, J = 3 Hz, 2H) 架橋メチレン水素

### ラセミ体

メターリーから再結晶する。無色針状晶。

mp. [173.4 - 174.2°].

### 元素分析

実測値 C, 70.43; H, 4.90; Cl, 24.42

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>との計算値 C, 70.60; H, 4.88; Cl, 24.52

(-) - 2,3:6,7-ジベンゾビシクロ [3.3.1] 17-2,6-ジエン (LXX).

(-) - (LXV) 213.8 mg を無水ベンゼン 9.5 ml に溶解し、塩化チオニル 1.7 ml を加え 17.5 時間還流する。溶媒を減圧下に留去して (LXIX) 267.0 mg を得る。

水素化リチウムアルミニウム 0.37 g をテトラヒドロフラン 12 ml に懸濁させ 握拌下 室温で (LXIX) のテトラヒドロフラン

5 ml 溶液を滴下し 24 時間 20 分還流する。酢酸エチル、水、  
6 規定塩酸で分解した後 エーテルで 4 回抽出する。水洗、乾燥後 滲媒を留去して得られるオイルをメルク三リカゲル 14 g を  
用い 四塩化炭素-ベンゼン(1:1)でクロコト沪過を行なう。溶出液 50 ml より無色オイルを得る。180.9 mg (96.9%)。  
エターリから 2 回再結晶を行なう。無色針状晶。

mp. [100.8 - 102.2°]

### 元素分析

実測値 C, 92.40; H, 7.28

$C_{17}H_{16}$  との計算値 C, 92.68; H, 7.32

### IR (nujol)

774, 748  $\text{cm}^{-1}$ .

### ORD

$[\alpha]_D^{20} - 247^\circ$ ,  $[\alpha]_{405}^{20} - 635^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} - 900^\circ$ ,  
 $[\alpha]_{282}^{20} - 2010^\circ$ ,  $[\alpha]_{268}^{20} - 987^\circ$

(C 0.02188, 1 メタオクタン)

### UV (メタオクタン, Fig. 65) $\lambda_{\text{max. nm}} (\varepsilon)$

273 (1480), 266 (1230), 262 (790),  
260 (770), 258\* (740), 252\* (430),  
246\* (230), 219 (14450), 214 (17200),  
196 (66100).

### CD (メタオクタン, Fig. 65) $\lambda_{\text{max. nm}} (\Delta \varepsilon)$

273 (2.72), 266 (2.56), 260 (1.61),  
254\* (0.89), 246\* (0.36), 226 (-0.81),  
222 (2.52), 218 (-8.56), 214 (-8.96),  
197 (-82.1)

### NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) $\tau$ 値

2.72-3.15 (m, 8H) 芽香核水素

6.48-7.45 (m, 6H) 4 位, 8 位メチレン水素

+ 橋頭水素

8.08 (t,  $J = 3 \text{ Hz}$ , 2H) 架橋メチレン水素

(±)-2,3;6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]オクタ-2,6-ジエン (LXX)

#### i) ジオール (LXV) からの合成

活性体と同様に行なう。エターリから再結晶する。  
無色結晶。

mp. [71.7 - 73.5°]

文献値<sup>26)</sup> [78 - 79°]

### 元素分析

実測値 C, 92.53; H, 7.36

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>との計算値 C, 92.68; H, 7.32

### IR (nujol)

776 (sh), 770, 750, 734 cm<sup>-1</sup>.

### ii) ジケトン (LXIV) からの合成

粒状亜鉛 1.2g, 塩化第二水銀 0.1g, 濃塩酸 0.1ml  
水 1.5ml をよく混合し, 5分間攪拌した後 上澄液をテ"カント"  
して除く。水 0.75ml, 濃塩酸 1.75ml を加え 攪拌下に (±)-  
(LXIV) 218mg のトルエン 2ml 溶液を滴下する。トルエン 1  
ml を加え 還流を行なう。6時間後に濃塩酸 0.5ml を追加  
し 合計 23 時間還流する。水を加えベンゼンで 2 回抽出する。  
炭酸カリウム, 銀和食塩水で洗浄後 無水硫酸ナトリウムで乾燥する。  
溶媒を減圧下に留去して得られる淡黄色オイルを住友アルミナ 13g を用いて 四塩化炭素でクロマト沪過を行なう。溶出液 100ml より得られるオイルを更に和光ケル 1g を用いて 四塩化炭素でクロマト沪過を行なう。四塩化炭素 10ml より無色オイルを得る。64.3mg (33.2%)。エターネルから再結晶する。

無色結晶。 mp. [72.1 - 73.5°]

### 元素分析

実測値 C, 92.55; H, 7.43

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>との計算値 C, 92.68; H, 7.32

### (±)-(LXIV) のニトロ化 —— (LXXI)

(±)-(LXIV) 229.3mg を濃硫酸 4ml に溶かして得られる黄色溶液を 2° に冷却し、攪拌下に 濃硫酸 2.2ml と  
濃硝酸 1.5ml の混合液を 5 分間で滴下する。反応温度は  
3° 以下に保つ。滴下後 10 分攪拌し 氷水中に注ぎ 析出した  
沈殿を沪別する。充分水洗し 更にエターネルで洗浄して 淡黄色固体を得る。304.4mg (97.4%)。酢酸から再結晶を行なう。

淡黄色結晶。

mp. [305 - 308°]

## 元素分析

実測値 C, 60.19; H, 2.98; N, 8.46

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>としての計算値 C, 60.36; H, 2.98; N, 8.28

### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1700 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{NO_2}$  1530, 1350 cm<sup>-1</sup>,  
866 cm<sup>-1</sup> (孤立水素)

(-) - 4,8-ジヒドロキシ - 4,8-ジメチル - 2,3 : 6,7-ジベンゾビシク  
ロ [3.3.1コ] ナ - 2,6-ジエン (LXXII).

マグネシウム 0.98 (0.037 g·原子) にヨウ化メチル 5.59  
(0.0388 モル) の無水エーテル 30 ml 溶液を滴下し グリニヤー試薬  
を調整する。氷冷、攪拌下に (+)-(LXIV) 511.3 mg (0.0021モル)  
のテトラヒドロフラン 25 ml 溶液を滴下する。滴下後 30分、室温で 1  
時間 20分攪拌し更に 5 時間還流する。水、6 規定塩酸を加えて  
分解しエーテルで 4 回抽出する。エーテル層を炭酸カリウム、  
チオ硫酸ナトリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウム  
で乾燥する。エーテルを留去して得られる褐色オイル 584.4 mg  
(定量的) をメルケニリカゲル 5 g を用いてベンゼンでカラムアロ  
マトを行なう。ベンゼン 及び ベンゼン - エーテル (1:1) より得られる  
固体を石油ベンジンで 1 回、石油エーテルから 2 回再結晶を行なう。

無色結晶。mp. [ 115.1 - 116.0 °C ]

## 元素分析

実測値 C, 81.27; H, 7.20

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>としての計算値 C, 81.39; H, 7.19

### IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3570, 3480 cm<sup>-1</sup>.

### NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\tau$ 値

2.35 - 2.62 (m, 2H) 茅香核水素

2.67 - 2.95 (m, 6H) 茅香核水素

6.96 (t, J=3 Hz, 2H) 橋頭水素

7.43 (t, J=3 Hz, 2H) 架橋メチレン水素

8.35 (s, 6H) CH<sub>3</sub>

8.37 (s, 2H) OH

### ORD (25°C)

$[\alpha]_{365} -349^\circ$ ,  $[\alpha]_{300} -1040^\circ$ ,  $[\alpha]_{260} -3010^\circ$   
(c 0.020645, エタノール).

UV (エタノール, Fig. 68)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\varepsilon)$

272 (240), 268 (300), 262.5 (400),  
257.5\* (330), 252\* (250), 245\* (150),  
218\* (15050), 214\* (17900), 196.5 (69400).

CD (エタノール, Fig. 68)  $\lambda_{\text{max.}} \text{nm} (\Delta \varepsilon)$

274 (0.05), 271.5 (-0.07), 265 (-0.12),  
256 (-0.16), 251 (-0.16), 216 (-35.3),  
203 (-85.6).

### ラセミ体

ベンゼン-石油ベンジンから2回再結晶する。

mp. [165.5 - 166.2°]

### 元素分析

実測値 C, 81.41; H, 7.16

$C_{19}H_{20}O_2$  との計算値 C, 81.39; H, 7.19

### IR (nujol)

$\nu_{\text{OH}}$  3570 cm<sup>-1</sup>.

(±)-ジケトン (LXIV) に対し 2 当量のグリニヤ-試薬を用い カラムクロマトを行なうと (LXXII) が 44.3%, (LXXIII) が 37.6%, 回収 (LXIV) が 13% 得られる。

### モノケトン (LXXIII) について

アセトンから3回再結晶する。

mp. [46.2 - 48.4°]

### 元素分析

実測値 C, 78.37; H, 6.85

$C_{18}H_{16}O_2 \cdot CH_3COCH_3$  との計算値 C, 78.23; H, 6.88

### IR (nujol)

$\nu_{\text{OH}}$  3460 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{CO}}$  1690, 1683 cm<sup>-1</sup>,

結晶溶媒アセトン 1712 cm<sup>-1</sup>.

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.15 中心 (m,  $J_{\text{H}_1} = 7 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H}_2} = 3 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H}_3} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H)

カルボニル基に近い芳香核水素

2.42 - 2.97 (m, 7H) 他の芳香核水素

- 6.22 ( $\delta$ ,  $J=3\text{Hz}$ , 1H) 水酸基に近い橋頭水素  
 6.72 ( $\delta$ ,  $J=3\text{Hz}$ , 1H) カルボニル基に近い橋頭水素  
 7.34 ( $\delta$ ,  $J=3\text{Hz}$ , 1H) 架橋メチレン水素  
 8.02 ( $\delta$ , 1H) OH  
 8.25 ( $\delta$ , 3H) CH<sub>3</sub>

(+)-4,8-ビスエキソメチレン-2,3:6,7-ジベンゾビシクロ[3.3.1]1ナ-2,6-ジエン (LXXIV).

(-)-(LXV) 467.4 mg をピリジン 6 ml に溶解し、オキシ塩化リン 1.8 ml を加え 50-65°で 1.5 時間攪拌する。氷水中に注ぎベンゼンで 3 回抽出する。2 規定塩酸、炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して得られる淡黄色オイルをメルクシリカゲル 7.5 g を用いてベニゼンで 7 口マト沪過を行なう。ベンゼン 30 ml より無色結晶を得る。231.1 mg (56.7%)。エタノールから 2 回再結晶を行なう。

無色針状晶。mp. [124.2-124.6°]

### 元素分析

実測値 C, 93.20; H, 6.62

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>との計算値 C, 93.40; H, 6.60

### IR (nujol)

$\nu_{C=C} \quad 1620 \text{ cm}^{-1}$

### NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\tau$ 値

2.30-3.05 (m, 8H) 芳香核水素

4.56 (d,  $J=0.5\text{Hz}$ , 2H) オレフィン水素

4.75 (d,  $J=0.5\text{Hz}$ , 2H) オレフィン水素

6.12 ( $\delta$ ,  $J=3\text{Hz}$ , 2H) 橋頭水素

7.68 ( $\delta$ ,  $J=3\text{Hz}$ , 2H) 架橋メチレン水素

### ORD (25°C)

$[\alpha]_D^{25} 392^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{25} 703^\circ$ ,  $[\alpha]_{405}^{25} 1460^\circ$

$[\alpha]_{365}^{25} 2390^\circ$ ,  $[\alpha]_{330}^{25} 4410^\circ$

(c 0.019635, エタノール).

### UV (エタノール, Fig. 64) $\lambda_{max}$ . nm ( $\epsilon$ ).

296.5 (1210), 286.5 (2130), 258 (22100),

251\* (21000), 230\* (16000), 213.5 (35650),

209 (36000).

(イソオクタン, Fig. 64)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\varepsilon)$

296.5 (1130), 286.5 (1930), 266\* (16200),  
258.5 (22100), 251\* (21000), 230\* (16100),  
213.5 (37200), 208.5 (37900), 192\* (27400).

CD (エタノール, Fig. 64)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\Delta \varepsilon)$

298 (1.75), 290\* (2.21), 247 (66.0),  
227\* (-51.4), 215 (-127.3), 205\* (-78.2),

(1イソオクタン, Fig. 64)  $\lambda_{\text{max. nm}} (\Delta \varepsilon)$ .

299 (1.88), 291 (2.34), 260\* (65.1),  
245 (83.2), 227\* (-62.7), 216 (-152.4),  
203\* (-78.6).

### ラセミ体

n-ペンタンから再結晶を行なう。

mp. [81.2 - 81.5°]

### 元素分析

実測値 C, 93.55; H, 6.61

$C_{19}H_{16}$ との計算値 C, 93.40; H, 6.60

### IR (nujol)

$\nu_{C=C} 1620 \text{ cm}^{-1}$ .

(±)-4,8-ビス( p-ブロムベンゾイルオキシ)-2,3:6,7-ジベンゾビ  
シクロ[3.3.1]オナ-2,6-ジエン (LXXV).

p-ブロム安息香酸 0.5g (2.49ミリモル) を無水ベンゼン  
10mlに懸濁させ 塩化チオニル 1mlを加え 16時間還流する。溶  
媒を減圧下に留去して得られる酸塩化物 0.5g をピリジン 5ml  
に懸濁させる。室温で攪拌しながら (±)-(LXV) 0.2g (0.793  
ミリモル) のピリジン 2ml 溶液を加える。50°で 19時間 20分  
反応させた後 水を加え ベンゼンで 3回抽出する。常法処理して  
得られるオイルを メルクシリカゲル 12.5g を用いて ベンゼンでカラムア  
ロマトを行なう。最初の 50ml より (LXXV) 0.25g (51.0%) が  
得られ 続いて 200ml より (LXXVI) 0.41g (40.6%)を得る。

### ジベンゾエート (LXXV) について

ベンゼン-メタノールから 4回再結晶を行なう。

無色針状晶。

mp. [233.7 - 234.4°]

## 元素分析

実測値 C, 60.07; H, 3.51; Br, 25.83

$C_{31}H_{22}O_4Br_2$  との計算値 C, 60.21; H, 3.59; Br, 25.85

## IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1714 cm<sup>-1</sup>.

## NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.03 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H) オルト位水素

2.39 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H) メタ位水素

2.66-3.12 (m, 8H) 他の芳香核水素

3.40 (d,  $J=6$  Hz, 2H) 4,8位メチル水素

6.30 中心 (みかけ上 quint, 2H) 橋頭水素

7.42 (t,  $J=3$  Hz, 4H) 架橋メチレン水素

## モノベンゾエート (LXXVI) について

メタ-1L から 2 回再結晶する。無色棒状晶。

mp. [163.0-163.5°]

## 元素分析

実測値 C, 66.01; H, 4.44; N, 18.22

$C_{24}H_{19}O_3Br$  との計算値 C, 66.22; H, 4.40; N, 18.36

## IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3310 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{CO}$  1728, 1718 cm<sup>-1</sup>.

## NMR ( $CCl_4$ ) $\tau$ 値

2.21 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H) オルト位水素

2.54 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H) メタ位水素

3.60 (d,  $J=6$  Hz, 1H)  $CH-OCOPh(p-Br)$

5.11 (quart, 1H)  $CH-OH$

6.48 中心 (m, 1H) エステル部に近い橋頭水素

6.73 中心 (m, 1H) 木酸基に近い橋頭水素

7.57 (b.s. 2H) 架橋メチレン水素

8.54 (d,  $J=12$  Hz, 1H) OH ( $D_2O$  により消失)

(+)-4,8-ビス( $p$ -ブロムベンゾイルオキシ)-2,3:6,7-ジベンゾ"ビシクロ[3.3.1]オクタ-2,6-ジエン (LXXV).

ラセミ体に準じて行なう。60°で 2 時間反応させ、ラセミ体と同様に後処理を行ない、メルケンリカゲールを用いて 2 回カラムクロマトを行なって精製する。收率 91.8%.

メタ-ILを加え器壁をこすり結晶を析出させる。無色結晶。

mp. [212.7 - 213.7°]

### 元素分析

実測値 C, 60.44; H, 3.58; Br, 25.79

$C_{31}H_{22}O_4Br_2$  との計算値 C, 60.21; H, 3.59; Br, 25.85

### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1720 cm<sup>-1</sup>.

### ORD (20°C)

$[\alpha]_D^{20} 192^\circ$ ,  $[\alpha]_{546} 231^\circ$ ,  $[\alpha]_{436} 424^\circ$ ,

$[\alpha]_{405} 532^\circ$ ,  $[\alpha]_{365} 753^\circ$

(C 0.587, アセトニ).

### UV (シクロヘキサン, Fig. 69) $\lambda_{max.}$ nm ( $\epsilon$ )

283 (1410), 271\* (3630), 255\* (31000),

247 (41200), 218\* (23800), 200 (116500).

### CD (シクロヘキサン, Fig. 69) $\lambda_{max.}$ nm ( $\Delta\epsilon$ )

287 (0.24), 284 (-0.40), 278\* (2.25),

255 (46.8), 235 (-3.04), 212 (-63.9).

### 単結晶の調整

(+)-(LXXV) 約200mgをアセトン 25mlに溶解し均一溶液であることを確認した後、ゆるく栓をして室温、暗所に放置する。約3ヶ月後に結晶が析出する。

無色結晶。

### 1-ニトロ-2-メチルナフタレン (LXXVIII)

文献<sup>40)</sup>に従って合成する。收率 31.6%

エタ-ILから4回再結晶する。黄橙色結晶。

mp. [80.1 - 80.5°]

文献値<sup>40)</sup> [80-81°]

### 元素分析

実測値 C, 70.65; H, 4.88; N, 7.45

$C_{11}H_9NO_2$  との計算値 C, 70.58; H, 4.85; N, 7.48

### IR (nujol)

$\nu_{NO_2}$  1517, 1360 cm<sup>-1</sup>

### NMR (CCl<sub>4</sub>) $\tau$ 値

2.27-3.05 (m, 6H) 芳香核水素

7.68 (s, 3H) CH<sub>3</sub>

1-ブロム-2-メチルナフタレン (LXXX).

文献<sup>41)</sup>に従って合成する。收率 86.1%

黄橙色オイル

bp. (165°/21mm - 161°/16mm).

文献値<sup>41)</sup> (152-156°/14mm)

NMR (CCl<sub>4</sub>) τ 値

1.72-1.93 (m, 1H) 8位水素

2.43-3.20 (m, 5H) 他の芳香核水素

7.65 (s, 3H) CH<sub>3</sub>

1-ブロム-2-ブロムメチルナフタレン (LXXXI).

文献<sup>41)</sup>に従って合成する。收率 71.0%

石油ベンジンから再結晶を行なう。淡黄色結晶

mp. [105.2-108.0°]

文献値<sup>41)</sup> [103.5-105.5°]

元素分析

実測値 C, 43.95; H, 2.68; Br, 53.14

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>との計算値 C, 44.04; H, 2.69; Br, 53.28

NMR (CCl<sub>4</sub>) τ 値

1.62-1.90 (m, 1H) 8位水素

2.18-2.73 (m, 5H) 他の芳香核水素

5.27 (s, 2H) メチレン水素

1-ブロム-2-シアノメチルナフタレン (LXXXII).

(LXXXI) 112.3g (0.374モル), 粉末シアノ化ナトリウム 36.5g (0.745モル), ヨウ化ナトリウム 0.7g をよく混合し, エタノール 1130ml を加えて 6 時間攪拌・還流を行なう。水 6l 中に注ぎ沈殿を汎別する。水洗、乾燥して 90.55g を得る。ベンゼンに溶かし活性炭処理を行ないベンゼン-石油ベンジンから再結晶する。<sup>注1)</sup> 62.9g (68.3%)。

ベンゼン-石油ベンジンで更に 2 回再結晶して純品を得る。

無色結晶。 mp. [127.3-128.1°]

IR (nujol)

νCN 2260 cm<sup>-1</sup>.

## 元素分析

実測値 C, 58.56; H, 3.29; N, 5.68; Br, 32.26

$C_{12}H_8NBr$ との計算値 C, 58.56; H, 3.28; N, 5.69; Br, 32.47

## NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

- 1.58-1.82 (m, 1H) 8位水素  
2.00-2.65 (m, 5H) 他の芳香核水素  
5.97 (s, 2H) メチレン水素

(注1) 再結晶の母液から (LXXXIII) が得られる。 (8.6%)。

## (LXXXIII) について

ベンゼン-石油ベンジンから3回再結晶を行なう。

無色針状晶。 mp. [206.0-206.5°]

## 元素分析

実測値 C, 59.47; H, 3.30; N, 3.07; Br, 34.23

$C_{23}H_{15}NBr_2$ との計算値 C, 59.38; H, 3.25; N, 3.01; Br, 34.36

## IR (nujol)

$\nu_{CN}$  2250  $cm^{-1}$ .

## NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

- 1.57-1.83 (m, 2H) 8位水素  
1.98-2.67 (m, 10H) 他の芳香核水素  
4.81 (t,  $J=7.5Hz$ , 1H) メチレン水素  
6.36 (d,  $J=7.5Hz$ , 2H) メチレン水素

アセトン溶媒中で反応を行なうと (LXXXII) が 31.7%,  
(LXXXIII) が 8.1% 得られる。

## 1,3-ジ(1-ブロム-2-ナフチル)グリタルニトリル (LXXXIV).

(LXXXII) 45.5g を無水ベンゼン 100ml に溶解し、ナトリウム 5.0g と無水メタノール 100ml から調整したナトリウムメトキシド溶液を加え、攪拌下に加熱する。還流が始たらヨウ化メチレン 27.5g の無水ベンゼン 12ml 溶液を 20 分で滴下する。17 時間 20 分還流し、水を加えベンゼンで 3 回抽出する。水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、水浴上で溶媒を留去する。室温に放置すると一部結晶を含む暗褐色オイルが得られる。吸引沪過してオイル部をとり出し<sup>注1)</sup> 住友アルミナ 280g を用いカラムクロマトを行な

う. ベンゼン-塩化メチレンより赤褐色オイルを得る. 33.2% (71.2%).  
次の反応にはこのまま使用する.

分析用サンプルとしてベンゼン-石油ベンジンから再結晶する.

無色結晶 (NMRよりラセミ体と考えられる).

mp. [183.0-183.8°]

### 元素分析

実測値 C, 59.71; H, 3.24; N, 5.58; Br, 31.81

$C_{25}H_{16}N_2Br_2$  との計算値 C, 59.55; H, 3.20; N, 5.56; Br, 31.70

### IR (nujol)

$\nu_{CN}$  2245 cm<sup>-1</sup>.

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

1.60-1.87 (m, 2H) 8位水素

2.05-2.68 (m, 10H) 他の芳香核水素

4.92 (dd,  $J=9Hz, 7Hz$ , 2H) メチン水素

7.53 (dd,  $J=9Hz, 7Hz$ , 2H) メチレン水素

注1) 沢別して得た結晶部 2.48g はアミド (LXXXV) と  
考えられる. mp. [260°以上]

### IR (nujol)

$\nu_{NH}$  3400 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{CN}$  2190 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{CO}$  1662 cm<sup>-1</sup>.

### 1-ブロム-2-カルボキシメチルナフタレン (LXXXVII)

(LXXXII) 5.0g にエターリ 35 ml を加え 水酸カリウム 10.4 g の水 15 ml 溶液を加え、更にベンゼンを少量加えて均一溶液にする。10時間還流したのち 大部分溶媒を留去する。濃塩酸を加えてコンゴーレッド酸性にして析出した沈殿を沢別する。水洗、乾燥して淡緑色固体を得る。3.65g。水層をエーテルで抽出して更に 1.75 gを得る。合計 5.40g (定量的)。エターリ-水から 3回再結晶を行なう。黄土色針状晶。mp. [196.1-197.5°]

### 元素分析

実測値 C, 54.30; H, 3.43; Br, 30.13

$C_{12}H_9O_2Br$  との計算値 C, 54.36; H, 3.42; Br, 30.14

### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1695 cm<sup>-1</sup>

### NMR ( $DMSO-d_6$ ) $\tau$ 値

1.72-2.62 (m, 6H) 芳香核水素

6.05 (s, 2H) メチレン水素

1-ブロム-2-カルボメトキシメチルナフタレン (LXXXVIII).

(LXXXVII) 3.46 g にメタノール 45 ml, 濃硫酸 2.5 ml を加え 19 時間 40 分還流する。水中に注ぎ エーテルで抽出する。水洗、乾燥後得られる褐色オイルを蒸留する。2.31 g (63.5%) bp. (174-175°/3 mm). mp [41.3-42.0°]

無色結晶。

元素分析 實測値 C, 55.94; H, 3.98; Br, 29.08

$C_{13}H_{11}O_2Br$  との計算値 C, 55.93; H, 3.97; Br, 28.63

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1740, 1732  $cm^{-1}$

NMR ( $CD_4$ )  $\tau$  値

1.68-1.92 (m, 1H) 8位水素

2.27-2.90 (m, 5H) 他の芳香核水素

6.12 (s, 2H) メチレン水素

6.42 (s, 3H)  $OCH_3$

1-ブロム-2-( $\alpha,\alpha$ -ビスカルボメトキシ)メチルナフタレン (XC)<sup>56</sup>

(LXXXVIII) 1.20 g (4.3 ミリモル) に ナトリウムと無水メタノールから調整し 0.1 規定塩酸で滴定したナトリウムメトキシド溶液 (5.4 ミリモル) を加え、三ユウ酸メチル 0.57 g を加える。直ちに固化し 携拌困難になる。室温に 35 時間放置した後 105° に 2 時間加熱する。室温に戻し 2 規定塩酸を加えてエーテルで抽出する。飽和食塩水で洗浄し 無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して無色固体を得る。

IR (nujol)  $\nu_{CO}$  1750, 1665  $cm^{-1}$ .

この固体 (LXXXIX) を 160° に 2 時間 10 分 加熱すると 気体を発生して褐色オイルになる。室温に放置すると結晶化する。

1.3 g (89.7%). 石油ベンジンから 3 回再結晶する。

微黄色針状晶. mp. [89.6-90.3°].

bp. (188°/2 mm).

元素分析.

実測値 C, 53.47; H, 3.87; Br, 23.82

$C_{15}H_{13}O_4Br$  との計算値 C, 53.43; H, 3.89; Br, 23.70

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1750, 1737  $cm^{-1}$ .

NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau$  値

1.55 - 1.77 (m, 1H)	8位水素
2.05 - 2.55 (m, 5H)	他の芳香核水素
4.32 (s, 1H)	メチル水素
6.22 (s, 6H)	$\text{OCH}_3$

1,3-ジ(1-ブロム-2-ナフチル)グルタル酸 (LXXXVI)

i) (LXXXIV) からの合成

a) 酸性加水分解

ニトリル (LXXXIV) 2.33 g を酢酸 15 ml に溶解し  
6規定硫酸 6 ml を加えて 2.5 時間還流する。水中に注ぎエーテルで 3 回抽出する。水洗、乾燥後 溶媒を留去して黄色泡状固体を得る。1.53 g (61.1%)

b) アルカリ加水分解

(LXXXIV) 33.2 g にエタノール 350 ml を加え、水酸化カリウム 100 g の水 250 ml 溶液を加えて 23 時間還流する。エーテルを加えて エーテル可溶部を除き、水層に濃塩酸を加えてコンゴーレッド酸性にする。エーテル及びクロロホルムで抽出し水洗、乾燥後 溶媒を留去して黄色固体を得る。28.08 g (78.7%)。このまま次の反応に使用する。

ii) (XC) からの合成

ナトリウム 0.5 g を無水メタノール 10 ml に溶かし (XC)  
2.4 g を加え 続いてヨウ化メチレン 1.0 g のメタノール 1.5 ml 溶液を加え 50 時間 35 分還流する。水、濃塩酸を加え エーテルで 4 回抽出する。飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥後 溶媒を留去して得られる固体にベンゼンを加え 不溶部<sup>注1)</sup>を分離する。汎液を濃縮しメルクリカリケイル 12 g を用いてクロマト<sup>注2)</sup>を行なう。ベンゼン 450 ml より褐色オイル 0.44 g を得る。

IR (neat)  $\nu_{\text{CO}}$  1700 - 1730  $\text{cm}^{-1}$  (broad)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\tau$  6.44 (s),  $\tau$  6.52 (s) に  $\pi^{\circ}$ -7 (強度比 5:2) が判別される。トリ-, テトラ-エステルの混合物と看えられる。

エタノール 20 ml を加え 水酸化カリウム 1.1 g の水 5 ml 溶液を加え 4 時間還流したのち エーテルを加えて エーテル可溶部を除く。水層に濃塩酸を加えてコンゴーレッド酸性にしたのち エーテルで 2 回抽

出する。水洗、乾燥後溶媒を減圧下に留去して黄色オイルを得る。  
0.41g (21.2%). ベンゼンから1回、エターリー水から2回再結晶する。無色結晶。

mp. [252.2—253.8°]

### 元素分析

実測値 C, 55.24; H, 3.33; Br, 29.34

$C_{25}H_{18}O_4Br_2$ との計算値 C, 55.37; H, 3.35; Br, 29.48

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1704 cm<sup>-1</sup>.

注1) ベンゼン不溶部が 0.38 得られ IR, NMR より (LXXXVII) と思われる。

(±)-ジ(1'-ブロムナフト)-[2,3-b:6,7-b']ビシクロ[3.3.1]ヒ-2,6-ジエン-4,8-ジオン (XCIII)

(LXXXVI) 1.32g を無水ベンゼン 40ml に懸濁させ、塩化テオニル 5.5ml を加えて 21 時間 40 分還流する。溶媒を減圧下に留去して酸塩化物 (XCII) を得る。1.35g。褐色オイル。

IR (neat)  $\nu_{CO}$  1780 cm<sup>-1</sup>.

塩化アルミニウム 1.10g を無水ベンゼン 19ml に懸濁させ室温で攪拌下に (XCII) の無水ベンゼン 27ml 溶液を 40 分で滴下する。滴下後 2.5 時間攪拌を行なうと暗褐色溶液になる。氷、6 規定塩酸を加えベンゼンで 3 回抽出する。炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して得られる黄土色固体をメルツアリミナ 20g を用い、ベンゼンでクロマト法を行なう。溶出液 180ml より無色固体を得る。0.60g (49.0%)。ベンゼン-メタノールから 1 回、ベンゼン-石油ベンジンから 1 回再結晶を行なう。無色結晶。

mp. [299—303°]

### 元素分析

実測値 C, 59.38; H, 2.83; Br, 31.33

$C_{25}H_{14}O_2Br_2$ との計算値 C, 59.32; H, 2.79; Br, 31.58

IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1695, 1675 cm<sup>-1</sup>.

(LXXXVI) をボリリン酸を用い 130° で 3 時間 反応させると酸無水物 (XC1) が得られる。

## 酸無水物 (XC1) について

ベンゼンから再結晶を行なう。無色結晶。

mp. [239.5 - 242.1°]

### 元素分析

実測値 C, 57.30; H, 3.09; Br, 30.46

$C_{25}H_{16}O_3Br_2$  との計算値 C, 57.28; H, 3.08; Br, 30.49

### IR (nujol)

$\nu_{CO}$  1803, 1768  $\text{cm}^{-1}$ .

(±)-4,8-ジヒドロキシ-ジ(1'-ブロムナフ)-[2,3b:6,7-b']

ビシクロ[3.3.1]オナ-2,6-ジエン (XCIV).

#### i) 水素化ホウ素ナトリウム還元

水素化ホウ素ナトリウム 6g をジオキサン 140ml に懸濁させ、

(±)-ジケトン (XCIII) 2g のジオキサン 140ml 溶液を室温で滴下する。そのまま 23 時間 25 分攪拌し水、アセトン、6 規定塩酸で分解し析出した沈殿を沪別する。水、エターネル、ベンゼンで洗浄し乾燥する。1.59 g。沪液をエーテルで 3 回抽出し、水洗、乾燥後溶媒を減圧下に留去して 0.25 g を得る。合計 1.84 g (91.3%)。無色結晶。mp. [280 - 282°]

### 元素分析

実測値 C, 58.88; H, 3.58; Br, 31.04

$C_{25}H_{18}O_2Br_2$  との計算値 C, 58.85; H, 3.56; Br, 31.33

### IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3560  $\text{cm}^{-1}$

#### ii) クレメンゼン還元

亜鉛粒 1.2 g, 塩化第二水銀 0.1 g, 濃塩酸 0.1 ml, 水 1.5 ml を室温で 5 分間攪拌し水を加えて上澄液をテガントして除く。水 4 ml, 濃塩酸 2 ml を加えジケトン (XCIII) 155.6 mg のトルエン 5 ml 溶液を加えて 48 時間 40 分還流する。3.5 時間後に濃塩酸 1 ml を、19.5 時間後に 1.5 ml を、25 時間 20 分後に 1.5 ml を追加する。反応後ベンゼンで 2 回抽出し、水洗、炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して淡黄色結晶を含むオイルを得る。146.0 mg。ベンゼンから 2 回再結晶する。

無色針状晶。

mp. [245.1—245.9°] 分解.

### 元素分析

実測値 C, 59.42; H, 3.26; Br, 30.98

$C_{25}H_{18}O_2Br_2$  にての計算値 C, 58.85; H, 3.56; Br, 31.33

### IR (nujol)

$\nu_{OH}$  3325, 3250  $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{CO}$  消失

以上の結果より i) で得られたジオールの異性体と考えられる。

(±)-ジナフト[2,3-b:6,7-b']ビシクロ[3.3.1]ノナ-  
2,6-ジエン (XCVI).

(±)-(XCIV) 274.6 mg を無水ベンゼン 20 ml に懸濁させ、  
塩化チオニル 1.8 ml を加えて 16 時間 45 分還流する。溶媒を減圧下に  
留去して灰色固体 (XCV) を得る。

水素化リチウムアルミニウム 1.0 g をテトラヒドロフラン 20 ml に  
懸濁させ、塩化物 (XCV) のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液を室温で滴  
下し 27 時間還流する。酢酸エチル、水、6 規定塩酸を加えて分解し  
た後エーテルで 3 回抽出する。炭酸カリウム、飽和食塩水で洗浄し、  
無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧下に留去して得られる  
淡黄色固体をメルクアルミナ 119 を用いてベンゼンでクロマト沈過を行な  
う。ベンゼン 50 ml より無色固体を得る。85.8 mg (49.8%).

ベンゼン-メタノールから再結晶を行なう。無色結晶。

mp. [222.5—223.1°] 分解.

### 元素分析

実測値 C, 93.98; H, 5.79

$C_{25}H_{20}$  にての計算値 C, 93.71; H, 6.29

### IR (nujol)

747  $\text{cm}^{-1}$ .

### NMR ( $CDCl_3$ ) $\tau$ 値

2.33—2.82 (m, 12H) 芳香核水素

6.28—7.12 (m, 6H) メチン、メチレン水素

7.70 (大,  $J=3\text{Hz}$ , 2H) 架橋メチレン水素

### UV (シクロヘキサン, Fig. 72) $\lambda_{\text{max}}$ . nm ( $\epsilon$ ).

320.5 (1350), 311\* (740), 306.5 (1350),

299.5\* (1020), 286.5 (7110), 275.5 (13350),

266 (15000), 256.5 (14400), 245\* (64600),

238.5 (125000), 235 (117400).

## 文 献

- 1) E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill, Inc., New York (1962).
- 2) M. Born, Phys. Z., 16, 251 (1915).  
W. Kuhn, Trans. Faraday Soc., 26, 293 (1930).
- 3) L. Rosenfeld, Z. Phys., 52, 161 (1928).
- 4) E. U. Condon, Revs. Mod. Phys., 9, 432 (1937).  
W. J. Kauzmann, J. E. Walter, H. Eyring, Chem. Revs., 26, 339 (1940).  
J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 5, 479 (1937).  
E. Gorin, J. Walter, H. Eyring, J. Chem. Phys., 6, 824 (1938).
- 5) J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc., 81, 5475 (1959).
- 6) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, Nature, 168, 271 (1951).
- 7) C. Djerassi, "Optical Rotatory Dispersion", McGraw-Hill, New York (1960).  
W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne,  
C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 83, 4013 (1961).
- 8) Y. H. Pao, D. P. Santry, ibid., 88, 4157 (1966).
- 9) P. Crabé, "ORD and CD in Chemistry and Biochemistry", Academic Press (1972).
- 10) E. Charney, Tetrahedron, 21, 3127 (1965).
- 11) G. Snatzke, ibid., 21, 413, 421, 439 (1965).  
A. Moscowitz, K. Mislow, M. Glass, C. Djerassi,  
J. Am. Chem. Soc., 84, 1945 (1962).
- 12) N. Harada, M. Ohashi, K. Nakanishi, ibid., 90, (144)

- 7349 (1968).
- 13) S. F. Mason, G. W. Vane, J. Chem. Soc. (B), 370 (1966).  
T. A. Hamor, J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1962, 194.
- 14) W. S. Brickell, S.F. Mason, D. R. Roberts, J. Chem.  
Soc. (B), 691 (1971).  
A. R. Battersby, H. F. Hodson, G. V. Rao, D. A.  
Yeowell, Proc. Chem. Soc., 413 (1961).
- 15) S. F. Mason, G. W. Vane, J. S. Whitehurst,  
Tetrahedron, 23, 4087 (1967).  
A. C. Baker, A. R. Battersby, Tetrahedron Letters,  
1967, 135.
- 16) I. Hanazaki, H. Akimoto, J. Am. Chem. Soc., 94,  
4102 (1972).  
H. Akimoto, T. Shiori, T. Iitaka, S. Yamada,  
Tetrahedron Letters, 1968, 97.  
R. Grinter, S. F. Mason, Trans. Faraday Soc.,  
60, 274 (1964).  
H. Akimoto, S. Yamada, Tetrahedron, 27, 5999 (1971).
- 17) W. S. Brickell, A. Brown, C.M. Kemp, S. F. Mason,  
J. Chem. Soc. (A), 756 (1971).  
D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers,  
G. W. Frank, K. N. Trueblood, J. Am. Chem. Soc.,  
94, 3492 (1972).
- 18) F. Ogura, Y. Sakata, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc.  
Japan, 45, 3646 (1972).

- M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa, ibid.,  
46, 605 (1973).
- Y. Shimizu, T. Naito, F. Ogura, M. Nakagawa, ibid.,  
46, 1520 (1973).
- 19) J. Tanaka, K. Ozeki, F. Ogura, M. Nakagawa, Nature  
Phys. Sci., 241, 22 (1973).
- J. Tanaka, F. Ogura, M. Kuritani, M. Nakagawa,  
Chimia, 26, 471 (1972).
- J. Tanaka, K. Ozeki-Minakata, F. Ogura, M. Nakagawa,  
Spectrochim. Acta., 29A, 897 (1973).
- 中川、小倉、田仲、化学の領域, 27, 24 (1973).
- 田仲、化学と工業, 25, 738 (1973).
- N. Sakabe, K. Sakabe, K. Ozeki-Minakata, J. Tanaka,  
Acta Cryst., B28, 3441 (1972).
- 田仲、坂部、金田、日本化学会 第28年会 予稿集Ⅲ, 1069 (1973).
- 20) S. F. Mason, Chem. Comm., 1973, 239.
- A. F. Beecham, A. C. Hurley, A. McL. Mathieson,  
J. A. Lamberton, Nature Phys. Sci., 244, 30 (1973).
- H. H. Brongersma, P. M. Mul, Chem. Phys. Letters.,  
19, 217 (1973).
- 21) S. J. Cristol, N. L. Hause, J. Am. Chem. Soc.,  
74, 2193 (1952).
- 22) S. Hagishita, K. Kuriyama, Tetrahedron, 28,  
1435 (1972).
- J. Paul, K. Schlögl, Mh. Chem., 104, 263, 274 (1973).
- 中尾、大阪大学修士論文 (1973).

- M. J. Brienne, J. Jacques, Tetrahedron Letters,  
1973, 1053.
- idem., Bull. soc. chim. France, 190 (1973).
- 23) H. Tatemitsu, F. Ogura, M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 915 (1973).
- 24) J. Tanaka, C. Katayama, F. Ogura, H. Tatemitsu, M. Nakagawa, Chem. Comm., 1973, 21.
- 25) Y. Shimizu, H. Tatemitsu, F. Ogura, M. Nakagawa, Chem. Comm., 1973, 22.
- 26) H. Stetter, A. Reischl, Chem. Ber., 93, 791 (1960).
- 27) 中川, 小倉, 立光, 中崎, 苗村, 第6回構造有機化学討論会  
予稿集 p. 100 (1973).  
中崎, 苗村, 未発表
- 28) 栗谷, 大阪大学博士論文 (1971).  
M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa,  
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 605 (1973).
- 29) R. D. Smith, H. E. Simmons, Org. Synth., 41, 72 (1961).
- 30) R. T. Major, J. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc.,  
63, 1368 (1941).  
W. A. Jacobs, M. Heidelberger, ibid., 41, 2090 (1919).
- 31) W. A. Lazier, H. R. Arnold., Org. Synth., Coll. Vol.  
2, 142 (1943).
- 32) A. Roe, Org. Reaction, 5, 193.
- 33) 清水, 大阪大学博士論文 (1973).

- 34) N. Zelinski, N. Feldmann, Chem. Ber., 22, 3289 (1889).
- 35) 小倉, 私信.
- 36) 伊藤, 日本化学雑誌, 83, 195 (1962).
- 37) M. T. Leffler, A. E. Calkins, Org. Synth., Col. Vol. 3, 544 (1955).
- 38) O. Aschan, Acta Sci. fenn., 21, 1 (1895).  
Chem. Zentr., 1895II, 967.
- 39) 田仲, 金田, 私信
- 40) H. E. Frierz-David, E. Mannhart, Helv. Chim. Acta., 20, 1024 (1937).
- 41) R. Adams, L. O. Binder, J. Am. Chem. Soc., 63, 2774 (1941).  
M. S. Newman, A. I. Kosak, J. Org. Chem., 14, 377 (1949).
- 42) P. D. Bartlett, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 72, 1005 (1950).  
C. F. Wilcox, Jr., J. Chem. Phys., 32, 1874 (1960).  
C. F. Wilcox, Jr., A. C. Craig, J. Org. Chem., 26, 2491 (1961).  
I. Mori, T. Kadosaka, Y. Sakata, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1649 (1971).  
J. De Wit, H. Wynberg, Tetrahedron, 28, 4617 (1972).  
idem., ibid., 29, 1379 (1973).

- 43) 小倉, 大阪大学博士論文 (1964).
- 坂田, 大阪大学博士論文 (1969).
- 橋本, 大阪大学博士論文 (1973).
- 44) J. R. Platt, J. Chem. Phys., 19, 263 (1951).
- 45) A. C. Albrecht, W. T. Simpson, J. Chem. Phys.,  
23, 1480 (1955).
- J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan., 36, 833 (1963).
- 46) E. U. Condon, W. Alter, H. Eyring, J. Chem. Phys.,  
5, 753 (1937).
- 47) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 5, 479 (1937).
- 48) W. Moffitt, J. Chem. Phys., 25, 467, (1956).
- 49) B. Bosnich, Accounts Chem. Reser., 2, 266 (1969).
- 50) 山川, 望田, 塩野義研究所年報, 15, 109 (1965).
- 51) S. F. Mason, Chem. Comm., 1973, 239.
- 52) G. Snatzke, "Optical Rotatory Dispersion and  
Circular Dichroism in Organic Chemistry," Heyden  
and Son Ltd., London (1967).
- 53) G. Snatzke, Tetrahedron, 21, 421 (1965).
- 54) D. J. Sandman, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc.,  
91, 645 (1969).
- 55) P. Crabé, Chem. and Ind., 917 (1969).
- 56) B. L. Souther, J. Am. Chem. Soc., 46, 1301 (1924).

本研究に用いた測定機器は以下の通りである。

- mp.(未補正) : Mettler FP2型 (260°C以下)  
島津微量融点測定装置 MM2型 (260°C以上)
- IR : 日本分光赤外分光光度計 DS-301型  
日立赤外分光光度計 EPI-G3型  
日立赤外分光光度計 EPI-S型
- NMR : Varian A-60D型 (内部基準TMS)  
Varian A-60型 (内部基準TMS)  
Varian T-60型 (内部基準TMS)  
日立 R-24型 (内部基準TMS)
- UV : 日立分光光度計 EPS-3T型  
Carl Zeiss 分光光度計 PMQ-II型  
Cary 分光光度計 15型
- ORD : 柳本分光旋光計 ORD-185型  
ユニオン高感度直示旋光計 PM-71型
- CD : 日本分光自記旋光分散計 J-20型
- 低温 : Cryo-Tip refrigerator  
(Air Products and Chemicals)

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり終始暖かい御指導を賜わりました  
大阪大学理学部 中川正澄教授に心から御礼申し上げます。  
実験上の問題に終始御指導、御助言をいただきました  
大阪大学理学部 小倉文夫博士に深く感謝いたします。  
有益なる理論的御助言を賜わり、またUVスペクトル及び  
CDスペクトルの測定に御便宜をはかっていただきました  
名古屋大学理学部 田仲二朗教授に深く感謝いたします。  
研究をすすめるにあたって御助言、御協力をいただきました  
大阪大学理学部 新宮啓司助教授をはじめ中川研究室の皆  
様に感謝いたします。  
元素分析、赤外スペクトル、NMRスペクトルを測定していただきま  
した 大阪大学理学部分析室の方々に御礼申し上げます。