

Title	共役系の基礎的性質に関する研究
Author(s)	安原, 昭夫
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/768
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

共役系の基礎的性質に関する研究

- ◆ α, ω -diarylpolyenesの合成
とその性質ならびに電子スペクトルに
みられる規則性について
- ◆ annelated annulenesの合成的研究

安 原 昭 夫

博士學位論文

共役系の基礎的性質に関する研究

◦ α, ω -diarylpolyenesの合成とその性質
ならびに電子スペクトルにみられる規則性について.

◦ annelated annulenesの合成的研究

安原 昭夫

目次

p,ω-diarylpolyenesの合成とその性質ならびに電子スペクトルにみられる規則性について

- | | |
|-----------------------|----|
| 1. 序 | 2 |
| 2. 合成 | 4 |
| 3. 物性と電子スペクトルにみられる規則性 | 9 |
| 4. 実験の部 | 20 |

annelated annulenesの合成的研究

- | | |
|----------|----|
| 1. 序 | 33 |
| 2. 結果と考察 | 35 |
| 3. 結論 | 47 |
| 4. 実験の部 | 48 |

謝辞 67

α, ω -diarylpolyenes の合成とその性質ならびに電子スペクトルにみられる規則性について

1. 序

R. Kuhn による輝かしい diphenylpolyenes の研究¹⁾以来、構造の漸進的变化と電子スペクトルの関係は、多くの化学者の興味をひいてきた。従来、完全共役系鎖状化合物の不飽和結合の数 (n) と電子スペクトルの最長波長 (λ_{max}) の間には、二種類の規則性が知られている。一つはポリエーテルやポリインにみられるもので $\lambda_{max}^2 \propto n$ です。もう一つは、電荷共鳴系化合物やポリメチン色素にみられるもので $\lambda_{max} \propto n$ です。ところが最近、中川、秋山、中筋らは、末端に種々の縮合芳香核をもったポリインを合成し、その電子スペクトルを測定して規則性を検討した結果、従来の $\lambda_{max}^2 \propto n$ は成立せず、一般式 $\lambda_{max} = a n^x + b$ (a, b は定数, $1 \leq x \leq 2$) で表わされた新しい規則性の成立することを見い出した²⁻¹²⁾。この事実は、末端の芳香核が、ポリアセチレン

-
- 1) R. Kuhn, and A. Winterstein ; *Helv. Chim. Acta.*, 11, 87 (1928)
 - 2) S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *Tetrahedron Lett.*, 719 (1964)
 - 3) K. Nishimoto, R. Fujishiro, S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2320 (1966)
 - 4) S. Akiyama, K. Nakasuji, K. Akashi, and M. Nakagawa ; *Tetrahedron Lett.* 1121 (1968)
 - 5) S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3561 (1970)
 - 6) K. Nakasuji, S. Akiyama, K. Akashi, and M. Nakagawa ; *ibid.* 43, 3567 (1970)
 - 7) S. Akiyama, K. Nakasuji, and M. Nakagawa ; *ibid.* 44, 2231 (1971)
 - 8) S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *ibid.* 44, 2237 (1971)
 - 9) S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *ibid.* 45, 259 (1972)
 - 10) M. Nakagawa, S. Akiyama, K. Nakasuji, and K. Nishimoto ; *Tetrahedron*, 27, 5401 (1971)
 - 11) K. Nakasuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 875 (1972)
 - 12) K. Nakasuji, S. Akiyama, and M. Nakagawa ; *ibid.* 45, 883 (1972)

鎖に重大な影響を与えていることを示している。この同じ現象が類似のポリエーレン化合物でも現われるのではないかと考え、種々の縮合芳香核を末端基にもつよ、 ω -diarylpolyenes を合成し、その物性と、電子スペクトルに現われる規則性を調べた。筆者は、 di -(1-naphthyl)polyenes ($n=1\sim 4, 6$) と di -(2-naphthyl)polyenes ($n=1\sim 6$) を合成した。なお、 di -(1-anthryl)-, di -(2-phenanthryl)-, di -(3-phenanthryl)-, di -(9-phenanthryl)-, di -(2-fluorenyl)-, 及び di -(2-pyrenyl)-polyenes ($n=1\sim 6$) の合成は共同研究者の一人である竹内泰平博士によってなされたものである。

この論文では、 di -(1-naphthyl)polyenes 及び di -(2-naphthyl)polyenes の合成について述べた後、私達の研究グループによって、今までに合成された polyenes 全部についての物性と、電子スペクトルにみられる規則性について議論する。

2. 合成

ポリエンを合成する最終段階はすべて Wittig 反応を利用した。その理由はおだやかな条件下でかなり収率よく、しかも良い純度で目的物がえられるからである。

反応に使用した aldehydes と phosphonium salts の合成を Fig. 2 に示した。1-naphthaldehyde (IIa) の合成は文献¹³⁾に従っておこなった。2-naphthaldehyde (IIb) は methyl 2-naphthoate をエーテル中、 LiAlH_4 で還元して alcohol (XIVb) とした後、 CrO_3 -pyridine complex で酸化して合成した。phosphonium salts (IVa, IVb) は相当する halomethyl 化合物 (IIIa, IIIb) をキシレン又はベンゼン中、triphenylphosphine と加熱還元して得られた。

3-(1-naphthyl)-2-propenal (VIa) は、最初 lithium ethoxyacetylide と aldehyde (IIa) を反応させて得ようとしたが、収率が低い上に、精製が困難であったため、別の方法で合成した。つまり液体アンモニア中、aldehyde (IIa) に lithium acetylide を反応させて ethynylcarbinol (Va) としたのち、dioxane-水の系を溶媒にして、少量の硫酸で転位させて、目的の VIa が得られた。この反応は岩井らによる詳しい研究¹⁴⁾を参照して、その方法に従っておこなった。3-(2'-naphthyl)-2-propenal (VIb) は lithium ethoxyacetylide を用いる modified J. F. Arens and van Dorp method¹⁵⁾では 22% の収率で、又 ethynylcarbinol (Vb) を経る Meyer-Schuster 転位では 65% の収率で、淡黄色結晶として得られた。

propenal (VIa, b) は、THF 又は 1-プロピルアルコール中、 NaBH_4 と加熱還元

13) O. Grummitt and A. Buck, Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, P. 195, John Wiley & Sons, Inc. (1955)

S. J. Angyal, J. R. Tetaz, and J. G. Wilson, Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, P. 690, John Wiley & Sons, Inc. (1963)

14) 岩井一成, 岡島葉太郎; 薬学雑誌 79, 1284 (1959)

15) O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, and P. Zeller; Helv. Chim. Acta, 39, 259 (1956)

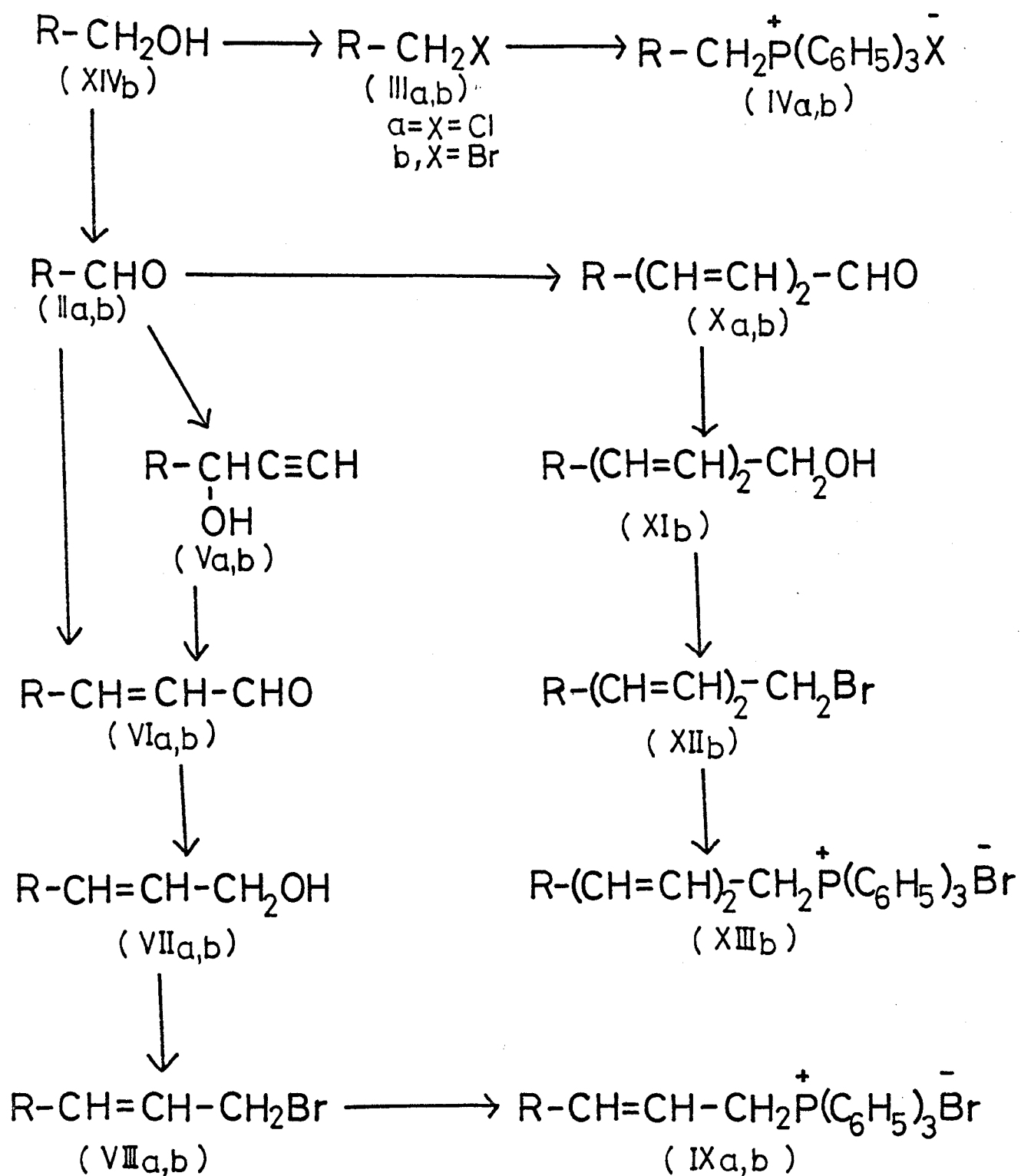


Fig.1

Syntheses of aldehydes and phosphonium salts

Subscript a or b means 1-naphthyl or 2-naphthyl.

流して, propenal (VIIa,b)にかえたのち,少量のヒリジンを含むクロロホルム中, phosphorous tribromideで bromide (VIIIa,b)にし, 続いて, ベンゼン又はトルエン中, triphenylphosphineと反応させて phosphonium salt (IXa,b)を得た。中間体の bromide (VIIIa,b)は不安定な液体又は結晶である。

2,4-pentadienal (Xa,b)は M.C. Whiting¹⁶⁾が使用したと同様の方法で合成した。窒素気流中 methoxybutenyne の Grignard 試薬に遮光下 aldehyde (IIa又はIIb)を加えて室温で長時間反応させた。生成物を単離することなく, LiAlH_4 で還元し, 続いて希硫酸で転位させると, 目的の pentadienal (Xa,b)が得られた。(1-naphthyl)pentadienal (Xa)はアルミナのカラムクロマトグラムで精製を試みたがうまくいかなかった。この aldehyde (Xa)を使った Wittig 反応には成功したが, これを還元したのち, bromide を経て, phosphonium saltを得ようとした試みは失敗した。おそらく aldehyde (Xa)が精製できなかつたことによるものと思われる。これに対して (2-naphthyl)-pentadienal (Xb)の方は, 黄褐色の結晶として単離できた。

pentadienal (Xb)を THF とエタールの混合溶媒にとかし, NaBH_4 と加熱還元流して得られた pentadienal (XIb)は phosphorous tribromideによるブロム化の後, ベンゼン中 triphenylphosphineと反応させて phosphonium salt (XIIIb)にかえられた。

aldehyde と phosphorane を適当に組み合わせて, polyenes を合成した。その組みあわせを Fig. 2 に示した。phosphorane は, 相当する phosphonium salt に窒素気流中, phenyllithium のエーテル溶液を加えて作り, そのまま反応にもちいた。

16) D. Marshall, and M.C. Whiting, J. Chem. Soc. 4082 (1956)

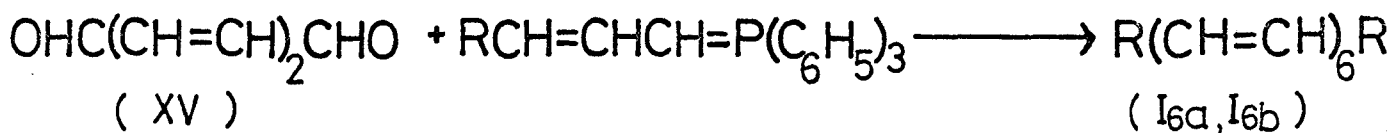
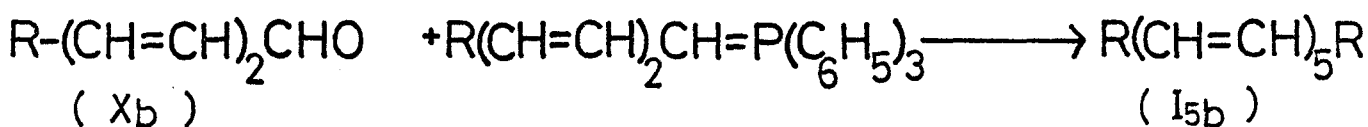
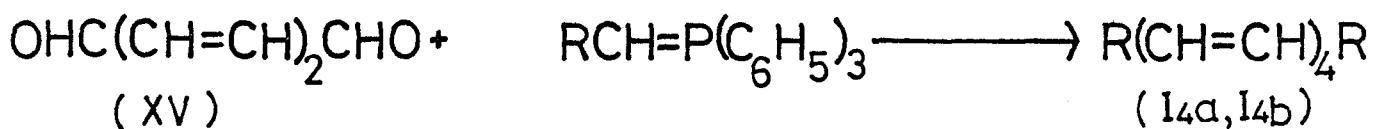
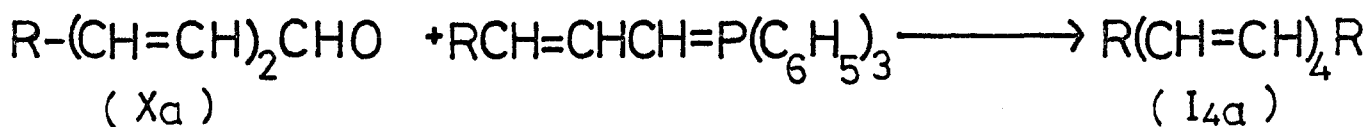
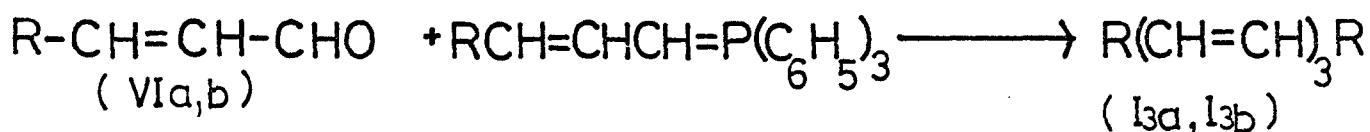
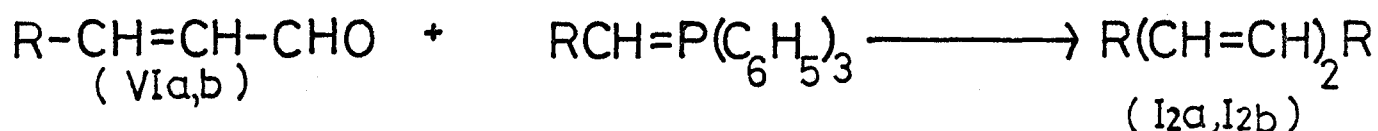
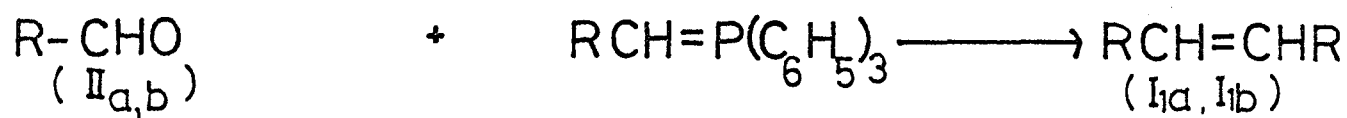


Fig. 2

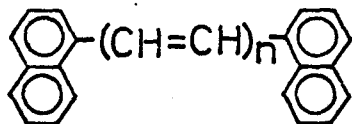
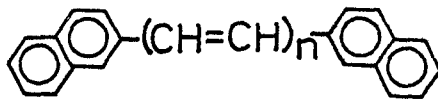
Syntheses of polyenes.

Subscript a or b means 1-naphthyl or 2-naphthyl.

muconic aldehyde (XV)は文献¹⁷⁾により合成した。di-(1-naphthyl)octatetraene (I_{4a})は, pentadienal (Xa)及びmuconic aldehyde (XV)を使う二通りの方法で合成したが, 得られた結晶は共に同じ融点, 同じ赤外吸収スペクトルを示した。

Wittig反応の収率をTable 1に示した。いづれの場合にも 1-naphthyl系の収率が 2-naphthyl系のそれを上まわっており, ナフタリン核の α 位と β 位の反応性の違いによるものと思われる。

Table 1 Yield of Wittig reaction (%)

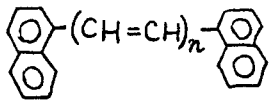
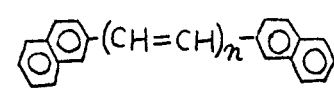
n		
1	34	74
2	71	32
3	82	36
4	ca. 100	92
5		33
6	ca. 100	35

17) F. G. Fischer, and K. Löwenberg; Chem. Ber. 66, 665(1933)

3. 物性と電子スペクトルにみられる規則性

合成された di-(1-naphthyl)polyenes (I_{na}) 及び di-(2-naphthyl)polyenes (I_{nb}) の色, 融点を Table 2 に示す。

Table 2.

n				
	色	融点	色	融点
1	淡黄	160-162°C	淡黄	258-259
2	淡黄	173-173.5	淡黄	271-273
3	黄	217-219	黄	251-262 dec
4	橙 黄	223-224	黄	266-267
5			橙黄	268-269 dec.
6	橙	240-242	橙	265-273 dec.

n の増加に従って, 色は淡黄色から橙黄色に順次変化している。
 1-naphthyl 系は色が少しくすんでいるが 2-naphthyl 系は澄んだ色をもっている。融点は, 1-naphthyl 系では, n の増加と共に高くなっており, この現象は, この一連の研究で観察された唯一の例である。同じ現象は diphenylpolyenes ですで見いだされている。¹⁾ 2-naphthyl 系の融点は 1-naphthyl 系のそれよりも高い値を示し, n の増加に対して, 規則的な変化はない。

合成したポリエンは, 空気中でも安定である。n の増加と共に, 有機溶媒に対する溶解度はいじりく減少するが, その現象は 2-naphthyl 系においてよりきわだっている。

次に KBr 錠剤法で測定した赤外吸収スペクトルにおけるトランス二重結合の C-H 面外変角振動 (δ) と C=C 伸縮振動 (ν) を Table 3 に示す。なお, 比較のため, 竹内の合成した 6 系列の polyenes の値も引用した。

Table 3 IR spectra of $R-(CH=CH)_n-R$
 δ_{C-H} (cm^{-1})

$R \backslash n$	1	2	3	4	5	6
1-naphthyl	952	987	1000	1005	—	1010
2-naphthyl	956	997	1002	1005	1007	1000
1-anthryl	967	990	1001	1004	1010	1010
9-phenanthryl	960	975	992	1000	1000	1000
2-phenanthryl	965	983	993	1000	1005	
3-phenanthryl	980	992	1000	1005	1008	1008
2-fluorenyl	967	990	1000	1005	1005	1005
2-pyrenyl	951	974	980	987	990	

$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})

$R \backslash n$	1	2	3	4	5	6
1-naphthyl	1592	1589	1589	1589	—	1585
2-naphthyl	1598	1625	1623	1627	1623	1622
1-anthryl	1615	1613	1610	1610	1610	1612
9-phenanthryl	—	—	—	—	—	—
2-phenanthryl	1610	1614	1610	—	—	
3-phenanthryl	1600	1596	1600	1598	1600	1598
2-fluorenyl	1607	1605	1605	1605	1605	1605
2-pyrenyl	1597	1600	1598	1595	1595	

note: 斜線-----化合物が合成されていない。

横線-----吸収が認められない。

空白-----化合物は合成されているが微量のため、スペクトルが測定されていない。

⑤は一般に n が増加すると高波数側にずれており、吸収強度も強い。それにくらべて②の方は n とは無関係にほとんど一定の値をとるが、吸収強度はひじょうに弱く、なかには n が大きくなると吸収が認められなくなるものもある。

筆者の合成した *di*-(1-naphthyl)polyenes と *di*-(2-naphthyl)polyenes のスペクトル図と data を Fig. 3, Fig. 4, Table 4, Table 5 に示す。スペクトル図からすぐ判ることは、*di*-(1-naphthyl)polyenes では中広い強い吸収が長波長部に認められるのに対し、*di*-(2-naphthyl)polyenes では長波長部に、はっきりした振動構造が現われていることである。吸収帯が中広くなっている原因は *di*-(1-naphthyl)polyenes では、オレフィンの水素とナフタリン核のペリ位の水素との立体障害により平面構造をとり得ないためである。この同じ現象は竹内の合成した *di*-(1-anthryl)polyenes, *di*-(9-phenanthryl)polyenes の電子スペクトルにもみられた。

長波長部の吸収帯は、ポリエン鎖とナフタリン核の L_a バンドとの相互作用により生じたものと考えられる。この吸収帯は n の増加と共にいちじるしく長波長へ移動する。短波長側の吸収は n の増加に対して、それほど大きな移動を示さない。

長波長部に振動構造を示す系列については、最長波長を λ_1 とし、その一ヶ手前の短波長側の吸収を λ_2 とし、 λ_1 と λ_2 の間の spacing を計算した。その結果を Table 6 に示す。なお 2-pyrenyl 系列については、その電子スペクトルが他の系列のものより、ひじょうに複雑になっているので、spacing は計算しなかった。Table 6 からわかるように、 $n=1$ を除いて、ほぼ 1400 ~ 1500 cm^{-1} の値になっている。

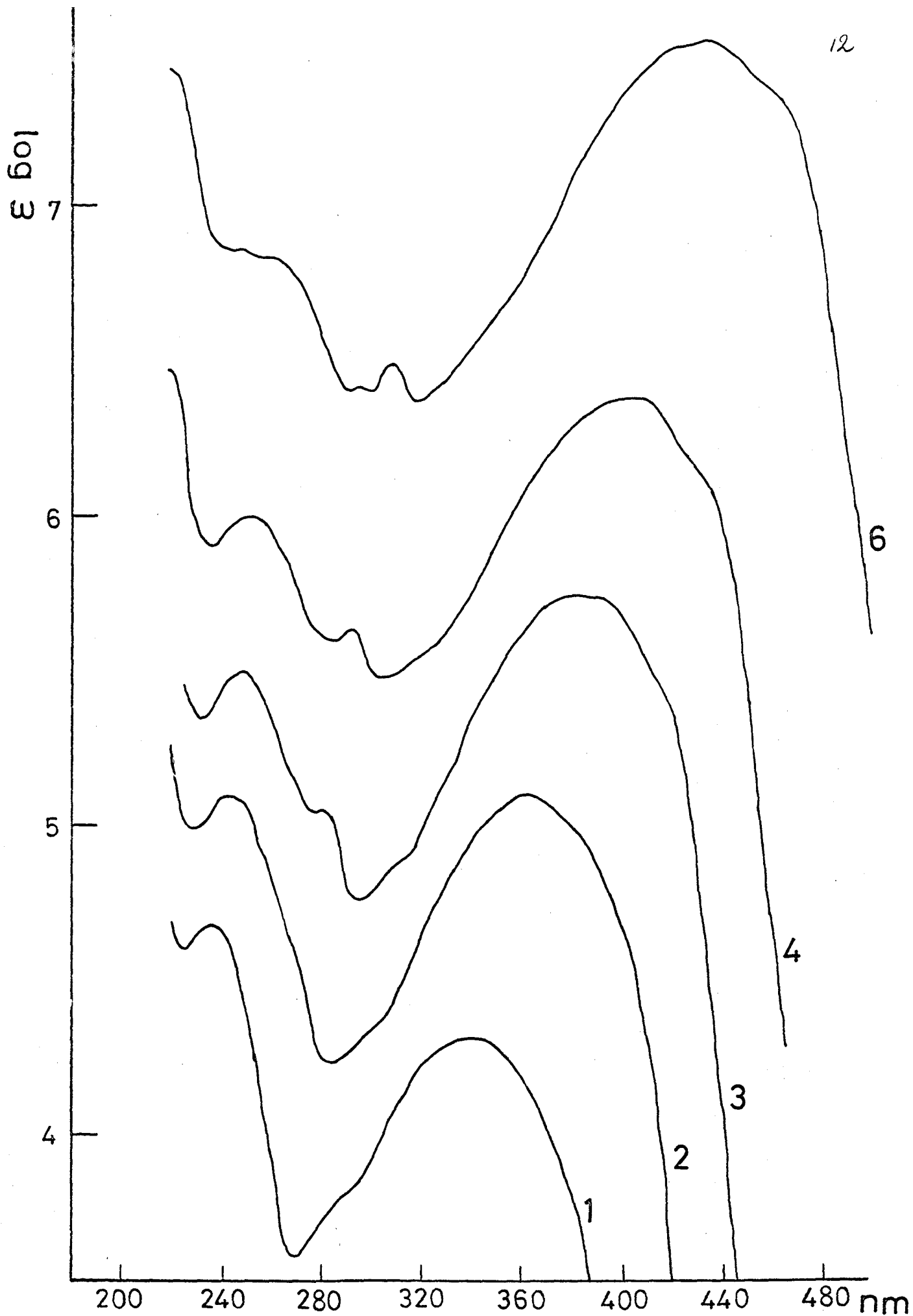


Fig. 3 Absorption curves of di-(1-naphthyl)polyenes. Each curve, except for the lowest one, has been displaced upward by a 0.5 $\log \epsilon$ unit increment from one immediately below it.

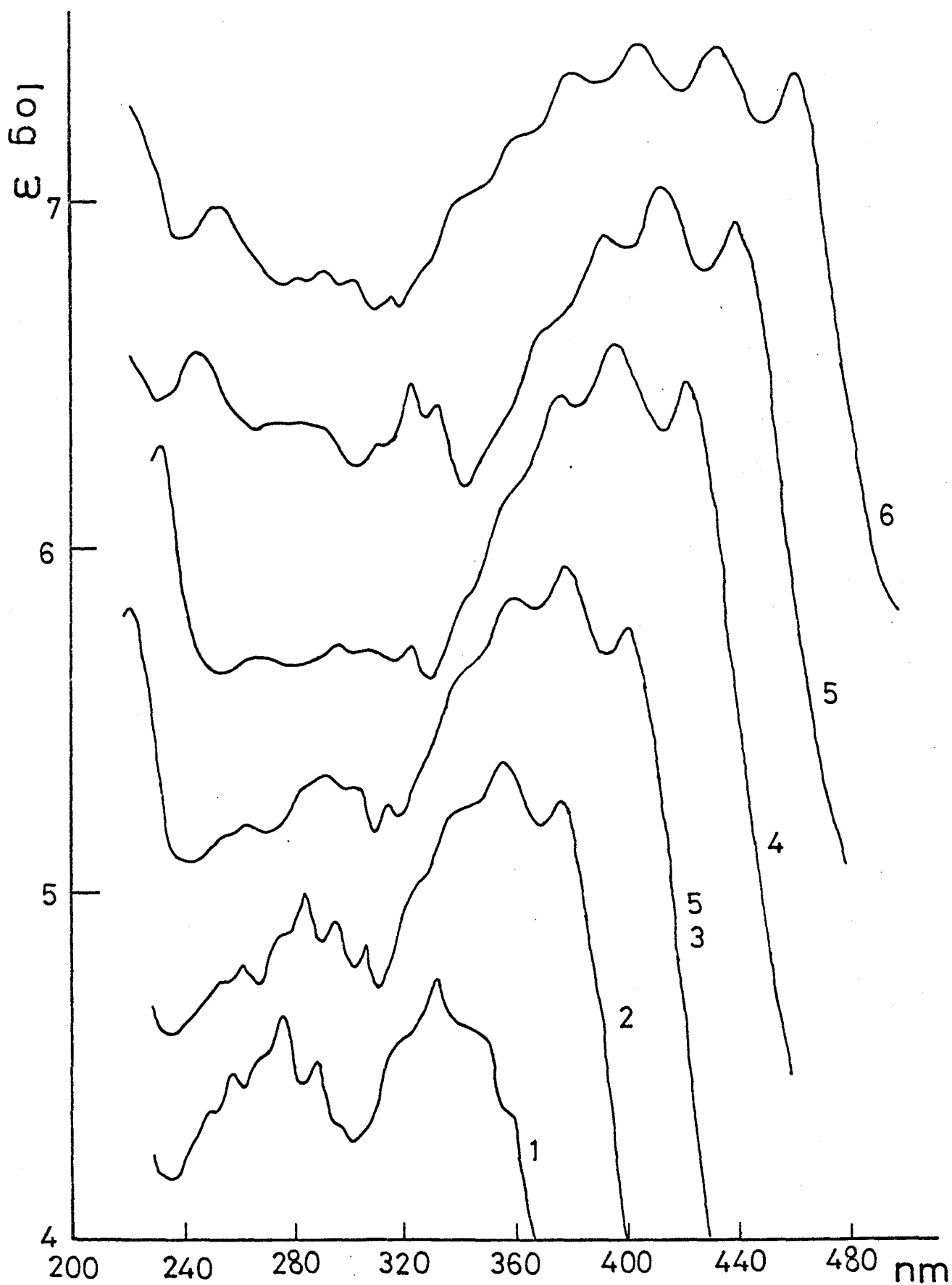


Fig. 4 Absorption curves of di-(2-naphthyl)polyenes. Each curve, except for the lowest one, has been displaced upward by a 0.5 log ϵ unit increment from one immediately below it.

Table 4. Electronic spectral data of di-(1-naphthyl)polyenes

n	λ_{max} (ϵ) in nm in tetrahydrofuran				
1	237 (47,100)	341 (20,300)			
2	242.3 (39,400)	270* (12,000)	362.5 (38,000)		
3	247.5 (30,700)	281.5 (11,400)	381 (52,900)		
4	252.5 (30,900)	280 (12,800)	292 (13,800)	406.5 (52,900)	
6	247.5 (18,500)	260 (20,700)	296.5 (10,100)	299 (11,200)	436.5 (107,700)

An asterisk indicates shoulder.

Table 5. Electronic spectra data of di-(2-naphthyl)polyenes

n	λ_{max} (ϵ) in nm in tetrahydrofuran					
1	249 (23,200)	257.5 (30,000)	267.7 (33,100)	276 (44,600)	287.5 (33,100)	297* (20,900)
	320* (37,700)	333 (51,900)	347* (39,400)	357* (23,170)		
2	240* (13,500)	253 (17,600)	261.7 (19,400)	275 (24,000)	284.5 (31,600)	295 (26,700)
	305.8 (22,000)	342 (55,600)	356 (76,200)	377 (59,300)		
3	222 (66,700)	256 (14,500)	262 (15,500)	265 (15,700)	284.5 (20,700)	291 (22,000)
	301.5 (20,300)	315 (18,400)	343* (43,500)	360 (69,900)	379 (88,700)	401 (86,200)
4	232 (62,700)	268 (15,000)	286 (14,700)	296.5 (16,600)	308.5 (16,600)	323.5 (16,500)
	379 (86,100)	399 (123,000)	423 (104,000)			
5	245.5 (37,500)	273 (23,200)	283 (23,200)	292* (21,600)	312 (20,400)	324.5 (30,000)
	333.5 (25,200)	373* (43,700)	393 (79,900)	415 (110,700)	441 (88,000)	
6	251.5 (30,200)	265* (23,000)	280.5 (10,000)	290 (23,000)	301.5 (20,900)	314.5 (19,300)
	340* (35,300)	347 (35,900)	362* (46,900)	382 (71,700)	404 (88,400)	433 (86,800)
	462 (71,700)					

An asterisk indicates shoulder.

Table 6. Spacing between λ_1 and λ_2 . (cm^{-1})

n	1	2	3*	4	5	6
2-naphthyl	1210	1560	1450	1420	1420	1440
2-phenanthryl	960	1440	1490	1570	1480	1470
3-phenanthryl	1630	1390	1440	1430	1530	1470
2-fluorenyl	1370	1560	1510	1410	1460	1440

筆者が目的としている規則性を論じるためには、長波長部にはっきりした振動構造が現われておらねばならず、合成したポリエンの中で5系列について調べることができた。振動構造の中で、最長波長のものについて、 n のべき数をいろいろ変え、各べき数について最小自乗法により実験式を求め、実験値の直線からの偏差値を比較した。そこで偏差値のもとも小さな実験式を最適と考えた。又筆者の観点から、*diphenyl-polyenes*¹⁸⁾ 及び *polyenes* $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ ¹⁹⁾ についても改めて検討したところ、興味ある結果をえた。取りあげた波長を Table 7 に、最適実験式および偏差値を Table 8 に示した。又 Table 8 には、比較のため、ポリンの実験式¹⁰⁾ も引用した。

Table 7.

n	1	2	3	4	5	6
phenyl ¹⁸⁾	319	352	377	404	424	445
2-naphthyl	347	377	401	423	441	462
2-phenanthryl	360	392	414	436	455	471.5
3-phenanthryl	379	399	420	440	458	474
2-fluorenyl	382	404	424	442	461	476.5
2-pyrenyl	359	385	410	431	452	470
H- ¹⁹⁾			268	304	334	364

18) K.W. Hausser, R. Kuhn, and A. Smakula; *Z. Phys. Chem.* **B29**, 363 (1935)19) F. Sondheimer, D.A. Ben-Efraim, and R. Wolovsky; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1675 (1961)

Table 8. Experimental formulae of polyenes and polyynes.

R	ポリエー	偏差値	ポリイ
H-	$\lambda = 132.3n^{0.5} + 39$	0.8	
phenyl	$\lambda = 65.2n^{0.6} + 253$	1.0	$\lambda = 33.0n^{1.0} + 263$
2-phenanthryl	$\lambda = 57.9n^{0.6} + 303$	0.8	$\lambda = 13.9n^{1.3} + 333$
2-naphthyl	$\lambda = 45.4n^{0.7} + 302$	1.0	$\lambda = 15.5n^{1.3} + 319$
2-pyrenyl	$\lambda = 44.6n^{0.7} + 314$	0.7	$\lambda = 12.6n^{1.4} + 327$
3-phenanthryl	$\lambda = 30.3n^{0.8} + 348$	1.0	$\lambda = 10.8n^{1.4} + 347$
2-fluorenyl	$\lambda = 29.5n^{0.8} + 353$	0.6	$\lambda = 9.0n^{1.5} + 350$

unit; nm

H-(CH=CH)_n-H のポリエーの場合、偏差値(σ)からみると、 $\lambda = 195.0 n^{0.4} - 36$ (σ=0.5), 又は $\lambda = 95.4 n^{0.6} + 84$ (σ=0.6) が最適という結果になるが、あとで述べるように定数項が負の値をとることは考えられず、又理論的取扱い²¹⁾の点からも $\lambda \propto n^{0.5}$ とするのがもっともよいと考えた。

Table 8 の偏差値からわかるように、各系列において λ と相当する n^x との間には、むしろよい直線性が成立している。一般式を $\lambda = a n^x + b$ で表わすと、 a の値は芳香核とポリエー鎖の共役しやすさの程度を意味し、 x の値は二重結合が増加していく時の共役の強さにおよぼす効果の指標であり、 a, x 共に芳香核の種類と置換位置によって変化する。 b の値は *biaryl* が仮想的平面構造をとる場合の λ_{max} に相当すると考えられる。事実、Table 8 の *polyenes* と *polyynes* の両実験式の b 値をくらべてみると、よく一致している。 a の値はポリエーの方がポリイのものより大きく、ポリエーの方が末端基と共役しやすいことを意味している。ところが x の値はポリイの方が大きな値なので、 n が増加していくと、ポリイ鎖の共役能力がポリエー鎖のそれをはるかに上回るようになる。

21) H. Kuhn; J. Chem. Phys. 16, 840 (1948)

このような共役の性質の差異が、分子のどのような電子状態にもとづいているものであるかということについて知見をえるために、分子軌道法を使って調べた。²²⁾ 西本により交互炭化水素のL_aバンドの波長 λ_{\max} と、その分子の最高被占準位と、最低空軌道のHMOエネルギー差 Δm (β 単位)の間には、次式の関係が成立することが示された。²³⁾ この式は *diarylpoly-*

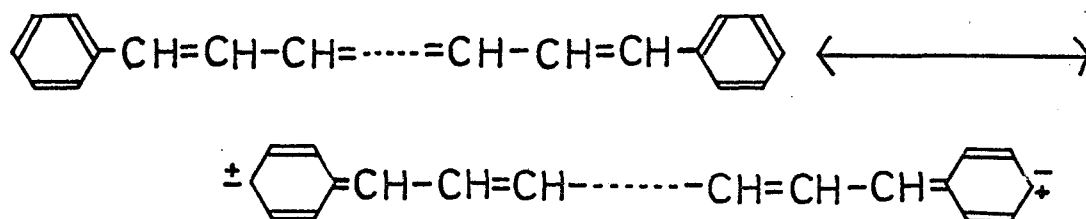
$$\lambda_{\max} = 474 \times (\Delta m)^{-1/2} - 145 \quad (\text{nm})$$

ynes の λ_{\max} を計算で求める際に使われたが、実測値とよい一致を示した¹⁰⁾ことから、*diarylpolyenes*にもこの式を使って計算した。

poly-ynes の場合、共有結合構造とクムレン型分極構造の共鳴混成体を考え、共鳴積分 $\beta_{C\equiv C}$ および β_{C-C} がアセチレン結合の数(n)と共に変化するとして仮定した *modified bond-alternation approximation method* (MBA法)を用いてHMOエネルギーを計算して前式から実測値とほぼ一致する結果をえた。*poly-enes* の場合にも類似の共鳴混成体を考え、MO計算をしたのであるが、実測値とかけはなれた値しか得られなかった。使用した共鳴積分値は次の通りである。

$$\beta_{C\equiv C} = [1 + 0.5/(n+4)]\beta, \quad \beta_{C-C} = [1 - 0.5/(n+4)]\beta, \quad \beta_{C=C} = \beta$$

$C\equiv C$ は芳香核の結合,



22) Computerを使う計算は、大阪市立大学理学部の西本吉助助教授にお願ひした。

23) K. Nishimoto; Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 645 (1966)

それで次に通常用いられる *bond-alternation approximation method* (BA法) で計算をおこなった。使用した共鳴積分値は次の通りである。

$$\beta_{c=c} = 1.1\beta, \beta_{c-c} = 0.9\beta, \beta_{c\equiv c} = \beta, \quad c\equiv c \text{ は芳香核の結合}$$

この結果は、実測値によく一致した。両方法による λ_{\max} の計算値を Table 9 に示した。

Table 9. Calculated values of λ_{\max}

	method	n=1	2	3	4	5	6
H-phenyl	BA	175	245	298	339	372	399
	MBA	294	339	380	412	452	485
2-naphthyl	BA	294	334	367	395	418	438
	MBA	337	368	401	434	465	496
2-phenanthryl	BA	337	362	388	411	431	448
	MBA	318	355	392	427	460	492
3-phenanthryl	BA	318	351	379	404	425	444
	MBA	351	379	410	441	472	501
2-pyrenyl	BA	351	375	398	418	437	453
	MBA	299	357	382	418	453	485
	BA	299	336	369	396	419	438

unit; nm

MBA = modified bond-alternation approximation method

BA = bond-alternation approximation method

この計算結果は *poly-enes* では電子状態において分極構造の寄与がほとんどないことを意味している。

最後に各系列について最長波長 λ_{\max} を n^* に対してプロットしたものを Fig. 5 に示した。又 *bond-alternation approximation method* により計算された値も同時にプロットした。

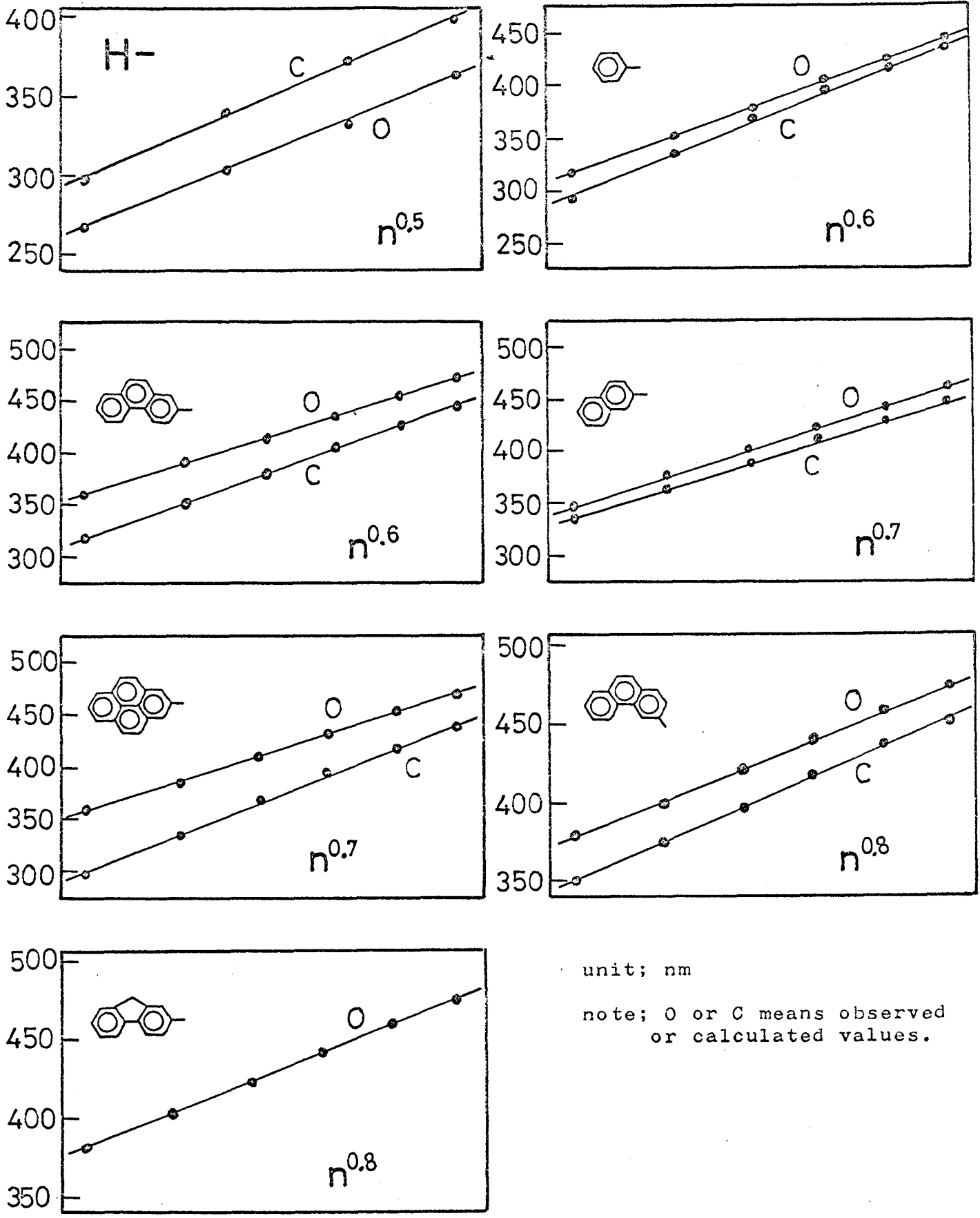


Fig. 5 Plots of observed and calculated values vs. n^x .

4. 実験の部

1-naphthylmethyltriphenylphosphonium chloride (IVa)

1-chloromethylnaphthalene 12.3g (0.070 equiv) と triphenylphosphine 20.2g (0.077 equiv) を無水キシレン 100cc にとかしてかきまぜながら加熱還流すると、すぐに白色沈殿が生成。吸引口過、ベンゼンで洗浄後減圧乾燥。33.1g (定量的)。エタールから再結晶して無色板状晶を得た。m.p. 292-301°C (dec.)

分析 Calcd. for $C_{29}H_{24}ClP$, C 79.35%, H 5.51%, Cl 8.08%
 Found , C 79.62%, H 5.38%, Cl 8.15%

2-hydroxymethylnaphthalene (XIVb)

無水エーテル 200cc に $LiAlH_4$ 6.50g (0.171 equiv) をとかした溶液に、加熱かくはんしながら、methyl 2-naphthoate 32.8g (0.171 equiv) を無水エーテル 200cc と THF 50cc の混合溶媒にとかした溶液を 30 分間で滴下。3 時間加熱還流したのち、氷水で冷し、メタール 60cc を加えて、一晩かくはんする。HCl を含む NH_4Cl 飽和氷溶液にデカントして、二層分離。水層をエーテルで抽出後、有機層を合わせて、 Na_2CO_3 水、水の順に洗浄して、 Na_2SO_4 で乾燥。減圧で溶媒を留去して、無色結晶 27.1g (97.1%) を得た。エタールから再結晶。m.p. 80-82°C (lit. value²⁴⁾ 80-80.5°C)

2-naphthaldehyde (IIb)

CrO_3 31.5g (0.32 equiv) とピリジン 350cc から作った complex を氷水で冷し (XIVb) 15.8g (0.10 equiv) をピリジン 40cc にとかした溶液を加えると、直ちに黒変。1 時間氷水で冷やした後 2 時間室温 (20°C) で放置。氷にデカントしてエーテル 15ℓ で抽出、10% HCl, 水, 10% Na_2CO_3 , 水の順で洗浄した後、硫酸マグネシ

²⁴⁾ Eug. Bamberger, and O. Boekmann; Chem. Ber. 20, 1115 (1887)

ウムで乾燥。減圧で溶媒を留去すると、無色結晶 14.8g (95%) が得られた。
四塩化炭素又はエタールから再結晶。m.p. 60-61°C (lit. value²⁵⁾ 61°C)

2-bromomethylnaphthalene (III_b)

(XIV_b) 5.0g (0.032 mol) を CHCl₃ 70cc にとかし、ピリジン 1cc を加えて、氷水で冷やし、かきませながら PBr₃ 9.6g (0.035 mol) を CHCl₃ 15cc にとかした溶液を滴下。室温で1時間かくはんし、氷水で冷やして、氷片を少量入れて分解した後、氷水にテカント。二層分離、水層を CHCl₃ で抽出して、有機層と合わせ、NaHCO₃ 水、水の順で洗淨後、硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して無色結晶 6.1g (87.1%) を得た。エタールから再結晶。
m.p. 53-55°C (lit. value²⁶⁾ 48°C)

2-naphthylmethyltriphenylphosphonium bromide (IV_b)

bromide (III_b) 5.60g (0.0253 mol) を無水ベンゼン 100cc にとかし、tri-phenylphosphine 6.71g (0.0256 mol) を無水ベンゼン 100cc にとかした溶液を加えてかきませながら、4.5時間加熱還流。吸引口過、ベンゼンで洗淨後、減圧乾燥して無色結晶 11.4g (93.4%) を得た。エタールから再結晶。
m.p. 251-252°C (lit. value²⁷⁾ 248-251°C (dec.))

3-(1'-naphthyl)-2-propenal (VII_a)

2-propenal (VI_a) 4g (0.022 mol) と NaBH₄ 1.5g (0.040 mol) にイソプロピルアルコール 200cc を加え、2時間加熱還流したのち、冷やし減圧濃縮した。0.6N-HCl を加えてからエーテルで抽出、水で洗淨、硫酸マグネシウムで乾燥。溶媒を減圧留去して得

25) G.W. Monier-Williams ; J. Chem. Soc. 89, 273 (1906)

26) P. Mamalis, J. Green, and D. McHall ; J. Chem. Soc. 229 (1960)

27) J. P. Geerts, and R. H. Martin ; Bull. Soc. Chim. Belges. 69, 563 (1960)

色液体 3.08g (76.2%) を得た。

3-(1'-naphthyl)-2-propenyl bromide (VIIa)

2-propenal (VIIa) 3.08g (0.017 mol) を 50 cc の CHCl_3 にとかし, 10 滴の無水ピリジンを加えてかくはんしながら, PBr_3 2.16g (0.0080 mol) を 20 cc の CHCl_3 にとかした溶液を 30 分間で滴下。20 時間後 冷やし, 氷を少し加えて分解し, 氷水にあげて二層分離。水層を CHCl_3 で抽出, 水, NaHCO_3 飽和水溶液, 水で洗淨してから, 硫酸マグネシウムで乾燥。溶媒を減圧留去してから, CCl_4 を加えてとかし口過した。口液を減圧濃縮して生じた結晶を吸引口過, CCl_4 で洗淨, 減圧乾燥してわずかに褐色がかかった黄色結晶を得た。4.09g (定量的)。m.p. 56-57°C

3-(1'-naphthyl)-2-propenyltriphenylphosphonium bromide (IXa)

bromide (VIIIa) 4.09g (0.016 mol), triphenylphosphine 5.56g (0.021 mol) を無水トルエン 70 cc にとかして, 17 時間加熱還流。生じた淡黄色結晶を吸引口過, トルエンで洗淨, 減圧乾燥。8.21g (98.1%)。エーテルから 2 回再結晶して, 無色結晶を得た。m.p. 238-240°C

分析 Calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{PB}_3$, C 73.09%, H 5.14%, Br 15.68%
 Found , C 73.28%, H 5.25%, Br 15.29%

5-(1'-naphthyl)-2,4-pentadienal (Xa)

methoxybutenyne 1.58g (0.019 mol) の Grignard 試薬に氷冷下, 1-naphthaldehyde (IIa) 1.0g (0.0064 mol) を THF 20 cc にとかした溶液を 25 分間で滴下。1 晩かくはんした後, 氷と塩の寒剤で冷やし, 飽和 NH_4Cl 水 50 cc を滴下。二層分離, 水層をエーテル抽出して, 有機層と合わせた。乾燥後溶媒を減圧留去して, 暗赤色液体を得た。

LiAlH₄ 0.72g (0.019equiv) を無水エーテル 20cc にといた溶液に、かくはんしながら暗赤色液体を無水エーテル 20cc にといた溶液を氷と塩の寒剤で冷やしながら 40 分間で滴下。室温で 6.5 時間かくはんしたのち、氷で冷やし、酢酸エチル 5cc とエーテル 6cc の混合溶液を滴下。酢酸エチル 3.5cc, 水 3cc, 4N-H₂SO₄ 27cc を順次滴下した後、1 晩かくはん。二層分離、エーテル抽出して、エーテル層を合わせ、飽和 NaHCO₃ 水、水の順で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濃縮して、褐色液体 1.11g を得た。アルミナのクロマトグラムをおこなったが精製できなかった。IR; $\nu_{\text{C=O}}$ 1670, $\delta_{\text{C-H}}$ 980 cm⁻¹.

3-(2'-naphthyl)-prop-1-yn-3-ol (VIa) を経る 3-(2'-naphthyl)-2-propenal (VIb) の合成

THF 40cc に、かくはん下アセチレンを通しながら ethylmagnesium bromide (Mg 1.2g (0.057 グラム原子) と C₂H₅Br 7.0g (0.064 equiv) と THF 30cc から調製) の溶液を少量づつ加える。氷冷して 2-naphthaldehyde (IIb) 5.0g (0.032 equiv) を THF 10cc にといた溶液を滴下。氷水で冷やしたまま、1 晩かきませる。飽和 NH₄Cl 水 150cc にあけて二層分離、水層をエーテル 200cc で抽出。有機層を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、得られた oil をベンゼンにとかして 10g のアルミナのクロマトグラムを通し、減圧でベンゼンを留去して淡黄色結晶 6.1g を得た。この結晶 (VIa) を精製せずに、ジオキサン 150cc, 水 25cc, 濃硫酸 3cc の混合溶媒にとかし、30 時間加熱還流。水 280cc にあけて、ベンゼン 300cc で抽出。抽出液を 10% Na₂CO₃ 50cc, 水 100cc で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して褐色結晶を得た。エーテルとベンゼンの混合溶媒にとかし、NaHSO₃ 飽和水溶液と 3 時間かきませで吸引口過。得られた付加物を希 NaOH 水溶液で分解し、ベンゼンで抽出。氷で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去したのち、50cc のベンゼンにとかし、Woelm のアルミナ 4g の層を通し、溶媒を減圧留去して淡黄色結晶 1.26g (21.6%) を得た。

m.p. 119-122°C (lit. value 118-119°C²⁸⁾, 125°C²⁹⁾)

ethoxyacetylene を使う 3-(2'-naphthyl)-2-propenal (VIb) の合成

液体アンモニア 160 cc 中, Li 2.1 g (0.303 g 原子) を加えて amide に変え, -60°C でかきませながら, chlorovinylether 16.52 g (0.16 mol) を THF 15 cc にとかした溶液を 20 分間で滴下。-60°C でさらに 1.5 時間かきませた後, aldehyde (IIb) 5.95 g (0.0381 mol) を THF 50 cc にとかした溶液を 30 分間で滴下。-40~-30°C で 1 晩かきませた後, -60°C にして NH₄Cl 18 g を少しづつ投入。15 分間かきませた後, アンモニアを蒸発させ, 室温にもどした。飽和 NH₄Cl 水 200 cc にあけて二層分離。エーテル 500 cc で抽出後, 硫酸マグネシウムで乾燥。減圧濃縮して, 赤色 oil を得た。ベンゼンにとかして アルミナ 5 g のカラムを通し, 濃縮して, 赤色 oil を得た。

LiAlH₄ 2.01 g (0.0528 mol) を無水エーテル 70 cc にとかし, 氷水で冷やしてかきませながら, 上で得られた赤色 oil を無水エーテル 30 cc にとかした溶液を滴下。室温で 1 晩かきませた後, 氷水で冷やし, 酢酸エチル 10 cc を滴下し, 次に 6N-H₂SO₄ 100 cc を滴下。室温で 7 時間かきませた後, 二層分離し, 水層をエーテルおよびベンゼンで抽出。NaHCO₃ 水, 水で洗浄, 硫酸ナトリウムで乾燥後, 濃縮して 橙黄色結晶を得た。ベンゼンに溶かし, Woelm のアルミナ 15 g のカラムを通し濃縮して 黄色結晶 4.5 g (64.8%) を得た。エーテルから再結晶。

m.p. 122-124°C (lit. value 118-119°C²⁸⁾, 125°C²⁹⁾)

3-(2'-naphthyl)-2-propenal (VIIb)

propenal (VIb) 1.91 g (0.0105 mol) を THF 50 cc にとかした溶液に NaBH₄

28) S. Israelashvili, Yehuda Gottlieb, Meira Imber, and Abraham Habas; J. Org. Chem. 16, 1519 (1951)

29) C. Jutz; Chem. Ber. 91, 1867 (1958)

0.48g (0.0127 mol) を固体のまま加えてかきまぜながら, 1時間加熱還流した。減圧濃縮した後, 希HClで分解。ベンゼンで抽出し, NaHCO₃水で洗浄, 硫酸ナトリウムで乾燥後, 減圧濃縮し, 黄色結晶 1.83g (94.8%) を得た。CCl₄ から再結晶, m.p. 103-105°C

分析 Calcd. for C₁₃H₁₂O, C 84.75%, H 6.57%
Found, C 84.43%, H 6.44%

3-(2'-naphthyl)-2-propenyl bromide (VIIb)

propenal (VIIb) 0.96g (0.00522 mol) を70%アルコール 30cc にとかし, ピリジン 1cc を加え, 氷水で冷やしてかきまぜながら, PBr₃ 1.42g (0.00524 mol) を70%アルコール 10cc にとかした溶液を滴下。1時間室温 (10°C) でかきまぜた後, 氷水で冷やし, 氷片を投入。減圧で70%アルコールをほとんど留去したのち, 水にあげ, ベンゼンで抽出。NaHCO₃水, 水の順で洗浄, 硫酸ナトリウムで乾燥後, 減圧濃縮し, 無色結晶 0.9g (90%) を得た。

3-(2'-naphthyl)-2-propenyltriphenylphosphonium bromide (IXb)

bromide (VIIb) 0.9g (0.0036 mol) と triphenylphosphine 0.91g (0.0037 mol) を無水ベンゼン 50cc にとかし, 2日間かきまぜた後, 吸引口過をして, 白色結晶 1.48g (80.0%) を得た。エタノールから再結晶, 無色板状晶, m.p. 235-236°C

分析 Calcd. for C₃₁H₁₆PBr, C 73.09%, H 5.14%, Br 15.69%
Found, C 73.50%, H 5.31%, Br 15.54%

5-(2'-naphthyl)-2,4-pentadienal (Xb)

窒素気流中, C₂H₅MgBr (0.04 mol) の THF 溶液 (40cc) に, methoxybutenyne 4.45g (0.054 mol) を THF 30cc にとかした溶液を 40-45°C で滴下。しばらく

40°C 附近でかきませた後、氷水で冷やし、aldehyde (IIb) 5.0g (0.032 mol) を THF 30cc にとかした溶液を滴下して、一晩 0°C でかきませた。氷冷した飽和 NH₄Cl 水 150cc にあけ二層分離、エーテルで抽出し、有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥。減圧濃縮して得られた oil をベンゼンにとかして、アルミナのフロマトグラムを通し、減圧濃縮すると赤色 oil が得られた。

LiAlH₄ 1.53g (0.0404 mol) を無水エーテル 100cc にとかし、氷水で冷やしてかきませながら、上で得られた oil を無水エーテル 50cc にとかした溶液を滴下。2時間室温 (18°C) でかきませた後、酢酸エチル 20cc を滴下して室温で30分間かきませた。氷水で冷やして 9N-H₂SO₄ 80cc を滴下し、1日かきませた。二層分離して、ベンゼンで抽出し、NaHCO₃ 水、水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥。減圧濃縮すると結晶が析出したので、吸引ろ過し、エーテルで洗浄した後、減圧乾燥して、黄褐色結晶 3.64g (54.6%) を得た。CCl₄ から再結晶、m.p. 135-137°C (dec).

分析 Calcd. for C₁₅H₁₂O, C 86.51% , H 5.81%
 Found , C 86.11% , H 5.78%

5-(2'-naphthyl)-2,4-pentadienol (XIb)

THF 90cc とエーテル 10cc の混合溶媒によくすりつぶした NaBH₄ 0.36g (0.0096 mol) をけんたくさせてかきませながら、pentadienal (Xb) 2.0g (0.0096 mol) を THF 30cc にとかした溶液を滴下。1時間加熱還流し、1時間室温でかきませた後、減圧で約 1/3 量に濃縮。希 HCl で分解後、二層分離し、ベンゼンで抽出。NaHCO₃ 水、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥。減圧濃縮すると、黄色結晶 1.98g (98.1%) が得られた。

5-(2'-naphthyl)-2,4-pentadienyl bromide (XIIb)

pentadienal (XIb) 1.98g (0.0094 mol) を THF 40cc にとかし、ピリジン 2cc を加えて

氷水で冷やし かきませながら PBr_3 2.55g (0.0094 mol) を THF 10cc にとかした溶液を滴下。室温 (19°C) で 1.5 時間 かきませ、氷水で冷やして氷片を少量投入した。減圧で THF をかなり留去した後、ベンゼンで抽出し、 NaHCO_3 水、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥。減圧濃縮して黄色結晶 1.57g (61.0%) を得た。

5-(2'-naphthyl)-2,4-pentadienyltriphenylphosphonium bromide (XIIIb)

bromide (XIIIb) 1.57g (0.00575 mol) と triphenylphosphine 2.10g (0.00802 mol) を無水ベンゼン 60cc にとかし、かきませながら加熱還流すると、白色沈殿を生じた。吸引口過、洗浄して淡黄色粉末 2.26g (93.3%) を得た。エタールより 3 回再結晶。無色結晶, m.p. 217.7-219.1°C (dec.)

分析 Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{PBr}$, C 74.02%, H 5.27%, Br 14.92%
Found, C 73.51%, H 5.30%, Br 15.15%

1,2-di-(1'-naphthyl)ethylene (I_{2a})

窒素気流中で phosphonium salt (IVa) 8.8g (0.020 mol) を無水ベンゼン 65cc にかくはんけんたくさせておき、phenyllithium のエーテル溶液 20.5cc (0.020 mol) を滴下。30分後、深赤色溶液に aldehyde (IIa) 3.4g (0.022 mol) を無水ベンゼン 10cc にとかした溶液を滴下。さらに 111 時間 かくはんをつづけ、生成した黄赤色沈殿を吸引口過。この沈殿をベンゼンで抽出し、エタールを加えると、淡黄色沈殿が生じたので、吸引口過。得られた結晶 1.5g (34%) をエタールから 3 回再結晶した後、ベンゼンにとかして 10g のアルミナでクロマト過をおこない、さらに 1 回シクロヘキサンから再結晶した。淡黄色結晶, m.p. 160-162°C (lit. value³⁰⁾ 158.5-159°C)

分析 Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$, C 94.25%, H 5.75%
Found, C 94.55%, H 5.79%

³⁰⁾ W. Wislicenus, and H. Wren; Chem. Ber. 38, 502 (1905)

1,4-di-(1'-naphthyl)-1,3-butadiene (I_{2a})

窒素気流中, かくはん下で phosphonium salt (IVa) 1.38g (0.0032モル) を無水ベンゼン 20cc にけんたくさせ, phenyllithium のエーテル溶液 5cc (0.0032モル) を滴下。50分後, propenal (VIa) 0.568g (0.0031モル) を無水ベンゼン 10cc にとかした溶液を滴下して, 20時間かくはん。生じた沈殿を吸引口過し, 得られた沈殿を熱トルエンで抽出して, 抽出液を濃縮。得られた輝黄色針状晶 0.678g (71.1%) を活性炭処理したのち, ベンゼンにとかしてアルミナのクロマト過をおこない, ついで酢酸から3回再結晶して黄色結晶を得た。m.p. 173-173.5°C (lit. value²⁸, 170°C)

分析 Calcd. for C₂₄H₁₈, C 94.08%, H 5.92%
Found, C 94.37%, H 5.98%

1,6-di-(1'-naphthyl)-1,3,5-hexatriene (I_{3a})

窒素気流中, phosphonium salt (IXa) 3.08g (0.0060モル) を無水ベンゼン 40cc にけんたくさせておき, phenyllithium のエーテル溶液 7.72cc (0.0060モル) を滴下し, 30分後, propenal (VIa) 1.0g (0.0055モル) を無水ベンゼン 20cc にとかした溶液を冷却下に滴下。15時間かくはんし, 吸引口過して得た沈殿を熱トルエンで抽出して濃縮。析出した結晶を吸引口過し, ベンゼンで洗淨, 減圧乾燥して, 黄色結晶 1.50g (82.4%) を得た。熱口過を2回, ベンゼンから3回再結晶した。黄色結晶, m.p. 217-219°C.

分析 Calcd. for C₂₆H₂₀, C 93.94%, H 6.06%
Found, C 93.93%, H 6.33%

muconic aldehyde (XV) を使う 1,8-di-(1'-naphthyl)-1,3,5,7-octatetraene (I_{4a}) の合成

窒素気流中, かくはん下で phosphonium salt (IVa) 1.317g (0.0030モル) を無水ベンゼン 40cc にけんたくさせておき, phenyllithium のエーテル溶液 5.8cc

(0.0030モル)を滴下。40分後, *muconic aldehyde* (XV) 0.110g (0.0010モル)を無水ベンゼン10ccにとかした溶液を滴下。1晩かくはんした後, 吸引口過して得た沈殿を熱ベンゼンで抽出。濃縮して析出した結晶を加熱してといた後, 一夜放置して生じた結晶を吸引口過して, 黄色結晶 0.36g (定量的)を得た。ベンゼンから3回再結晶し, Woelmのアルミナでクロマト過を1回おこなった。

m.p. 225.7-225.8°C

分析 Calcd. for $C_{28}H_{22}$, C 93.81%, H 6.19%

Found, C 93.84%, H 6.13%

pentadienal (Xa)を用い, 1,8-di-(1'-naphthyl)-1,3,5,7-octatetraene (I_{9a})の合成

窒素気流中, かくはん下で *phosphonium salt* (IXa) 1.28g (0.0025モル)を無水ベンゼン20ccにけんだくさせておき, *phenyllithium*のエーテル溶液10cc (0.0025モル)を10分間で滴下。35分後, *pentadienal* (Xa) 0.455g (0.0022モル)を無水ベンゼン10ccにとかした溶液を15分間で滴下した。24時間かくはんしたのち, 吸引口過して得られた橙赤色の沈殿を熱トルエンおよび熱ベンゼンで抽出。抽出液を約半量に濃縮してから2gのWoelmアルミナを加えて加熱し, 5gのWoelmアルミナのカラムを通した。濃縮して得られた結晶 0.505g (64.5%)をベンゼンにとかして熱口過した後, トルエンから再結晶。黄色結晶, m.p. 222.4-225.1°C

分析 Calcd. for $C_{28}H_{22}$, C 93.81%, H 6.19%

Found, C 93.88%, H 6.38%

1,12-di-(1'-naphthyl)-1,3,5,7,9,11-dodecahexaene (I_{6a})

窒素気流中 かくはん下で, *phosphonium salt* (IXa) 1.528g (0.0030モル)を無水ベンゼン40ccにけんだくさせておき, *phenyllithium*のエーテル溶液5.8cc (0.0030モル)を滴下。しばらくしてから *muconic aldehyde* (XV) 0.11g (0.0010モル)

を無水ベンゼン10ccにとかした溶液を滴下。室温で2日間かくはんした後、濃縮して得られた沈殿を熱ベンゼン(500cc)で抽出。濃縮して得た茶色結晶0.563g(定量的)をトルエンから1回再結晶し、トルエンにとかして1.5gのWoelmアルミナのカラムを通して、さらにトルエンより2回再結晶。橙色結晶。

m.p. 240-242°C

分析 Calcd. for $C_{32}H_{26}$, C 93.62%, H 6.38%

Found, C 93.44%, H 6.32%

1,2-di-(2'-naphthyl)ethylene (I_{1b})

窒素気流中 phosphonium salt (IVb) 2.321g (0.0048モル) を無水ベンゼン40ccにかきまぜながらけんだくさせて、0.635N-phenyllithiumのエーテル溶液7.5cc (0.0048モル) を滴下。1時間後、aldehyde (IIb) 0.726g (0.0047モル) の無水ベンゼン溶液15ccを滴下して、1晩かくはん。ベンゼンで熱抽出し、アルミナ3gでクロマト過した後、濃縮した。ベンゼンから再結晶して淡黄色結晶0.968g (74.3%) を得た。m.p. 258-259°C (lit. value, 255°C³¹⁾, 257-258°C²⁷⁾。

分析 Calcd. for $C_{22}H_{16}$, C 94.25%, H 5.75%

Found, C 94.05%, H 5.70%

1,4-di-(2'-naphthyl)-1,3-butadiene (I_{2b})

窒素気流中, phosphonium salt (IVb) 1.049g (0.00217モル) を無水ベンゼン40ccにけんだくさせて、0.53N-phenyllithiumのエーテル溶液4.05cc (0.00215モル) を滴下。30分後 *crotonal* (VIb) 0.383g (0.00210モル) を無水ベンゼン15ccにとかした溶液を滴下し、1晩かくはんした。減圧濃縮後、トルエンで熱抽出し。

31) J. H. Wood, J. A. Bacon, A. W. Meibohm, W. H. Throckmorton, and G. P. Turner ;

J. Am. Chem. Soc. 63, 1334 (1941)

トルエンから再結晶。トルエンにとかして, Woelm アルミナ 2g を加えて加熱還流し熱口過。トルエンから再結晶して, 淡黄色針状晶 0.208g (32.3%) を得た。

m.p. 271-273°C (lit. value²⁸⁾ 268°C)

分析, Calcd. for $C_{24}H_{18}$, C 94.08%, H 5.92%
 Found, C 94.32%, H 5.90%

1,6-di-(2'-naphthyl)-1,3,5-hexatriene (I3b)

窒素気流中 phosphonium salt (IXb) 0.764g (0.0015モル) を無水ベンゼン 50cc にけんだくさせて 0.336N-phenyllithium のエーテル溶液 4.5cc (0.0015モル) を滴下。30分後 propenal (VIb) 0.182g (0.0010モル) を無水ベンゼン 20cc にとかした溶液を滴下して一晩かくはん。ベンゼンおよびトルエンで熱抽出し。抽出液を Woelm のアルミナのカラムを通した後、トルエンから再結晶して黄色結晶 0.121g (36.4%) を得た。m.p. 251-262°C (dec.)

分析 Calcd. for $C_{26}H_{20}$, C 93.94%, H 6.06%
 Found, C 93.82%, H 5.99%

1,8-di-(2'-naphthyl)-1,3,5,7-octatetraene (I4b)

窒素気流中 phosphonium salt (IVb) 1.45g (0.0030モル) を無水ベンゼン 40cc にけんだくさせて, 0.635N-phenyllithium 4.72cc (0.0030モル) を滴下。1時間後, muconic aldehyde 0.11g (0.0010モル) を無水ベンゼン 12cc にとかした溶液を滴下して, 一晩かくはん。ベンゼンで熱抽出し。抽出液を 5g のアルミナのカラムを通し減圧濃縮。トルエンから再結晶して, 黄色結晶 0.330g (92.1%) を得た。m.p. 266-267°C

分析 Calcd. for $C_{28}H_{22}$, C 93.81%, H 6.19%
 Found, C 93.47%, H 6.11%

1,10-di-(2'-naphthyl)-1,3,5,7,9-decapentaene (I5b)

窒素気流中 phosphonium salt (XIIIb) 1.338g (0.0025モル) を無水ベンゼン 40cc にけんたくさせて, 0.277N-phenyllithium 9.0cc (0.0025モル) を滴下。30分後, pentadienal (Xb) 0.416g (0.0020モル) を無水ベンゼン 60cc にとかした溶液を滴下して, 一晩かくはん。ベンゼンおよびトルエンで熱抽出し, 抽出液を 5g の Woelm アルミナのカラムを通した。トルエンから再結晶して橙黄色針状晶 0.252g (32.8%) を得た。m.p. 268-269°C (dec.)

分析 Calcd. for $C_{30}H_{24}$, C 93.71%, H 6.29%
 Found, C 93.66%, H 6.38%

1,12-di-(2'-naphthyl)-1,3,5,7,9,11-dodecahexaene (I6b)

窒素気流中 phosphonium salt (IXb) 1.273g (0.0025モル) を無水ベンゼン 50cc にけんたくさせ, 0.336N-phenyllithium のエーテル溶液 7.45cc (0.0025モル) を滴下。しばらくしてから muconic aldehyde (XV) 0.11g (0.0010モル) を無水ベンゼン 20cc にとかした溶液を滴下して, 一晩かくはん。ベンゼンおよびトルエンで熱抽出し, 抽出液を Woelm のアルミナのカラムを通した。トルエンから再結晶して, 橙色結晶 0.142g (34.5%) を得た。

m.p. 265-273°C (dec.) (昇温速度 10°C/min.)

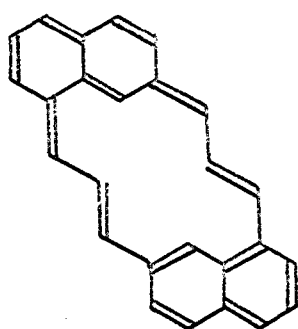
分析 Calcd. for $C_{32}H_{26}$, C 93.62%, H 6.38%
 Found, C 93.64%, H 6.25%

融点は補正していない。電子スペクトルは, 1対の 1cm 石英セルを使い, 室温で Hitachi EPS-3T spectrophotometer で測定した。IR スペクトルは KBr 錠剤法で Hitachi EPI-2 infrared spectrophotometer で測定した。

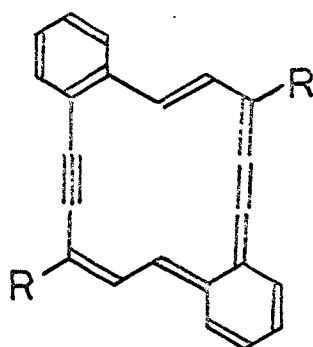
Annulated annulenes の合成的研究

1. 序

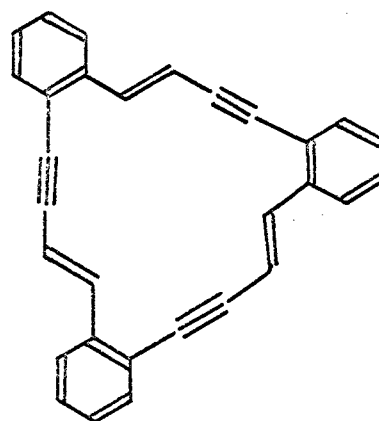
現在の有機化学の指導的原理の一つであるHückel 則についてその有用性と限界が F.Sondheimer を始めとする多数の人々によって研究されてきた¹⁾。単環性 annulene および dehydroannulene は一定の条件のもとで芳香族性をもつことがわかっているが、ベンゼン系縮合芳香核を annelation した annulene については、Hückel 則が成立するかどうか、まだ結論が得られていない。野本により化合物 (I)²⁾、および小島により化合物 (II)³⁾ の合成の試みなどがあるが、はっきりした結論を得るにはいたっていない。化合物 (I), (II) において特徴的なことは、H.A.Staab や他の研究者



(I)

(R = H, CH₃)

(II)



(III)

によって合成された多くの化合物、例えば (III)⁴⁾ では共鳴混成体の一方のケクレ構造式がエネルギー的に安定であるのに対し、(I) や (II) ではエネルギーの等価な

1) F.Sondheimer ; Proc. Roy. Soc. 297A, 173 (1967)

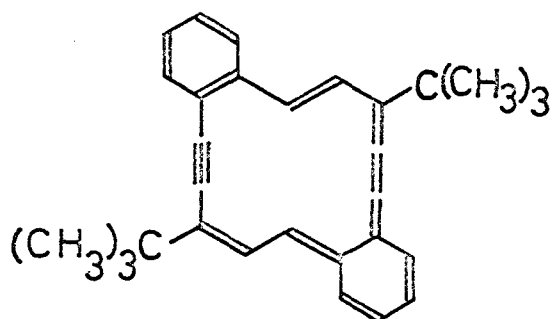
F.Sondheimer ; Accounts of Chem. Reserch, 5, 81 (1972)

2) 野本健雄 ; 大阪大学大学院理学研究科修士論文 (1970)

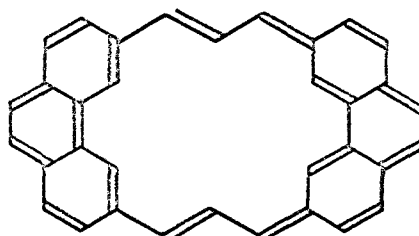
3) 小島隆 ; 大阪大学大学院理学研究科修士論文 (1971)

4) K.Endo, Y.Sakata, S.Misumi ; Tetrahedron Lett. 2557 (1970)

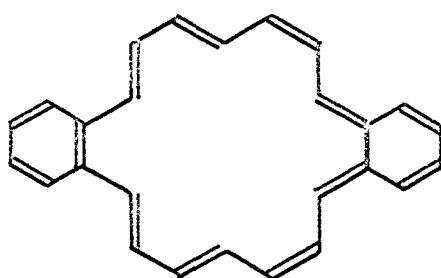
ケクレ構造式が書けることである。すなわち、(I)、(II)では二つの芳香核のうち、一方はかならずキノイド構造を取らざるを得ない。このような化合物はまだ未知なので、筆者は次に示す化合物(IV)、(V)、(VI)の合成を試みたので、その結果をのべる。



(IV)



(V)



(VI)

2. 結果と考察

化合物(IV)において、ベンゼン環が縮環していない化合物は、福井、中川らによって合成されており、⁵⁾類似の方法により(IV)の合成を計画した。その合成経路をFig. 1に示す。

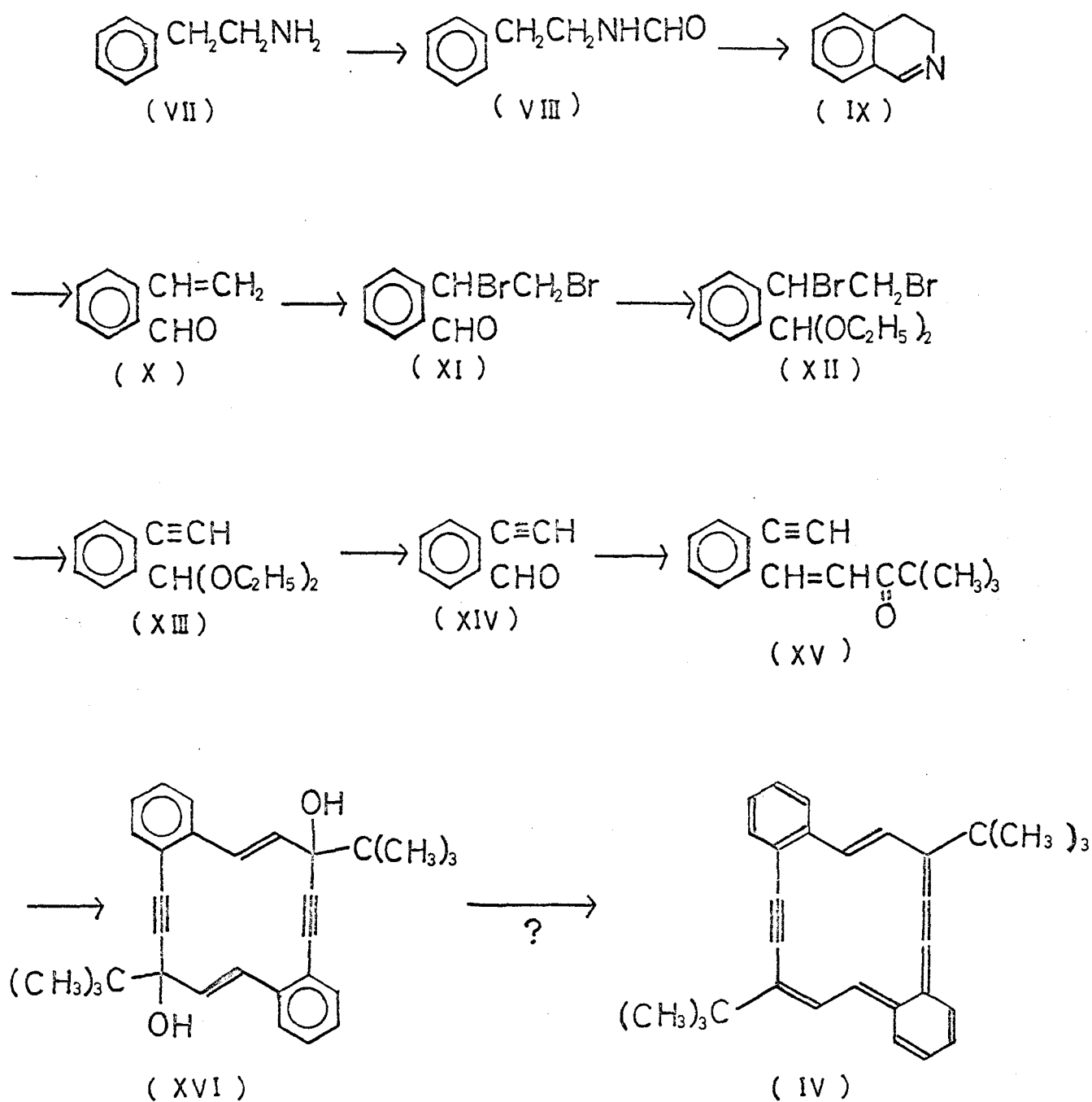


Fig. 1 Synthetic approach of annelated bisdehydro[14]annulene containing two benzene nuclei.

⁵⁾K. Fukui, T. Nomoto, S. Nakatsuji, and M. Nakagawa; *Tetrahedron Lett.* 3157 (1972)

(VII)から(VIII)へは文献⁶⁾に従って、ギ酸と塩をつくらした後、150°Cでの熱分解により合成した。(VIII)をホリン酸と166°Cに熱して3,4-dihydroisopiquinaline (IX)を文献⁷⁾の通りに得た。(IX)は水中では β -(*o*-formylphenyl)ethylamineと平衡にあるので、ジメチル硫酸で4級アンモニウム塩とした後、Hofmann分解をすれば、*o*-formylstyrene (X)が得られる。筆者の場合、文献⁷⁾の収率をだすことはできず、つねに多量のタール状物質が副生した。(X)は不安定な化合物なので、すぐに臭素を付加させた。なお(X)から(XIV)までの合成経路は尾島らにより開発された⁸⁾。(X)の臭素化は低温でおこなわないと、タール状物質が多量に生じる。(XI)をオルトギ酸エチルでアセタール化し、(XII)を単離することなく、沸騰メタール中、KOHと処理して(XIII)にかえる。減圧蒸留で単離した(XIII)を希塩酸と振盪するだけで(XIV)が無色針状晶として得られた。*o*-ethynylbenzaldehyde (XIV)は室温で長期間保存できない。(XIV)をpinacoloneとアルドール縮合させて(XV)を47%の収率で得ることができた。液体アンモニア中、粉末KOHとTHFの存在下に、(XV)は二量化して(XVI)になる。(XVI)の構造は分析、IRスペクトル、NMRスペクトルおよびマスペクトルで確認した。IRスペクトルは3560 cm^{-1} に強く鋭い ν_{OH} を示しており、エチニル基の $\nu_{\text{C-H}}$ の吸収は完全に消えている。NMRスペクトルは、 τ 2.68にmultiplet (フェニル水素)、2.18と3.55に各々doublet ($J=16\text{Hz}$, オレフィン水素)、8.00にbroad singlet (-OH)、8.83にsinglet (*t*-Bu基)を示した。マスペクトルでは二量体(XVI)に相当する m/e 424に弱い分子イオンピークが現われた。

次に二量体グリコール(XVI)から、 SnCl_2 により、-OH基を還元的にひきぬく試みをおこなった。濃塩酸に $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をとかした試薬では何の

6) H. Decker ; Ann. 395, 282 (1913)

7) W.J. Dale, L. Starr, and C.W. Strobel ; J. Org. Chem. 26, 2225 (1961)

8) J. Ojima, T. Yokomachi, and T. Yokoyama ; Chem. Lett., 633 (1972)

変化もおきなかったが、塩化水素を飽和させたエーテルに $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をとがして反応させると、すぐに濃青色に変化したか、すみやかに退色して白色不溶物を多量に含む黄色溶液になった。この溶液は UV スペクトルで長波長部に吸収を示さないの、annulene は含まれていない。又、含まれている物質を同定しようとしてアルミナのカラムクロマトグラムをおこなったが、何も単離することはできなかった。

途中に生じた濃青色溶液中に、目的の annulene が含まれているのではないかと考え、濃青色溶液の安定性について調べてみた。真空中、空气中、窒素ガス中で、その不安定性に差はなかった。熱に対してはいちじるしく不安定で、次のような結果を得た。

室温	1秒以内に分解
氷と塩の寒剤 (-16°C)	数秒から1分以内に退色
-40°C	数分以内に退色
ドライアイスとエタノール (-70°C)	1日位でゆっくり退色

濃青色溶液を生じさせるのは、上記の試薬の他に、塩化水素ガスを飽和させたエーテルと亜鉛末でも効果があつた。この濃青色溶液の NMR スペクトルを -60°C で測定しようとしたが、分解してしまつた。電子スペクトルは技術的な難点から測定できなかった。この濃青色溶液中に radical species が含まれている事も考えられたので、-70~-110°C での温度で、又液体窒素で溶液を凍結させた状態で、さらに half-resonance method で ESR スペクトルを測定したのであるが、radical species は含まれていなかった。

もしこの濃青色溶液中に、目的の annelated annulene が含まれているとしても、今までの結果から単離したり精製したりすることは、現在では無理なので、低

9) ESR スペクトルの測定に関しては、桑田敬治教授と田中寿夫氏にお世話になった。

温での白金黒による接触還元を試みた。エーテルを溶媒に濃青色溶液を生じさせておいて、 -60°C に冷やしてから、 PtO_2 を加え、数時間水素ガスを通じた。濃青色がなかなか消えにくく、最後には黒褐色のタールが器壁に付着して淡黄色溶液が得られた。この溶液から得られたoilを *n*-hexane にとかして、アルミナのカラムを通すと、少量の無色液体又は結晶が得られた。これらの分子量を調べるために、マスペクトルを測ったところ、1回目の実験では 392, 2回目では 428, 3回目では 800 以上に分子イオンピークがみられた。予想値は 404, 又は 416 なので、いずれも一致していない。実験のたびに、マスペクトルの値が変化していることは、単純な還元がおこなわれているとは考えられず、実験中に多量のタールが生じることも考慮すると、還元される前に、白金表面でのなんらかの *polymerization* あるいは分解がおこなわれていると思われる。

以上の結果より *annulene* 生成の可否について明確な結論はでないので、環状グリコール(XVI)のOH基をハロゲンにかえてから脱ハロゲン化反応を試みた。最初 PBr_3 でブrom化しようとしたが、生成物のNMRスペクトルより、二重結合の水素が消えていた。次に SOCl_2 でクロル化をした。室温では分解してしまうが、氷冷下では成功した。クロル化物は不安定であるので、単離精製はしなかった。クロル化物からのクロル原子の引きぬきは、エーテル又はトルエン中、亜鉛末、水銀、分子状銀 (*molecular silver*)¹⁰⁾、又は塩化チオクロム¹¹⁾で試みたが、*annulene* を得ることはできなかった。塩化チオクロム以外の場合は、使用した試料が回収されただけであったが、塩化チオクロムの場合は、構造不明のものに変化してしまった。クロル化物をエタール中、亜鉛末で処理すると、無色結晶が得られた。融点は $131-143^{\circ}\text{C}$ で、NMRスペクトルは

10) 試薬の調製については、井上敏，無機化学製造実験，P.325，裳華房(1949)

活性化については，M. Gomberg；Chem. Ber. 33, 3150 (1900)

11) 試薬の調製については，井上敏，無機化学製造実験，P.263，裳華房(1949)

τ 2.30~2.80 (m, 5H), 3.73 (d, $J=10\text{Hz}$), 4.42 (d, $J=10\text{Hz}$, 1H), 6.45 (m, 2H),
 8.81 (s, 9H), 8.81 (t, $J=7\text{Hz}$, 3H) にピークを示した。マススペクトルより m/e 480 に
 分子イオンピークが現われた。以上の data より、塩素原子の代わりにエトキシ
 基 ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) が置換し、同時に共役系の転位がおこっている事がわかる。この
 結晶を、塩化水素を含有したエーテルと SnCl_2 で処理すると濃青色になっ
 た。又 クロル化物を同様に処理しても濃青色になった。

annelated annulene ができたかどうかについてははっきりした結論を得
 るにはいたらなかったが、実験上の困難により、この研究を中断して別の
annulene の合成にとりかかった。

以前、野本らにより アルドール縮合を利用してナフタリン核を含む
annelated annulene (I) の合成が試みられた⁽¹²⁾が、成功するにはいたら
 なかった。アルドール縮合によって環状化合物を得ることができなかった
 理由の一つは、*annulene* 骨核において、内部水素の立体的反発があ
 るためと考えられたので、そのような立体障害のない *annulene*、すなわち
 フェナントレン核を含む (18) *annulene* (V) の合成を試みた。

合成経路を Fig. 2 に示す。フェナントレン化合物 (XXV) までは参考
 文献があったので、実験の項では、特に改良した実験以外は省略した。

benzyl chloride (XVII) から *bibenzyl* (XVIII) への反応は、小方、鶴田、
 小田によって開発されたものであるが⁽¹³⁾、筆者は洗剤を加えずに反応させた
 結果、抽出が簡単になった上に、収率 (56.5%) が文献⁽¹³⁾ (36.5%) よりも向上した。
bibenzyl (XVIII) を文献⁽¹⁴⁾ に従って、4,4'- α,β -tetrabromobibenzyl (XIX) にかえた。

(12) 野本健雄, 中川正澄; 未発表

(13) 小方芳郎, 鶴田禎二, 小田良平; 理化学研究所彙報, 21, 616 (昭和17年)

(14) S. Bance, H. J. Barber, and A. M. Woolman; J. Chem. Soc., 1 (1943)

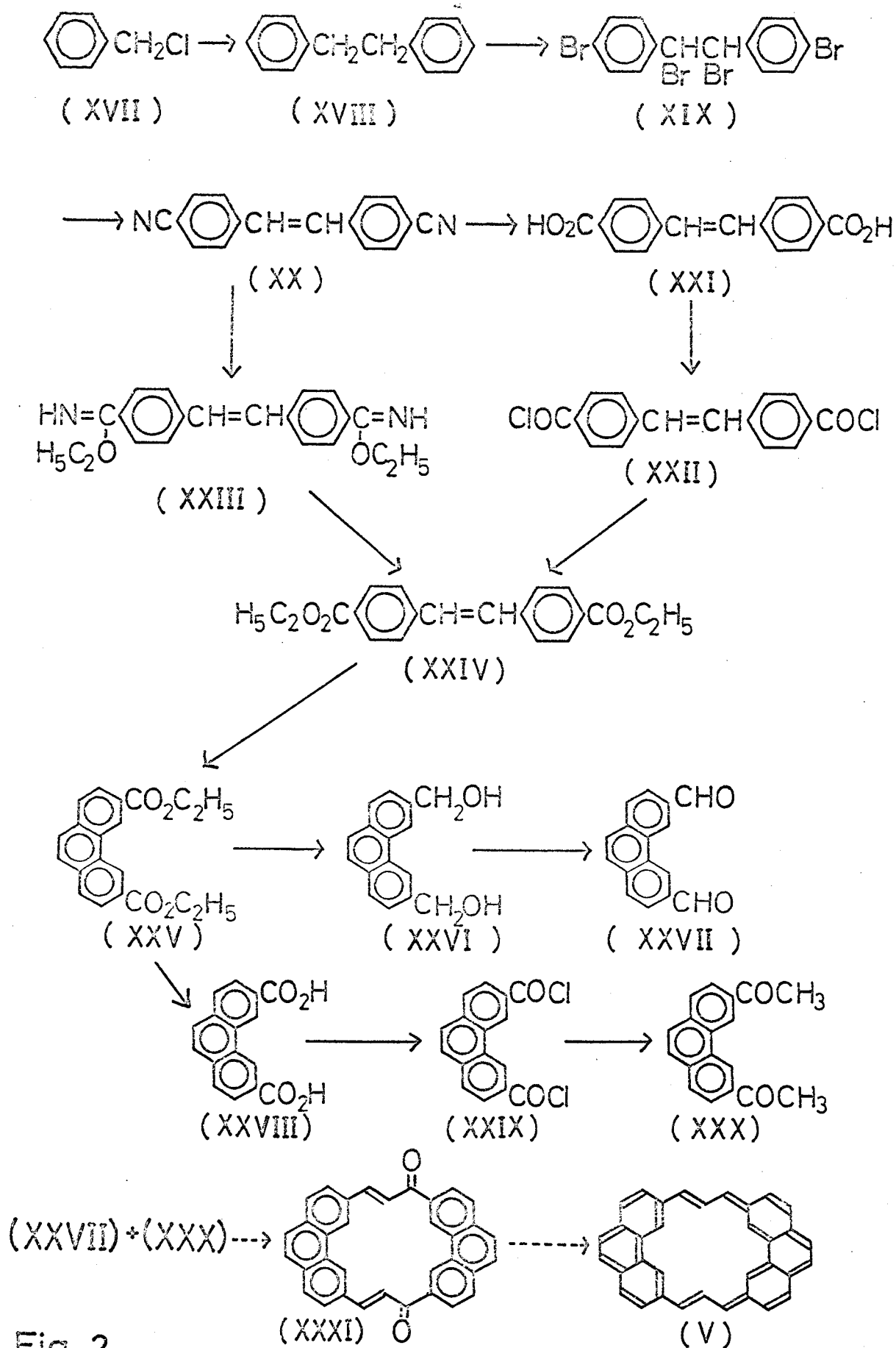


Fig. 2

Synthetic approach of annelated (18) annulene containing two phenanthrene nuclei.

(XIX)はひじょうに難溶性であるため、再結晶を試みたが、うまくいかなかった。
 tetrabromo体(XIX)から4,4'-dicyanostilbene(XX)への反応は文献¹⁴⁾の
 うりにおこなったのであるが、硬い塊が反応器中に生じ、抽出操作がうまく
 いかなかった。そのため収率(56%)は文献¹⁴⁾(70%)よりも低下したが、反応溶媒の
 再検討が望まれる。dicyanostilbene(XX)からdicarboethoxystilbene
 (XXIV)への合成経路には二通りの方法が考えられたので、実験の容易さと
 収率の点でよい方をとることにした。まずdicyanostilbene(XX)を文献¹⁵⁾
 に従い、エチレングリコール中、KOHで加水分解してdicarboxylic acid(XXI)
 にした。このカルボン酸を文献^{15,16)}により、SOCl₂で酸塩化物(XXII)にかえた。
 酸塩化物(XXII)を無水エタノールと加熱還流してdicarboethoxystilbene
 (XXIV)を得た。(XX)からの収率は約30%であるが短時間で合成できる。
 二番目の方法としてdicyanostilbene(XX)を文献¹⁷⁾に従い、ニトロベンゼン
 中、無水エタノールを付加させて、イミノエテルとした後、水と煮沸して目的
 の化合物(XXIV)を得た。収率は20%前後であり、長時間を要した。収率と
 反応時間の両方からカルボン酸(XXI)を経る方法を採用した。ジエステル(XXIV)
 を3,6-dicarboethoxyphenanthrene(XXV)にかえる反応は、Newmanらの実験¹⁸⁾
 を参考にしておこなった。stilbene(XXIV)をベンゼンにとり、iodineを酸化
 剤として加え、300W 高圧水銀燈で10時間光照射してphenanthrene誘導体
 (XXV)を62%の収率で得た。融点は文献¹⁸⁾よりも高い。(XXV)をTHF中、大過
 剰のLiAlH₄と長時間加熱還流することによって、3,6-dihydroxymethylphe-

15) F. Bell, and D. H. Waring; J. Chem. Soc., 1024 (1948)

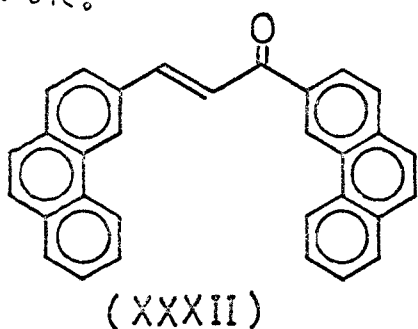
16) G. P. Hager, and H. A. Shonle; J. Am. Chem. Soc., 68, 2167 (1946)

17) May & Baker, Ltd., London, Arthur James Ewins, Romford and Julius Nicholson
 Ashley, Upminster, England, British Patent 510,097

18) S. D. Cohen, M. V. Mijovic, and G. A. Newman; Chem. Commun. 722 (1968)

nanthrene (XXVI)にした。得られたアルコール(XXVI)を CrO_3 -pyridine complex で酸化すると, 3,6-diformylphenanthrene (XXVII) が60%の収率で得られた。一方, di-ester (XXV)をエチレングリコール中 KOH で加水分解をおこない, ジカルボン酸(XXVIII)を白色粉末として得た。このジカルボン酸(XXVIII)を精製することなく, 無水トルエン中, SOCl_2 で酸塩化物(XXIX)にかえた。この酸塩化物に diethyl malonate のマグネシウム化合物を反応させた後, 氷酢酸中でエステル基をカルボン酸にして脱炭酸をさせ, 3,6-diacetylphenanthrene (XXX)を得た。この反応はカルボン酸にして脱炭酸させるところが収率が低く, 再現性に乏しい。

次にアルデヒド(XXVII)とアセチル化合物(XXX)とから, アルドール縮合により, 環状化合物(XXXI)を得ようと試みた。最初エタールを溶媒にして, 苛性ソーダ水溶液を加えて反応させたところ, 数分後に黄色結晶性粉末が沈殿し始めた。この粉末は融点 300°C 以上で, 異常に難溶性のため, 再結晶はできなかった。IRスペクトルは 1695 と 1675 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$, 970 cm^{-1} に $\delta_{\text{C-H}}$ を示し, マススペクトルは 460 (予想値 460) に M^+ を示した。IRスペクトルは, 実験のたびに少しずつ異なった位置に吸収を示した。THFにとかして紫外可視スペクトルを定性的に測定したところ, $252, 311, 322, 344^*, 386^* \text{ nm}$ (*は shoulder) に吸収がみとめられた。分析値は計算値よりもかなり低い炭素含量を示した。



紫外可視スペクトルの比較物質として, 3-formylphenanthrene と 3-acetylphenanthrene から化合物(XXXII)を合成した。化合物(XXXII)は $250.5, 275^*, 358, 377^* \text{ nm}$ (*は shoulder) に吸収を示した。紫外可視

スペクトルの比較からは, 目的物(XXXI)はできていないように思われる。THFを溶媒にして同様のアルドール縮合を試みたが結果は同じであった。

以上のことよりマススペクトルが予想値と一致した以外は、明確な結論をだすことはできなかつたので、得られた黄色結晶性粉末を使って、 NaBH_4 による還元ならびに亜鉛末と無水酢酸による還元的アセチル化の実験を試みた。

〔 NaBH_4 による還元の実験〕

THF中、 NaBH_4 と加熱還流して、淡黄色固体を得た。IRスペクトルでは $\nu_{\text{C=O}}$ が消えて 3350 cm^{-1} に $\nu_{\text{O-H}}$ がみられた。しかしこの固体はひじょうに不安定で、極性溶媒にしかとけず、精製はできなかった。又、構造についてさらに知見をうることもできなかった。

〔還元的アセチル化の実験〕

V. Boekelheide¹⁹⁾の研究を参考にして同様の操作をおこなった。黄色結晶性粉末をピリジンにけんたくさせておいて氷冷下、無水酢酸を加え、次に亜鉛末を少量づつ添加した。後処理をして黄色固体を得たのであるが、THF溶液の紫外可視スペクトルは252, 303, 320nmに単純な吸収しか示さなかつた。得られた固体は精製できず、構造については未知である。

これら一連の実験では、生成物がひじょうに難溶性であり、再結晶やその他の手段により精製することができないだけでなく、さらに反応を進めることができなかつた。この現象は野本らがおこなった、ナフタレン核を含む化合物の実験¹²⁾でもみられたことである。難溶性のためNMRスペクトルを測定できないことが、この研究を進める上で、きわめて大きな障害になった。アルドール縮合で得られた黄色結晶性粉末のIRスペクトルが鋭い吸収を示さないことや、薄層クロマトグラムで μRf が全体に拡がることから考えて、この粉末は鎖状縮合物の種々な混合物と考えるのがもっとも妥当と思う。こうしたことからこの実験は中止した。

19) V. Boekelheide, and J. B. Phillips; J. Am. Chem. Soc., 89, 1695 (1967)

難溶性という困難をとりのぞくために、ベンゼン環をもつ [18] annulene (VI) を合成しようと試みた。この化合物 (VI) はメチン炭素を 14ヶもっているので、flexible compound であり、固定した conformation はもたない。

合成経路は Fig. 3 に示した。ほとんど²⁰⁾の段階は文献に従って合成したので改良を加えた合成法ならびに新しい合成以外については、実験の項を省略した。di-n-butyl phthalate (XXXIII) を THF 中、過剰の LiAlH_4 と反応させて o-phthalyl alcohol (XXXIV) を得た。このアルコール (XXXIV) を CrO_3 -pyridine complex で酸化して o-phthalaldehyde (XXXVI) を合成しようとしたが、この反応はおこらず、得られたのは phthalide (XXXV) であった。それで o-phthalaldehyde (XXXVI) は文献²¹⁾に従って o-キシレンから tetrabromo 化合物 (XXXVII) を経て合成した。この (XXXVI) に THF 中、methoxybutenyne のグリニャール試薬を反応させ、 LiAlH_4 で還元、続いて酸で転位させて、アルデヒド (XLII) を合成した。この構造は IR スペクトル、NMR スペクトル、電子スペクトルで確認した。phthalaldehyde (XXXVI) に文献²²⁾を参考にして CH_3MgI を反応させて、アルコール (XXXVIII) にした。文献²³⁾に従い、 KMnO_4 でこのアルコール (XXXVIII) を酸化したが、目的の o-diacetylbenzene (XXXIX) は得られなかった。 CrO_3 -酢酸で酸化すると、目的の化合物 (XXXIX) をうることはできたが、この方法では大量に合成できないので、別の合成経路を使った。

1-methylnaphthalene を paraformaldehyde と塩酸でクロルメチル化した²³⁾後、文献²⁴⁾に従い、亜鉛末と酢酸で還元して、1,4-dimethylnaphthalene (XLI)

20) 野田誠之, 内野規人, 実験化学講座 19, P. 476, 丸善 (1957)

21) J. C. Bill, and D. S. Tarbell; Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, P. 807, John Wiley & Sons, Inc. (1963)

22) S. Goldschmidt, and A. Zoebelien; Chem. Ber. 94, 169 (1961)

23) G. Lock, E. Walter; Chem. Ber. 75, 1161 (1942)

24) G. Lock, and R. Schneider; *ibid.* 84, 636 (1951)

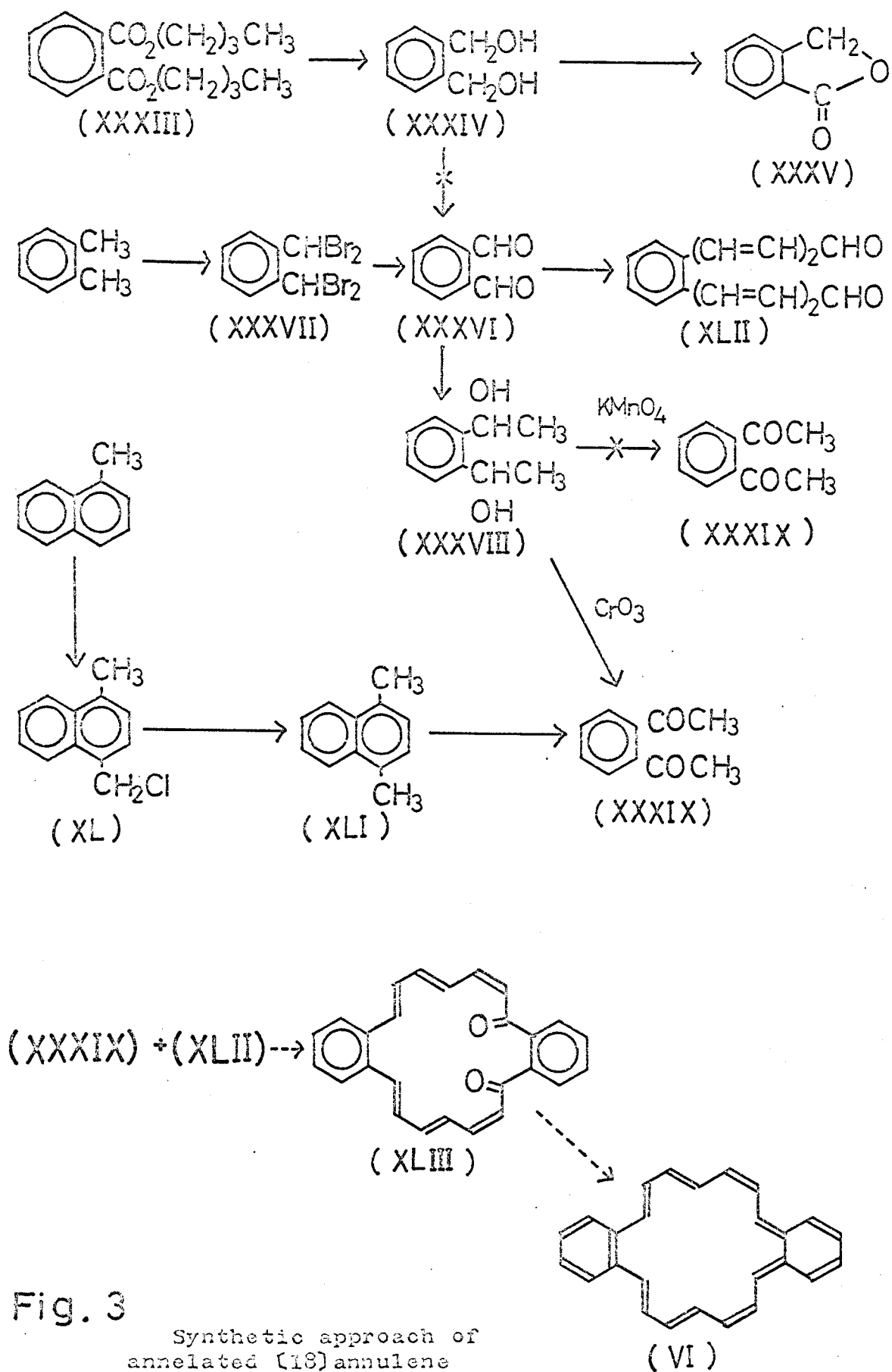


Fig. 3

Synthetic approach of annelated [18]annulene containing two benzene nuclei.

を合成した。得られた液体のNMRスペクトルを測定した結果、1,4-dimethyl体, 1,5-dimethyl体, 1,8-dimethyl体が5:2:2の比でまじっていることが判明した。この混合物を分離することなく, CrO_3 -酢酸で酸化すると, 収率13%で *o*-diacetylbenzene (XXXIX) を得た。文献²⁵⁾の収率は27%であるからかなり悪い。

アルデヒド(XLII)の溶解度が悪いため、diacetylbenzene (XXXIX)とのアルドール縮合はアルコールだけを溶媒として使うことはできなくなった。最初はエタールとTHFの混合溶媒を使い、苛性ソーダ水溶液を加えて反応させたが、結晶性の物質をうることはできず、構造不明の赤褐色のoilがえられただけである。次にエタールと酢酸エチルの混合溶媒を使い、piperidineを塩基として反応させた。得られた褐色のoilはIRスペクトルで $3400, 2930, 1695 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を示し、紫外可視スペクトルでは 320 nm から長波長側へかけて単調なtailingを示すだけで、ピークは観察されなかった。おそらく反応がおこる前に、原料が変化してしまったと考えられる。最後にピリジンに溶媒にして、苛性ソーダ水溶液を加えて反応させたところ、橙色結晶性粉末がえられた。融点は、 160°C 附近からゆっくりと赤色に変化し、約 260°C から分解し始めた。この結晶性粉末のエタール溶液の紫外可視スペクトルは、 $414.5, 381.5^*, 320^*, 280, 245, 238^* \text{ nm}$ (*はshoulder)に吸収をもち、IRスペクトルは $3420, 1680, 1600, 1468, 980, 750, 713 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を示した。 260°C でマススペクトルを測定すると、 364 に期待した分子イオンピークがあらわれた。得られた結晶が微量であったため、再結晶して分析をすることができなかつたので、同じ条件で再度反応させたところ、赤色プリズム晶が得られた。このものは融点を測定しようとする、 180°C から分解し始めた。IRスペクトルは 3420 cm^{-1} を除けば前のものとほぼ一致した。分析値は計算値より炭素含量がかなり少なかった。

25) R. Riemschneider, and S. Foerster; Monat. Chem. 93, 616 (1962)

マススペクトルは予想される分子イオンピーク(364)の他に、382にもピークを示した。エタール中での紫外可視スペクトルは419, 380.285 nmに吸収を示した。明らかに前に得られたものとは異なっている。赤色プリズム晶を $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ にとかすと、緑色の溶液になったが、その溶液から元の物質を回収することはできなかつた。

以上の結果より実験の再現性が乏しく、又期待した化合物(XLIII)が含まれているとしてもごく微量で、単離はできないと思われる。

3. 結 論

アルドール縮合による大環状共役ケトン(annuleryl ketone)の合成は複雑な鎖状縮合物を生じるためほとんど不可能である。Favorskii反応により、エチルケトンの二量化によるannulene前駆体の合成が最も有望である。この論文でも示したように、annelated annuleneはむしろ不安定であると思われる、実際に、キノイド構造をもつannelated annuleneの合成、単離に関しては悲観的である。

4. 実験の部

融点は補正していない。電子スペクトルは Hitachi EPS-3T spectrophotometer を使い、室温で測定した。IR スペクトルは Hitachi EPI-2 infrared spectrophotometer で測定した。NMR スペクトルは Varian T-60 spectrometer で、マススペクトルは Hitachi RM-50 mass spectrometer で測定した。

O-formylstyrene dibromide (XI)

O-formylstyrene (X) 24.6g (0.186 mol) をクロロホルム 200cc にとかし、かきませながら氷と塩の寒剤で -10°C に冷す。臭素 32g (11cc, 0.20 mol) を 35分間で滴下。最初は無色であるが、だんだん橙色になる。 -10°C で 30分間かきませた後、室温で 3時間かくはん。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6.2g と Na_2CO_3 13.3g を水 100cc にとかした溶液を冷やしておき、反応溶液に加える。しばらくかくはんした後、二層分離後、水層をベンゼンで抽出。有機層を合わせて、硫酸ナトリウムで一晩乾燥。溶媒を減圧留去して得られた黒色タールを n-hexane : ベンゼン = 3 : 1 の溶媒にとかし、アルミナ 150g のカラムを通す。溶媒を減圧留去してえられた残渣を少量の石油エーテルにとかし、氷と塩の寒剤で冷やし、ガラス棒で器壁をこすって結晶を析出させる。吸引口過、冷やした n-hexane で洗浄して、橙色結晶 19.7g をえた。収率 36.3%、石油エーテル、四塩化炭素から再結晶、無色結晶, mp. $80.7-81.5^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) 1685 cm^{-1} ,

NMR (CDCl_3), τ -0.55 (s, 1H) -CHO, 2.16~2.68 (m, 4H) フェニル水素,

3.39 (t, $J=8\text{ Hz}$, 1H) - CHBr -, 5.97 (d, $J=8\text{ Hz}$, 2H) - CH_2Br ,

分析 Calcd. for $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$, C 37.02%, H 2.76%, Br 54.74%

Found , C 37.02%, H 2.73%, Br 54.88%

O-ethylbenzaldehyde (XIV)

dibromide (XI) 25.9g (0.0887モル), オルトギ酸エチル 19.7g (0.133モル), p-トルエンスルホン酸 500mg を無水エタノール 40cc にとかして5時間加熱還流。冷えてから 3N-アンモニア水にそそぎ, エーテルで抽出。3N-アンモニア水で2回, 飽和 NaHCO_3 水で3回, 飽和食塩水で2回洗淨。炭酸カリで乾燥後, 溶媒を減圧留去して暗赤色 oil 33.0g を得た。IR で $\nu_{\text{C=O}}$ の消失とアセタールによる吸収を確認した後, 次の反応に進む。

KOH 58g (1.03モル) をメタノール 90cc にとかして加熱還流しながら, アセラル (XII) をメタノール 20cc にとかした溶液を30分間で滴下。すぐに反応がおこり, 溶液は黒くなり, KBr が析出してくる。さらに3時間加熱還流したのち, 水にそそぎ, NaHCO_3 で過剰の KOH を中和してからエーテルで抽出。飽和食塩水で2回洗淨後, 炭酸カリで乾燥。溶媒を減圧留去した後, 少量のヒドロキンを加えて減圧蒸留, $87\sim 110^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$, 淡黄色液体 12.9g, IR; 3300, 2120, 1110, 1060, 1020 cm^{-1}

エチルアセラル (XIII) をエーテル 40cc にとかし, 3N-HCl 80cc と共に氷冷下で2時間かくはん。二層分離し, 水層をエーテルで抽出, 有機層を合わせて飽和 NaHCO_3 水で2回, 飽和食塩水で2回洗淨後, 硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して, 淡黄色結晶 9.3g (88.7%) が得られた。少量の石油エーテルを加えて吸引口過, 石油エーテルで洗淨して無色結晶 4.9g (42.6%) をえた。n-ヘキサンから2回再結晶, ベンゼンにとかして Woelm のアルミナでクロマト過, さらに n-ヘキサンから再結晶, 無色針状晶, m.p. $65.0\sim 65.8^\circ\text{C}$, IR (KBr); 3250, 2845, 2075, 1689, 1663 cm^{-1} ,

NMR (CDCl_3), $\tau = 0.55$ (s, 1H) -CHO, 2.25 を中心とする multiplet (1H) フェニルの o-水素 (-CHO 側), 2.42 を中心とする multiplet (3H) 残りのフェニル水素, 6.50 (s, 1H) $\text{C}\equiv\text{C-H}$,

分析 Calcd. for C_9H_6O , C 83.06%, H 4.65%

Found, C 82.97%, H 4.47%

o-ethynylbenzalpinacolone (XV)

o-ethynylbenzaldehyde (XIV) 2.3g (0.0177モル)とpinacolone 3.5g (0.035モル)を99%エタノール30ccにとかし、かくはんしながら氷水で冷す。KOH 3.0g (0.053モル)を氷5ccとエタノール2ccにとかした溶液を加え、氷冷下5時間かくはん。次に室温で13時間かくはんすると、結晶が析出。希HClに反応液をそいだ後、ベンゼンで抽出。NaHCO₃水、飽和食塩水の順に洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥。溶媒を減圧留去すると結晶を含む油がえられるが、このものをベンゼンにとかし、アルミナでクロマト過。得られた結晶を*n*-ヘキサンから再結晶して、黄色結晶1.70g (46.6%)を得た。m.p. 102.1-102.6°C

IR(KBr): 3250, 2965, 2080, 1680, 1610, 987 cm^{-1}

NMR(CDCl₃): τ 1.82 (d. $J=16Hz$, 1H) -CH=, 2.27~2.75 (m. 4H) α -ニル基素,
2.73 (d. $J=16Hz$, 1H) =CH-C=O, 6.57 (s. 1H) \equiv C-H, 8.77 (s. 9H) -^tBu,

分析 Calcd. for $C_{15}H_{16}O$, C 84.87%, H 7.60%

Found, C 85.16%, H 7.60%

1,8-di(*t*-butyl), 4:5, 11:12-dibenzocyclotetradeca-2,9-dien-6,13-diyne-1,8-diol (XVI)

液体アンモニア200ccに粉末KOH 1.5gを加えてかきまぜながら、*o*-ethynylbenzalpinacolone (XV) 300mgをTHF50ccにとかした溶液を-40~-30°Cで7時間で滴下。-30°Cで一晩かくはんした後、-60°Cに冷し、NH₄Cl 2gを加え、しばらくかくはんする。アンモニアを蒸発させて室温にする。溶液を口過し、残渣をエーテルで洗い、口液といっしょにする。溶媒を減圧留去す

ると、茶色の不純物を含む無色結晶 324 mg がえられた。TLC より原料は残っていない。Merk のシリカゲル 15 g でクロマトグラムをおこなうと、ベンゼン:エーテル(5:1)の最初の部分で目的物が流出した。202 mg (67%)。ベンゼンから再結晶。無色結晶。m.p. 265.3-267.1°C, IR (KBr); 3560, 2970, 1648, 994, 970 cm^{-1} NMR (CDCl_3) τ 2.18 (d, $J=16\text{Hz}$, 2H) $-\text{CH}=\text{}$, 2.68 に中心をもつ multiplet (8H) γ -ニル水素, 3.55 (d, $J=16\text{Hz}$, 2H) $=\text{CH}-\text{C}-$, 8.00 (broad singlet, 2H) $-\text{OH}$, 8.83 (s, 18H) $-\text{tBu}$

MS m/e 424 (M^+), 407, 367, 350, 333, 310, 296

分析 Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2$, C 84.87%, H 7.60%

Found, C 84.84%, H 7.59%

glycol (XVI) の SnCl_2 による処理

グリコール(XVI) 0.313 g (0.00074 モル) をエーテル 20 cc にとかし、氷と塩の溶剤で冷やしながら、窒素気流中であくはんする。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g を加え、ついで塩化水素を飽和したエーテル 2 cc を滴下すると、すぐに溶液は濃青色になるが、すみやかに退色して淡黄色溶液になった。この淡黄色溶液は長波長部に吸収をもたず、又後処理をしてアルミナカラムでクロマトグラムをおこなっても単離可能なものをうることはできなかった。

安定性などの結果については、結果と考察の項を参照。

glycol (XVI) のクロル化とエーテル中での亜鉛との反応

グリコール(XVI) 100 mg (0.24 ミリモル) を無水エーテル 10 cc にとかし、ピリジン 1 cc を加えてかくはんしながら、氷と塩の溶剤で冷やす。 -17°C になってから SOCl_2 1 cc を無水エーテル 5 cc にとかした溶液を 17 分間で滴下。 -16°C で 1 時間かくはんした後、氷片で分解し、氷水にあける。二層分離後、エーテルで抽出。有機層を

合わせて、 NaHCO_3 水、飽和食塩水で洗った後、硫酸ナトリウムで乾燥。減圧で溶媒を留去すると黄色固体74mgが得られた。IRより ν_{OH} が消失していたので生成物を単離しようとしたが、oilになってしまった。このoilをエーテル10ccにとかし、窒素気流中かきませながら、氷と塩の寒剤で冷やした。 -10°C 以下になってから、亜鉛末500mgを加え、 $-11 \sim -16^\circ\text{C}$ で2時間かくはん。口過して亜鉛を除いた後、減圧濃縮。得られた固体からベンゼンでベンゼン可溶物質をとり出し、TLC(シリカゲル、ベンゼン)を調べると、原点と上部のspotだけだったので、Merkシリカゲルでクロマト口過(溶媒はベンゼン)。

無色結晶52mg, m.p. $131-143^\circ\text{C}$, IRスペクトルは ν_{OH} を示さない。

NMR (CDCl_3): τ 2.30~2.80(m, 5H), 3.73(d, $J=10\text{Hz}$, 1H), 4.42(d, $J=10\text{Hz}$, 1H)
6.45(m, 2H), 8.81(s, 9H), 8.81(t, $J=7\text{Hz}$, 3H)

MS ; m/e 480(M^+)

以上のdataより、塩素原子の代わりにエトキシ基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)が入り、同時に共役系の転位がおこったと考えられる。

濃青色溶液の接触還元

グリコール(XVI) 164mgをエーテル50ccにとかし、かきませながら、ドライアイス-エーテルで冷やす。 -60°C になってから SnCl_2 0.5gを、塩化水素を飽和させたエーテル5ccにとかした溶液を加える。濃青色に発色。窒素気流にしてから酸化白金400mgを添加。ドライアイス-エーテルで冷やしたまま、水素ガスを6.5時間通じると、茶褐色のタールがガラス壁に付着し、液は淡黄色になった。口過して白金を除いた後、口液を減圧で濃縮すると、褐色oil 197mgを得た。このoilをベンゼンにとかしてアルミナでクロマト口過、次に m -ヘキサンにとかしてアルミナでクロマト口過をおこない、無色結晶52mgを得た。MS ; m/e 428(予想値404又は416)。

libenzyl (XVIII)

水 1.6ℓ に鉄粉 140g を加えてかきまぜながら加熱還流させる。塩化ベンジル (XVII) 320g を3時間かけて滴下し、その後さらに2時間加熱還流させる。冷めた後、エーテル 1.5ℓ で抽出し、食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥。エーテルを減圧留去した後、減圧蒸留 b.p. 91~116°C / 6mm Hg, 151.6g。得られた結晶をメタノールから再結晶 130.2g (56.5%) 無色針状晶
m.p. 49.0-51.6°C (lit. value ¹³⁾ 50-52°C)

4,4'-dicarboethoxystilbene (XXIV)

酢酸塩化物 (XXII) 3.5g (0.0103 mol) に無水エタノール 50cc を加えて3時間加熱還流。濃縮して得られた結晶をベンゼン 100cc にとがして、アルミナでクロマト過。エタノールから再結晶して、無色結晶 2.03g (57.9%) を得た。
m.p. 130.9-132.1°C (lit. value ²⁶⁾ 130-131°C); UV スペクトル (エタノール) $\lambda_{max} (\log \epsilon)$
232.5 (4.09), 321* (4.63), 332 (4.70), 348* (4.50)_{nm}

分析 Calcd. for $C_{20}H_{20}O_4$, C 74.05%, H 6.22%

Found, C 74.00%, H 6.16%

iminæther (XXIII) を経る 4,4'-dicarboethoxystilbene (XXIV)

4,4'-dicyanostilbene (XX) 5.0g (0.022 mol) をニトロベンゼン 200cc にけんだくさせて無水エタノール 25cc (0.428 mol) を加えて、氷と塩の溶剤で冷めたからかきまぜる。0°C 以下になってから無水塩化水素を約20分間程通じて飽和させる。その後、室温で48時間かきまぜると、黄色結晶が析出。吸引口過、エタノール、ベンゼンで洗浄して4.5g を得た。m.p. 300°C 以上。この黄色結晶 4.5g に水 45g とベンゼン 50cc を加えて9時間加熱還流した。

26) G. P. Hager, A. M. Van Arendonk, and H. A. Shonle; J. Am. Chem. Soc., 66, 1982 (1944)

口過し、口液を二層分離。水層をベンゼンで抽出。有機層を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥。減圧濃縮して無色結晶 1.62g を得た。収率 23.0%,
m.p. 130.0-131.8°C

分析 Calcd. for $C_{20}H_{20}O_4$, C 74.05%, H 6.22%
Found, C 73.91%, H 6.22%

3,6-dicarboethoxyphenanthrene (XXV)

stilbene (XXIV) 3.24g (10^2 モル) をベンゼン 1L にとかし、ヨード 0.13g (5×10^4 モル) を加えて、300 W 高圧水銀火燈で 10 時間光照射する。その後、 $Na_2S_2O_3$ と $NaHCO_3$ の混合水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥。5 回分の溶液を合わせて、減圧濃縮した後、ベンゼン 約 1L にとかし、約 40g のアルミナでクロマトグラムをおこなう。得られた結晶をベンゼンから再結晶、無色針状晶 10.03g (62.3%), m.p. 165.3-165.9°C (lit. value, ¹⁸⁾ 159-161°C)

UVスペクトル(エタール): $\lambda_{max}(\log \epsilon)$ 214.5(4.253), 245.5(4.724),

253*(4.740), 260(4.786), 286(3.973), 296*(4.045), 308.5(4.301),

321.5(4.307), 343(3.274), 353*(2.553), 359(2.820)_{nm} (*は shoulder)

分析 Calcd. for $C_{20}H_{18}O_4$, C 74.52%, H 5.63%
Found, C 74.52%, H 5.62%

3,6-dihydroxymethylphenanthrene (XXVI)

$LiAlH_4$ 1.67g ($5 \times 8.8 \times 10^{-3}$ モル) を THF 150cc にとかしてかきませながら、加熱還流下に dicarboethoxyphenanthrene (XXV) 2.83g (8.8×10^{-3} モル) を THF 250cc にとかした溶液を 114 分間かけて滴下した。その後 17 時間加熱還流を下げた後、氷水で冷やしてエタール 20cc を滴下、ついで 6N-HCl 150cc を加えて室温で 1 晩かきませた。減圧で THF を留去すると灰白

色沈殿が析出したので、吸引口過、水で洗淨。得られた沈殿をTHFで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥。減圧で溶媒を留去して淡茶色の結晶を得た。エタールとベンゼンの混合溶媒から再結晶した後、酢酸エチルから改めて再結晶し、淡黄色針状晶 1.72g (82.3%) をえた。この結晶はエーテル、ベンゼンに難溶。m.p. 111°Cで白濁, 157.0-159.3°C

分析 Calcd. for $C_{16}H_{14}O_2$, C 80.64%, H 5.92%

Found, C 80.64%, H 5.88%

3,6-diformylphenanthrene (XXVII)

CrO_3 6.00g (0.06モル)とヒリジン60ccから作った complex を氷水で冷やし、dihydroxymethylphenanthrene (XXVI) 2.38g (10^{-2} モル)をヒリジン10ccにとかした溶液を加えると、すぐに黒変した。約10分間氷水中でふりませた後、室温(17°C)に4時間放置。水300ccにあけた後、酢酸エチル2Lで抽出。抽出液をヒリジン臭がなくなるまで、希HClで洗淨、続いて $NaHCO_3$ 水溶液、水で洗つ、硫酸マグネシウムで乾燥。減圧濃縮して、黄色結晶 2.01g をえた。この結晶をベンゼンとTHFにとかしてアルミナでクロマト過をおこない、黄色結晶 1.39g がえられた。収率 59.4%、これをベンゼンから2回再結晶。淡黄色針状晶。

m.p. 220.9-225.9°C, しばらくすると黄色針状晶が析出し、この結晶は300°Cでも融けなかつた。

IR(KBr); 1695, 1611, 895, 853, 820, 767 cm^{-1}

分析 Calcd. for $C_{16}H_{10}O_2$, C 82.04%, H 4.30%

Found, C 82.03%, H 4.29%

3,6-dicarboxyphenanthrene (XXVIII)

dicarboethoxyphenanthrene (XXV) 9.66g (0.03モル)をエチレングリコール200ccに

けんだくさせ、 KOH 8.42g (0.15モル) をエチレングリコール 100cc にとかした溶液を加えて加熱。約 130°C で均一溶液になり、約 150°C で 20 時間放置。冷えてから水 200cc にあけ、沸騰させながら、 $6\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 250cc を少しづつ加えた。白色沈殿が生成したが、加熱して沈殿粒子を大きくした。吸引口過後、水、エタールの順で洗浄。80°C で減圧乾燥して白色粉末 8.9g (定量的) を得た。再結晶を試みたが、難溶性のため成功しなかった。m.p. 300°C 以上。

Phenanthrene-3,6-dicarboxylic acid chloride (XXIX)

ジカルボン酸 (XXVIII) 8.9g (0.03モル) を無水トルエン 100cc にけんだくさせ、 SOCl_2 71.4g (0.60モル) を無水トルエン 100cc にとかした溶液を加えて 47 時間 20 分加熱還流。室温に放置すると淡黄色針状晶が析出。吸引口過後、無水ベンゼンで洗浄、 KOH 上で減圧乾燥。淡黄色針状晶 9.96g (定量的)。無水ベンゼンから再結晶。m.p. $187.2-188.5^\circ\text{C}$, IR (KBr); 1750, 1730, 1610 cm^{-1}

分析 Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$, C 63.39%, H 2.66%

Found, C 63.41%, H 2.66%

3,6-diacetylphenanthrene (XXX)

Mg 0.73g (0.03 グラム原子), diethyl malonate 4.80g (0.03モル), 無水エタール 3.5cc (0.06モル) を無水トルエン中で 1 時間加熱還流。反応後、未反応のエタールをトルエンとの共沸混合物として蒸留により、除く。

酸塩化物 (XXIX) 1.52g (5×10^{-3} モル) を無水トルエン 200cc にとかし、かはんしながら、加熱還流下に、上でつくった $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgCH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ のトルエン溶液を 46 分間で滴下。さらに 3 時間加熱還流。氷水で冷やした後、かき混ぜながら 6N-HCl 100cc を滴下。二層分離して、水層をベンゼンで抽出。有機層を合わせて、 NaHCO_3 水、飽和食塩水の順で洗浄した後、硫酸ナトリ

4で乾燥。減圧で濃縮乾燥して約6gの淡赤色結晶を得た。この結晶を氷酢酸40ccにとかし、濃硫酸0.5ccを氷酢酸20ccにとかした溶液を加えてかきませながら、4時間加熱還流。次に3N-H₂SO₄ 20ccを滴下して20時間加熱還流。冷やしてから水200ccにあけ、ベンゼンで抽出。NaHCO₃水、水の順に洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥。減圧で溶媒を留去して、黄色結晶0.68g (51.9%)を得た。ベンゼンから再結晶、黄色プリズム晶。m.p. 165.6-167.0°C, IR(KBr); 1688, 1680, 1615, 1603 cm⁻¹

分析 Calcd. for C₁₈H₁₄O₂, C 82.42%, H 5.38%

Found, C 82.23%, H 5.35%

(XXVII)と(XXX)とのアルドール縮合

アルデヒド(XXVII) 0.117g (5×10⁻⁴モル)とアセチル化合物 0.131g (5×10⁻⁴モル)を99%エタール100ccにとかし、氷冷下窒素気流中かきませながら、5% NaOH水溶液 3.8ccを滴下。数分以内に液はにごり始め、黄色結晶が析出。一晩かいた後、吸引口過、エタールで洗浄。黄色結晶性粉末 0.206gを得た。

m.p. 300°C以上。IR(Nujol法); 1695, 1675, 1605, 1030, 970, 840, 760 cm⁻¹,

CHCl₃やTHFにわずかに溶けるだけで再結晶はできなかった。

UVスペクトル(THF), 386*, 344*, 322, 311, 252nm (*はshoulder)

MSスペクトル, m/e 460 (予想値460)

分析 Calcd. for C₃₄H₂₀O₂, C 88.67%, H 4.38%

Found, C 86.89%, H 4.42%

アルドール縮合生成物の還元の言式

アルドール縮合生成物 86mgをTHF 100ccにとかし、室温でかきませながら、NaBH₄ 76mg (0.002モル)をエタール 10ccにとかした溶液を加えた。4時

間かきませた後、氷冷下 6N-HCl 5cc を滴下。しばらくして飽和 K_2CO_3 水溶液 10cc を滴下。二層分離し、水層を THF で抽出して有機層と合わせる。硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧で濃縮して、淡黄色固体 105mg をえた。THF にとかして、4g のアルミナでクロマト口過をおこない、淡黄色結晶 40mg をえた。IR より $\nu_{C=O}$ は消失。再結晶を試みたが分解してしまった。

UV (THF); 229.5, 249, 256, 272*, 280*, 289, 301, 320*, 334*, 343*,
351.5nm (*は shoulder),

アルドール縮合生成物の還元的アセチル化の試み

アルドール縮合生成物 50mg をピリジン 30cc にけんたくさせてかきませながら、氷と塩の寒剤で冷やす。無水酢酸 30cc を滴下。次に活性亜鉛末 2.56g (0.039 グラム原子) を 3.5 時間かけて少量づつ加えた。加え終わった後、氷冷下さらに 4.5 時間かくはん。口過して口液に氷水を加え、しばらくして酢酸エチルで抽出。抽出液を希塩酸で洗ってピリジンを除いた後、飽和 $NaHCO_3$ 水と室温で終夜かくはんして未反応の無水酢酸を分解。二層分離して、有機層を Na_2CO_3 水溶液、食塩水の順で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥。減圧で濃縮乾燥して 147mg の茶色固体を得た。THF にとかして、3g のアルミナでクロマト口過をおこない、黄色固体 110mg を得た。UV スペクトルは単調な吸収しか示さなかった。

UV スペクトル (THF); 252, 303, 320 nm,

精製はうまくできず、油状物質に分解してしまった。

1,3-di (3-phenanthryl)-2-propene-1-one (XXXII)

3-formylphenanthrene 0.206g (0.001equiv) と 3-acetylphenanthrene 0.220g (0.001equiv) をエタール 100cc にとかして氷冷下窒素気流中かきませながら、1N- $NaOH$ 水溶液 20cc を加えた後、さらに室温で一夜かくはん。吸引口過、

エタールで洗淨して淡黄色結晶 0.167g (40.9%)を得た。エタール、ベンゼンから再結晶した後、結晶をベンゼンにとかして、3%のアルミナでクロマト。さらにエタール、ベンゼンから再結晶。黄色結晶。m.p. 164.5°C から結晶が融解し、新たに淡黄色針状晶が生成し、この結晶は177.5°C でとける。

IR (Nujol 法) ; 1670, 1623, 1600, 984 cm^{-1}

UVスペクトル(THF) : 250.5, 275*, 358, 377*_{nm} (*は shoulder)

分析 Calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}$, C 91.15%, H 4.94%

Found, C 90.91%, H 4.86%

o-phthalylalcohol (XXXIV)

LiAlH_4 34.2g (0.90モル)をTHF 400ccにけだくさせ、かはんしながら、加熱還流する。dl(n-butyl)phthalate 83.4g (0.30モル)をTHF 200ccにとかした溶液を125分間で滴下した後、さらに3時間加熱還流。還流下に酢酸エチル 130ccを1時間で滴下して分解した後、氷水で冷し、6N- H_2SO_4 700ccを注意しながら滴下。加熱して常圧でTHF約700ccを蒸留する。残渣を水にあけ、二層分離。水層をエーテル又は酢酸エチルで抽出し、有機層と合わせる。飽和 Na_2CO_3 水、飽和食塩水で洗淨後、硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去していくと、結晶が析出。吸引口過、エーテルで洗淨して無色結晶 28.6g (69%)を得た。 m.p. 61.1-63.9°C

NMR(CDCl_3) τ 2.93 (s, 4H) フェニル水素, 5.32 (s, 2H) -OH, 5.65 (s, 4H) - CH_2 -

alcohol (XXXIV) の酸化

CrO_3 30.0g (0.30モル)とピリジン 330cc から作った complex を冷やしながら、alcohol (XXXIV) 6.90g (0.05モル)をピリジン 30ccにとかした溶液を加えると、直ちに黒変。しばらく氷水中で振り混ぜた後、室温に2.5時間放置。水 1.5ℓにあ

けてから、酢酸エチルとエーテルで抽出し、3N-HCl, Na_2CO_3 水, 食塩水で洗浄後, 硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して, 白色結晶 4.5g が得られた。石油エーテルとベンゼンの混合溶媒から再結晶し, 無色結晶 4.34g (65%) を得た。

m.p. 61.5-63.7°C, NMR (CDCl_3) τ 1.98~2.67 (m, 4H) フェニル水素, 4.65 (s, 2H) $-\text{CH}_2-$
この結晶は *phthalide* (XXXV) であることがわかった。

O-di(*o*-hydroxyethyl)benzene (XXXVIII)

Mg 12.2g (0.50 グラム原子) に少量のヨードを加え, CH_3I 99.4g (0.70 モル) を無水エーテル 250cc にとかした溶液を滴下。途中からかくはんを始め, 加熱還流する。反応終了後, かき混ぜながらエーテルを約 150cc 留去する。冷えてから THF 150cc を滴下すると, 発熱してさらにエーテルが約 100cc 留出し, 液は白濁する。さらに THF 100cc を加え, 窒素気流を通す。少し暖かい状態で *o*-*phthalaldehyde* (XXXVI) 13.4g (0.10 モル) を THF 100cc にとかした溶液を 53 分間で滴下。滴下後, 3 時間加熱還流し, その後室温で終夜かくはん。上澄液をデカントで取り出し, 減圧濃縮して得た泥状物と反応容器中に残った結晶を, NH_4Cl 40g を水 200cc にとかした溶液で 0°C で注意深く分解。ヨードが遊離して褐色になるので, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を加えて脱色した後, 溶液がほとんど透明になるまで 10% 酢酸を加える。エーテルで 20 時間連続抽出。抽出液を炭酸カリで乾燥した後, 溶媒を減圧留去して結晶を得た。吸引口過, ベンゼンで洗浄して白色結晶 6.76g (41%) を得た。メタノールから再結晶, 無色柱状晶, m.p. 100.0-104.0°C (lit. value ²²⁾ 106~107°C),

NMR (CDCl_3) τ 2.41~2.81 (m, 4H) フェニル水素, 5.00 (s, $J=7\text{Hz}$, 2H) $-\text{CH}_2-$,
6.35 (s, 2H) $-\text{OH}$, 8.57 (d, $J=7\text{Hz}$, 6H) $-\text{CH}_3$,

glycol (XXXVIII) の KMnO_4 による酸化

グリコール (XXXVIII) 10.2g (0.0614 モル) を, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 31.5g (0.123 モル) を含んだ水溶液 250cc にとかし, 温度を 70~75°C にしてかくはんしながら, 粉末 KMnO_4 14.6g (0.0921 モル) を 3 時間かけて少しずつ加えていく。全部加え終わったあと, さらに 70~75°C で 1 時間かくはん。冷えてから吸引口過, 水で洗浄。ろ液をエーテルで 12 時間連続抽出, 一方 MnO_2 は減圧乾燥した後, Soxhlet 抽出器を用い, エーテルで 12 時間連続抽出。両方の抽出液を合わせて硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して得た淡黄色 oil の IR を調べてみると $\nu_{\text{C=O}}$ の吸収と $\nu_{\text{O-H}}$ の吸収がみられた。この oil を減圧蒸留, b.p. 112~126°C/1mmHg, 淡黄色の粘稠な oil 5.43g, IR を調べるとやはり $\nu_{\text{C=O}}$ と $\nu_{\text{O-H}}$ があつた。TLC から 4 種類の生成物ができており, シリカゲルのクロマトグラムで単離できた唯一の物質は, 構造は決めていないが, 次のような物性を示す極性物質 (結晶) である。分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, m.p. 60.1~61.7°C, IR (Nujol 法); 3400~3300 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1720~1700 ($\nu_{\text{C=O}}$) に中広い吸収, NMR (CDCl_3); τ 2.27~2.68 (m, 4H) α -ニル水素, 6.63 (s, 1H) -OH, 7.20 (s, 2H), 8.35 (s, 3H) - CH_3 ,

glycol (XXXVIII) の CrO_3 による酸化

CrO_3 6.0g (0.060 モル) を水 50cc と酢酸 150cc にとかし, 窒素気流中, かきまぜながら, 25°C でグリコール (XXXVIII) 5.0g (0.030 モル) を酢酸 30cc にとかした溶液を 2 時間で滴下。さらに 25°C で終夜かくはんした後, K_2CO_3 227g を水 250cc にとかした溶液にあけた。エーテルで終夜連続抽出。炭酸カリで乾燥した後, 減圧で濃縮して赤色 oil が得られた。減圧蒸留 103~109°C/2mmHg, 淡黄色 oil 2.72g。ベンゼンにとかしてシリカゲルでクロマトグラム。目的物の含まれている部分を集めて, 少量の石油エーテルにとかし, ドライ

アイスで冷やして結晶を析出させた。低温で吸引口過，続いて石油エーテルとエーテルの等量混合溶媒(ドライアイスで冷やしておく)で洗浄後，減圧乾燥して無色結晶 0.87g (18%)を得た。

NMR (CDCl₃) ; τ 2.45 (s, 4H) α -ニル水素, 7.48 (s, 6H) -CH₃

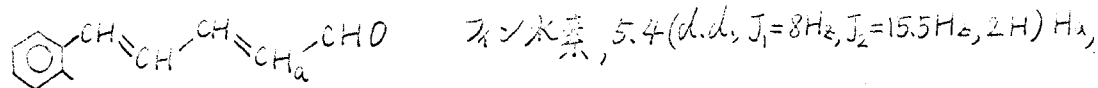
o-di(4-formylbata-1,3-dienyl)-benzene (XLII)

Mg 1.22g (0.050モル)とC₂H₅Br 6.55g (0.06モル)をTHF 50ccにとかした溶液からGrignard試薬をつくる。窒素気流中，かきまぜながら，40~50°C遮光下にGrignard試薬に精製したHC≡CCH=CHOCH₃ 5.75g (0.070モル)をTHF 20ccにとかした溶液を30分間で滴下。さらに40°Cで15分間かきまぜた後，氷水で冷やし，0°Cになったらから o-phthalaldehyde (XXXVI) 1.34g (0.010モル)をTHF 10ccにとかした溶液を20分間で滴下。つぎに室温で一晩かくはん。氷水で冷やし，2°Cになったところでエタノール 5cc を滴下し，氷水中で20分間かくはん。LiAlH₄ 3.80g (0.10モル)を少量づつ加える。全部加え終ってから約10分間そのままかくはんした後，約20°Cで8時間かくはん。氷水で冷やしてから，酢酸エチル 10cc を温度が20°Cをこえないように注意しながら滴下し，さらに氷水で冷やしたまま，15分間かくはん。次に水 30cc を注意して滴下。内容物はほとんど固化するが，かまわずかくはんしながら，4N-H₂SO₄ 150cc を30分間で滴下。一晩室温でかきまぜた後，水 200cc にあけ，エーテルで抽出。NaHCO₃水，飽和食塩水で洗浄した後，硫酸マグネシウムで乾燥。溶媒を減圧で留去すると，赤色油と結晶が残った。吸引口過，エーテルで洗浄して赤色結晶 0.83g (35%)を得た。酢酸エチル及びベンゼンからそれぞれ1回づつ再結晶。橙色針状晶，m.p. 150.3-157.6°C (dec.)，

IR (KBr) ; 1670, 1613, 1590, 1010, 985 cm⁻¹

UVスペクトル(エタノール) ; λ_{max} 249, 255, 261.5, 283, 306, 350 nm

NMR (CDCl₃); τ 0.4 (d, $J_1=8\text{Hz}$, 2H) -CHO, 2.35~3.37 (m, 10H) フェニル水素とオレ



分析 Calcd. for C₁₆H₁₄O₂, C 80.64%, H 5.92%

Found, C 80.58%, H 5.90%

1,4-dimethylnaphthalene (XL1)

1-methyl-4-chloromethylnaphthalene (XL) 60g (0.314 mol), 亜鉛末 120g (1.85 グラム原子), 酢酸 2L, 濃塩酸 50cc をいっしょにして, 室温で1時間かきまぜ, その後加熱しながら3.5時間かくはんした。氷水で冷めた後, 水にあけ, よく冷やしながら NaOH 約 200g を少しづつ加えて中和した。エーテル 約 2L で抽出し, K₂CO₃ 水で洗浄した後, 炭酸カリで乾燥。溶媒を減圧留去した後, 減圧蒸留。94~98°C/3 mmHg 無色液体 42.8g (87%)。

NMR (CCl₄); τ 2.08~2.98 (m, 19H) フェニル水素, 7.46 (s, 10H) -CH₃,

7.60 (s, 4H) -CH₃, 7.67 (s, 4H) -CH₃

τ 7.46 の吸収を 1,4-ジメチル体のものと考えると, 純度は 56.8% である。

(XXXIX) と (XLII) とのアルドール縮合の試み

- (1) 0-acetylbenzene (XXXIX) 162 mg (10⁻³ mol) とアルデヒド (XLII) 238 mg (10⁻³ mol) をエーテル 100cc と THF 20cc の混合溶媒にとり, 氷冷下かくはんしながら NaOH 0.80g (0.02 mol) を水 10cc にとりかした溶液を 10 分間で滴下。すぐに褐色に変化。さらに氷水で冷やしたまま 45 分間かくはんした後, 室温で終夜かくはん。氷水で冷やしてかきまぜながら, 6N-HCl 4cc を滴下して, しばらく後, 減圧で溶媒を留去し, 残渣を CH₂Cl₂ で

抽出。炭酸カリで乾燥後、溶媒を減圧留去して赤褐色 oil 440 mg を得た。TLC では全体に tailing がみられた。アルミナ 44g でクロマトをおこない、各 fraction を 100 cc → 120 fraction まで取ったが、結晶性物質を得ることはできなかった。溶媒はベンゼンより始めて酢酸エチルとエタールの混合溶媒 (1:1) まで変化させた。

(2) *o*-diacetylbenzene (XXXIX) 162 mg (10^{-3} モル) をエタール 75 cc にとかした溶液と、アルデヒド (XLII) 238 mg (10^{-3} モル) を酢酸エチル 35 cc にとかした溶液を混合し、窒素気流中氷冷下でかくはんしながら、piperidine 0.25 cc を滴下。しばらく冷やしたままかくはん。色は黄色から橙色にかわってきた。その後、室温で2日間かくはんしても色の変化がなかったため、1.7 N-HCl 3.5 cc を滴下。水にあげて食塩を飽和させ、酢酸エチルで抽出し、炭酸カリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して褐色 oil 0.40 g を得た。IR は $3400, 2930, 1695 \text{ cm}^{-1}$ に吸収を示した。Merk のシリカゲルでクロマトグラムをおこなった。溶媒はベンゼンと酢酸エチルの混合溶媒 (19:1) から酢酸エチルまで変化させた。各 fraction を UV スペクトルを測定して追跡したが、どの fraction も 320 nm から長波長側へかけて単調な tailing を抽き、その端は 550 nm 以上にもおよんだ。 $400 \sim 450 \text{ nm}$ にはピークがみられず、原料が分解したものと考えた。

(3) *o*-diacetylbenzene (XXXIX) 162 mg (10^{-3} モル) とアルデヒド (XLII) 238 mg (10^{-3} モル) をピリジン 50 cc にとかし、氷冷下かきまぜながら、窒素置換する。NaOH 0.095 g (0.00234モル) を水 2 cc にとかした溶液を加えると、すぐに褐色に変化。氷水で冷やしたまま、3時間かくはんし、時々、薄

層クロマトグラムでチェックしたが、ほとんど変化なし。氷水にあけ、6N-HCl 120ccを注意して加え、酢酸エチル約500ccで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥。溶媒を減圧留去して得た赤褐色oilから、ベンゼンと酢酸エチルの混合溶媒に可溶性成分を取り出し、Merkのシカゲル40_gでクロマトグラムをおこなった。各fractionは100ccづつ。TLCで各fractionを調べ、同じ部分を集めた。

fraction	solvent	重量	UVスペクトル λ_{max} (nm)
1~5	ベンゼン:酢酸エチル(9:1)	33mg	280*, 294, 333, 377*, 394
6~22	"	186mg	283, 290*, 375*, 405
23~34	"	} 24mg	280, 375*, 417
35~43	ベンゼン:酢酸エチル(4:1)		
44~52	ベンゼン:酢酸エチル(1:1)	} 19mg	281, 322, 401
53~55	酢酸エチル		

(*はshoulder)

各fractionを減圧濃縮すると、いずれも結晶が析出したので、吸引口通、減圧乾燥して得たものを合わせると、橙色結晶性粉末6mgを得た。

m.p. 約160°C付近からゆくりと赤色結晶に変化し、約260°Cから分解。

UVスペクトル(エタノール); λ_{max} , 414.5, 381.5*, 320*, 280, 245, 238* nm
(*はshoulder)

MSスペクトル(260°C); 364(M⁺), 346, 334, 318, 289, 282, 265, ...

IR(KBr): 3420, 1680, 1600, 1468, 980, 750, 713 cm⁻¹

微量のため、分析NMRを測定することができず、構造は決定できなかった。

(4) *o*-diacetylbenzene (XXXXIX) 0.49g (0.003 mol) と アルデヒド (XLII) 0.71g (0.003 mol) をピリジン 50cc にとかして氷冷下にかくはんしながら, NaOH 0.3g (0.0075 mol) を水 5cc にとかした溶液を加えた。氷冷下に 4.5 時間にかくはんした後, 希塩酸にあけ, 酢酸エチルで抽出。Na₂CO₃ 水飽和食塩水で洗浄後, 炭酸カリウムで乾燥。溶媒を減圧留去すると, 赤色の樹脂状物質が得られたので, ベンゼンを加えて, 不溶物を口過して除き, 口液をアルミナでクロマト過。減圧濃縮して得られた oil に少量のベンゼンを加えて一夜放置すると, 赤色結晶が析出した。吸引口過, ベンゼンで洗浄して, 赤色柱状晶 109mg を得た。m.p. 180~230°C (dec.)
UV スペクトル, () 内は optical density,

エタール中, λ_{max} , 285(0.344), 380(0.662), 419nm(0.775)

ベンゼン中, λ_{max} , 287(0.973), 328*(0.927), 381(1.690), 413nm(1.951)

CF₃CO₂H 中, λ_{max} , 328(6.15, broad), 560~590(1.059~1.053, very broad)
nm

全体に単調なカーブを描き, 1000nm まで tailing がある。

CF₃CO₂H 溶液から回収した試料をエタールにとかして UV スペクトルを測定すると, 最初の UV スペクトルと異なっていたので, CF₃CO₂H 中では分解している。

分析 Calcd. for C₂₆H₂₀O₂, C 85.69%, H 5.53%

Found, C 81.28%, H 5.79%

IR (Nujol 法); 1680, 1620, 1600, 1580, 1470, 990, 755, 715 cm⁻¹

MS スペクトル; 382, 364(予想値), 346, 331, 330, 312, 297, 278, 228, 223, ...

謝辞

終始暖かい御指導を賜りました中川正澄教授に対し
謹んで感謝致します。

種々の御指導、御教示を下さいました秋山修三博士、西本吉
助博士ならびに新宮啓司助教授をはじめとする中川研究室の
皆様に心から感謝致します。

研究遂行にあたり多大の御協力をいただきました分析室およ
び機器測定の方々に深く御礼申し上げます。