OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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

博士学位論文

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

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　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，構造の漸進的変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。一つはポリエンやポリインにみられるもので$\lambda^2_{max} \propto n$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$\lambda^2_{max} \propto n$は成立せず，一般式$\lambda_{max} = a n^x + b$ (a,bは定数，$1 \leq x \leq 2$)で表わされる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 ω,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 ($n=1\sim4,6$) と di-(2-naphthyl)polyenes ($n=1\sim6$) 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 ($n=1\sim6$) 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. 1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, IIb)をキシレン又はベンゼン中，triphenylphosphineと加熱還流して得られた。

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，収率が低いうえに，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 method[15]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又はイソプロピルアルコール中，$NaBH_4$と加熱還

---

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，岡島薬太郎；薬学雑誌 79, 1284 (1959)

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

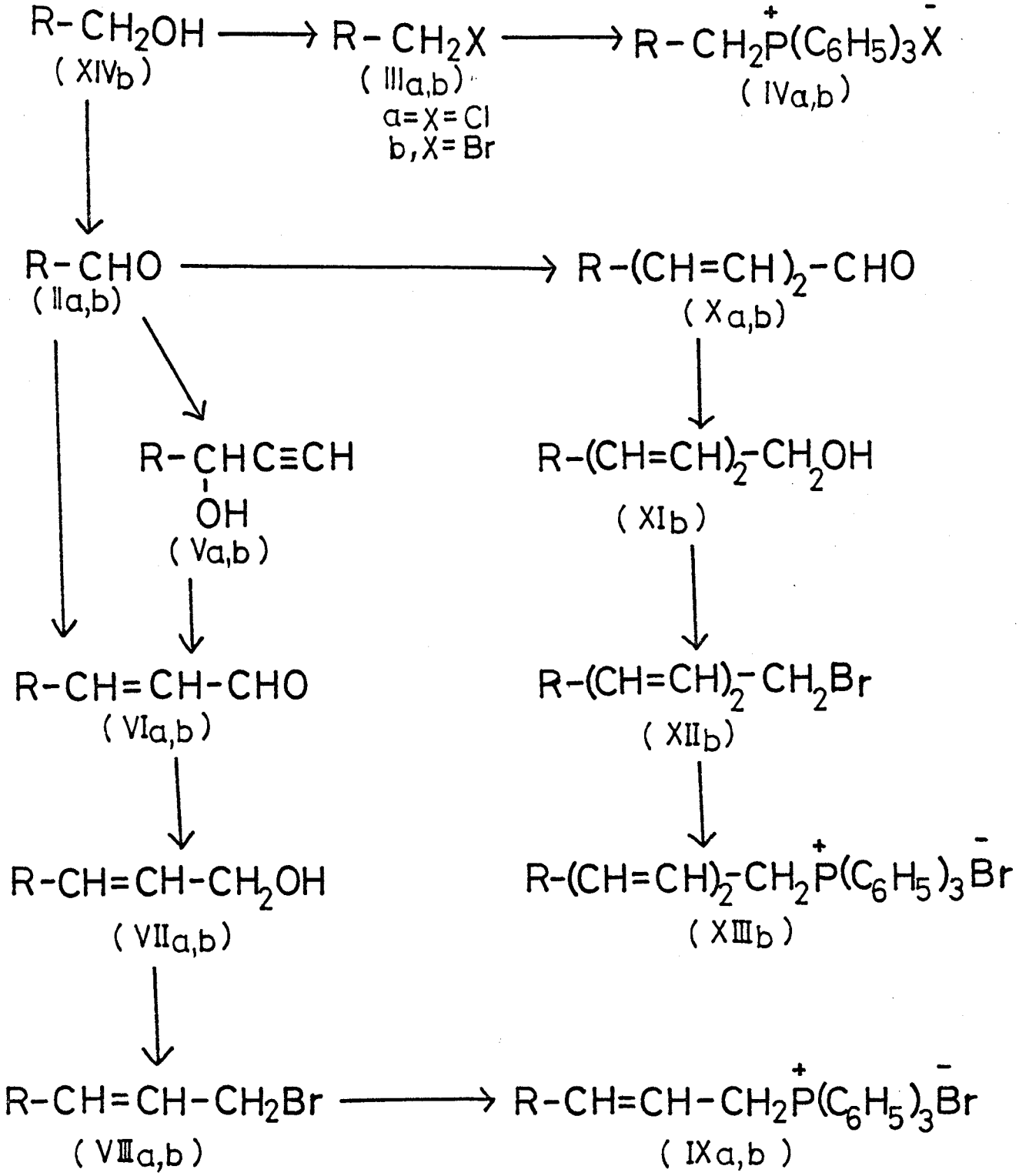


Fig.1 Syntheses of aldehydes and phosphonium salts

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

流して，propenol (VIIa,b) にかえたのち，少量のピ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.Whiting ら[16]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) が精製できなかっ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 とエタノールの混合溶媒にとかし，$NaBH_4$ と加熱還流して得られた pentadienol (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)

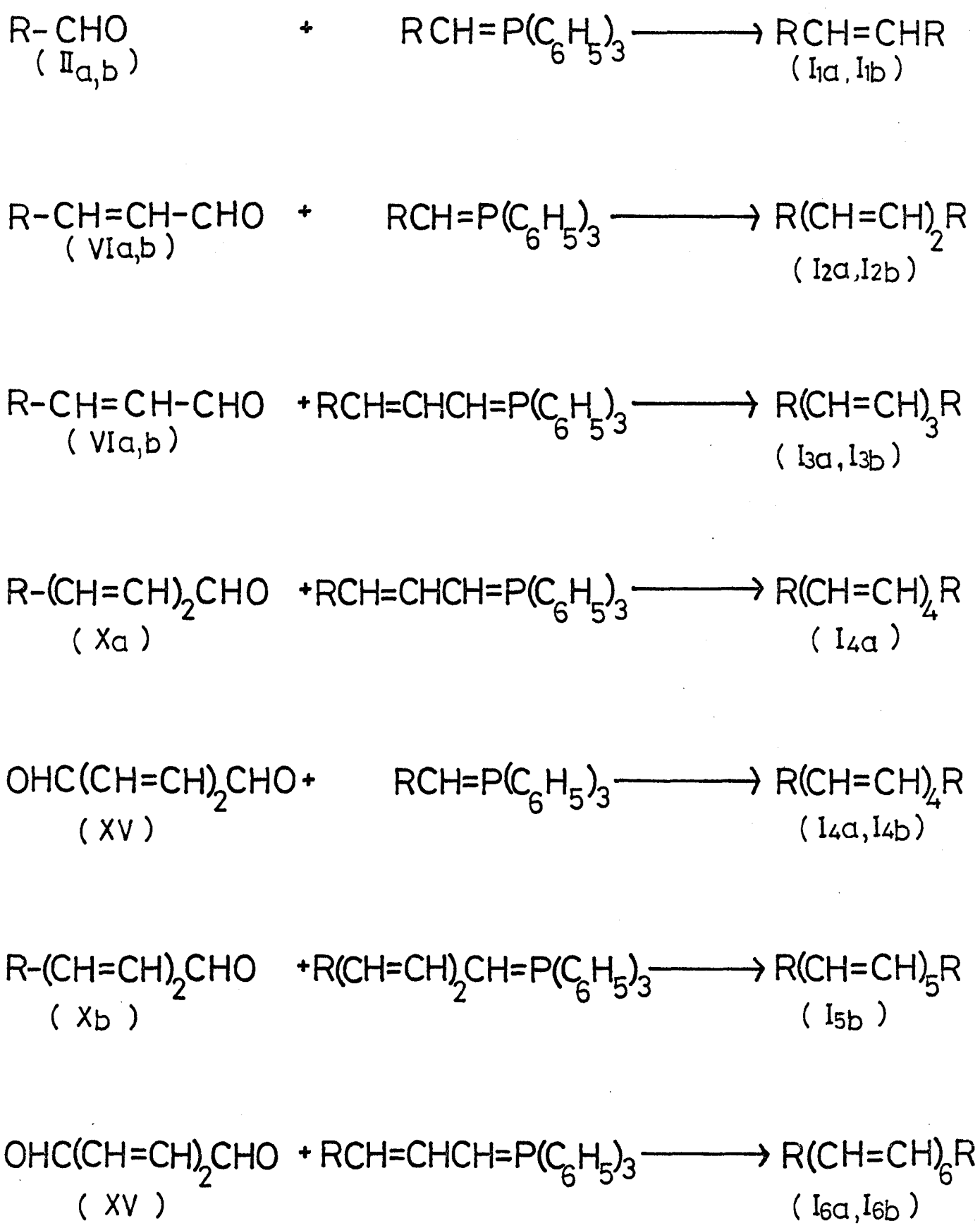


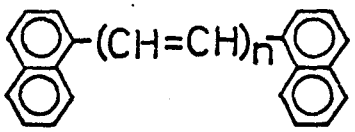
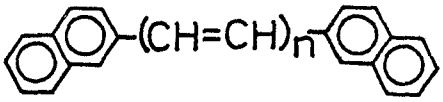
Fig. 2 Syntheses of polyenes.

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 (%)

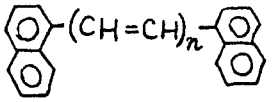
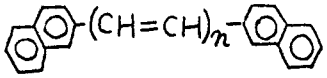
n		
1	34	74
2	71	32
3	82	36
4	ca.100	92
5		33
6	ca.100	35

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 (Ina) 及び di-(2-naphthyl)polyenes (Inb) 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 ですでに見いだされている。[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ちじるしく減少するが，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 $R-(CH=CH)_n-R$

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

R \ 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 \ 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。

δ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ν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では巾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。吸収帯が巾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La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，その一つ手前の短波長側の吸収をλ_2として，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。

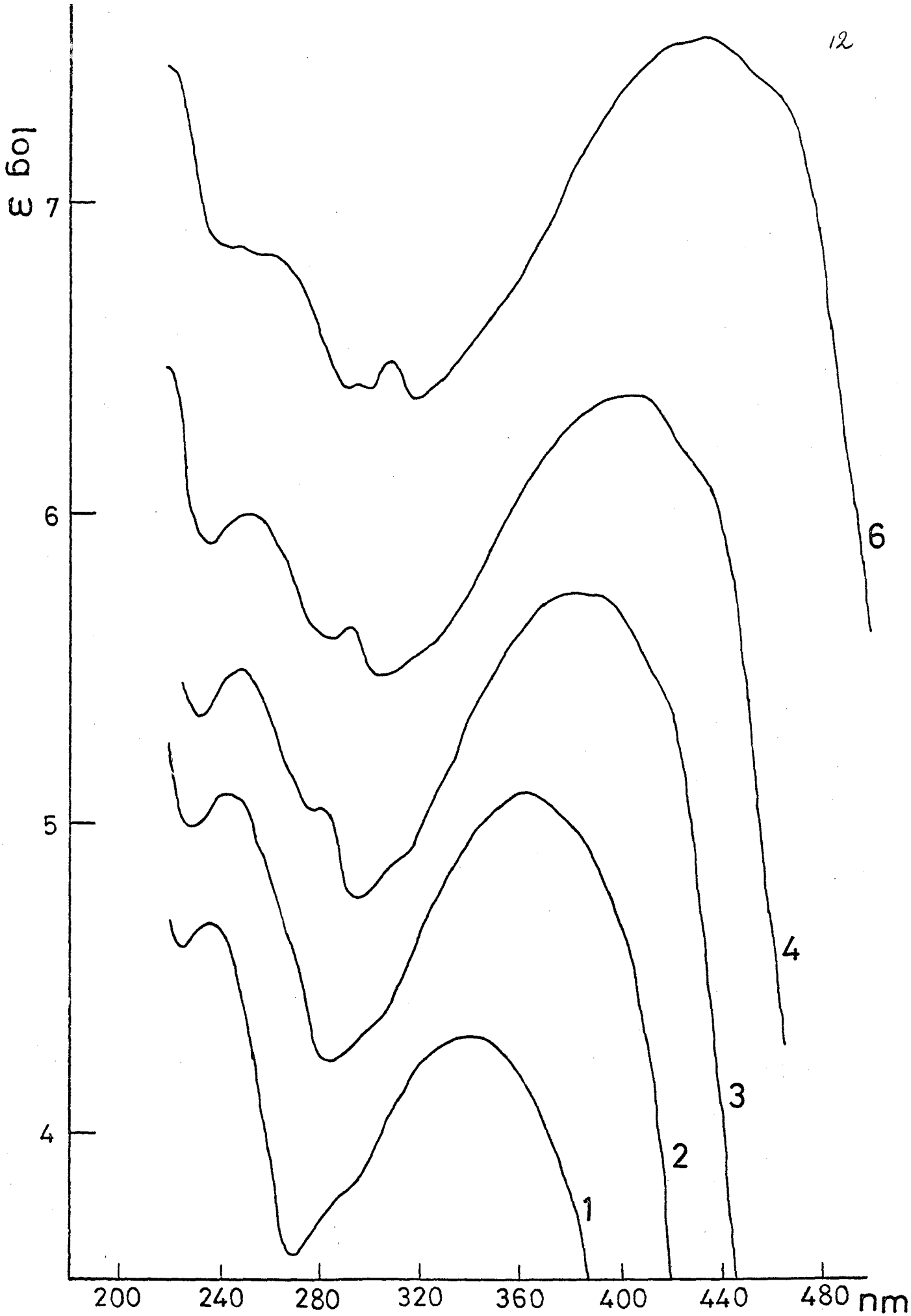


Fig. 3 Absorption curves of di-(1-naphthyl)polyenes.
Each curve, except for the lowest one, has been displaced upward by a 0.5 log ε unit increment from one immediately below it.

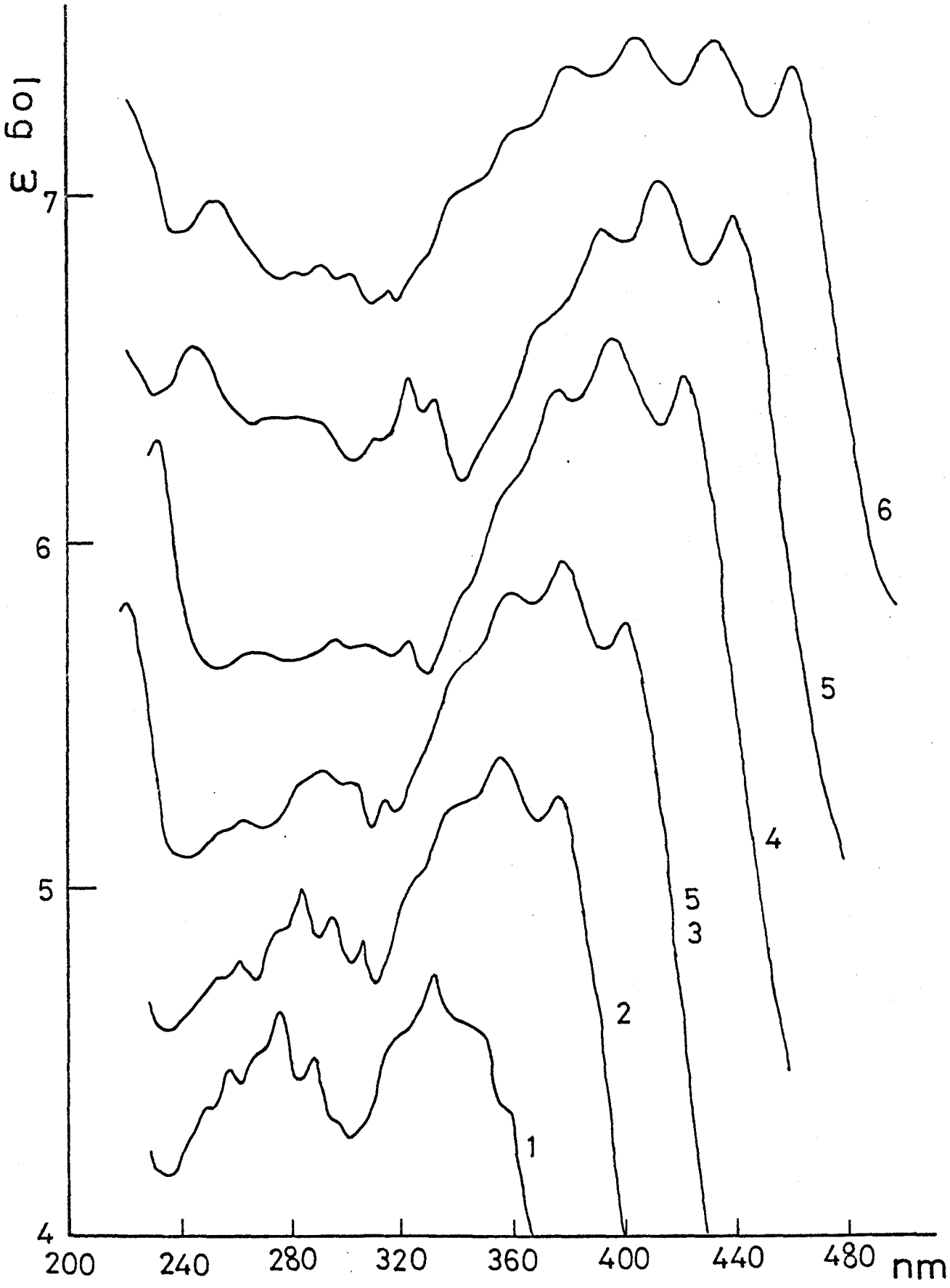


Fig. 4 Absorption curves of di-(2-naphthyl)polyenes. Each curve, except for the lowest one, has been displaced upward by a 0.5 log ε unit increment from one immediately below it.

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 (36,900)	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、実測値の直線からの偏差値を比較した。そこで偏差値のもっ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 H-(CH=CH)$_n$-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、ポリインの実験式[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	ポリエン	偏差値	ポリイン
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 のポリエンの場合，偏差値(σ)からみると，$\lambda = 195.0\,n^{0.4} - 36$ ($\sigma = 0.5$)，又は $\lambda = 95.4\,n^{0.6} + 84$ ($\sigma = 0.6$) 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，ひじょうに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ン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Laバンドの 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の値はポリエンの方がポリインのものより大きく，ポリエン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の値はポリインの方が大きな値なので，nが増加していくと，ポリイン鎖の共役能力がポリエン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)

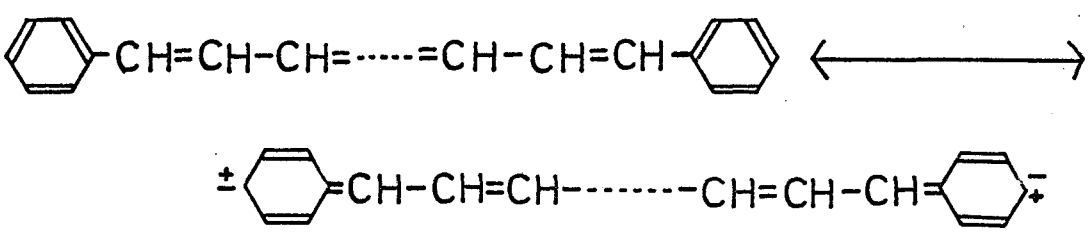
このような共役の性質の差異が，分子のどのような電子状態にもとづいているものであるかということについて知見をえるために，分子軌道法を使って調べた。[22] 西本により交互炭化水素のLaバンドの波長λ_{max}と，その分子の最高被占準位と，最低空軌道のHMOエネルギー差Δm(β単位)の間には，次式の関係が成立することが示された。[23] この式はdiarylpolyynesのλ_{max}を計算で求める際に使われたが，実測値とよい一致を示した[10]ことから，diarylpolyenesにもこの式を使って計算した。

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

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とうりである。

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

C≡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いした。

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とうりである。

$\beta_{C=C} = 1.1\beta$, $\beta_{C-C} = 0.9\beta$, $\beta_{C\equiv C} = \beta$, C≡C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-	BA	175	245	298	339	372	399
phenyl	MBA	294	339	380	412	452	485
	BA	294	334	367	395	418	438
2-naphthyl	MBA	337	368	401	434	465	496
	BA	337	362	388	411	431	448
2-phenanthryl	MBA	318	355	392	427	460	492
	BA	318	351	379	404	425	444
3-phenanthryl	MBA	351	379	410	441	472	501
	BA	351	375	398	418	437	453
2-pyrenyl	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で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^x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。

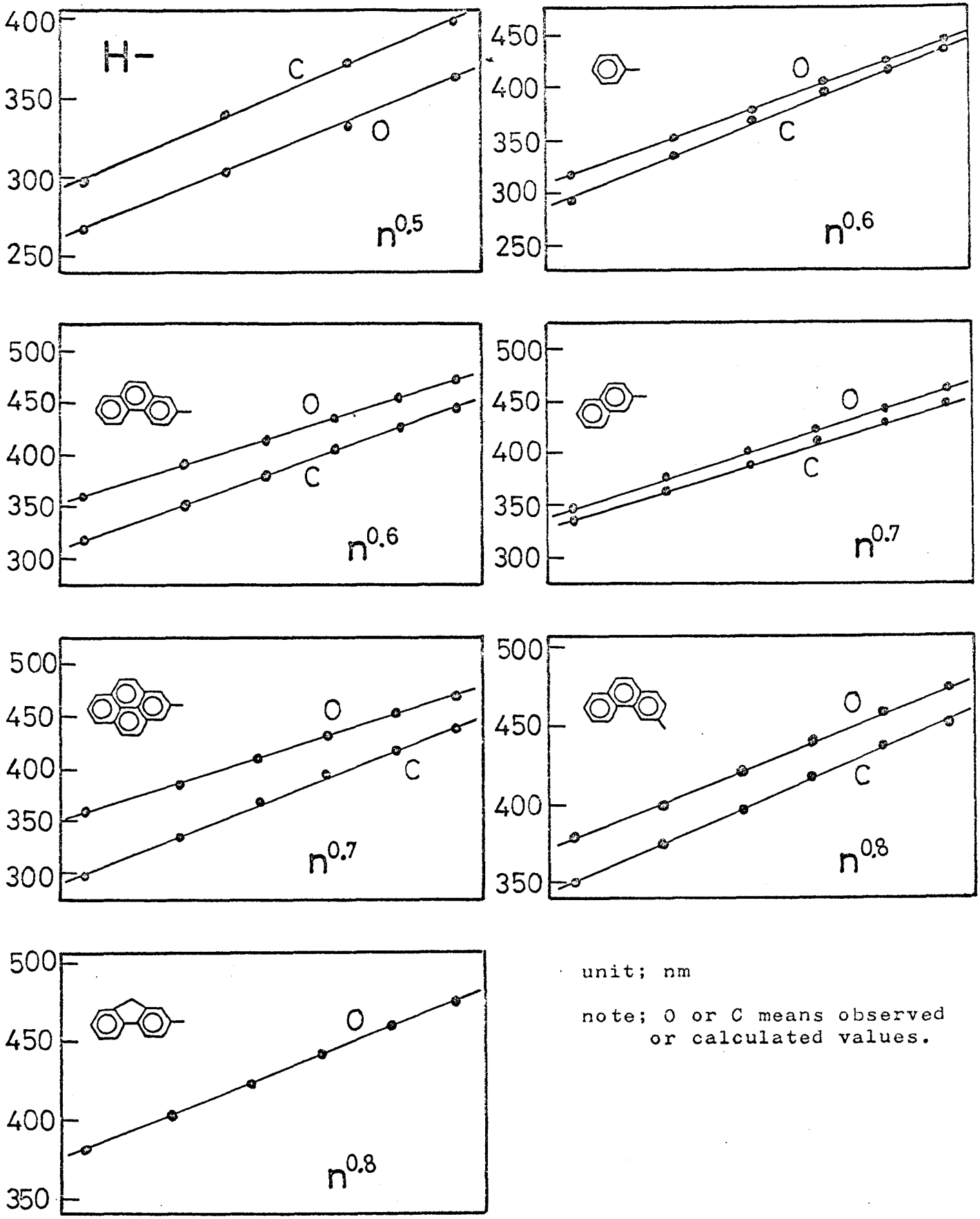


Fig. 5 Plots of observed and calculated values vs. n^x .

4. 実験の部

1-naphthylmethyltriphenylphosphonium chloride (IVa)

1-Chloromethylnaphthalene 12.3g (0.070モル) と triphenylphosphine 20.2g (0.077モル) 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)。エタノ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モル) 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モル) 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、メタノール60ccを加えて、一晩かくはんする。HClを含むNH_4Cl飽和水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。エタノールから再結晶。m.p. 80-82°C (lit. value[24] 80-80.5°C)

2-naphthaldehyde (IIb)

CrO_3 31.5g (0.32モル) とピリジン350ccから作ったcomplexを氷水で冷し、(XIVb) 15.8g (0.10モル) 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。水にデカントしてエーテル1.5l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ノールから再結晶。m.p. 60－61°C (lit. value[25] 61°C)

2-bromomethylnaphthalene (IIIb)

(XIVb) 5.0g (0.032モル) を $CHCl_3$ 70cc にとかし，ピリジン 1cc を加えて，氷水で冷やし，かきまぜながら PBr_3 9.6g (0.035モル) を $CHCl_3$ 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，氷水にデカント。二層分離，水層を $CHCl_3$ で抽出して，有機層と合わせ，$NaHCO_3$ 水，水の順で洗浄後，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。エタノールから再結晶。
m.p. 53-55°C (lit. value[26] 48°C)

2-naphthylmethyltriphenylphosphonium bromide (IVb)

bromide (IIIb) 5.60g (0.0253モル) を無水ベンゼン 100cc にとかし，triphenylphosphine 6.71g (0.0256モル) を無水ベンゼン 100cc にとかした溶液を加えてかきまぜながら，4.5時間加熱還流。吸引口過，ベンゼンで洗浄後，減圧乾燥して無色結晶 11.4g (93.4%) を得た。エタノールから再結晶。
m.p. 251-252°C (lit. value[27] 248-251°C (dec.))

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

2-propenal (VIa) 4g (0.022モル) と $NaBH_4$ 1.5g (0.040モル) 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，水で洗浄，硫酸マグネシウムで乾燥。溶媒を減圧留去して褐

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 (VIIIa)

2-propenol (VIIa) 3.08g (0.017モル) を 50cc 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モル) を 20cc 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，氷水にあけて二層分離。水層を $CHCl_3$ で抽出，水，$NaHCO_3$ 飽和水溶液，水で洗浄してから，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 で洗浄，減圧乾燥してわずかに褐色が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モル)，triphenylphosphine 5.56g (0.021モル) を無水トルエン 70cc 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，トルエンで洗浄，減圧乾燥。8.21g (98.1%)。エタノールから2回再結晶して，無色結晶を得た。m.p. 238-240°C

分析　Calcd. for $C_{31}H_{26}PBr$, 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モル) の Grignard 試薬に氷冷下，1-naphthaldehyde (IIa) 1.0g (0.0064モル) を THF 20cc 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 50cc 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。

$LiAlH_4$ 0.72g (0.019モル) を無水エーテル20ccにとかした溶液に，かくはんしながら暗赤色液体を無水エーテル20ccにとかし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35cc，水3cc，4N-H_2SO_4 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$NaHCO_3$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1.1g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；$\nu_{C=O}$ 1670，$\delta_{=C-H}$ 980 cm^{-1}．

3-(2'-naphthyl)-prop-1-yn-3-ol (Vb) 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 (0.05グラム原子) とC_2H_5Br 7.0g (0.064モル) 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モル) をTHF 10ccにとかした溶液を滴下。氷水で冷やしたまま，1日晩かきまぜる。飽和NH_4Cl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 (Vb) 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%Na_2CO_3 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，$NaHSO_3$飽和水溶液と3時間かきまぜて吸引口過。得られた付加物を希NaOH水溶液で分解し，ベンゼンで抽出。水で洗浄後，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°C[28], 125°C[29])

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

液体アンモニア160cc中, Li 2.1g (0.303グラム原子)をかえてamideに変え, -60°Cでかきまぜながら, chlorovinylethylether 16.52g (0.16モル)をTHF15ccにとかした溶液を20分間で滴下。-60°Cでさらに1.5時間かきまぜた後, aldehyde (IIb) 5.95g (0.0381モル)をTHF50ccにとかした溶液を30分間で滴下。-40~-30°Cで1晩かきまぜた後, -60°CにしてNH_4Cl 18gを少しづつ投入。15分間かきまぜた後, アンモニアを蒸発させ, 室温にもどした。飽和NH_4Cl水200ccにあけて二層分離。エーテル500cc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5gのカラムを通し, 濃縮して赤色oilを得た。

$LiAlH_4$ 2.01g (0.0528モル)を無水エーテル70ccにとかし, 氷水で冷やしてかきまぜながら, 上で得られた赤色oilを無水エーテル30ccにとかした溶液を滴下。室温で1晩かきまぜた後, 氷水で冷やし, 酢酸エチル10ccを滴下し, 次に6N-H_2SO_4 100ccを滴下。室温で7時間かきまぜた後, 二層分離し, 水層をエーテルおよびベンゼンで抽出。$NaHCO_3$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15gのカラムを通し濃縮して黄色結晶4.5g (64.8%)を得た。エタノールから再結晶。
m.p. 122-124°C (lit. value 118-119°C[28], 125°C[29]).

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

propenal (VIb) 1.91g (0.0105モル)をTHF50ccにとかした溶液に$NaBH_4$

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モル) 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，$NaHCO_3$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。CCl_4から再結晶，m.p. 103-105°C

分析 Calcd. for $C_{13}H_{12}O$, C 84.75%, H 6.57%
Found, C 84.43%, H 6.44%

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

propenol (VIIb) 0.96g (0.00522モル) をクロロホルム 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，PBr_3 1.42g (0.0524モル) をクロロホルム 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。減圧でクロロホルムをほとんど留去したのち，水にあけ，ベンゼンで抽出。$NaHCO_3$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 (70%) を得た。

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

bromide (VIIIb) 0.9g (0.0036モル) と triphenylphosphine 0.91g (0.0037モル) 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 $C_{31}H_{26}PBr$, 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，C_2H_5MgBr (0.04モル) の THF 溶液 (40cc) に，methoxybutenyne 4.45g (0.054モル) を THF 30cc にとかした溶液を 40-45°C で滴下。しばらく

40°C附近でかきまぜた後，氷水で冷やし，aldehyde (IIb) 5.0g (0.032モル) をTHF 30ccにとかした溶液を滴下して，一晩 0°C でかきまぜた。氷冷した飽和 NH_4Cl 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，アルミナのクロマトグラムを通し減圧濃縮すると赤色oilが得られた。

$LiAlH_4$ 1.53g (0.0404モル) を無水エーテル 100cc にとかし，氷水で冷やしてかきまぜながら，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)でかきまぜた後，酢酸エチル20ccを滴下して室温で30分間かきまぜた。氷水で冷やして 9N-H_2SO_4 80cc を滴下し，1晩かきまぜた。二層分離して，ベンゼンで抽出し，$NaHCO_3$ 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，吸引口過し，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。CCl_4 から再結晶，m.p. 135–137 °C (dec.)。

分析　Calcd. for $C_{15}H_{12}O$, C 86.51%, H 5.81%
　　Found　　, C 86.11%, H 5.78%

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

THF 90cc とエタノール 10cc の混合溶媒によくすりつぶした $NaBH_4$ 0.36g (0.0096モル) をけんだくさせてかきまぜながら，pentadienal (Xb) 2.0g (0.0096モル) をTHF 30cc にとかした溶液を滴下。1時間加熱還流し，1時間室温でかきまぜた後，減圧で約⅓量に濃縮。希HClで分解後，二層分離し，ベンゼンで抽出。$NaHCO_3$ 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)

pentadienol (XIb) 1.98g (0.0094モル) 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ぜながら PBr_3 2.55g (0.0094モル) を THF 10cc にとかした溶液を滴下。室温(19℃)で1.5時間かきまぜ，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 (XIIb) 1.57g (0.00575モル) と triphenylphosphine 2.10g (0.00802モル) を無水ベンゼン 60cc にとかし，かきまぜ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 (73.3%) を得た。エタノールより3回再結晶。無色結晶，m.p. 217.7-219.1℃ (dec.)

分析 Calcd. for $C_{33}H_{28}PBr$, 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 (Ia)

窒素気流中で phosphonium salt (IVa) 8.8g (0.020モル) を無水ベンゼン 65cc にかくはんけんだくさせておき，phenyllithium のエーテル溶液 20.5cc (0.020モル) を滴下。30分後，深赤色溶液に aldehyde (IIa) 3.4g (0.022モル) 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，エタノールを加えると，淡黄色沈殿が生じたので，吸引口過。得られた結晶 1.5g (34%) をエタノールから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口過をおこない，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℃ (lit. value[30] 158.5-159℃)

分析 Calcd. for $C_{22}H_{16}$, 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 (IV_a) 1.38g (0.0032モル) を無水ベンゼン20ccにけんだくさせ，phenyllithium のエーテル溶液 5cc (0.0032モル) を滴下。50分後，propenal (VI_a) 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。得られた淡黄色針状晶 0.67g (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口過をおこない，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. value[28], 170°C)

分析 Calcd. for $C_{24}H_{18}$, 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 (IX_a) 3.08g (0.0060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 7.72cc (0.0060モル) を滴下し，30分後，propenal (VI_a) 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，ベンゼンで洗浄，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 $C_{26}H_{20}$, 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 (IV_a) 1.317g (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。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かした後, 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口過を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)を使う 1,8-di-(1'-naphthyl)-1,3,5,7-octatetraene (I4a)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 (I6a)

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でクロマトロ過した後，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°C[31], 257~258°C[27]).

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 naphenal (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ロ過。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. value[23] 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 (I_{3b})

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 (I_{4b})

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 (I_{5b})

窒素気流中 phosphonium salt ($XIII_b$) 1.338g (0.0025モル)を無水ベンゼン40ccにけんだくさせて, 0.277N-phenyllithium 9.0cc (0.0025モル)を滴下。30分後, pentadienal (X_b) 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 (I_{6b})

窒素気流中 phosphonium salt (IX_b) 1.273g (0.0025モル)を無水ベンゼン50ccにけんだくさせ, 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.)

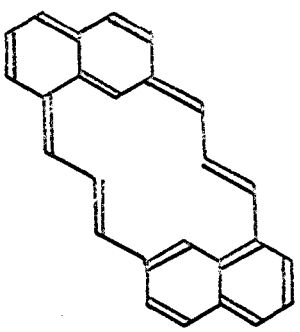
分析 Calcd for $C_{32}H_{26}$, C 93.62%, H 6.38%
Found, C 93.64%, H 6.25%

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。

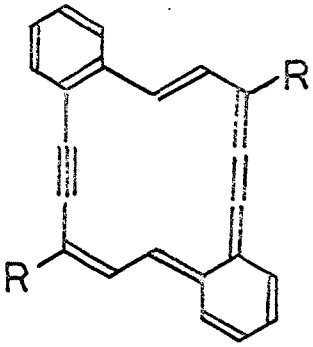
Annelated annulenes の合成的研究

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

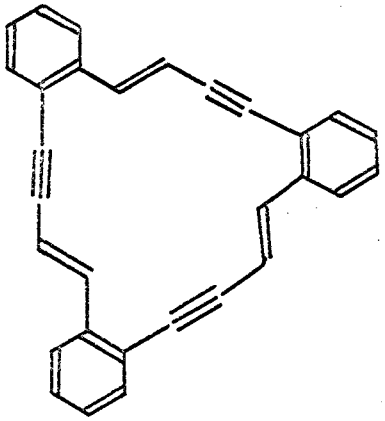


(I)



(R=H, CH_3)

(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

---

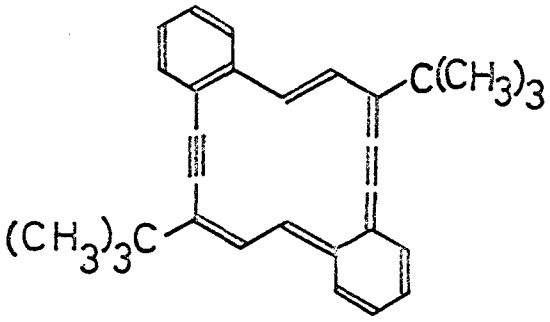
1) F.Sondheimer ; Proc. Roy. Soc. 297A, 173(1967)
F.Sondheimer ; Accounts of Chem. Reserch, 5, 81(1972)

2) 野本健左雄；大阪大学大学院理学研究科修士論文(1970)

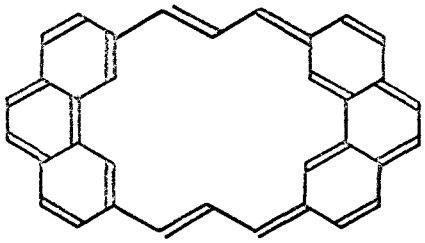
3) 小島隆；大阪大学大学院理学研究科修士論文(1971)

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

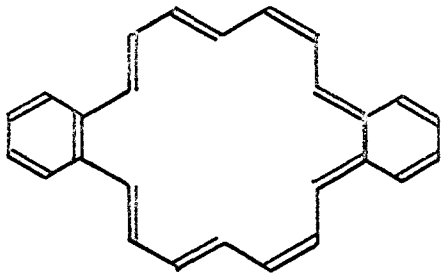
ケクレ構造式が書けることである。すなわち，(I)，(II)では二ヶの芳香核のうち，一方はかならずキノイド構造を取らざるを得ない。このような化合物はまだ未知なので，筆者は次に示す化合物(IV)，(V)，(VI)の合成を試みたので，その結果をのべる。



(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。

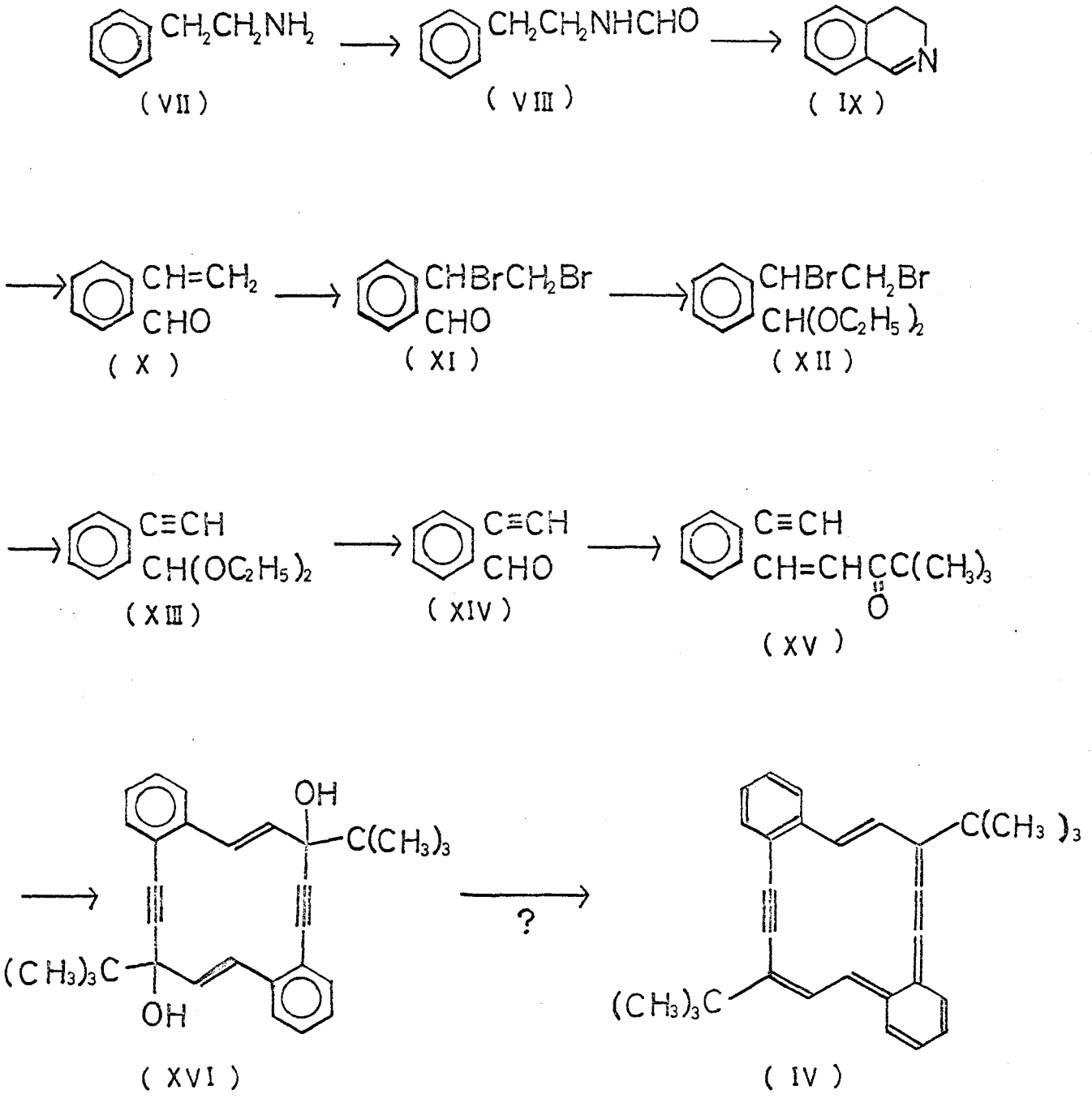


Fig. 1 Synthetic approach of annelated bisdehydro[14]annulene containing two benzene nuclei.

---

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，ギ酸と塩をつくった後，150℃での熱分解により合成した。(VIII)をポリリン酸と166℃に熱して3,4-dihydroisoquinoline (IX)を文献[7]のとうりに得た。(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，沸騰メタノール中，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_{O-H}を示しており，エチニル基のν_{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=16Hz，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$SnCl_2 \cdot 2H_2O$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$SnCl_2 \cdot 2H_2O$をとかして反応させると，すぐに濃青色に変化したが，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で，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，空気中，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℃)	数秒から1分以内に退色
-40℃	数分以内に退色
ドライアイスとエタノール(-70℃)	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った。この濃青色溶液のNMRスペクトルを-60℃で測定しようとしたが，分解してしまった。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℃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[9]，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孝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，単純な還元がおこっ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っていると思われる。

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 でブロム化しようとしたが，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]，又は塩化第一クロム[11]で試みたが，annuleneを得ることはできなかった。塩化第一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，塩化第一クロムの場合は，構造不明のものに変化してしまった。クロル化物をエタノール中，亜鉛末で処理すると，無色結晶が得られた。融点は131-143°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=10Hz), 4.42(d. J=10Hz, 1H), 6.45(m. 2H), 8.81(S. 9H), 8.81(t. J=7Hz, 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 ($-OC_2H_5$) 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, 塩化水素を飽和したエーテルと $SnCl_2$ 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 tibenzyl (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[13]が, 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。tibenzyl (XVIII) を文献[14]に従って, 4,4',α,β-tetrabromotibenzyl (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)

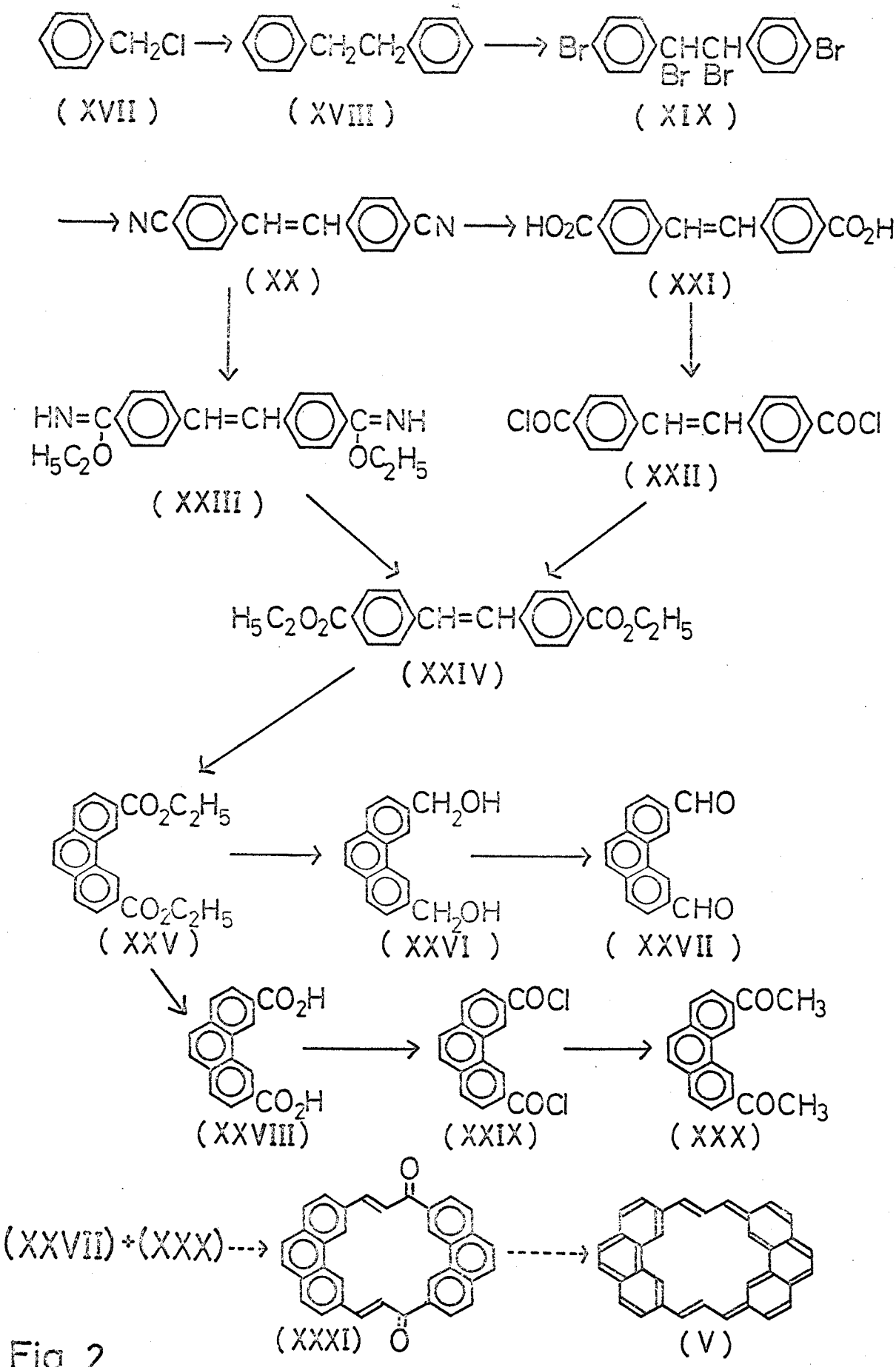


Fig. 2 Synthetic approach of annelated (18) annulene containing two phenanthrene nuclei.

(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]のと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，$SOCl_2$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，イミノエーテルとした後，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)をベンゼンにとかし，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$LiAlH_4$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)

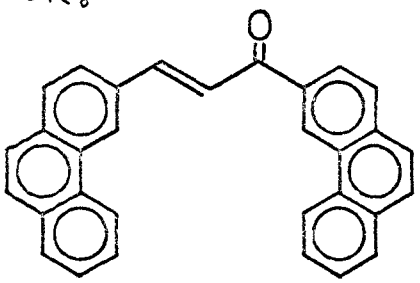
16) G.P.Hager, and H.A.Shonle ; J.Am.Chem.Soc., 63, 2167(1946)

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，主骨格化合物 (XXXI) を得ようと試みた。最初エタノールを溶媒にして，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 $\nu_{C=O}$，970 cm^{-1} に $\delta_{=C-H}$ 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，実験のたびに少しづ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* 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。



(XXXII)

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* 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ったので，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$\nu_{C=O}$が消えて3350 cm^{-1}にν_{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. Boekelheide の研究[19]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だ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った。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くなった。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spot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)[20]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[22]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) 町田誠之，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.Zoebelein ; 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)

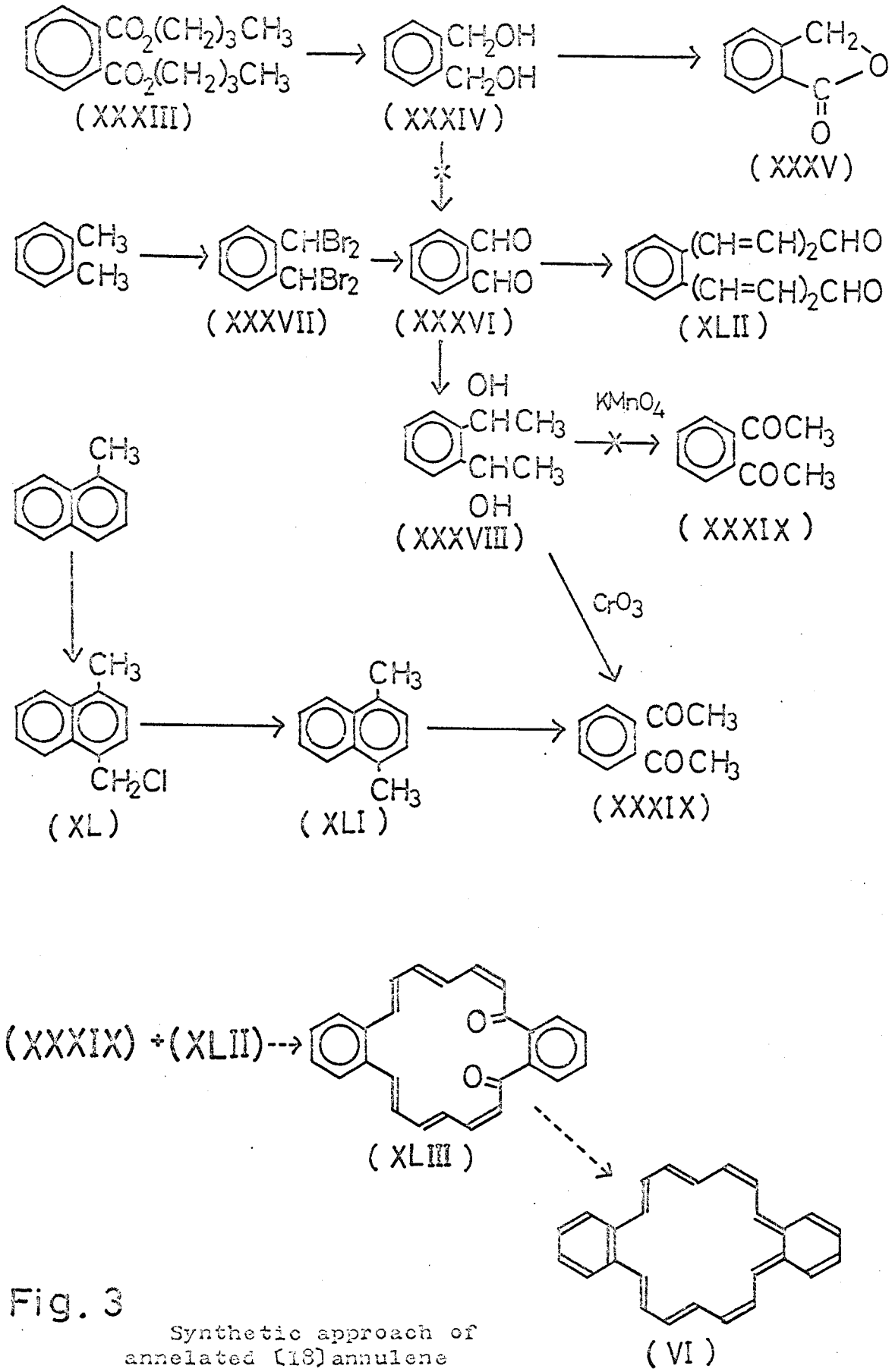


Fig. 3

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に，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。最初はエタノールと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。次にエタノ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 cm^{-1}に吸収を示し，紫外可視スペクトルでは320nm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，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ノール溶液の紫外可視スペクトルは，414.5, 381.5*, 320*, 280, 245, 238* nm (*はshoulder)に吸収をもち，IRスペクトルは3420, 1680, 1600, 1468, 980, 750, 713 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ったので，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と，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。エタノ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CF_3CO_2H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った。

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(annulenyl 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，エチニ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はひじょうに不安定であると思われ，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モル)をクロロホルム200ccにとかし、かきまぜながら氷と塩の寒剤で-10°Cに冷す。臭素32g (11cc, 0.20モル)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分間かきまぜた後、室温で3時間かくはん。$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 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、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、m.p. 80.7-81.5°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=8Hz, 1H) $-CHBr-$, 5.97(d, J=8Hz, 2H) $-CH_2Br$,

分析 Calcd. for $C_9H_8Br_2O$, C 37.02%, H 2.76%, Br 54.74%

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

o-ethynylbenzaldehyde (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回洗浄。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 $\nu_{C=O}$ 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, アセタール (XII) をメタノール 20cc にとかした溶液を30分間で滴下。すぐに反応がおこって, 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回洗浄後, 炭酸カリで乾燥。溶媒を減圧留去した後, 少量のハイドロキノンを加えて減圧蒸留, 87~110°C/2mmHg, 淡黄色液体 12.9g,

IR ; 3300, 2120, 1110, 1060, 1020 cm^{-1}

エチニルアセタール (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回洗浄後, 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, 石油エーテルで洗浄して無色結晶 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ロ過, さらに n-ヘキサンから再結晶, 無色針状晶,

m.p. 65.0-65.8°C, IR (KBr) ; 3250, 2845, 2075, 1689, 1663 cm^{-1},

NMR ($CDCl_3$), τ -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) C≡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) を水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に反応液をそそいだ後, ベンゼンで抽出。$NaHCO_3$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oil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ロ過。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 ($CDCl_3$) ; τ 1.82 (d, J=16Hz, 1H) -CH=, 2.27~2.75 (m, 4H) フェニル水素,

2.73 (d, J=16Hz, 1H) =CH-C(=O)-, 6.57 (S, 1H) ≡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で一夜かくはんした後, -60°Cに冷し, NH_4Cl 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，茶色の純物を含む無色結晶324mgがえられた。TLCより原料は残っていない。Merkのシリカゲル15g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。202mg(67%)．ベンゼンから5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=16Hz, 2H) -CH=，2.68に中心をもつmultiplet (8H) フェニル水素，3.55 (d. J=16Hz, 2H) =CH-C-，8.00 (broad singlet, 2H) -OH，8.83 (s. 18H) $-^tBu$

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

分析 Calcd. for $C_{30}H_{32}O_2$，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) 0.313g (0.00074モル)をエーテル20ccにとかし，氷と塩の寒剤で冷やしながら，窒素気流中でかくはんする。$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1.0gを加え，ついで塩化水素を飽和したエーテル2cc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) のクロル化とエタノール中での亜鉛との反応

グリコール(XVI) 100mg (0.24ミリモル)を無水エーテル10ccにとかし，ピリジン1ccを加えてかくはんしながら，氷と塩の寒剤で冷やす。-17°Cになってから $SOCl_2$ 1ccを無水エーテル5cc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_{O-H}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をエタノール10ccにとかし，窒素気流中かきまぜながら，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～-16°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°C，IRスペクトルはν_{O-H}を示さない。

NMR ($CDCl_3$); τ 2.30～2.80(m. 5H), 3.73(d. J=10Hz, 1H), 4.42(d. J=10Hz, 1H)
6.45(m. 2H), 8.81(s. 9H), 8.81(t. J=7Hz, 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($-OC_2H_5$)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，かきまぜながら，ドライアイス—エタノールで冷やす。-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—エタノールで冷やしたまま，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n-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)。

bibenzyl (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時間かかって滴下し，その後さらに2時間加熱還流させる。冷やした後，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 /6mmHg, 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)

両端塩化物(XXII) 3.5g (0.0103モル)に無水エタノール50ccを加えて7時間加熱還流。濃縮して得られた結晶をベンゼン100ccにとかして，アルミナでクロマトロ過。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) λ_{max} (log ε)

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%

iminoether (XXIII) を経る 4,4'-*dicarboethoxystilbene* (XXIV)

4,4'-*dicyanostilbene* (XX) 5.0g (0.022モル)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モル)を加えて，氷と塩の寒剤で冷やしながらかきまぜる。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。吸引ロ過，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(エタノール)：λ_{max} (log ε) 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 ($5\times8.8\times10^{-3}$モル) を THF 150cc にとかしてかきまぜながら，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分間かかって滴下した。その後 17時間加熱還流をつづけた後，氷水で冷やしてエタノール 20cc を滴下，ついで 6N-HCl 150cc を加えて室温で1晩かきまぜた。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，水で洗浄。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。エタノ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℃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) とピリジン60cc から作った complex を氷水で冷やし，dihydroxymethylphenanthrene (XXVI) 2.38g (10^{-2}モル) をピリジン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ぜた後，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。抽出液をピリジン臭がなくなるまで，希HClで洗浄，続いて$NaHCO_3$水溶液，水で洗って，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口過をおこない，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でも融けなかった。

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-dicarboxylphenanthrene (XXVIII)

dicarbethoxyphenanthrene (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，6N-H_2SO_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，エタノールの順で洗浄。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°C , IR (KBr): 1950, 1730, 1610 cm^{-1}

分析 Calcd. for $C_{16}H_8O_2Cl_2$, 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), 無水エタノール 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，未反応のエタノ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，かくはんしながら，加熱還流下に，上でつくった $C_2H_5OMgCH(CO_2C_2H_5)_2$ 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，かきまぜながら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，硫酸ナトリウ

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ぜながら，4時間加熱還流。次に 3N-H_2SO_4 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。$NaHCO_3$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 $C_{18}H_{14}O_2$, 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%エタノール100ccにとかし，氷冷下窒素気流中かきまぜながら，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。一晩かくはんした後，吸引口過，エタノールで洗浄。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},

$CHCl_3$ 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, 252 nm (*は shoulder)

MSスペクトル , m/e 460 (予想値460)

分析 Calcd. for $C_{34}H_{20}O_2$, 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試み

アルドール縮合生成物 86mg を THF 100cc にとかし，室温でかきまぜながら，$NaBH_4$ 76mg (0.002モル) をエタノール10ccにとかした溶液を加えた。4時

間かきまぜた後，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 にけんだくさせてかきまぜながら，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 2.5g (0.039 グラム原子) を 3.5 時間かかって少量づつ加えた。加え終った後，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, 320nm,

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 (0.001モル) と 3-acetylphenanthrene 0.220g (0.001モル) をエタノール 100cc にとかして氷冷下窒素気流中かきまぜながら，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，

エタノールで洗浄して淡黄色結晶0.167g (40.9%)を得た。エタノール, ベンゼンから再結晶した後, 結晶をベンゼンにとかして, 3gのアルミナでクロマト口過。さらにエタノール, 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 $C_{31}H_{20}O$, 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にけんだくさせ, かくはんしながら, 加熱還流する。di(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, 飽和食塩水で洗浄後, 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, エーテルで洗浄して無色結晶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まぜた後, 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($CDCl_3$)；τ1.98~2.67(m. 4H)フェニル水素，4.65(S. 2H)-CH_2-この結晶はphthalide (XXXV)であることがわかった。

o-di(α-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，かきま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留去し，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，$Na_2S_2O_3$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=7Hz, 2H)-CH<，6.35(S. 2H)-OH，8.57(d. J=7Hz, 6H)-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, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 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時間かかって少しづつ加えていく。全部加え終ったあと, 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。口液をエーテルで18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 $\nu_{C=O}$ の吸収と ν_{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 $\nu_{C=O}$ と ν_{O-H} があった。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 $C_{10}H_{10}O_3$, m.p. 60.1－61.7°C, IR (Nujol法) ; 3400～3300 (ν_{O-H}), 1720～1700 ($\nu_{C=O}$) に中広い吸収, NMR ($CDCl_3$) ; τ 2.27～2.68 (m. 4H) フェニル水素, 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 ($CDCl_3$)；τ 2.45 (S, 4H) フェニル水素，7.48 (S, 6H) $-CH_3$

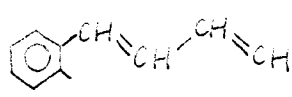
o-di(4-formylbuta-1,3-dienyl)-benzene (XLII)

Mg 1.22g (0.050モル) と C_2H_5Br 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 $HC{\equiv}CCH{=}CHOCH_3$ 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になってから o-phthaldehyde (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。$LiAlH_4$ 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分間そのままでかくはんした後，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-H_2SO_4 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。$NaHCO_3$ 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 oil 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($CDCl_3$)；τ 0.4(d, J_1=8Hz, 2H)-CHO, 2.35~3.37(m, 10H)フェニル水素とオレ



フィン水素, 5.4(d.d, J_1=8Hz, J_2=15.5Hz, 2H) H_a,

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

Found , C 80.58%, H 5.90%

1,4-dimethylnaphthalene (XLI)

1-methyl-4-chloromethylnaphthalene (XL) 60g (0.314モル), 亜鉛末 120g (1.85グラム原子), 酢酸2l, 濃塩酸500cc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。氷水で冷やした後, 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, K_2CO_3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/3mmHgで無色液体42.8g(87%).

NMR(CCl_4)；τ 2.08~2.98(m, 19H)フェニル水素, 7.46(s, 10H)-CH_3,

7.60(s, 4H)-CH_3, 7.67(s, 4H)-CH_3

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) o-diacetylbenzene (XXXIX) 162mg (10^{-3}モル)とアルデヒド(XLII) 238mg (10^{-3}モル)をエタノール100ccとTHF20ccの混合溶媒にとかし, 氷冷下かくはんしながらNaOH 0.80g (0.02モル)を水10ccにとかした溶液を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CH_2Cl_2で

抽出。炭酸カリで乾燥後，溶媒を減圧留去して赤褐色 oil 440mg 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 100cc ずつ 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ノールの混合溶媒（1：1）まで変化させた。

(2) o-diacetylbenzene (XXXIX) 162mg (10^{-3}モル) をエタノール 75cc にとかした溶液と，アルデヒド (XLII) 238mg (10^{-3}モル) を酢酸エチル 35cc 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 0.25cc 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ので，1.7N-HCl 3.5cc を滴下。水にあけて食塩を飽和させ，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 0.40g を得た。IR は 3400, 2930, 1695 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 320nm から長波長側へかけて単調な tailing を引き，その端は 550nm 以上にもおよんだ。400～450nm 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) 162mg (10^{-3}モル) とアルデヒド (XLII) 238mg (10^{-3}モル) をピリジン 50cc にとかし，氷冷下かきまぜながら，窒素置換する。NaOH 0.095g (0.00234モル) を水 2cc 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な成分を取り出し，Merkのシリカゲル40g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，いづれも結晶が析出したので，吸引口過，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附近からゆっ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 (XXXIX) 0.49g (0.003モル) とアルデヒド (XLII) 0.71g (0.003モル) をピリジン50ccにとかして氷冷下かくはんしながら, NaOH 0.3g (0.0075モル) を水5ccにとかした溶液を加えた。氷冷下に4.5時間かくはんした後, 希塩酸にあけ, 酢酸エチルで抽出。Na_2CO_3 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口過。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.

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

ベンゼン中, λ_{max}. 287 (0.973), 328* (0.927), 381 (1.690), 413 nm (1.981)

CF_3CO_2H 中, λ_{max}. 328 (6.15, broad), 560～590 nm (1.059～1.053, very broad)

全体に単調なカーブを描き, 1000 nm まで tailing がある。

CF_3CO_2H 溶液から回収した試料をエタノールにとかして 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, CF_3CO_2H 中では分解している。

分析 Calcd. for $C_{26}H_{20}O_2$, 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わ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留康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。