3 実 験

3.1 種々の金属塩存在下におけるベンゼンジアゾニウム-2-カルボキシラートとベンゼンとの反応

アントラニル酸 (1.0 g), トリクロル酢酸 (0.01 g) およびテトラヒドロフラン (10 ml) を混じ, かきまぜつつ, これに亜硝酸イソアミル (1.7 ml) を滴下した。滴下中に, 黄色のベンゼンジアゾニウム-2-カルボキシラートが沈殿してきた。滴下終了後, 容器を水で冷却し, かきまぜをやめて, しばらく放置したのち, 上澄のテトラヒドロフランをビペットでとり, 残った沈殿を 4 回テトラヒドロフランで洗った。さらに 5 回ベンゼンで洗ったのち, 金属塩 (表 1 に記載の量) およびベンゼン (200 ml) を加え, 45 °C に保って 40 時間反応させた。溶液を水にあげ, ベンゼン層を分離して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ベンゼンを減圧で除去したのち, ガスクロマトグラフィー (シリコン DC 550, アピエゾン-L, PEG 20 M) で生成物の同定および成分比の測定を

13) 文献 11) の銀錯体反応を参考にした。

行なった。結果は表 1 に記載してある。標品としての II, III, V は文献 9 記載の方法で合成し, IV は市販品を用いた。

3.2 マグネシウム存在下における *o*-フルオルブROMベンゼンとベンゼンとの反応

金属マグネシウム (0.7 g), ベンゼン (35 ml), *o*-フルオルブROMベンゼン (0.5 g) およびテトラヒドロフラン (35 ml) を混じ, かきまぜつつ還流させた。反応が開始してから, *o*-フルオルブROMベンゼン (3.0 g) とベンゼン (10 ml) の混合物を滴下した。滴下終了後, 一夜 55 °C に加熱してかきまぜを続けたのち, 常法で処理し, エーテル抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後, エーテルを留去し, ガスクロマトグラフィー (シリコン DC 550, アピエゾン-L, PEG 20 M) にて生成物の同定および成分比の測定を行なった。表 1 に記載の生成物は, 全生成物の 37.1% を占めている。他に 16.4, 2.5, 1.8, 26.3, 0.8, 13.4% を占める生成物があるが, 前の四者は, ガスクロマトグラフィーの保持時間より考えて C₁₂ の炭化水素ではないと思われる。また, 後の三者はベンゼンを加えない反応でも認められることから, ベンゼンとベンザインの反応生成物ではないと考えられる。

ベンジリデンアセナフテノン類の異常グリニャール反応^{*1,*2}

(昭和 44 年 5 月 6 日 受理)

柘 植 乙 彦・新 開 一 朗・田 代 昌 士^{*3}

グリニャール試薬がベンジリデンアセナフテノン類に対して, 1,2-付加, 1,4-付加のいずれの付加型式をとるかにについて検討した。ジエチルエーテル-ベンゼン混合溶媒中, ベンジリデンアセナフテノンと数種の臭化 *p*-置換フェニルマグネシウムとの反応では, 予期される 1,4-共役付加体 2-ベンゾヒドリルアセナフテン体と現在までまったく例をみないジエチルエーテルが関与した 1-エトキシ-2-ベンゾヒドリルアセナフチレン類が生成するというきわめて興味ある知見を得た。また, ジイソプロピルエーテルを用いた場合にも収率は低下するが, 1-イソプロポキシアセナフチレン体が生成した。しかし, *p*-置換ベンジリデン体と臭化フェニルマグネシウム類との反応では, 一般に 1,4-共役付加体のみが得られ, *p*-クロルベンジリデン体と臭化 *p*-アニスマグネシウムとの反応の場合にはグリニャール試薬が 2 分子関与した 1-*p*-アニス-2-ベンゾヒドリルアセナフチレン体が生成した。

一方, 比較的反応性の大きい臭化ベンジルマグネシウムとの反応では 1,4-付加体はまったく生成せず, 1,2-付加体のカルビノール体からの脱水生成物に対応する共役オレフィン体が得られ, 反応性の低い臭化シクロヘキシルマグネシウムとの反応は 1,4-共役付加体のみを与えた。これら各反応の生成物の生成経路についても考察した。

1 緒 言

グリニャール試薬と α,β -不飽和カルボニル化合物との研究は多く, 一般に 1,2-(カルボニル付加体) および 1,4-付加体 (Michael 型共役付加体) が生成し, α -炭素にカルボアルコキシ基, シアノ基などの強い電子吸引性基をもつ α,β -不飽和カルボニル化合物の場合には優先的に共役付加した 1,4-付加体を得られることが知られている¹⁾。また, Kohler ら²⁾ はケイ皮酸エチル

とアルキルグリニャール試薬との反応では 1,2-付加体が生成し, 芳香族グリニャール試薬との反応では 1,4-付加体が優先的に得られ, その生成割合はエステル基が bulky になるにつれて増大することを明らかにし, *t*-ブチルエステルの場合には 1,4-付加体のみが生成する³⁾。

一方, 環状 α,β -不飽和カルボニル化合物とグリニャール試薬との反応に関する研究は比較的少なく, とくに環状 α,β -不飽和カルボニル化合物の化学構造とグリニャール試薬の反応性との間の相関関係は明らかにされていない⁴⁾。

さきに⁵⁾, 著者らは環状 α,β -不飽和ケトンであるベンジリデ

*1 この報文を「アセナフテン誘導体に関する研究(第 19 報)」とする。

*2 前報 (第 18 報), O. Tsuge, I. Shinkai, M. Tashiro, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3631.

*3 Otohiko TSUGE, Ichiro SHINKAI, Masashi TASHIRO 九州大学生産科学研究所: 福岡市箱崎。

1) たとえば, H. O. House, D. D. Traficante, R. A. Evans, *J. Org. Chem.*, 28, 348 (1963); E. R. Alexander, J. D. McCollum, D. E. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4791 (1950).

2) E. P. Kohler, G. Heritage, *Am. Chem. J.*, 31, 642 (1903); E. P. Kohler, G. Heritage, *ibid.*, 33, 153 (1905).

3) C. R. Hauser, P. S. Yost, B. I. Ringler, *J. Org. Chem.*, 14, 261 (1949).

4) J. A. Marshall, N. H. Anderson, *ibid.*, 31, 667 (1966).

5) O. Tsuge, I. Shinkai, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 185 (1969).

ンアセナフテン誘導体(I)⁶⁾とヒドラジン類との反応を検討し、Iは通常のカルコン類とは異なる極めて特異的な反応性を示すことを明らかにした。したがって、本報では Michael 型付加能が大と考えられるIがグリニャール試薬に対してどのような挙動を示すかについての知見を得るため、Iと芳香族および脂肪族グリニャール試薬との反応を行ない、極めて特異、かつ、新規な反応が起こることを見出したので、それらの結果について報告する。

2 結果および考察

2.1 ベンジリデンアセナフテンと臭化フェニルマグネシウムとの反応

窒素雰囲気下ベンジリデンアセナフテン (Ia) のベンゼン溶液を常法により調製した臭化フェニルマグネシウム (IIa) のジエチルエーテル溶液中に滴下、反応後常法により処理して得た反応生成物のベンゼン溶液をクロマトグラフィー (アルミナ) に付し、無色針状晶 (IIIa), mp 184~185°C および黄色針状晶 (Na), mp 103~104°C がそれぞれ 31 および 29% 収率で得られた。

IIIa の分子式は $C_{25}H_{18}O$ ($M^+ m/e$ 334) に一致し、IR スペクトルには $\nu_{C=O}$ の吸収が 1718 cm^{-1} に認められる。また、図1に示すように IIIa の NMR スペクトルには τ 5.0 および 4.6 にそれぞれ J 値 6 cps の二重線 (それぞれ 1H) と低磁場に多重線 (16H) のシグナルが認められる。さらに IIIa をエタノール中水素化ホウ素ナトリウムで還元すると好収率で 1-ヒドロキシ-2-ベンゾヒドリルアセナフテン (V), mp 190~192°C が得られた。以上の結果から IIIa は予期した 1,4-付加体の 2-ベンゾヒドリルアセナフテンであることは明らかである。

一方、Na は $C_{27}H_{22}O$ ($M^+ m/e$ 362) の分子式に一致し、IR スペクトルにはカルボニル基および水酸基いずれの存在も認められず、 1070 cm^{-1} にエーテル結合に帰属される強い吸収を示し、Na は予期される 1,2-あるいは 1,4-付加体のいずれにも一致しない。

図1に示すように、Na の NMR スペクトルには τ 8.75 に三重線 (3H), 6.24 および 6.17 に二つの四重線 (2H, $J=4\text{ cps}$)⁷⁾, 3.85 に一重線 (1H) および低磁場に多重線 (16H) のシグナルが認められ、Na にはエトキシ基が存在することを示唆している。

図1 IIIa および Na の NMR スペクトル ($CDCl_3$ 中)

6) O. Tsuge, M. Tashiro, I. Shinkai, *ibid.*, 42, 181 (1969).

図2 Na の質量スペクトル

さらに、図2に示すように Na の質量スペクトルには分子イオン ($M^+ m/e$ 362) からの脱エチル、脱エトキシ基に対応するフラグメントイオン、 m/e 333, m/e 317 などが認められることはエトキシ基の存在をさらに強く支持するものである。

また、Na をヨウ化水素酸水溶液で処理するとエーテル結合が切断され、少量の IIIa と 1-ベンゾヒドリルアセナフテン (VI), mp 49~50°C が生成し、VI はまた V を 35% 硫酸水溶液で処理しても得られた。

図3

7) エトキシ基のメチレンプロトンが二つの四重線に分裂しているのは、ベンゾヒドリル基のフェニル基とメチレン基の立体障害に基づく回転束縛によって、エトキシ基のメチレンプロトンが固定されるためと考えられる。一方、メチル基は自由回転するため単純な三重線シグナルを与える。また、メチルとメチレンプロトン間の化学シフトは 153 cps でエトキシ基の化学シフトとして妥当な値である。

以上の結果から、Na は溶媒のジエチルエーテルが関与して生成した 1-エトキシ-2-ベンゾヒドリルアセナフチレンであり、Na のヨウ化水素酸処理で IIIa が得られたことから Na からの V の生成は中間に 1-ヒドロキシ-2-ベンゾヒドリル体を経たものと思われる。

このように Ia と IIa との反応では、現在までまったくその例をみない溶媒のジエチルエーテルが関与した特異な生成物 Na が得られた。そこで、ジエチルエーテル以外の溶媒を用いた場合に N 型の化合物が生成するかどうかを検討するため、ジエチルエーテルのかわりにジイソプロピルエーテルを用いて Ia と IIa との同様な反応を行ない、IIIa と微量の黄色針状晶(VII), mp 113°C を得た。

IIIa の分子式は $C_{28}H_{24}O$ ($M^+ m/e$ 376) に一致し、IR スペクトルにはカルボニル基、水酸基の存在は認められず、エーテル結合の特性吸収 (1045 cm^{-1}) があり、質量スペクトルもジイソプロピルエーテルが関与した 1-イソプロポキシ-2-ベンゾヒドリルアセナフチレンの構造をよく支持する。ジエチルエーテル中の反応に比して収率が低いのは立体的因子のためであろう。

2.2 ベンジリデンアセナフテノン類と臭化 *p*-置換フェニルマグネシウムとの反応

2.1 で述べたように、Ia と IIa との反応では 1,4-付加体 IIIa とジエチルエーテルが関与した Na とが得られ、1,2-付加体の生成はまったくみられなかった。そこで置換基がこのような特異性に対してどのような影響をおよぼすかを検討するため、まず Ia と臭化 *p*-置換フェニルマグネシウム (IIb~IId) との反応をジエチルエーテルベンゼン混合溶媒中で行なった。

いずれの場合にも 2 種の生成物が得られ、表 1 に示す元素分析値、IR、NMR および質量スペクトルなどから、これら生成物はそれぞれ対応する 1,4-付加体 (IIIb~IIId) およびエーテルが関与した 1-エトキシ-2-ベンゾヒドリル体 (IVb~IVd) であることを明らかにした。

Ia と IIa との反応の場合、ほぼ等量の IIIa と Na とが生成したが、表 1 からわかるように *p*-置換グリニャール試薬との反応では 1,4-付加体 III よりもエーテルの関与生成物 IV の方が多く生成する。また、II の置換基が電子供与性の場合に生成物の合

表 2 Ib, Ic と II との反応

I	II	III ^{a)}		収率 (%)	融点 (°C)	分析値(計算値)(%)		M^+ (m/e)
		R	R'			C	H	
Ib	IIa	Me	H	32	153~154 ^{b)}	89.24 (89.47)	6.24 (6.12)	362
Ib	IIb	Me	Me	35	158~159	81.76 (81.76)	5.11 (4.98)	382
Ib	IIc	Me	Cl	21	158~159	74.61 (74.44)	4.08 (3.97)	402
Ic	IIa	Cl	H	20	140~142 ^{c)}	80.73 (81.14)	5.15 (5.12)	488
Ic	IIb	Cl	Me	6	158~159 ^{b)}			
Ic	IIc	Cl	Cl	8	165~166			

- a) III はすべて無色針状晶。
b) 本物質は IIIb と同一物質。
c) 本物質は IIIc と同一物質。
d) 黄色ブリズム晶。

計収率は高いが、N の生成に関しては系統的な置換基の電気的効果はみられない。

次に、I の置換基の影響を検討するため *p*-置換ベンジリデンアセナフテノン (Ib, Ic) と II との反応を行ない、その結果を表 2 に示した。

表 2 からわかるように、Ic と IIc との反応を除いていずれの場合にも 1,4-付加体 III のみが得られ、1,2-付加体およびエーテ

図 4

表 1 Ia と臭化 *p*-置換フェニルマグネシウム (II) との反応

I a + R'- </													

a) すべて III は無色針状晶、IV は黄色針状晶。

b) IR スペクトルは KBr 錠剤中で測定。

c) NMR スペクトルは TMS を内部標準とし $CDCl_3$ 中で測定。s : 一重線, d : 二重線, d-q : 二つの四重線。

ルが関与したⅣ型化合物の生成はまったく認められなかった。一般に電子供与性基をもつⅠbの場合の方が電子吸引性基をもつⅠcの場合に比してⅢの収率は高く、またⅡの置換基の効果は顕著ではないが、やはり電子供与性基をもつ場合の方がⅢの収率を増大させる傾向を示している。これはⅠの*p*-置換基が電子供与性であればフェニル基との共役によりⅠのβ位のカルボニウムイオンを安定化し、Ⅱの求核的攻撃を受け易くなるためとして理解できる。

一方、ⅠcとⅡcとの反応では黄色プリズム晶(Ⅷ), mp 72~73°C が得られ、その分子式は2分子のⅡcが関与した $C_{33}H_{25}O_4Cl$ ($M^+ m/e$ 488) に一致する。ⅧのNMRスペクトルには τ 5.93 に一重線 (6H), 3.34 に一重線 (1H) および低磁場に多重線 (18H) のシグナルが認められる。したがって、本物質は1-*p*-アニス-2-ベンゾヒドリルアセナフテン体(Ⅷ)であろうと考えられる。

2.3 生成物の生成経路の考察

2.1 および 2.2 に述べたように、ⅠとⅡとの反応では1,4-付加体Ⅲ、エーテルの関与生成物Ⅳあるいは2分子のⅡが関与したⅧが生成した。

House ら⁸⁾は環状 α,β -不飽和ケトン類とⅡとの反応を研究し、たとえばⅡaと $\Delta^8,9$ -オクタロンとの反応では1,4-と1,2-付加体の生成比は43:57であり、 $\Delta^9,10$ -オクタロンの場合には1,4-付加体は生成せず1,2-付加体が88%収率で得、この事実を次のように説明している。すなわち、 $\Delta^8,9$ -オクタロンでは共役二重結合が *cisoid* に配置しているため六中心遷移状態 (cyclic six-center transition state) を経て1,4-共役付加が進行するのに対し、 $\Delta^9,10$ -オクタロンでは共役二重結合が *transoid* に配置しているため六中心遷移状態はとり得ず、四中心遷移状態 (cyclic four-center transition state) を経て1,2-付加が起こりアルコール体 が得られると推定している。

さて、Ⅰにおいてはカルボニル基と共役二重結合はアセナフテンの五員環によって同方向に固定され、同時に *cisoid* 配置をとっているため、House らが提唱した六中心遷移状態を経て1,4-共役付加が起こったものと考えられる。

一方、*cisoid* 配置をもつ $\Delta^8,9$ -オクタロンの場合1,2-付加体かなりの収率で生成しているにもかかわらず、本反応においては1,2-付加体の生成はまったく認められない。著者らは、すでにⅠはベンジリデンホスホランに対して不活性であり⁹⁾、Ⅰと抱水ドラジンとの反応ではピラゾリン体やアジン類はまったく生成せず Michael 付加生成物が得られ⁵⁾、さらにヒドロキシルアミンとの反応ではⅠのβ位炭素への Michael 付加体の脱水閉環生成物が得られること⁹⁾などを明らかにした。これらの事実はⅠのカル

ボニル基は通常のカルボニル試薬に対して比較的反応性が低く、そのβ位炭素は極めて大きい Michael 付加能をもつことを示している。したがって、本反応において1,2-付加体がまったく生成しなかったのは、Michael 付加能の大きいⅠのβ位炭素へのⅡの求核的攻撃が優先し1,4-付加体のみが生成したと考えられる。なお、表2に示した置換基の効果もよくこれを支持している。

ⅠaとⅡとの反応では1,4-付加体の他に、現在までまったくその例をみないエーテルの関与生成物ⅣあるいはⅦが得られた。ⅣあるいはⅦの生成経路は明らかでないが、Hill らは不飽和エーテル類とグリニャール試薬との反応ではエーテル結合の開裂が起こることを見出し、たとえばビニルエーテルの開裂は1,2-開裂機構か S_N2 , S_N2' および S_N1 機構が複雑に混り合った機構のいずれかによるものであろうと推定している¹⁰⁾。

上述のように、ⅠとⅡとの反応では六中心遷移状態を経てⅠとⅡとの1:1付加体(A)が生成するが、付加体Aに溶媒のエーテルが配位し、四中心遷移状態を経てエーテル関与生成物が生成したものと推定した。なお、ジイソプロピルエーテルを用いた場合にⅦの収率が低いのはイソプロピル基の立体因子によるものと思われる。

一方、ⅠcとⅡcとの反応では2分子のⅡcが反応に関与したⅧが得られた。Fuson ら¹¹⁾はカルコンと大過剰のⅡaとの反応により1,4-付加体β,β-ジフェニルプロピオフェノンと2分子のⅡaが付加した1,1,3,3-テトラフェニルプロピルアルコールを得、またグリニャール反応後ドライアイスで分解して2種のカルボン酸¹²⁾を得たことから、テトラフェニル体の生成は最初にⅡaの1,4-付加によって生成した臭化マグネシウムエノレートのケト異性体にさらにⅡaが反応する経路を提唱している。これ

図 5

- 10) C. M. Hill, R. Woodberry, D. E. Simmons, M. E. Hill, L. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4602 (1958).
- 11) R. C. Fuson, T. San, J. Diekmann, *J. Org. Chem.*, **27**, 1221 (1962).
- 12) $Ph_2CHCHCOPh$ と $Ph_2CHCHC(OH)Ph_2$ を得ている。
 CO_2H CO_2H

8) H. O. House, H. W. Thompson, *J. Org. Chem.*, **28**, 360 (1963); H. O. House, D. O. Traficante, *ibid.*, **28**, 355 (1963).

9) 拓植乙彦, 新開一朗, 未発表.

に対して Lyle ら¹³⁾は、臭化マグネシウムエノレートが反応中に加水分解されてエノールとなり、そのケト異性体へもう 1 分子の IIa が付加してテトラフェニル体が生成するものと考えている。

VIII の生成が Fuson らの経路によるものであれば、エノレート (B), カルピノール体 (D) を経て、また Lyle らの経路によればエノレート (C), D を経、それぞれ D の脱水により VIII が生成することになる。しかし、著者らは 2-フェニルアセナフテノール、1-ヒドロキシ-2-アニリノアセナフテンおよび 1,2-ジアルキルアセナフテン-1,2-ジオールは脱水剤が存在しない本報のような条件下では脱水は容易に起こらず、オレフィン類は得られないことを明らかにした¹⁴⁾。したがって、VIII はカルピノール体 D の脱水により生成するものでなく、1,4-付加体へ活性な IIc が付加し、カルピノール体 D を経ることなく直接脱 HOMgBr して VIII が生成する経路の方が妥当であろうと考えた。

なお、Ia と II の反応の場合にのみエーテル関与生成物が得られ、Ib および Ic の場合には 1,4-付加体のみが生成する理由は明らかでない。

2.4 脂肪族グリニャール試薬との反応

I に対して脂肪族グリニャール試薬がどのような付加型をとるかを検討するため、I と臭化ベンジルマグネシウム (K) および臭化シクロヘキシルマグネシウム (X) との反応を行なった。

Ia と K との反応では黄色針状晶 (XIa), mp 177~178°C が 47% 収率で得られた。XIa の分子式は $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ ($M^+ m/e$ 330) に一致し、IR スペクトルにはカルボニル基および水酸基の吸収は認められない。また、XIa の NMR スペクトルにはベンジル基のメチレンプロトンのシグナルはなく、 τ 2.3~3.0 に芳香族およびオレフィンプロトンのみのシグナルが認められた。そして XIa はアセナフテンキノンと K とのグリニャール反応で得た 1,2-ビスベンジルアセナフテン-1,2-ジオール (XII) (シスとトランス体の混合物) を無酢で脱水して別途合成した 1,2-ビスベンジリデンアセナフテンと同一物質であることを確認した。

なお、XIa の四塩化炭素溶液に等モルの臭素を作用させると不安定な二臭化物 (XIII) を与え、XIII はエタノールからの再結晶時に共役オレフィン体 (XV) へ変化する。

同様な Ic と K との反応によっても対応する 1,2-ビスベンジ

リデン体 (XIb), mp 171°C が 29% 収率で得られた。

このように K との反応では 1,4-付加体はまったく得られず、1,2-付加体からの脱水生成物に対応する XI が生成したが、緩和な条件下では XI の脱水反応は進行しないので、XI の生成は VIII の場合と同様にカルピノール中間体を経るものでなく、臭化マグネシウムエノレートから直接生成したものと推定される。

一方、Ia と X との反応では無色プリズム晶 (XV), mp 134~

13) R. E. Lyle, H. J. Troscianiec, *J. Org. Chem.*, **24**, 333 (1959).

14) 柘植 乙彦, 新開 一朗, 日本化学会第 22 年会講演, 1969, 4 月 (東京).

135°C が得られた (収率 34%)。XV の元素分析値は $C_{25}H_{24}O$ に一致し、さきに得た 1,4-付加体 III の IR, NMR スペクトルとの対比から, XV は 1,4-付加体であろうと推定した。

なお, 種々の条件下にヨウ化メチルおよび臭化エチルマグネシウムとの反応を検討したが, 多量の樹脂状物質が生成し生成物を純粋に単離し得なかった。

3 実 験

3.1 試 薬 類

ベンジリデンアセナフテノン類(I) は既報⁹⁾の方法により, アルカリ存在下アセナフテノンと対応する芳香族アルデヒドとの縮合によって合成した。ベンジリデン-(Ia), mp 120°C; *p*-メチルベンジリデン-(Ib), mp 116°C; *p*-クロルベンジリデンアセナフテノン(Ic), mp 175°C。芳香族および脂肪族ハライドは市販一級品または特級品を蒸留して用いた。

3.2 ベンジリデンアセナフテノン類(I)と臭化フェニルマグネシウム類(II)との反応

3.2.1 ジエチルエーテル中での反応 一例として Ia と臭化フェニルマグネシウム(IIa)との反応について述べる。金属マグネシウム片 1.2 g (5×10^{-2} g 原子)とブロムベンゼン 7.85 g (5×10^{-2} mol) とから常法¹⁵⁾により調製した IIa の 40 ml ジエチルエーテル溶液に, 窒素気流中冷却下に Ia 2.0 g (7.8×10^{-3} mol) のベンゼン溶液 20 ml を 40 分を要して滴下。滴下後かきまぜながら室温で 2 時間, さらに加熱還流下に 1.5 時間反応する。反応後, 反応液をあらかじめ 0°C に冷却した 1 N 塩酸水溶液 100 ml 中に注入し, ベンゼン層を分離, 水層をベンゼンで抽出 (20 ml $\times$ 2), ベンゼン溶液は水洗, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 減圧下にベンゼンを留去, 濃縮する。濃縮液を活性アルミナのカラムクロマトグラフィーに付し, 第 1 留分から黄色結晶が得られた。収量 800 mg。エタノールから再結晶し黄色針状晶(Na), mp 102~103°C を得る。

分析値 C 89.66%, H 6.13%

$C_{27}H_{22}O$ としての

計算値 C 89.47%, H 6.12%

クロマトグラフィーの第 2 留分から 760 mg の無色結晶が得られ, 石油ベンジン (bp 40~65°C) から再結晶し無色針状晶(IIIa), mp 184~185°C を得た。

分析値 C 89.56%, H 5.35%

$C_{25}H_{18}O$ としての

計算値 C 89.79%, H 5.43%

なお, IIIa, Na の NMR スペクトルは図 1 に, Na の質量スペクトルは図 2 に示した。

同様な方法によって Ia と他の II, および他の I と II との反応を行ない, 生成物の収率, 元素分析値, 物理的性質などは表 1 および表 2 にそれぞれまとめた。

3.2.2 ジソプロピルエーテル中 Ia と IIa との反応 3.2.1 で述べたと同様にしてブロムベンゼン 3.5 g から調製した IIa のジソプロピルエーテル溶液 35 ml に, 窒素気流中氷冷下に Ia 1.0 g の 20 ml ベンゼン溶液を 30 分を要して滴下。かきまぜながら室温で 1 時間, さらに加熱還流下に 2 時間反応後, 3.2.1 の

場合と同様に分解, 処理しカラムクロマトグラフィー (活性アルミナ) に付して, 黄色結晶 30 mg と無色結晶 300 mg を得た。

黄色結晶はメタノールから再結晶し, 黄色針状晶(VII), mp 113°C を得た。

分析値 C 89.54%, H 6.61%

$C_{28}H_{24}O$ としての

計算値 C 89.32%, H 6.43%

質量スペクトル: m/e 376 (M^+), 361 (M^+-CH_3), 333 ($M^+-isoPr$), 317 ($M^+-isoPrO$)

無色結晶は石油ベンジンから再結晶すると無色針状晶, mp 184~185°C となり, IIIa との混融, IR スペクトルの比較から IIIa と同一物質であることを確認した。

3.3 IIIa の還元

IIIa 200 mg をエタノール 20 ml に溶解し, 水素化ホウ素ナトリウム 80 mg を 30 分を要して徐々に加え, 室温で 2 時間かきまぜ後, 反応混合物を氷水 20 ml 中に加え析出した無色結晶をろ取。収量 180 mg。80% エタノール水溶液から再結晶し無色針状晶の 1-ヒドロキシ-2-ベンジヒドリルアセナフテン(V), mp 190~192°C を得た。

分析値 C 89.53%, H 6.24%

$C_{26}H_{20}O$ としての

計算値 C 89.25%, H 5.99%

IR スペクトル (KBr): ν_{OH} 3440 cm^{-1} , 質量スペクトル: m/e 318 (M^+-H_2O)

3.4 1-ベンゾヒドリルアセナフチレン(VI)の合成

3.4.1 V の脱水反応 V 100 mg を 35% 硫酸水溶液 10 ml に加え, 水浴上 80~85°C で 30 分加熱し, 析出した黄色結晶をろ取, 水洗, 乾燥。収量 80 mg。メタノールから再結晶し黄色粒状晶(VI), mp 49~50°C を得る。

分析値 C 94.28%, H 5.81%

$C_{25}H_{18}$ としての

計算値 C 94.30%, H 5.70%

質量スペクトル: m/e 318 (M^+)

3.4.2 IVa とヨウ化水素酸との反応 IVa 60 mg にヨウ化水素酸 (d 1.7) 5 滴を加え, 水浴上 80~85°C で 30 分加熱する。反応後エタノール 2 ml を加えるとエタノール難溶の無色結晶, mp 180~183°C, 10 mg を得, 本物質は IR スペクトルから IIIa であることを確認した。IIIa ろ取後のろ液を濃縮すると黄色結晶 45 mg が得られ, メタノールから再結晶して黄色粒状晶を得た。本物質は VI と同一物質であることを混融, IR スペクトルから確認した。

3.5 *p*-クロルベンジリデンアセナフテノン(Ic)と臭化 *p*-アニスマグネシウム(IIc)との反応

3.2 で述べた同様な操作により *p*-ブロムアニソール 3.7 g から調製した IIc 40 ml のジエチルエーテル溶液に Ic 2.0 g の 20 ml ベンゼン溶液を 20 分を要して滴下し, 3.2.1 の場合と同一条件下に反応, 処理した。カラムクロマトグラフィー (活性アルミナ) により反応物を分離, 精製し黄色結晶 1.13 g を得た。本物質をメタノールから再結晶すると黄色ブリズム晶(VIII), mp 72~73°C が得られた。

分析値 C 80.73%, H 5.15%

$C_{33}H_{26}O_2Cl$ としての

計算値 C 81.14%, H 5.12%

15) C. F. H. Allen, S. Converse, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I (1956) p. 226.

質量スペクトル: m/e 488 (M^+)

3・6 Ia と臭化ベンジルマグネシウム (IX) との反応

臭化ベンジル 8.5 g より調製した X の 40 ml ジエチルエーテル溶液に Ia 2.0 g の 20 ml ベンゼン溶液を氷冷下に滴下し、かきまぜながら室温で2時間、加熱還流下に2.5時間反応する。3・2・1と同様にして分解、操作しベンゼン溶液を減圧下に濃縮し、エタノール 80 ml を加えて一夜放置。析出した黄色結晶をろ取、収量 1.2 g。石油ベンジンから再結晶し、黄色針状晶 (XIa), mp 177~178°C を得る。

分析値 C 94.07%, H 5.65%

$C_{26}H_{18}$ としての

計算値 C 94.51%, H 5.49%

質量スペクトル: m/e 330 (M^+)

Ic と X との同様な反応により黄色針状晶 (XIb), mp 171°C が得られた。収量 730 mg。

分析値 C 85.64%, H 4.76%

$C_{26}H_{17}Cl$ としての

計算値 C 85.60%, H 4.67%

3・7 1,2-ビスベンジルアセナフテン-1,2-ジオール (XII) の合成

塩化ベンジル 17.0 g から調製した塩化ベンジルマグネシウムの 80 ml ジエチルエーテル溶液に、乳鉢で十分にすりつぶしたアセナフテンキノン 4.0 g を少量ずつ 20 分を要して加え、3時間加熱還流する。反応混合物を 1 N 塩酸水溶液 100 ml で分解し、エーテル層を分離し、水層はエーテル抽出する (40 ml×2)。エーテル溶液は水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去し石油エーテルを加えて一夜放置する。析出した無色結晶をろ取 (収量 1.6 g)、石油エーテルから再結晶し無色針状晶 (XII), mp 163~165°C を得た。本物質はシスおよびトランス体の混合物であるが異性体の分離は行なわなかった。

分析値 C 85.01%, H 6.14%

$C_{26}H_{22}O_2$ としての

計算値 C 85.21%, H 6.05%

IR スペクトル (KBr): ν_{OH} 3400 cm^{-1}

3・8 XII の脱水反応

XII 100 mg を無酢 10 ml に溶解し、油浴中 130°C で4時間加熱後、反応混合物を氷水 100 ml 中に注入し、数時間放置する。析出した黄色結晶をろ取 (収量 80 mg)、石油ベンジンから再結晶し黄色針状晶, mp 177~178°C を得る。本物質は混融、IR スペクトルの対比から 3・6 で得た XIa と同一物質であることを確認した。

3・9 XIa の臭素化反応

XIa 50 mg を四塩化炭素 10 ml に溶かし、氷冷下に臭素 22 mg (等モル) の 5 ml 四塩化炭素溶液を滴下し、20 分かきまぜた後減圧下に溶媒を留去し、淡黄色結晶 (XIII) を得た。XIII は室温においてさえ極めて不安定で容易に脱臭化水素し、エタノールから再結晶すれば臭素を含まない黄色針状晶 (XIV), mp 72~73°C を得る。収量 20 mg。

分析値 C 89.62%, H 5.26%

$C_{26}H_{18}O$ としての

計算値 C 90.14%, H 5.24%

IR スペクトル (KBr): ν_{OH} 3420 cm^{-1} , 質量スペクトル: m/e 346 (M^+), 329 (M^+-OH)

3・10 Ia と X との反応

3・6 とまったく同様な反応、操作により Ia と X から無色プリズム晶 (XV), mp 134~135°C を得た。収率 34%。

分析値 C 88.32%, H 6.96%

$C_{25}H_{24}O$ としての

計算値 C 88.19%, H 7.11%

IR スペクトル (KBr): $\nu_{C=O}$ 1705 cm^{-1} , NMR スペクトル ($CDCl_3$ 中): τ 8.5 (10 H, 多重線), 7.65 (1 H, 多重線), 6.67 (1 H, 二つの二重線, $J=5$ cps), 5.76 (1 H, 二重線, $J=5$ cps), 2.4 (11 H, 多重線)