ヘテロ多環式大環状化合物について

小川 昭二郎*・後 藤 信 行*

Conjugated Macrocyclic Compounds Containing Hetero-atoms.

Shōjirō OGAWA* and Nobuyuki GOTOH*

ヘテロ原子を含んだ大環状化合物は天然に数多く存在し、重要な天然色素を形成している。そのほとんどはポルフィリン誘導体であり、基本構造のポルフィン核をもっている。もっとも知られた例はクロロフィルとヘモグロビンの活性部分であるヘムであり、他の多くの化合物をこの2つから導くことができる。この基本構造のポルフィン自体極めて興味ある物質であるが、また天然にも、合成によっても非常にバラエティーに富んだ類似体が得られ、分子量の異なるもの、対称性の異なるもの、反応性の異なるものなど研究対象によって幅広い選択が可能である。物理的にも非常に様々の興味ある性質をっており、これら化学的、物理的に変化に富んだ性質は生体内の複雑な現象と結びついているわけで、とりわけ生体内のエネルギー伝達と関連して、触媒作用、有機半導体、光化学反応などに恰好のモデル物質を提供してくれる。またフタロシアニン類は美しい色相と優秀な堅牢性によってすでに有機顔料の中でも際立った地位を占めているが、構造がポルフィンに似ていることから前記モデル物質の1つとして非常にしばしば利用されている。フタロシアニンが非常によく取り上げられていることの1つには、フタロシアニンの合成が比較的容易なことが大きな理由であろうが、逆にポルフィン合成がしばしば困難であり、また精製も容易でないことが材料としての大きな妨げとなっている。この分野で数多くの新しい化合物を合成している Linstead は、1953 年の講演でさらに多くの新しい環状化合物の出現を望むことをその結びで述べている¹⁾。本稿では主としてこれまでのポルフィリン類似化合物の展望を試みるわけであるが、一つの見方として芳香族性を中心として主に共役系大環状化合物に

ついて概観してみようと思う。

Sondheimer 一門が種々のシクロポリ オレフィン (アヌレン) を開発して以来、大環状化合物とその芳香族性に関する研究²⁾ は画期的な進歩をとげ、特に現在芳香族性の実験的基準として最も威力を発揮している NMR との関連において新しい芳香族性の概念を導入している。ポルフィン共役系大環状化合物であり、NMR スペクトルから芳香族化合物であることが確認されているが、ポルフィン等の性質、反応性が π 電子の環状非局在性すなわち芳香族性と結びついていることから、ポルフィンに類似した形をもつ化合物を合成しようとする試みを芳香族性と結びつけて概観することも興味あることと思われる。

I. ポルフィン

ポルフィン類似化合物の合成について述べる前にまず基本となるポルフィンの合成法について簡単に述べる。非常に多くの合成法が提案されており、詳しくは総説³⁾を参照して戴くとして、ここでは最も重要なもののみをあげる。合成法は大別してピロール誘導体の4分子環化反応、ジピロメタンまたはジピロメテンの2分子環化反応、および線形テトラピロールの環化反応の3つに分けられる。

(X=OH, OMe, OAc, Br, Cl, NH₂, NMe₂ など)

(1) のようなピロールは酸によって環化し、ポルフィン (2) となる⁴⁾。機構はわかっていないが、 β 位の置換基の異なるものでは random な異性体ができると報告

* 東京大学生産技術研究所 ()

* The Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo ()

されており、中間体として(1)は酸性溶液中でピロール3,4-ジ置換体とホルムアルデヒドの混合物に相当するとされている。また(1; $X = NMe_2$)は $EtMgBr$ との反応で 87.7% の収率で(2)の Mg 錯体が得られる⁹⁾。

ジピロメタンの環化反応としてはつぎのとおりであり、

(3) を 5,5'-ジブロムメチル体としても(5)が得られる⁹⁾。この方法でも(3),(4)が非対称化合物の場合、相当する2つの異性体を生ずる。

ジピロメタンの2分子環化反応は次の2つの組合せで行なわれる。

この方法は収率が悪いが(11)をメタノール中、酢酸第一銅処理によって 21% でエチオポルフィリン-II の銅錯体(12)が得られる⁹⁾。

以上の方法はすべて対称性の点で問題があり、非対称化合物同士の縮合反応では多くの異性体が副生し、分離が困難な場合が多い。しかし、次の線形テトラピロール(15)を経る Stepwise の反応では非対称ポルフィンの合成も容易であり収率もよい^{10,11)}。

(17) のように末端ピロール環の β -位に Ac , CO_2Et のような電子吸引基をもつものはピリジン中酢酸銅の存在で環化し、20~30% の収率でポルフィン(18)になる¹²⁾。

ポルフィンの NMR に関しては共役系大環状化合物の化学の進展と共に芳香族性の方面からも興味を持たれ、多くの研究がなされている。たとえばコプロポルフィリン-I の NMR スペクトルは^{13,14)}、 τ 0.04 から τ 13.89 まで非常に広い範囲に渡って共鳴が起こっている。もっとも低磁場の τ 0.04 はメチンプロトンによるものでベンゼンプロトンより 2.7 ppm も低磁場である。 τ 13.89 は環内 NH プロトンが強い環電流効果によってしゃへいされているためのもので、ピロールの NH プロトンより 13.00 ppm も高磁場である。これは有機化合物の水素原子においてももっとも高磁場で観測された例の1つである。

このようにポルフィン環についたプロトンは強い環電流効果の影響を受けているが、これは (19) の太線で示した二重結合、単結合を交互にたどった 18π 電子系による環電流効果と考えられているが環に直接ついたメチル基がすべて等価であることが観測されており、4つのピロール環は磁氣的に等価でなければならないので、NH プロトンの速い移動が起っていると説明されている¹⁴⁾。しかしこの説明ではピロール環の各結合距離、 $C_\alpha-C_\beta$ と $C_\beta-C_\beta$ とはあまり差がないはずであるが、X線解析¹⁵⁾によると、 $C_\beta-C_\beta$ は平均 $1.342\text{\AA}$ であり、通常の二重結合の距離 $1.337\text{\AA}$ に非常に近い。また $C_\alpha-C_\beta$ は sp^3 での C-C σ 結合よりやや短い程度である。そこで別の電子構造が提案され、(20) に示すように電子系は4つの二重結合と太線で示した16員環上の 18π 電子系 (ジアニオン) からなり、中心の2つのプロトンまたは金属によって中性分子を構成するというものであるが、おそらく (19) と (20) の組合せであろうと推定している。また三フッ化酢酸中で多くのポルフィリンについて NMR が測定され、 β 置換基によるメソプロトンのシフトがポルフィリンの同定に役立つことが示された¹⁶⁾。ポルフィン類は一般にクロロホルム-*d* を溶媒に用いた場合、濃度によって吸収位置が変わるため、データには濃度の記載が必要であるといわれている^{17,18)}。

N-アルキルポルフィンの存在は古くから知られていたが^{19,20)}、最近その構造が NMR によって確認された²¹⁾。

(21, $R=CH_3$) では τ 14.89 に環内メチルプロトンのシグナルを与え、強い環電流の影響を受けていることを示している。このように芳香環の内部にメチル基をもつものとして Boeckelheide のジメチルジヒドロピレンが有名であるが²²⁾、このメチルプロトンは τ 14.25 にシグナルを持つ。また (21; $R=CH_2CH_3$) では $-CH_2-$ は τ 15.16 に、 $-CH_3$ は τ 12.37 にシグナルを与え、メチルプロトンとメチレンプロトンの位置が通常の場合と逆転している珍しい例で、環の中心に近いプロトン程、強くしゃへいされていることを示している。ポルフィンのメチル化において、モノメチル体のみでなく N,N'-ジメチルポルフィンも少量生じていることが見出され^{23,24)}

NMR スペクトルから置換位置が推定されている。

	N,N'-ジメチルエチオポルフィン-I 塩酸塩 (23; $R=Me$)	N,N'-ジメチルオクタエチルポルフィン 塩酸塩 (23; $R=Et$)
N-CH ₃	τ 15.92 (3H), 15.88 (3H)	τ 15.70 (6H)
N-H	13.76 (1H)	13.70
β -CH ₂ CH ₃	7.9~8.9 m	7.8~8.6 m
β -CH ₂ CH ₃	5.8~6.3 m	6.2~6.5 m
β -CH ₃	6.60, 6.58, 6.33, 6.27	
メソH	-0.21 (1H), -0.33 (3H)	-0.10 (1H), -0.43 (3H)

この NMR スペクトル ($CDCl_3$) でメソプロトンが 3:1 の強度比で分離していること、環外メチルプロトンがすべて異なる位置にシグナルを与えていることから (23a) のように2つのメチル基は隣り合った窒素に位置していることが推定された。NMR の結果からもわかるように環内にメチル基を2つも入れることができ、しかも芳香性を失っていない (それほど環のひずみがない) ことは注目に値する。2つの N-メチル基が互いにトランス配置をとっていることは光学分割によって証明された²⁴⁾。

II. ヒドロポルフィン

ポルフィンのジヒドロ体にはクロリンとフロリンとがある。クロリンは 18,19-ジヒドロ体であり、クロロフィルの発色体として重要である。ポルフィンが赤色であるのに対し、クロリンは緑色の色素である。単純なクロリン合成には次の方法が使われている。

$R=H$ で収率 1% であり²⁵⁾、 $R=Me$ ではより収率がよいが同時にポルフィンも多く副生する²⁶⁾。

Woodward らによるクロロフィル全合成²⁷⁾はまさに有機合成化学における傑作ともいえるものであるが、フロリン (25) はこのクロロフィル合成の際見出されたもので弱い酸化剤によって容易にポルフィンとなる。

(25)

(26)

同じくポルフィンのジヒドロ体である (26) (20π 電子系) はまだ見出されていない。

ポルフィンのヘキサヒドロ体であるポルフィリノゲンは最初アセトンピロールとして von Baeyer によって合成され²⁸⁾, その反応性によって構造 (27) が確認されているが最近 NMR により再確認された²⁹⁾。

(27)

τ 値	
8.47 (s)	Me
4.00 (d)	β -H
2.9	NH

ピロール誘導体 (1; $X=NMe_2$) は酸性でポルフィンとなることを前述したが, 中間体としてポルフィリノゲンを経ることが NMR で立証された³⁰⁾。すなわち (1; $X=NMe_2$, $R=Et$) は脱気した酢酸中で $20^\circ C$ でただちにオクタエチルポルフィリノゲン (28) になり, この構造は脱気したクロホルム-d 中での NMR スペクトルにより確認された。

(28)

CH_2CH_3	τ 7.61 (q), 8.90 (t)
ブリッジ CH_2	τ 6.30 (s)
NH	τ 3.1

III. コロール

ポルフィン環の1つのメチンブリッジがなく, したがって環内にビピロールを含むものがコロールであり, ビタミン B_{12} の母体である。これはテトラピロールの光反応によって得られる³¹⁾。

(29)

(30)

すなわち 1,19-ジデオキシピラジエン-ac (29) をメタノールに懸濁し, アンモニア水を加え, 光を照射すると黄色, 緑色, 赤色と変色し, 10 分後に 60% の収率でコロール (30) が得られる。(30) はクロホルム溶液で $396 m\mu$ にポルフィン類化合物特有の強いソレー帯を示すが, 硫酸溶液ではソレー帯を示さない。前者は 18π 電子系の中性芳香族化合物であり, 後者は非芳香族ジカチオン (31) である。

(31)

(32)

また DMF にアルカリを加えた溶液中ではやはりスペクトルの変化が見られるが, ソレー帯は存在し, 安定な芳香族アニオン (32) ができていると考えられている。NMR スペクトル (クロホルム-d) はヘキサメチルコロールで, τ 0.88 にメソプロトン, τ 13.48 に NH プロトンのシグナルを示す。

(33)

(34)

(30) にはその互変異性体として (33) が考えられるが電子スペクトル, NMR スペクトルは (30) を支持している。しかしその金属錯体 ($M=Ni, Cu$) はソレー帯をもたないことから非芳香族 (34) と考えられている。

また 1-ブロム-1,19-ジデオキシ-19-メチルピラジエン-ac (15) は非対称ポルフィン合成に有効な化合物であることを前に述べたが, これをニッケルイオンの存在

で塩基で処理すると 1-メチルテトラデヒドロコリン (35) が得られる³²⁾。同一の化合物が条件によって天然に存在する 2 つの代表的な色素になることは合成との関連で興味深い。

コロールの芳香族性に関して は次の N-メチル体の NMR が興味ある結果を提供している。前述したようにコロールはアルカリ中でアニオンとして存在するため、アルカリ中でメチル化が容易に起り、(30) をアセトン中炭酸カリの存在でヨウ化メチルによりメチル化すると、N-メチル化合物の 2 つの異性体を生ずる³¹⁾。

(36) と (37) の構造が考えられるが同定は NMR によってなされた。すなわち (36) では 2 つのエチル基はほぼ等価でシグナルは重なるが、(37) では非等価である。また (36) では τ 13.12 に N-CH₃ プロトン、 τ 13.0 に NH プロトンのシグナルを示し、(37) では τ 14.46 に N-CH₃、 τ 13.58 に NH プロトンのいずれも (36) より高磁場にシグナルを与える。メソプロトンは (36) で τ 0.72, 0.93, 1.03, (37) で τ 0.54, 0.64 であり、(36) の方が高磁場である。これらの結果は (37) の方が環のひずみが少なく環電流効果が大いことを示している。しかし電子スペクトルは (36) の方がコロールのスペクトルに似ているという結果を与えている。またこの種の化合物の反応性に対する報告もある³³⁾。

(38; R=Me, または Et) および (39; R=Me, または Et) は 1-クロルナフタリン中で 256°C, 12 時間加熱しても変化しないが、N-アリルコロールでは (38; R=CH₂-CH:CH₂) がトルエン中 110°C, 8 時間で変化がないのに、(39; R=CH₂CH:CH₂) は同じ条件で、(38; R=

CH₂CH:CH₂) (24%) および コロール (38; R=H) (29%) に変わることが見出された。

IV. フタロシアニンおよびアザポルフィン

フタロシアニン類は青色ないし緑色の理想的顔料として知られている。数多くの報文、特許、総説³⁴⁾があり、非常に多くの製法が提出されているが、最も使われている製法はフタロニトリルを金属塩存在下で反応させるか、無水フタル酸と尿素を金属塩と反応させる方法である。金属塩がなければうまく進行しないが、中心金属によって安定な錯塩 (Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Pt など) を作る場合と不安定な錯塩 (Na, K, Ca, Ba, Hg など) を作る場合とある。その構造はポルフィンによく似ているが、ポルフィンの合成がかなり困難であるのに対し、フタロシアニン類は非常に容易に得られ生成物もきわめて安定なものが多く、事実工業的にきわめて重要な色素である。構造がポルフィンに似ていることはいろいろな面で興味をもたれ、たとえばこの化合物をモデル材料として生体内現象を単純化しようとして電気伝導性および触媒能の研究などが行なわれている。フタロシアニンの電気伝導性については数多くの研究があるが、これについては井口の成書³⁵⁾に詳しい。精製の面などで問題があり決定的な結果はまだ得られていないようであるが電気的物性は多環芳香族化合物とあまり相違がない。この有機半導体の方面からも多くの類似化合物の出現が望まれるものである。フタロシアニンの有機半導体としての性質はこの分子のもつ非局在の電子と結びついているわけで、その事はまた触媒作用の原因ともなっており、金属フタロシアニンはベンズアルデヒドの自動酸化など、いろいろな酸化反応の触媒作用をもっている。フタロシアニン (40) はポルフィン程溶解性をもたないのでも有機溶媒中での NMR 測定は困難であるが、D₂SO₄ 中で、すなわちジカチオンの形でスペクトルは 4 つのベンゾピロール核が等価で τ 0.41 および 1.48 に 2 つのシグナルを示したという報告がある¹⁴⁾。

フタロシアニンはテトラアザポルフィン誘導体ともいえるもので一般にアザポルフィンは構造的にポルフィンとフタロシアニン間を結ぶものとして興味を持たれ、

Linstead らによって数多くの化合物が合成された(総説¹⁾)。モノアザポルフィンからテトラアザポルフィンまでの合成法の主なものは次の通りである。

モノ(41) およびジアザポルフィン(42) はナトリウムアジドを用いる方法で高収率で得られている³⁶⁾。

テトラベンゾトリアザポルフィン³⁷⁾

テトラアザポルフィン³⁸⁾

また置換基のないテトラアザポルフィンも得られている³⁹⁾。テトラアザポルフィンの合成はフタロシアニン合成の手法により、金属塩(Mg など不安定な塩)を経て酸で分解して非金属環状化合物を得ている。Linstead らはジイミノイソインドリン(45)の反応性⁴⁰⁾に着目し、フタロシアニンの2つのベンゾピロール環をピリジン環におきかえた環状化合物を合成し、またその金属錯体も得ている⁴¹⁾。

一般にフタロシアニンおよび他のアザポルフィンは金属導入によってあまりスペクトルが変化しないのに対し(46)に金属を導入するとスペクトルが(46)と非常に異なり、長波長にシフトし、強度も増大する。これはフタ

ロシアニン類とその金属塩はいずれも完全共役系で電子状態が似かよっているのに対し、(46)では無金属体では部分共役系であるが金属塩では完全共役系(47)の寄与がある程度存在すると考えられるからであろう。

ジアミノ体を変えることによりいろいろな環状化合物が得られているが最近(48)のような化合物が合成された⁴²⁾。

同様な反応で Cu および CuCl_2 の存在で(49)(50)が合成された⁴³⁾。

これらの反応やフタロシアニン合成反応は金属のいわゆる template 効果を利用したものであるが、これに関しては詳しい総説がある⁴⁴⁾。

V. ブリッジにヘテロ原子をもつコロールおよびポルフィン類似化合物

(51)

(51; X=O, S, NH, NMe) のような化合物は 18π 電子系芳香族とみなすことができ⁴⁵⁾、その金属錯体の電子スペクトルはポルフィン錯体のスペクトルに類似している。合成法は template 反応を利用するもので

パラジウム錯体 (52) と Na_2S との反応で-S-をブリッジにもつコロール類似体⁴⁶⁾が得られる。ここで $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を用いれば-NH-をもつコロールが得られる。ヘテロブリッジをもつポルフィンとしてはメソチアポルフィリン (52) が合成されている⁴⁷⁾。(52) は 18π 電子系芳香族とみなすことができ安定である。

(52)

VI. ポルフィリノゲン類似化合物

ピロールは酸触媒によってアセトンと反応し、いわゆるアセトンピロール (オクタメチルポルフィリノゲン) (27) を得られることを前に述べたが、この反応はフランでも起り、4つのピロール環がフラン環に変わったポルフィリノゲン類似化合物 (53) が得られる⁴⁸⁾。

(53)

しかし、この反応はチオフェンでは起らなかった⁴⁹⁾。

Ahmed と Meth-Cohn⁵⁰⁾ はジチエニルプロパンの環化反応によってポルフィリノゲンのチオフェン類似体

(56) を得た。

(56)

この反応で (54), (55) をジチエニルメタン誘導体にした場合環化反応は起らない。彼らはまたチオフェン、アセトン、72% 硫酸の反応でジチエニルプロパン (57) が生成するが、同時に少量のオクタメチルポルフィリノゲン類似体 (58) も得られることを、IR, NMR, Mass スペクトルで確認している。

(57)

(58)

フラン系化合物とチオフェン系化合物の NMR は次の通りである。

	芳香環プロトン	メチル基
(53; $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Me}$)	τ 4.09 (8H, s)	8.51 (24H, s)
(58)	τ 3.33 (8H, s)	8.25 (24H, s)

VII. その他のポルフィン類似化合物

ポルフィン環の π 電子状態がメソ位、環内窒素、 β 置換基などによってどのような摂動を受けるかという問題

(70)

X=O 25%
X=S 12%

は実験的にも理論的にも興味もたれており、最近ピロール環の窒素を他の原子でおきかえるとか、環の大きさを増すとかいう試みがなされている。合成法は大体ポルフィン合成と同じ手法がとられている。まずポルフィンの1つのピロール環をフラン環およびチオフェン環で置き換えたものが次の方法で合成された⁵¹⁾。

(70; X=S) は τ 14.98 に NH プロトンのシグナルを与え、環電流の存在を示し、 18π 電子系芳香族化合物という。電子スペクトルは 400 m μ 付近に近いソレー帯を示す。同様に2つのピロール環が置き換わったものも得られた。

これらは環内プロトンは存在しないが、(72; Y=O)はメソプロトンが τ -1.71, フランプロトンが τ -0.98 ときわめて低磁場にシグナルを示し、特にフランの β 位プロトンの τ 値 (3.75) と比較すると環化によっていちぢるしく低磁場に移動しており、 18π 電子系の負のしゃへい効果を示している。(72; Y=S) も τ -0.59~0.31 という低磁場にシグナルを与える。ここで (70; X=O) と (72; Y=O) との NMR シグナル (τ 値) を比較すると表のように

	メソプロトン	フランプロトン	NH
(70; X=O)	-0.12 (s, 2H) 0.02 (s, 2H)	0.31 (s, 2H)	14.85 (2H)
(72; Y=O)	-1.71 (s, 4H)	-0.98 (s, 4H)	—

かなりの差があり、後者でいちぢるしく低磁場にシグナルを与えている。立体効果もあろうがやはり π 電子の非局在性の差が大きな原因であろう。

両化合物はそれぞれ図のような共鳴が考えられるが (72a) と (72b) の寄与は等しいから相当な π 電子非局在化が予想されるのに対し、(70b) は (70a) より寄与が少ないものと思われ、(72) 程の π 電子非局在化は考えられない。さらに (72) の反応性などの報告が望まれ、また置換基のない化合物の得られることが望ましい。

コロール類似化合物 (75) の合成も試みられたが (73) と (74) の酸による縮合反応では7%の (75) と共に5%の (76) も得られる⁵²⁾。

この反応では明らかに解離再結合が起っており収率も悪いが、(73) の代りにサルファイド (77) を用いると副生物もできるが収率よく (75) が得られる。

中間体として (78) を経ると考えられるが、この非芳香族 20π 電子系化合物から S が脱離し、芳香族 18π 電子系 (75) になることが Woodward-Hoffman 則から説明されている。この (78) が安定でないことは前記メソチアポルフィリン (52) が安定であることと比較して興味深い。(76) は 22π 電子系化合物であるが、さらに 22π 電子系化合物を得るため次の合成が行なわれた⁵¹⁾。

メソプロトン	フランプロトン	NH	溶媒
(76) -2.28(s, 4H)		15.5, 16.8	CDCl ₃ -TFA(4:1)
(80) -0.52(t, 1H) -0.06(s, 2H) 0.42 (AB, 4H)		14.85(2H)	CDCl ₃

いずれも強い環電流効果が認められ, 22 π 電子系芳香族化合物であることが立証された。単環状ポリエンがある程度以上大きくなると結合交替が起って芳香族性を示さなくなることが Longuet-Higgins らによって言われたが⁵³⁾, Dewar らはこの限界を〔22〕アヌレンと〔26〕アヌレンの間にあり, 〔22〕アヌレンは芳香族, 〔26〕アヌレンは非芳香族であることを予測した⁵⁴⁾。しかし, この両者はまだ合成されていない。その意味でこのヘテロ環〔22〕 π 電子系芳香族化合物の合成は特に興味深いものである。ポルフィンと同様にこの種の化合物も環内窒素にアルキル化が起る。

〔75〕はヨウ化メチルまたはヨウ化エチルにより, それぞれ 56%, 45% でモノアルキル体を得るが, より強い条件では 81% で (81; R¹=R²=Me) が, 94% で (81; R¹=R²=Et) が得られる。(81; R¹=R²=Me) の NMR スペクトルは τ -0.31 (2H) および 0.05 (1H) にメソプロトンのシグナルを, また τ 15.5 (6H) に N-メチルプロトンのシグナルを与え, 環内にメチル基が 2 つ入って芳香族性を保っていることを示している。

またポルフィン類似化合物とは言えないが Badger らは (82) のような化合物を合成した⁵⁵⁾。これはアヌレン類似体とみることができるが NMR スペクトルから芳香族性を認めることはできず, 電子的には 3 つのヘテロ 5 員環化合物が 3 つのビニル基で結ばれているものと見なされ得る。なお Badger らは (82a~d) のアヌレン類似体を合成し, 興味ある結果を得ている^{56~58)}。

- (82a)⁵⁷⁾ X=Y=Z=O
- (82b)⁵⁸⁾ X=Y=O, Z=S
- (82c)⁵⁷⁾ X=O, Y=Z=S
- (82d)⁵⁶⁾ X=Y=Z=S

NMR スペクトルおよび電子スペクトルより (82a) および (82b) は芳香族性を示すが, (82c) および (82d) は芳香族性を示さない。この違いは 1 つにはチオフェン自身の芳香族性が大いことと, 1 つにはイオウ原子が大いこととと考えられており, 分子軌道法の計算からも⁵⁹⁾ (82d) は芳香族性をもたないことが証明されている。

また (82a) をさらに拡大したテトラエポキシ〔24〕アヌレン (83) およびペンタエポキシ〔30〕アヌレン (84) も合成され⁶⁰⁾, いずれも 2 つずつ異性体が存在する。

(83) は非環式ビニルフランより高磁場にシグナルをもつが, 低磁場にも吸収があり, スペクトルの解釈はされていない。(84) は (4n+2) π 則を満足するが, そのシグナルは非環式ビニルフラン (τ 3.3~4.0) に類似しており, 芳香族性は認められず, これは Dewar の予測したことでもある。

この他 template 効果を利用して共役系ヘテロ大環状化合物がいくつか合成されており, たとえば (85)⁶¹⁾ (86)⁶²⁾ のようなものがあるが, ここでは詳しく述べない。また筆者らも 1,10-フェナントロリン 2 分子からなるフタロシアニン類似化合物およびその金属錯体 (87) を合成した⁶³⁾。

(昭和46年10月4日受理)

文 献

- 1) R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1953** 2873
- 2) 中川, 化学増刊 **21** 185 (1965); P.J. Garratt, M.V. Sargent, "Advances in Organic Chemistry: Methods and Results" Vol. 6, p. 1, Interscience (1969) など
- 3) T.S. Stevens, "Chemistry of Carbon Compounds" ed. E.H. Rodd, Elsevier, 1959, Vol. IVB, p. 1104; R.L.N. Harris, A.W. Johnson, I.T. Kay, *Quart. Rev.* **20** 211 (1966)
- 4) D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2601 (1960)
- 5) M. Friedman, *J. Org. Chem.* **30** 859 (1965)
- 6) G.B. Arsenault, E. Bullock, S.F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4384 (1960)
- 7) H. Fischer, A. Kirmann, *Compt. rend.* **189** 467 (1929)
- 8) H. Fischer, G. Stangler, *Ann.* **459** 53 (1927)
- 9) A.W. Johnson, I.T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1961** 2418
- 10) R.L.N. Harris, A.W. Johnson, I.T. Kay, *J. Chem. Soc. (C)* **1966** 22
- 11) P. Bamfield, R. Grigg, A.W. Johnson, R.W. Kenyon, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 1259
- 12) P.S. Clezy, A.J. Liepa, *J. Chem. Soc. (D)* **1969** 767
- 13) E.D. Becker, R.B. Bradley, *J. Chem. Phys.* **31** 1413 (1959)
- 14) E.D. Becker, R.B. Bradley, C.J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3743 (1961)
- 15) L.E. Webb, E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 667 (1965)
- 16) R.J. Abraham, A.H. Jackson, G.W. Kenner, *J. Chem. Soc.* **1961** 3468
- 17) R.J. Abraham, P.A. Burbidge, A.H. Jackson, G.W. Kenner, *Procc. Chem. Soc.* **1963** 134
- 18) D.A. Doughty, C.W. Dwigings, Jr., *J. Phys. Chem.* **73** 423 (1969)
- 19) W.K. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 711 (1946)
- 20) R.C. Ellingson, A.H. Corwin, *ibid.* **68** 1112 (1946)
- 21) W.S. Caughey, P.K. Iber, *J. Org. Chem.* **28** 269 (1963)
- 22) V. Boeckelheide, J.B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1545 (1963)
- 23) G.R. Dearden, A.H. Jackson, *Chem. Commun.* **1970** 205
- 24) M.J. Broadhurst, R. Grigg, G. Shelton, *ibid.* **1970** 231
- 25) U. Eisner, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955** 3742
- 26) U. Eisner, R.P. Linstead, *ibid.* **1956** 1655
- 27) R.B. Woodward et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3800 (1960)
- 28) A. von Baeyer, *Ber.* **19** 2184 (1886)
- 29) A.H. Corwin, A.B. Chivvis, C.B. Storm, *J. Org. Chem.* **29** 3702 (1964)
- 30) H.W. Whitlock, D.H. Buchanan, *Tetrahedron Letters* **1969** 3711
- 31) A.W. Johnson, I.T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965** 1620
- 32) D.A. Clarke, R. Grigg, R.L.N. Harris, A.W. Johnson, I.T. Kay, K.W. Shelton, *J. Chem. Soc. (C)* **1967** 1648
- 33) M.J. Broadhurst, R. Grigg, G. Shelton, *Chem. Commun.* **1970** 231
- 34) K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes" Academic Press, 1952, Vol. II, p. 1118 など
- 35) 井口洋夫, 「有機半導体」 槇書店 (1964)
- 36) R.L.N. Harris, A.W. Johnson, I.T. Kay, *J. Chem. Soc. (C)* **1966** 22
- 37) P.A. Barrett, R.P. Linstead, Tuey, *J. Chem. Soc.* **1939** 1809
- 38) G.E. Ficken, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952** 4846
- 39) R.P. Linstead, M. Walley, *J. Chem. Soc.* **1952** 4839
- 40) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952** 5000
- 41) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952** 5008
- 42) Bamfield, P.A. Mack, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 1961
- 43) Bamfield, P.A. Mack, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 2409
- 44) 落合, 有化 **27** 963 (1969); 中尾, 中原, 化学の領域増刊 **90** 209 (1970)
- 45) A.W. Johnson, I.T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965** 1620
- 46) A.W. Johnson, I.T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* **1963** 2336
- 47) R.L.N. Harris, *Tetrahedron Letters* **1969** 3689
- 48) R.G. Ackman, W.H. Brown, G.F. Wright, *J. Org. Chem.* **20** 1147 (1955)
- 49) W.H. Brown, W.N. French, *Can. J. Chem.* **36**

- 371, 537 (1958)
- 50) M. Ahmed, O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc. (C)* **1971** 2104
- 51) M.J. Broadhurst, R. Grigg, A.W. Johnson, *Chem. Commun.* **1969** 1480
- 52) M.J. Broadhurst, R. Grigg, A.W. Johnson, *ibid.* **1969** 23
- 53) H.C. Longuet-Higgins, L. Salem, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, **251** 172 (1959)
- 54) M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 685 (1965)
- 55) G.M. Badger, G.E. Lewis, U.P. Singh, *Aust. J. Chem.* **20** 1635 (1967)
- 56) G.M. Badger, J.A. Elix, G.E. Lewis, *Proc. Chem. Soc.* **1964** 82
- 57) G.M. Badger, J.A. Elix, G.E. Lewis, U.P. Singh, T.M. Spotswood, *Chem. Commun.* **1965** 269
- 58) G.M. Badger, J.A. Elix, G.E. Lewis, U.P. Singh, T.M. Spotswood, *Chem. Commun.* **1965** 492
- 59) C.A. Coulson, M.D. Poole, *Proc. Chem. Soc.* **1964** 220
- 60) J.A. Elix, *Chem. Commun.* **1968** 343
- 61) G.A. Melson, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1706 (1965)
- 62) P. Chave, C.L. Honeybourne, *Chem. Commun.* **1969** 279
- 63) S. Ogawa, N. Gotoh, *Abstracts of the 3rd International Congress of Heterocyclic Chemistry: B*, 1971, p. 319

—お知らせ—

昭和47年度科学技術週間について

昭和47年度の科学技術週間は、きたる4月17日(月)から4月23日(日)までと決定されました。

本年度の科学技術週間は、4月17日開催予定の科学技術庁長官による科学技術功労者および創意工夫功労者の表彰、講演会を実施するサイエンス・デー記念行事をはじめとして、国・地方公共団体、特殊法人等の試験研究機関の公開、科学館、博物館等の公開、表彰事業、講演会、講習会、討論会、映画会、展示会、研究発表会の開催、科学技術に関する資料の公開等の行事が広く行なわれます。