

特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性

田代, 昌士
九州大学機能物質科学研究所

又賀, 駿太郎
九州大学機能物質科学研究所

澤田, 剛
九州大学機能物質科学研究所

月野木, 岳仁
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/6627>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 7 (1), pp.71-102, 1993-09-30. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン :

権利関係 :

特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の 反応性と機能性

田代昌士・又賀駿太郎・澤田剛・月野木岳仁

Novel Reactions and Functionalization of Cyclophanes Toward New Fields of Research

Masashi TASHIRO, Shuntaro MATAKA, Tsuyoshi SAWADA,
and Takehito TSUKINOKI

Preparations, reactions, and functionalization of cyclophanes are reviewed.

{1} はじめに

シクロファン系化合物は立体的に高高いグループより構築されている反応の場を与える特異な構造をもち、新規な反応性や機能性の発現が期待できる化合物群であるとともに、ある種の大環状のシクロファン類においては種々のゲスト分子を包接し分子認識能をもつことが明らかにされている。また、メタシクロファン系化合物のうちには光に対して敏感で容易に変色するものがあり、この色変化は可逆的であることがすでに知られている。この現象はシクロファン類が光情報記録素子として使用される可能性を示唆している。近年有機合成のみならず理論有機化学の分野においてもシクロファン系化合物に対して関心がもたれているが、それらの反応性や機能性について詳細に研究するほどの量を得ることが従来の方法では極めて困難であったため、それらに関する研究は進展していないのが現状である。

一方、我々は先に tert-ブチル基を保護基とする方法は従来の方法では合成が困難であったシクロファン類、特にメタシクロファン類の合成に極めて有効であるととも、[2.2]メタシクロファン類に対する

親電子置換反応は通常の芳香族化合物とは異なった結果を示すことを明らかにしてきた。さらに、三環系及び四環系メタシクロファン類の合成と構造については当研究室の又賀らによって本機能研の講演会で、若干の包接機能を有することを明らかにした。¹⁾

従って、今回の講演では先の講演内容との重複をできるだけ避け、その後当研究室で発展させた [2.n]メタシクロファン類、[2.n]メタシクロファン-1-エン類、[2.2]メタシクロファン-1,9-ジエン類の合成並びに反応性について述べたい。

{2} [2.n]メタシクロファン類の合成

8,16-ジチル [2.2]メタシクロファン類の合成については既に報告²⁻⁴⁾したので Scheme 1 には、ジメチル [2.n]メタシクロファン類 7 の合成ルートを示した。⁵⁻⁶⁾

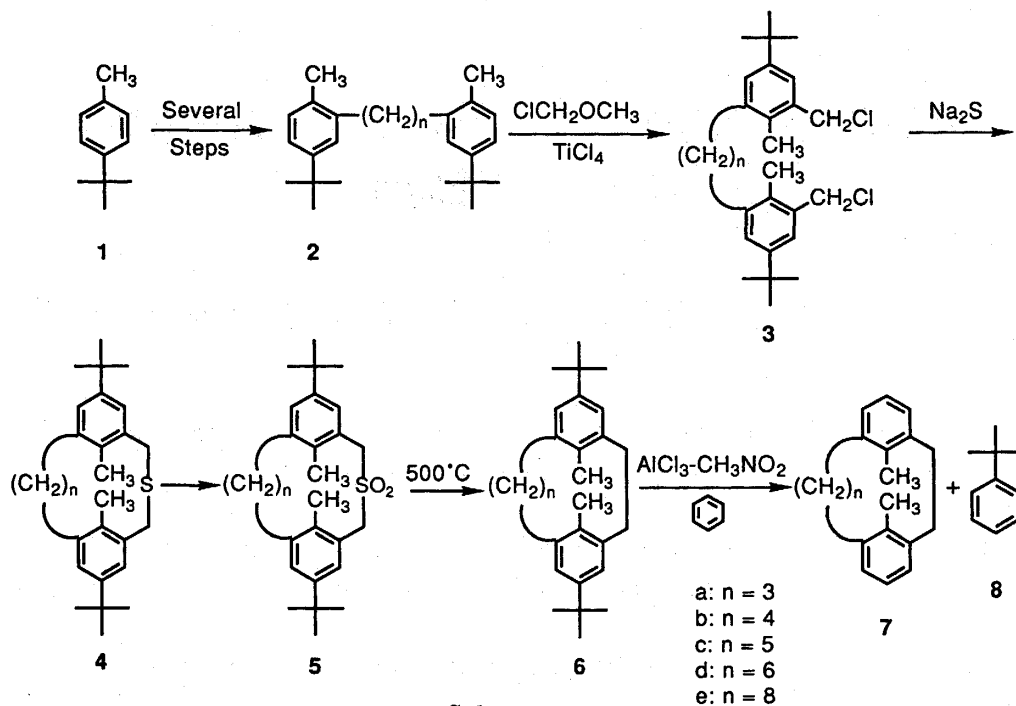
すなわち、[2.3~8]メタシクロファン類 7 も [2.2]メタシクロファン類と同様のルートで合成できることが明らかとなった。

次に、フッ素誘導体を Scheme 2 及び Scheme 3 に示すルートで合成した。⁷⁻⁹⁾

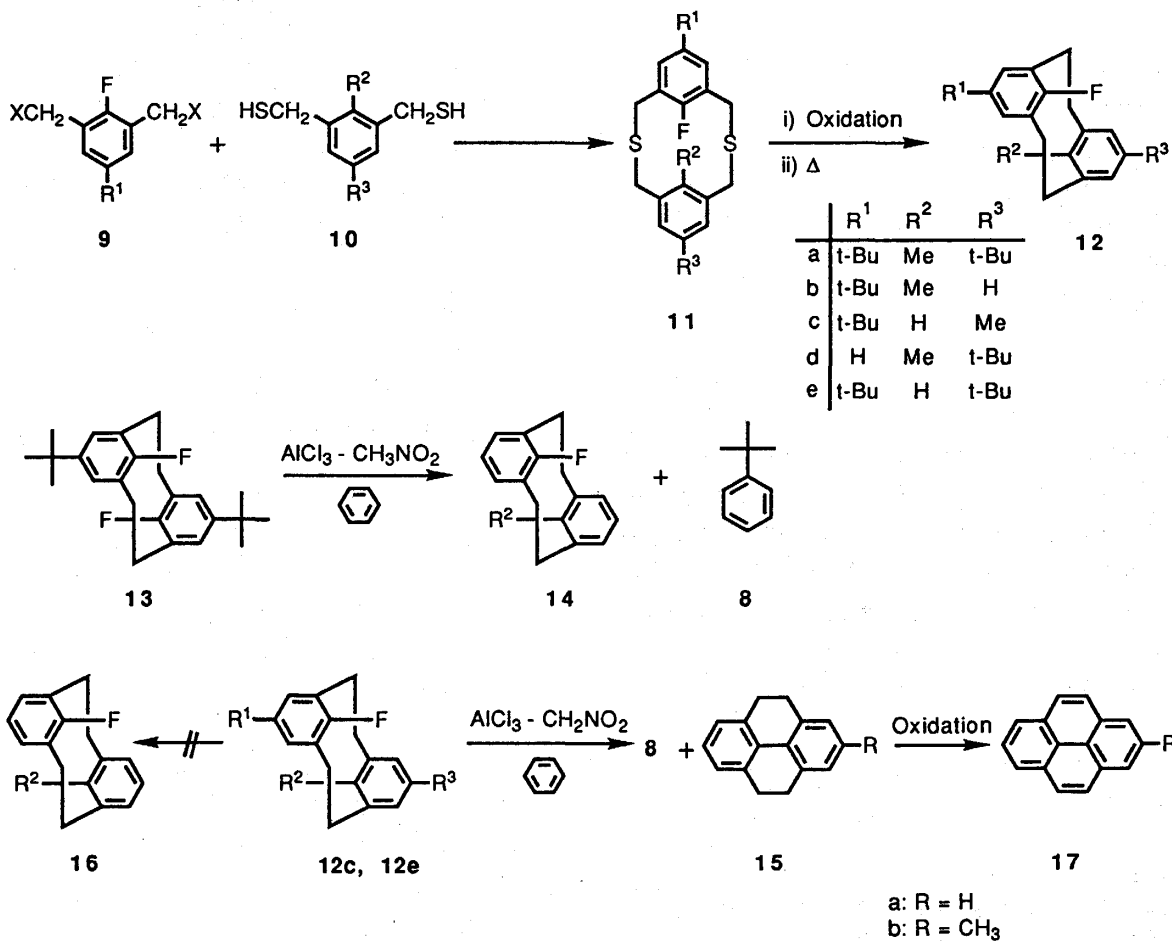
受理日 平成5年6月10日

本論文は、1992年機能物質科学研究所学術講演会
(1992年11月30日)に於ける講演内容をまとめたものである

特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性



Scheme 1



Scheme 2

{3} フロロメタシクロファン類の合成

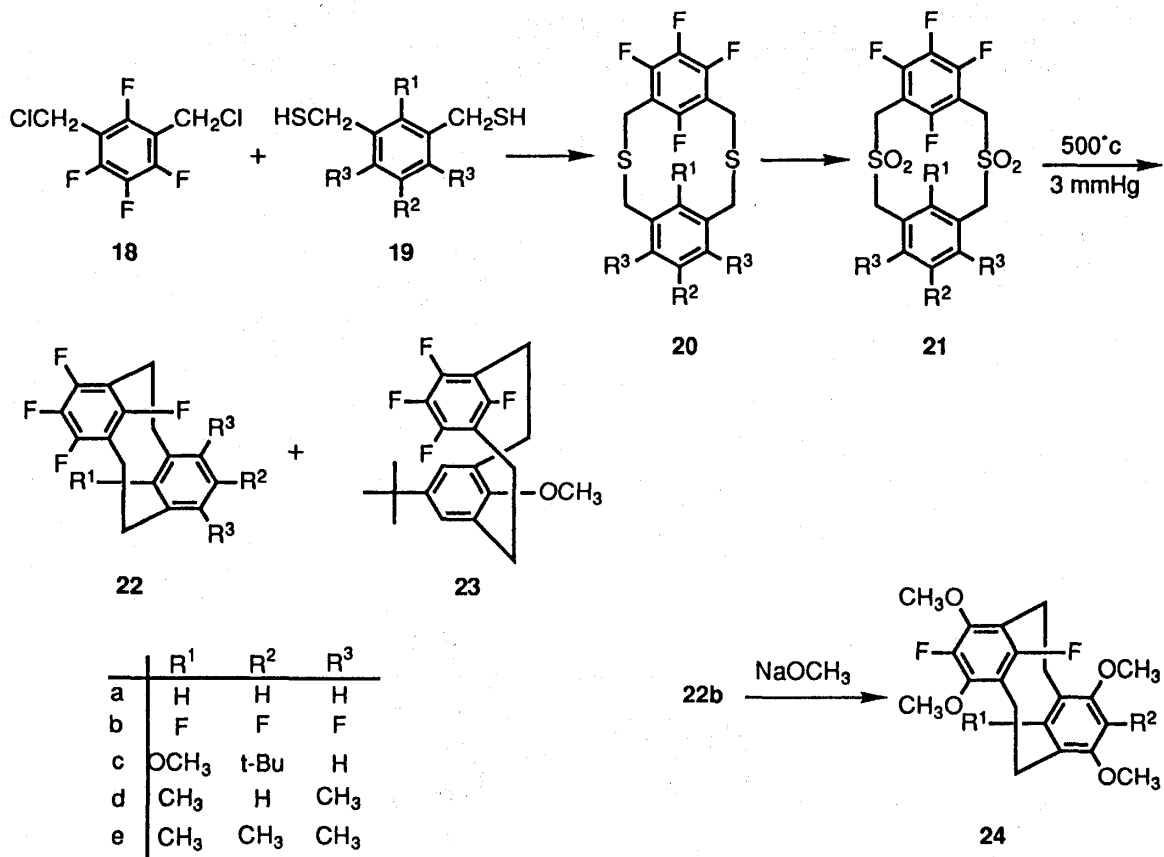
モノフロロ体 12 は Scheme 2 に示す合成ルートで得られた。

先に、8,16-ジフロロ [2.2] メタシクロファン類 14 は対応する tert-ブチル誘導体からのトランス-tert-ブチル化反応により合成された。しかしながら、興味あることに、モノフロロ体 12c, 12e のトランス-tert-ブチル化反応では目的物 16 の生成は認められず、渡環反応が進行したテトラヒドロピレン体 15 が得られた。なお、15 は酸化によりそれぞれ対応するピレン体 17 に誘導された。

多フロロ [2.2] メタシクロファン類の合成は Scheme 3 にまとめた。

なお、Scheme 3 に示したようにフロロ基とメトキシ基との組み合わせをもつシクロファンの場合には、anti 体 22c の他に少量ではあるが syn 体が生成した。これは恐らくフロロ基の電子吸引基及びメトキシ基の電子供与基としての作用が働き、分子内における電荷移動型錯体が形成されるため立体的には不安定な syn 体が少量生成したことを示唆している。

また、パーフロロ置換体 22b は、NaOCH₃ との反応で 4,6,12,14-テトラメトキシ体 24 を選択的に与えた。



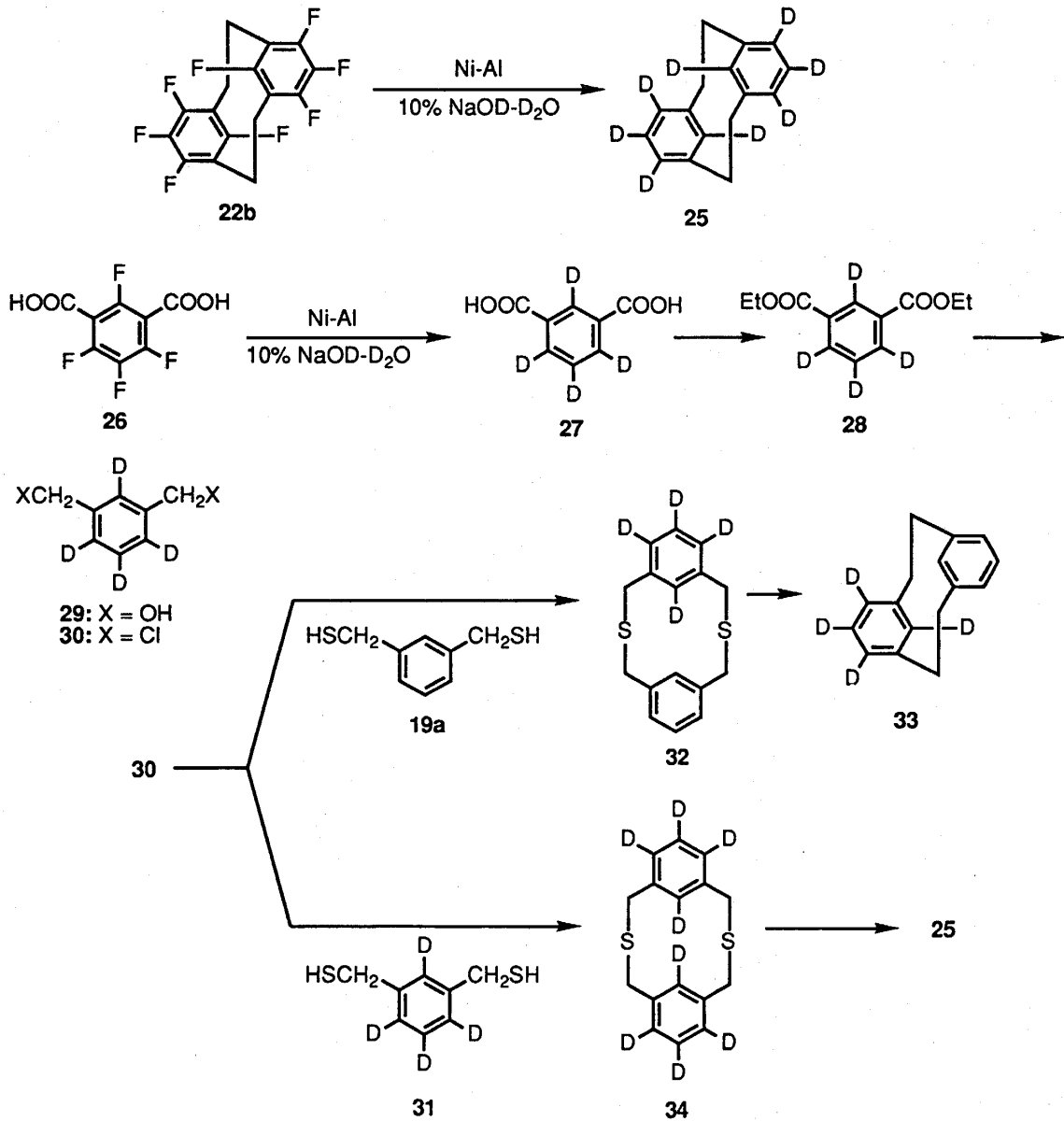
Scheme 3

{4} 重水素標識[2.2]メタシクロファン類の合成

フロロ基は重水中ラネー合金により還元的に重水素化¹⁰⁾されることが知られている。一方、オクタフロシクロファン体 22b の還元的重水素化を行ったが、反応は全く進行しなかったため、若干の重水素標準

[2.2]メタシクロファン類を、Scheme 4 に示したルートにより合成した。¹¹⁻¹²⁾

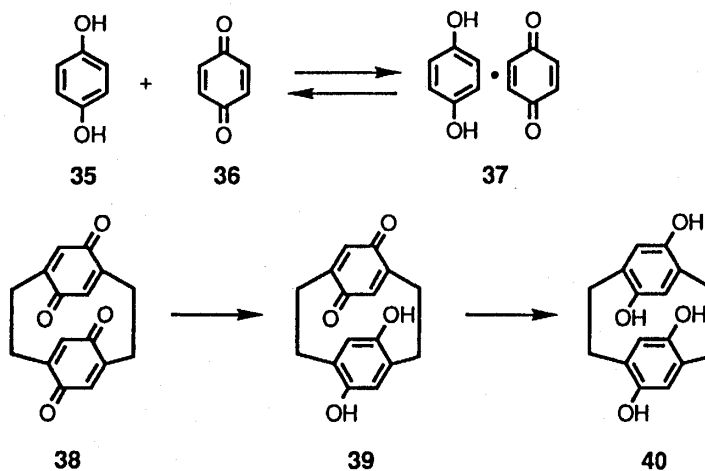
すなわち、テトラフロロイソフタル酸を重水中ラネーNi-Al合金で処理して対応する重水素標識 27 を合成し、本物質を原料として目的とした重水素標識シクロファン類 25 及び 33 を得た。



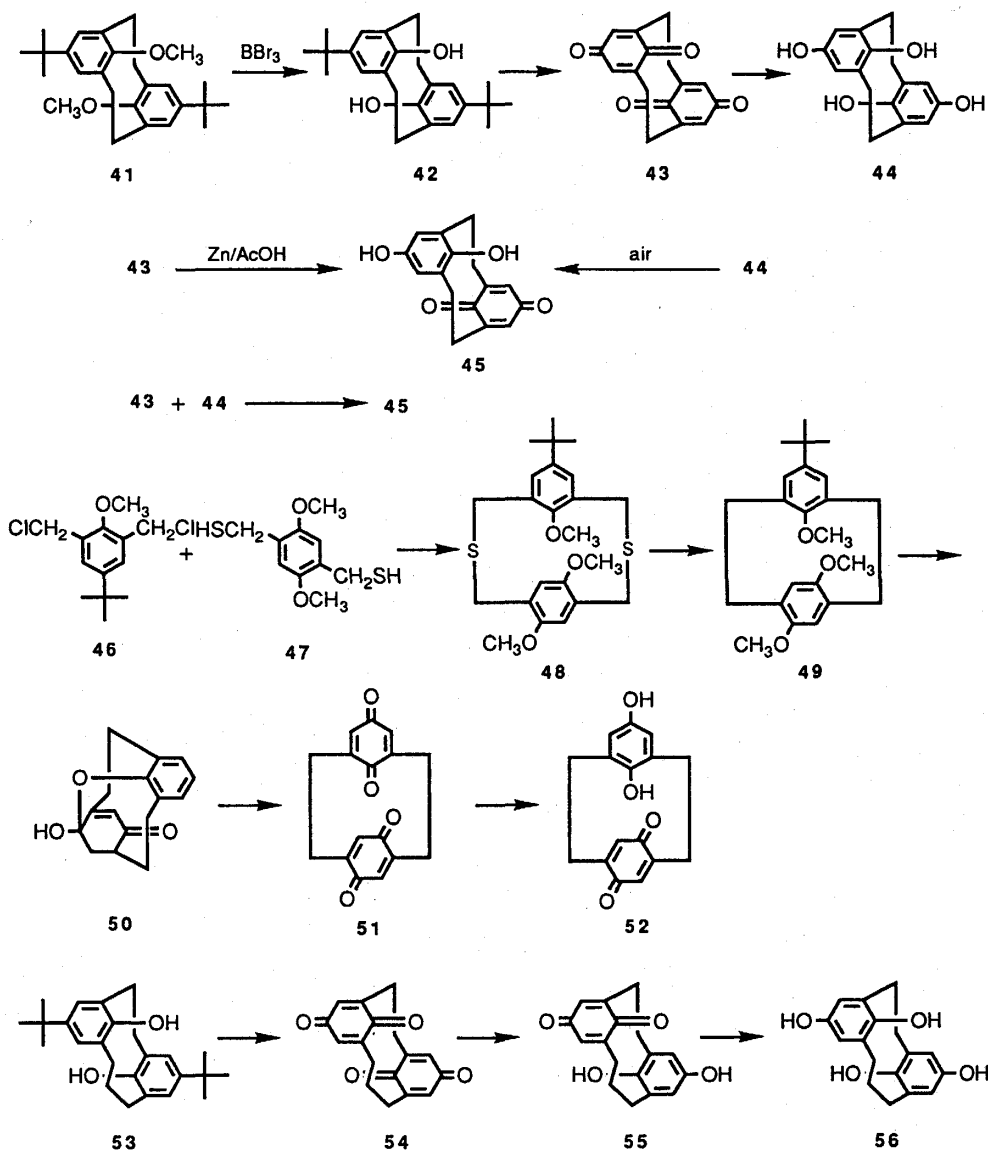
Scheme 4

{5} シクロファンキノン及びキノヒドリン型錯体の合成

さて、等モルのベンゾキノン 36 とヒドロキシン 35 とから電荷移動錯体であるキノヒドリン 37 が生成することが知られているが、この錯体は溶液中では各成分に解離するので溶液中での錯体の性質は不明である。一方、シクロファンキノン類から誘導されるキノヒドリン型錯体においてはそのような解離は起こり得ないと考えて良い。事実、[2.2]パラシクロファン系キノヒドリン 39 は Staab ら¹³⁻¹⁴⁾によって合成された黒色を呈し、その溶液も強く



Scheme 5



Scheme 6

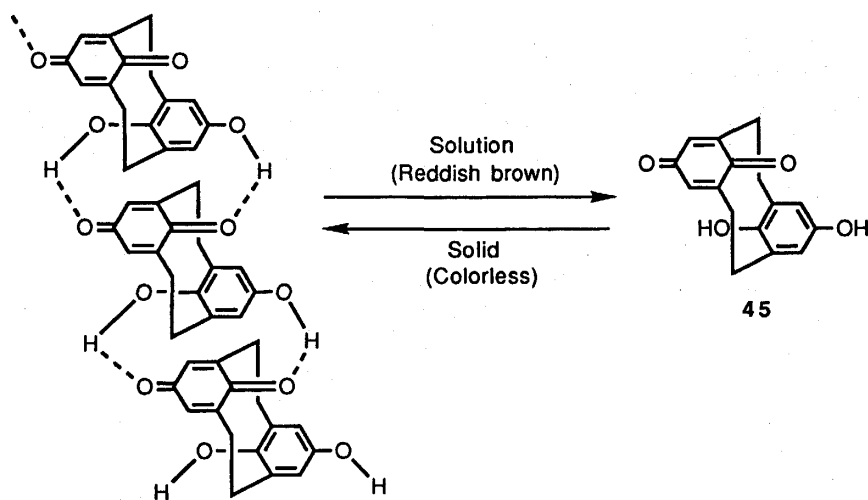
着色していることが報告されている。

そこで、分子内で形成するキンヒドロ型錯体のモデル化合物の生成原料となり得るヒドロキシメタシクロファン類を酸化反応で合成した。次に、これらの部分還元またはキノン体とヒドロキノン体の等モル混合物を加熱することによって対応するキンヒドロ型錯体を得た (Scheme 6)。¹⁵⁻¹⁸⁾ 興味あることに、パラシクロファン体 **39** の場合と異なって [2.2] メタシクロファン系キンヒドロ **45** は、結晶状態では殆ど無色に近いが溶媒に溶かした状態では赤色を呈することが明らかとなった。これは恐らく、Scheme 7 に示したように結晶状態では、分子間水素結合が開

裂するために分子内電荷移動が起こり易くなり錯体の形式が容易になると思われる。

さらに、Figure 1 から錯体の形式の容易さはキノン成分とヒドロキノン成分の重なりにより支配されることは明らかである。

すなわち、[2.3] メタシクロファンキンヒドロ **55** において、鎖長が長いこと錯体に起因する吸収がより短波長にシフトするし、また [2.2] メタシクロファンキンヒドロ **52** は先の [2.2] メタシクロファンキンヒドロ **45** と異なって、結晶状態において既に着色していることが見いだされた。



Scheme 7

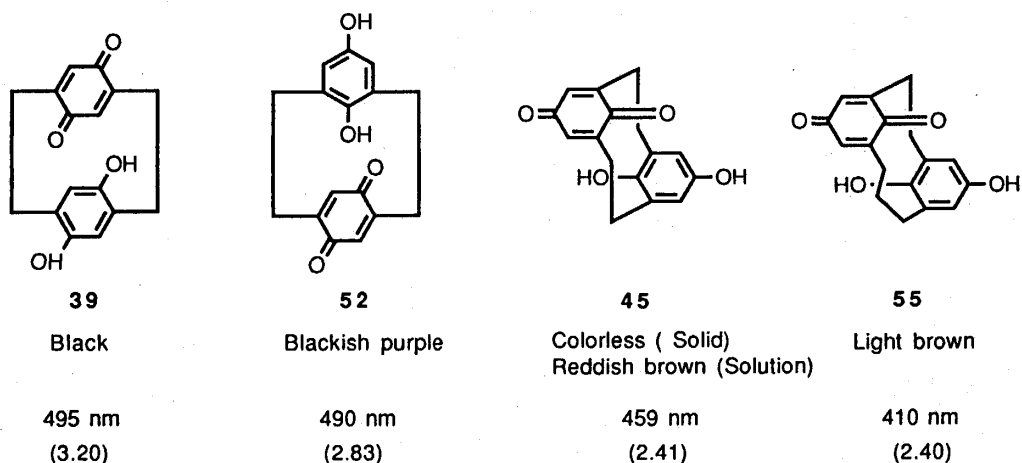


Figure 1 Quinhydrone Complexes

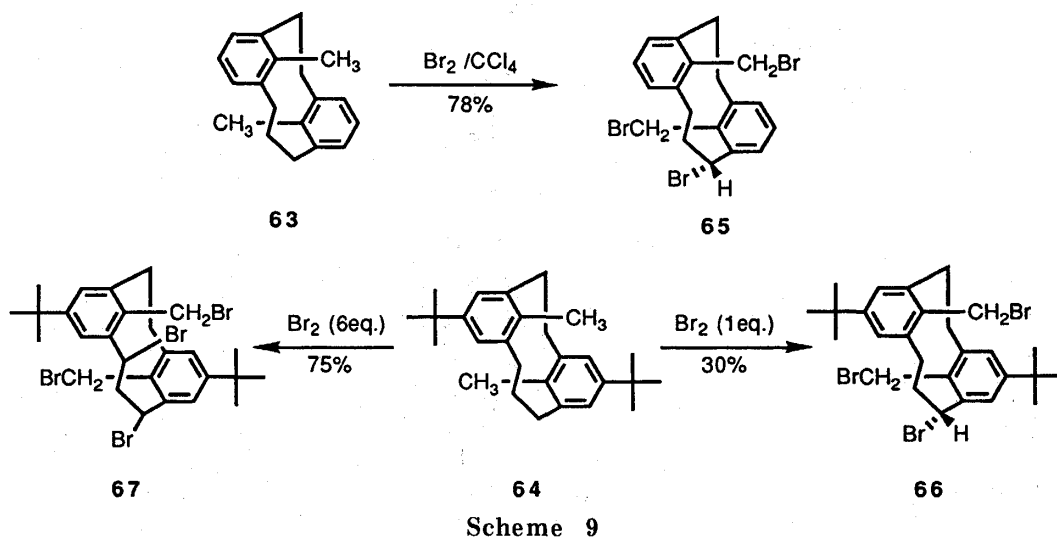
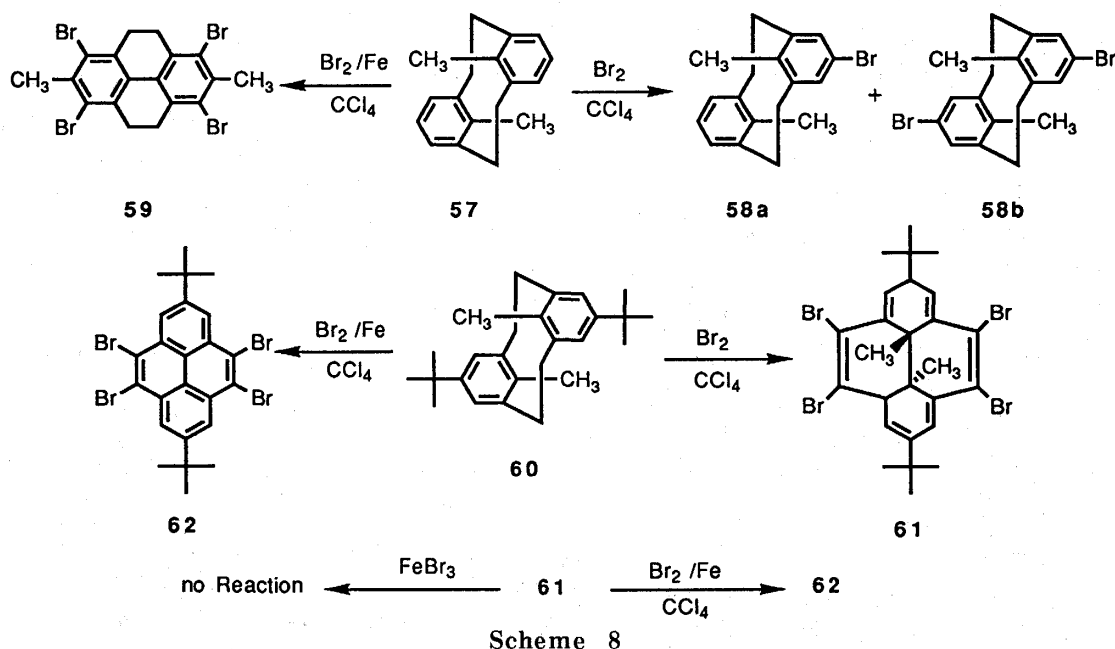
{6} ハロゲン化合物との反応

a) 臭素との反応

まず, 8, 16-ジメチル [2, 2] メタシクロファン類 57 及び 60 と臭素との反応の結果を Scheme 8 にまとめた。⁴⁾

Scheme 8 から判るように, 5, 13-位の置換基及び触媒の有無などにより生成物の種類は大きく異なることが明らかとなった。すなわち, 8, 16-ジメチル体 57 を無触媒下で臭素との反応では通常のプロトン置換反応が起こり, モノ-(58a) 及びジプロモ置換体 58b の混合物が生成するが, Fe 触媒存在下ではテトラプロモジヒドロピレン体 59 が得られた。一方,

tert-ブチル誘導体 60 の臭素化学反応は上記の反応とは全く異なった生成物を与えた。すなわち, 無触媒下の反応では, テトラプロモ-10b, 10c-ジヒドロピレン体 61 が生成し, Fe 触媒下ではテトラプロモピレン体 62 が得られた。なお, 61 を過剰の臭素で鉄粉存在下に処理したところ 62 が得られた。しかしながら, 本反応中生成すると思われる三臭素鉄 FeBr₃ で処理したが, 原料の 61 を回収したに止まった。このようなジヒドロピレン体からピレン体への変換は後述するヨウ素と反応でも見られた, その機構についての詳細は不明であるが, 恐らく Br-Br ... FeBr₃ 錯体が本脱アルキル化反応に関与していると思われる。



特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性

なお、これらの反応はいずれも過剰の臭素を使用した、当モルの臭素を用いた場合には複雑な混合物が得られ単一の生成物の単離には成功しなかった。

次に、ジメチル [2, 3] メタシクロファン 63 及びその tert-ブチル誘導体 64 と臭素との反応を Scheme 9 に示した。¹⁹⁾

すなわち、63 はジメチル [2, 2] 体 57 の場合と全く異なり芳香環への臭素化反応は進行せず、側鎖メチル及びメチレンに臭素化が起きてトリプロモ体 65 が生成した。また、tert-ブチル誘導体 64 も 63 と同様に側鎖メチル及びメチレンの臭素化反応が進行した。この場合、興味あることに当モル比の臭素を使用したにもかかわらずトリプロモ体 66 が30%の収率で生成した。一方、過剰の臭素を用いた場合にはテトラプロモ体 67 が得られた。さらに、64 を鉄粉存在下に臭素で処理したところ、63 と臭素との反応で得られたトリプロモ体 65 が生成した。このように、[2, 2] メタシクロファン類と [2, 3] メタシクロファン類とでは臭素に対する反応性は全く異なることが明らかとなった。このような差異の生ずる原因の詳細は現在のところ明らかでないが、[2, 2] 系化合物エチレン結合は固定化しており、臭素化反応の反応中間体となるカチオンが芳香環との平面が保持されず共役できないため不安定となりエチレン成分と臭素との反応が進行しなかったものと推論できる。さらに、[2, 3] 系化合物のプロパン成分とは異なりエチ

レン結合には臭素が攻撃していないことはこの推論を支持している。

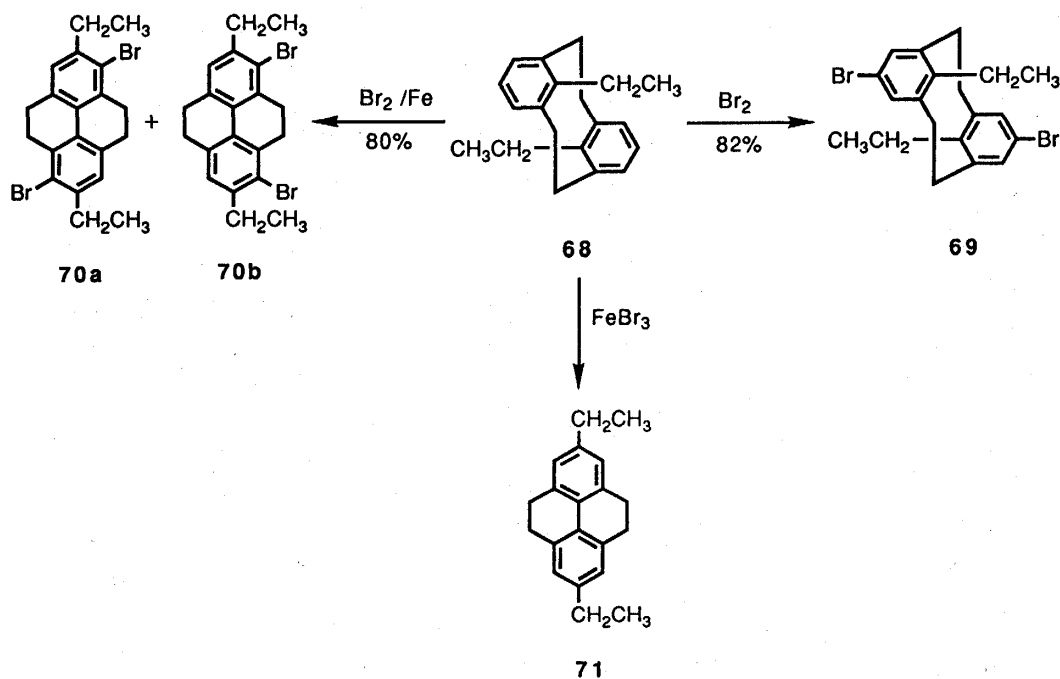
次に、8,16-ジエチル [2, 2] メタシクロファン 68 と臭素との反応を示す (Scheme 10)。²⁰⁾

すなわち、ジエチル体 68 の場合、臭素との反応が容易に進行してジプロモ体 69 を与えた。また、鉄粉存在下臭素との反応ではジメチル体 57 と同様に異性化の後に臭素化が起きた化合物が生成した。ただし、この場合エチル基の高さのためかジプロモ体 70 a 及び 70 b のみが得られた。なお、興味あることに、このジエチル体 68 を FeBr₃ で処理したところ、異性化と同様に酸化反応が起きた生成物テトラヒドロピレン体 71 が得られた。

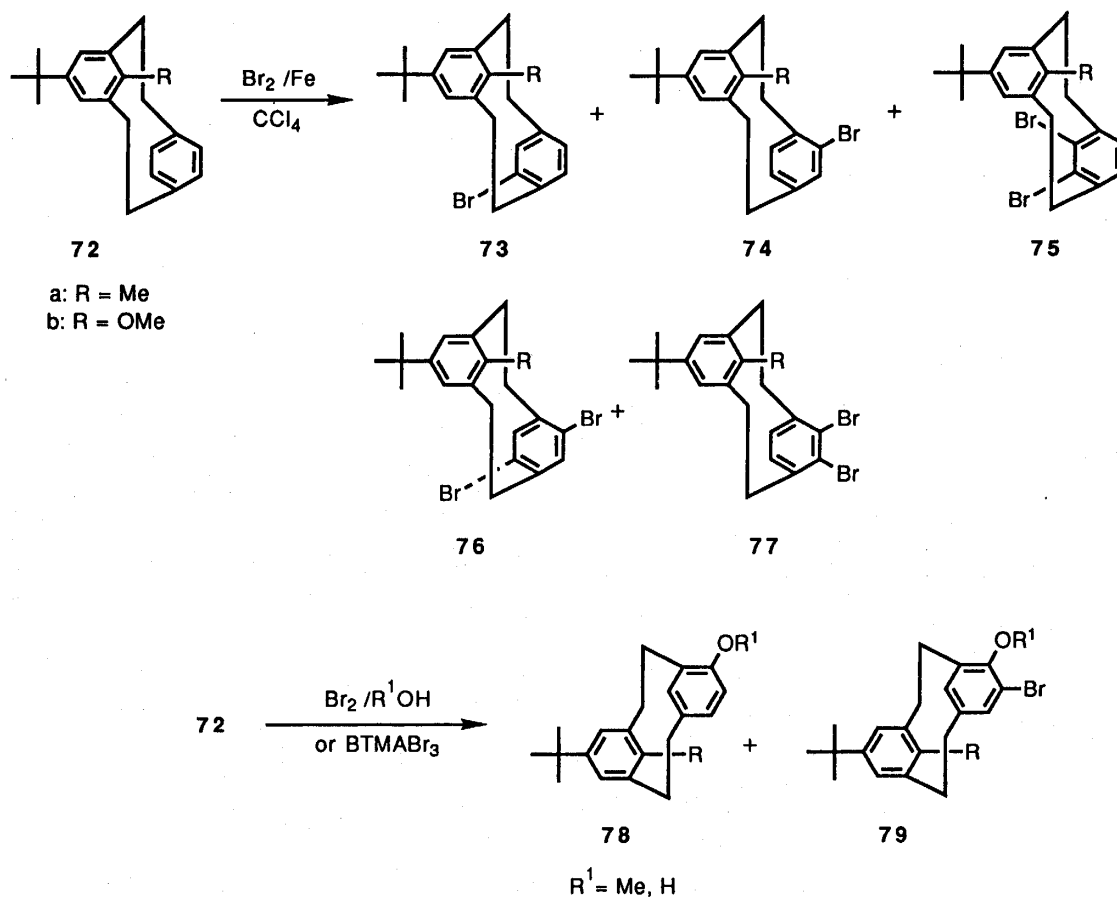
次に、[2, 2] メタパラシクロファン類 72 と臭素との反応例を Scheme 11 に示す。²¹⁾ すなわち、CCl₄ 中での反応ではモノプロモ体 73, 74 及びジプロモ体 75-77 の混合物が生成し、MeOH の中では [2, 2] メタシクロファンのメトキシ体 78 及びモノプロモ体 79 が生成した。これは明らかに本反応中に [2, 2] メタパラシクロファン骨格より安定な [2, 2] メタシクロファン骨格へと異性化していることを示唆している。

さて、ヒドロキシメタシクロファン類 80, 84 は臭素との反応においてアルキルメタシクロファン類とは異なった反応性を示す (Scheme 12)。²²⁻²³⁾

すなわち、5,13位の置換基の有無に拘わらず、



Scheme 10



Scheme 11

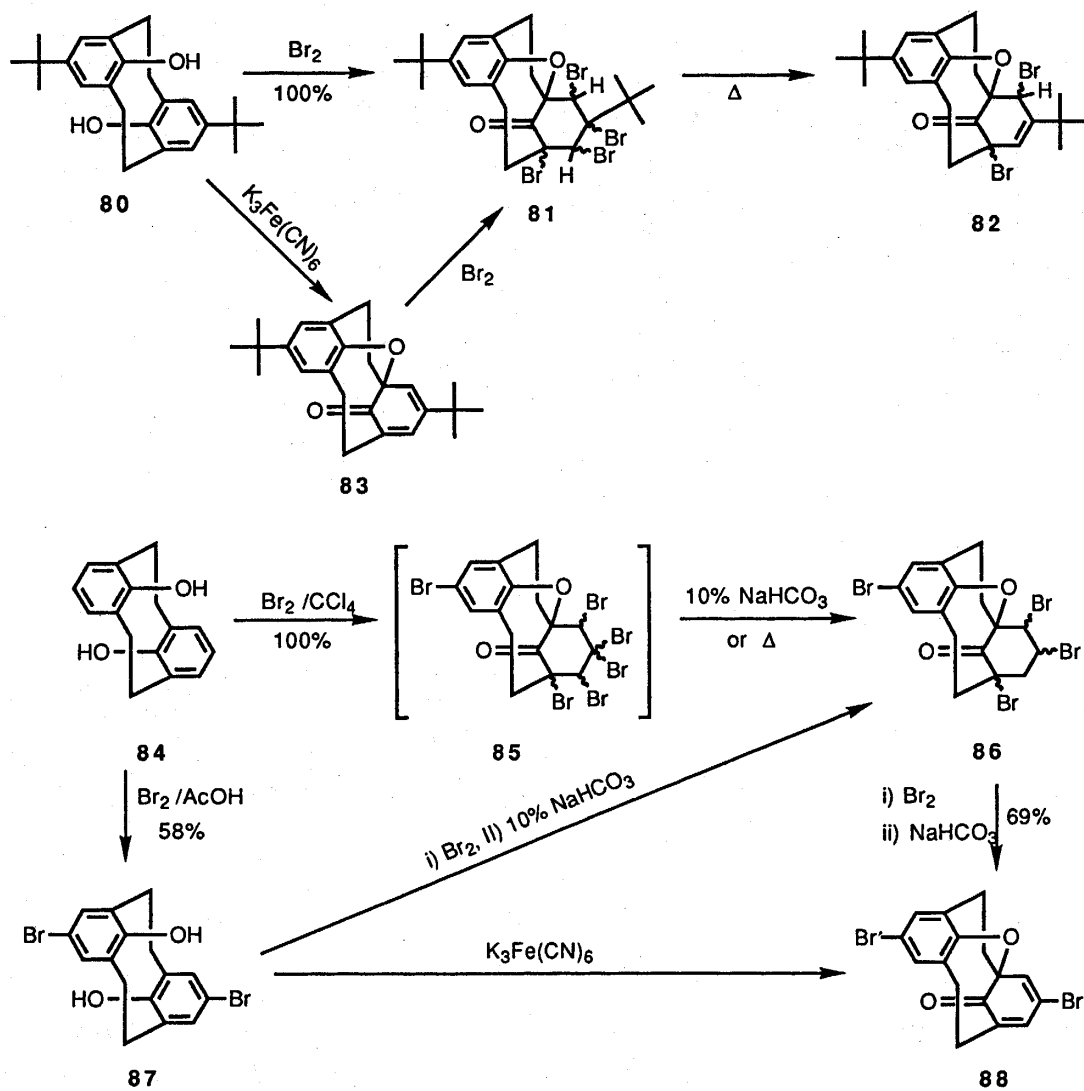
CCl₄ 中における反応では臭素による酸化反応が併発して C-O 結合が形成しそれぞれ対応するスピロ体が生成した後に、臭素が付加した化合物 81 及び 85 が得られた。これらはいずれも不安定で放置又は NaHCO₃ で処理することにより、対応するジプロモ体 82 及び 86 を与える。現在のところそれらの立体化学については明らかでない。ただし、ジヒドロ体 84 との反応を酢酸中で行えば芳香環に臭素が導入されたジプロモ体 87 が得られた。以上の結果はジヒドロ体は容易に酸化されてスピロ体を与えることを示唆している。事実、スピロ体は酸化銀によるジヒドロ体の酸化反応でも得られた (Scheme 13)。

この場合、ベンゼン中で反応を行えば目的物 83

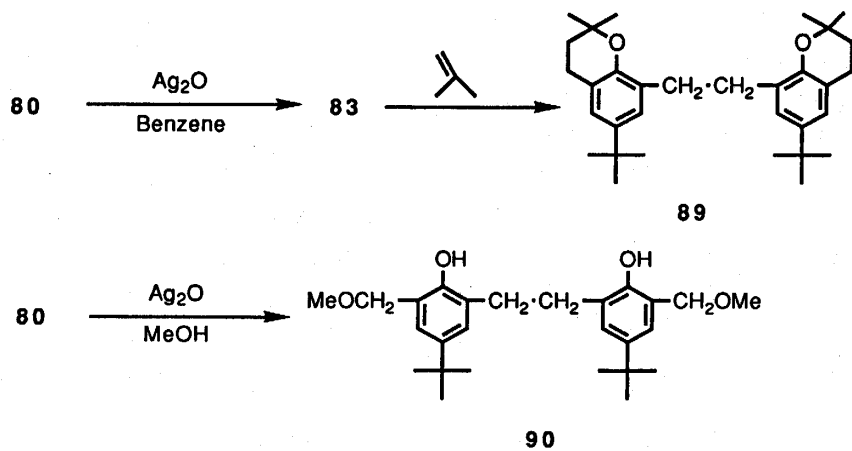
を与えるが、メタノール中では環開裂が起こりジフェニルエタン体 90 が生成する。なお、このスピロ体 83 をアルケンと加熱すれば環開裂付加反応が起こり生成物 89 を与えた。

次に、非対称 8-メトキシ[2.2]メタシクロファン類 91 及び 95 の臭素化反応について Scheme 14 にまとめた。²⁵⁾ すなわち、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド (BTMABr₃) により臭素化反応を行うと、8-メトキシ体 91 の場合にはテトラヒドロピレン体 92 及び 93 がモノプロモ体 94 に伴って生成した。一方、tert-ブチル体 95 は対応するテトラヒドロピレン体 96 を与えた。

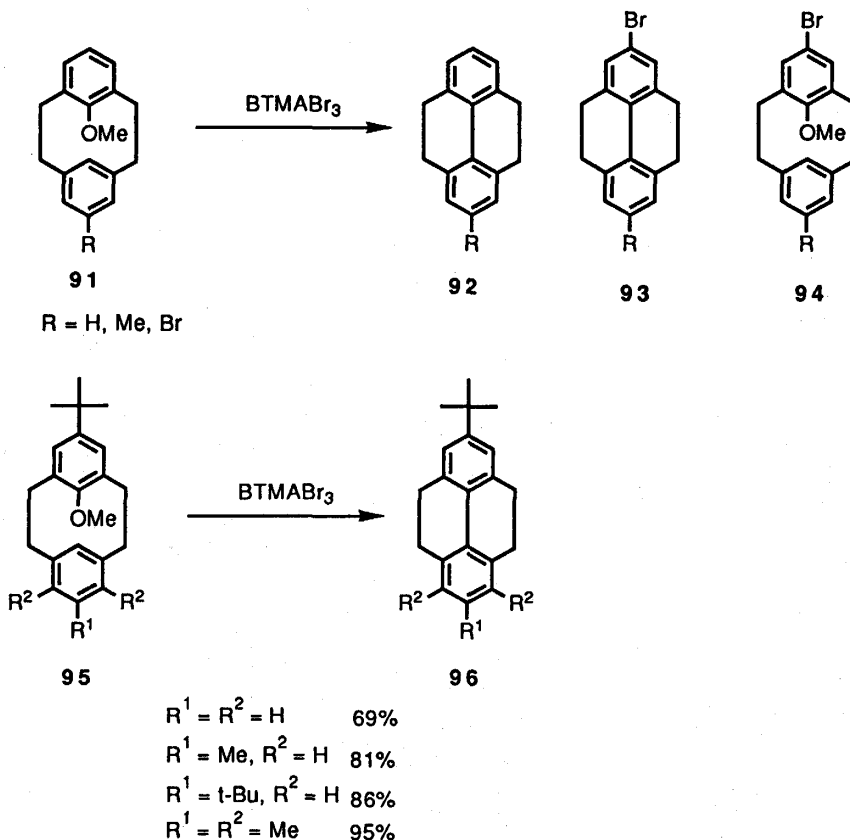
特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性



Scheme 12



Scheme 13



Scheme 14

b) 塩素, 塩化スルフリル, ヨウ素, 及び塩化ヨウ素との反応

Scheme 15にはジメチルシクロファン体 **60** と塩素, 塩化スルフリル又は塩化ヨウ素との反応をまとめた。²⁶⁾ すなわち, *tert*-ブチル基をもつ **60** に対し塩素又は塩化ヨウ素を作用させると, 10b, 10c-ジヒドロピレン誘導体 **98** が生成する。この化合物はピレン誘導体 **99** と塩素又は塩化ヨウ素との反応からも得られる。なお, 残念ながら現在のところその立体構造は不明である。また, **60** を塩化スルフリルで処理すれば, テトラクロロピレン体 **97** が生成した。このものは **99** を同様な条件下で処理しても得られた。以上のことから **60** は用いた反応条件下で容易に酸化されて **99** を中間体として与えると推定される。

一方, Scheme 16に示したようにジメチルシクロファン体 **57** の場合には, 塩化ヨウ素を用いると芳香環にハロゲンが導入されるが, 反応初期にはヨウ素が導入された化合物が生成するが, 反応時間が長くなるに連れて塩素が導入されてくる。過剰の試薬を用い反応時間が長いと側鎖にも塩素が導入される。²⁴⁾ 反

応条件を選べばテトラクロロ体 **102** が93%の収率で生成した。なお, 興味あることに **102** を *t*-BuOK で処理したところ, 対応する10b, 10c-ジヒドロピレン体 **103** が得られた。このルートは **103** の合成法として優れている。以上述べたように従来芳香族化合物のヨウ素化剤である塩化ヨウ素がシクロファン類及びジヒドロピレン類には恰も塩素化剤として働くことは有機合成化学上興味深い。これは先の反応から明らかのようにハロゲン交換反応が進行していることを示唆している。このような交換反応は通常の芳香族化合物ではみられない。例えば, *m*-キシレンと塩化ヨウ素との反応では, 2-ヨード-*m*-キシレンが生成し塩素化体の生成は認められない。

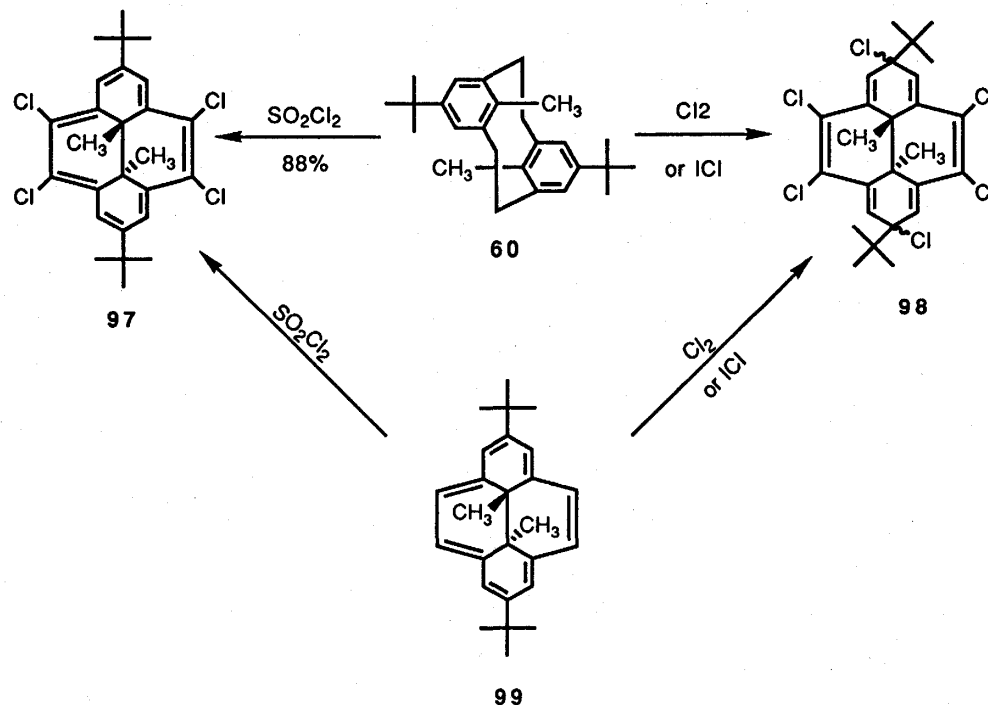
次に, ヨウ素との反応について述べる。²⁸⁻²⁹⁾ Scheme 17に示したように, メタシクロファン **104** をベンゼン中ヨウ素と反応すれば渡環反応及び転移反応が併発した生成物 **105** 及び **106** が得られた。さらに, 非対称シクロファン類 **95** の場合にはテトラヒドロピレン体 **96** が生成し, **96** は容易に酸化されて対応するピレン体 **107** を与えることを明らかにした。ただし, このピレン体 **107** のトランス-*tert*-

特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性

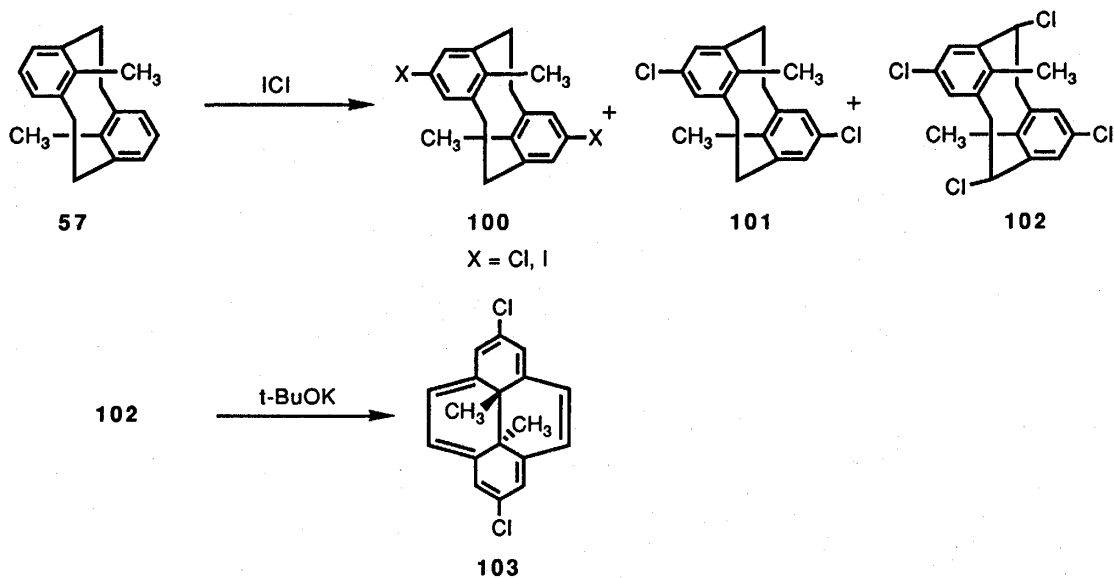
ブチル反応は進行しなかった。そこで、**96** のトランス-ブチル化反応を行ったところ **108** が生成した。その酸化反応により目的としたピレン誘導体 **109** が得られた。

なお、 HIO_4 存在下 **57** のヨウ素化反応を行ったところ、先の述べた塩化ヨウ素との反応とは異なってモ

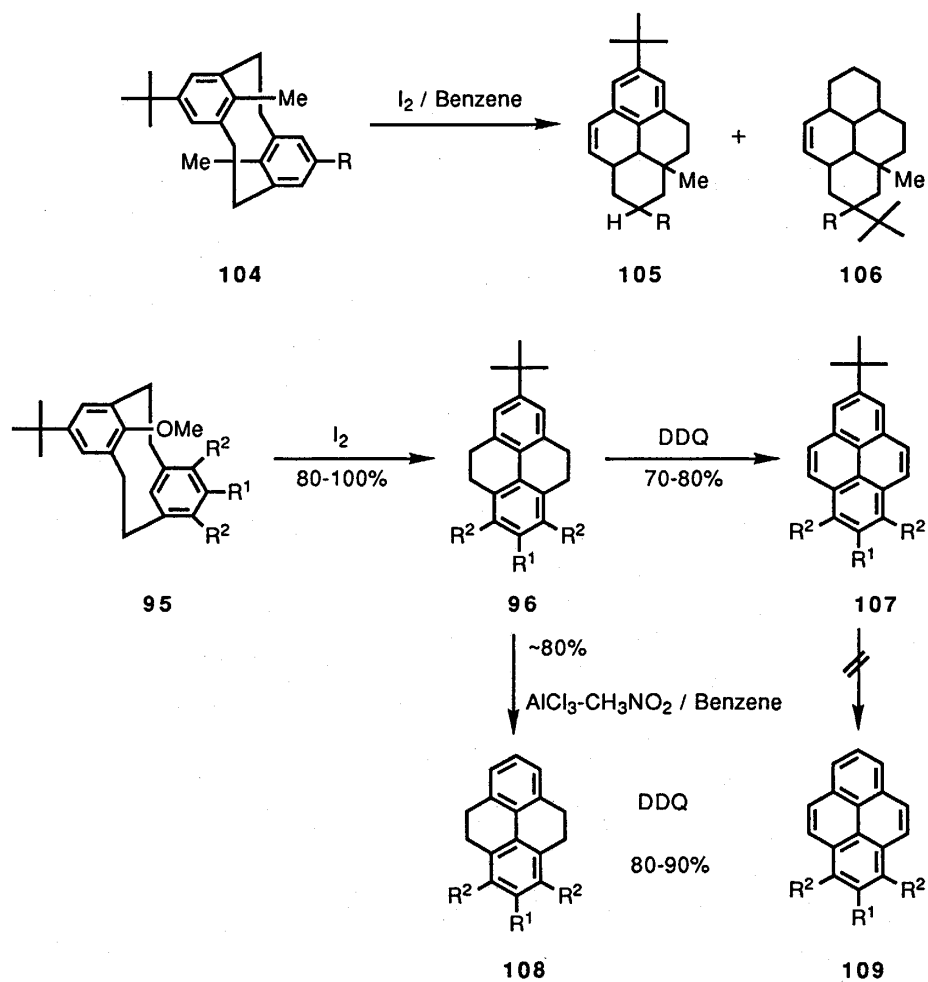
ノヨウ素体 **110** 及びジヨウ素体 **111** が得られた (Scheme 18)。³⁰⁾



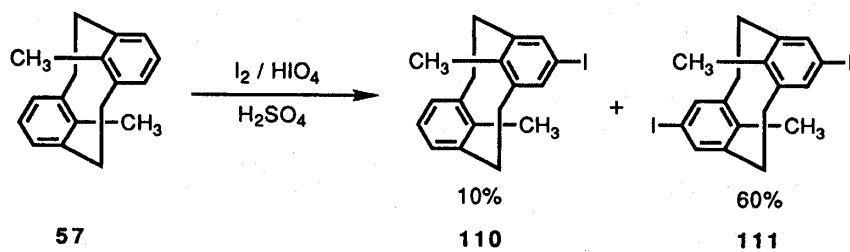
Scheme 15



Scheme 16



Scheme 17



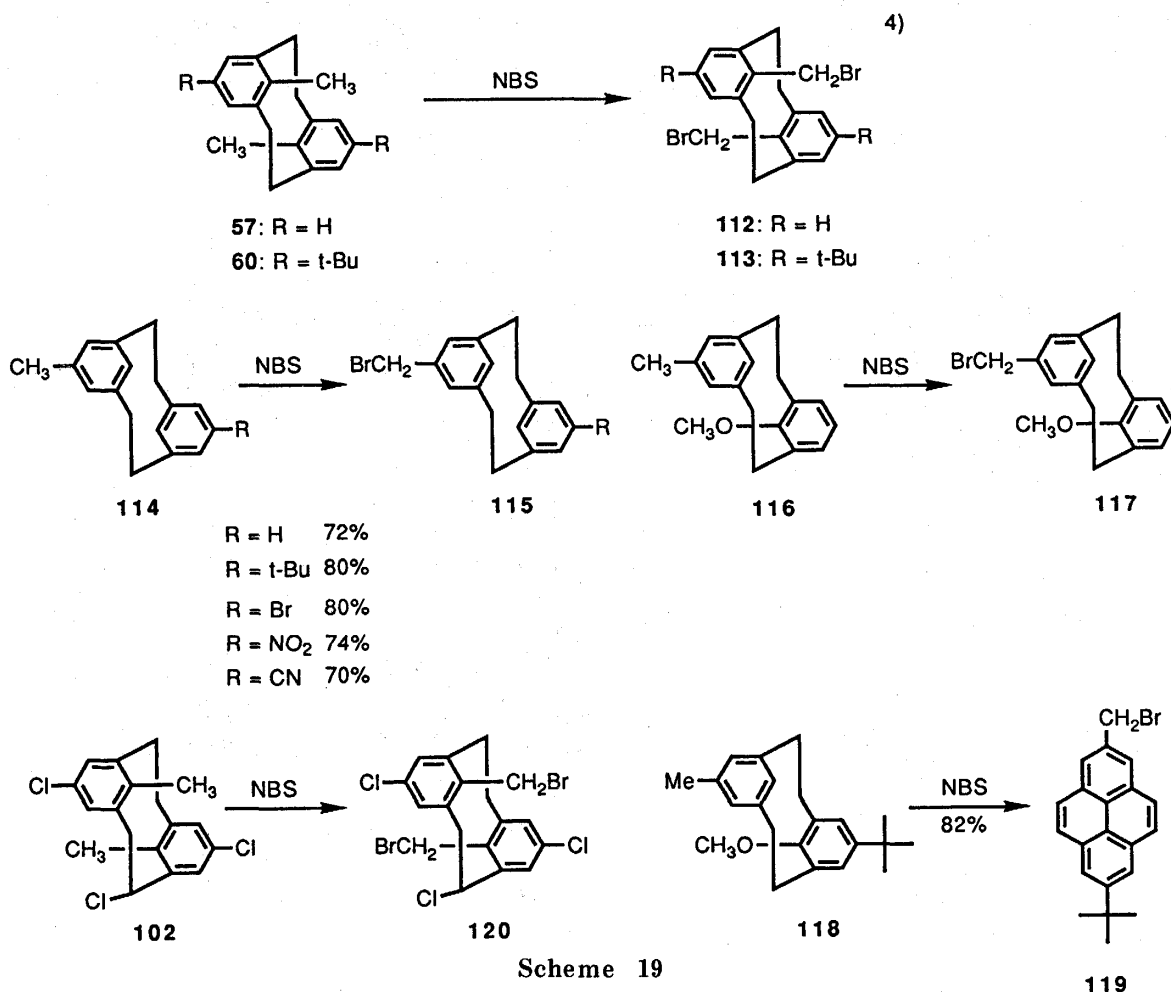
Scheme 18

C) NBSとの反応

メチル [2.2] メタシクロファン類とNBSとの反応では対応するプロモメチル体が生成する。^{4, 31-33)} 例えば, 57 及び 60 はそれぞれ対応する 109 及び 110 を収率良く与えた。その他若干例を Scheme 19

に示す。

殆どの場合プロモメチル体の生成が認められるが, メトキシ体 118 はプロモメチル化反応のみならず酸化反応が進行してピレン体 119 を与えた。



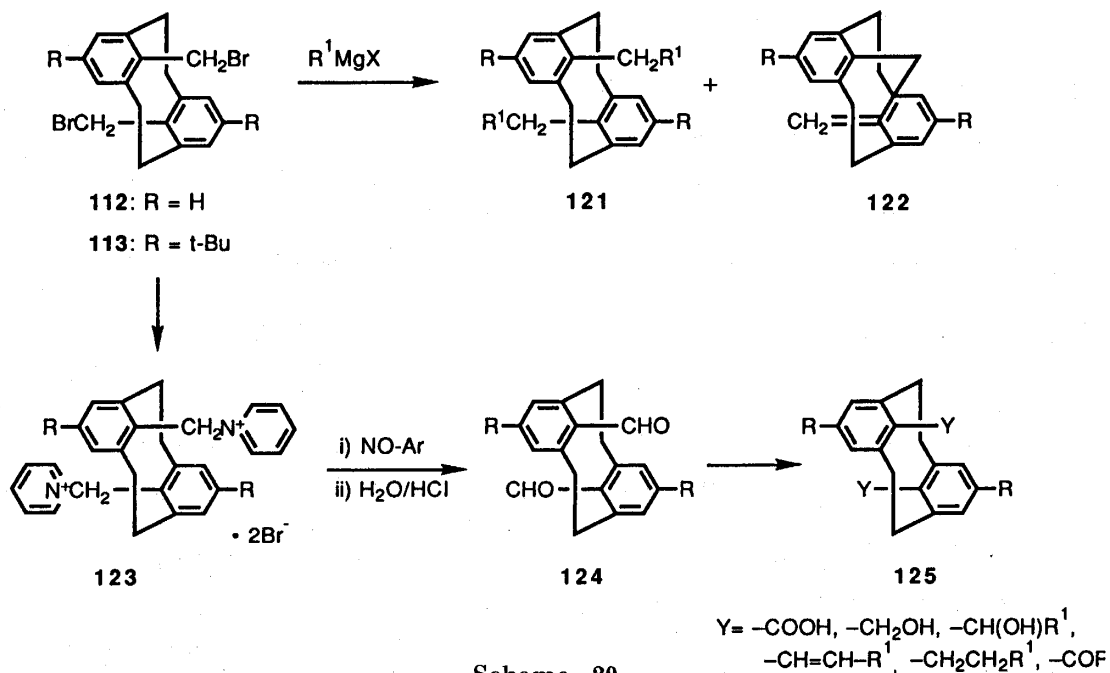
{7} プロモメチル体の反応

上述の様にして得られたプロモメチル体は極めて有用な合成中間体である (Scheme 20)。³⁴⁻³⁵⁾

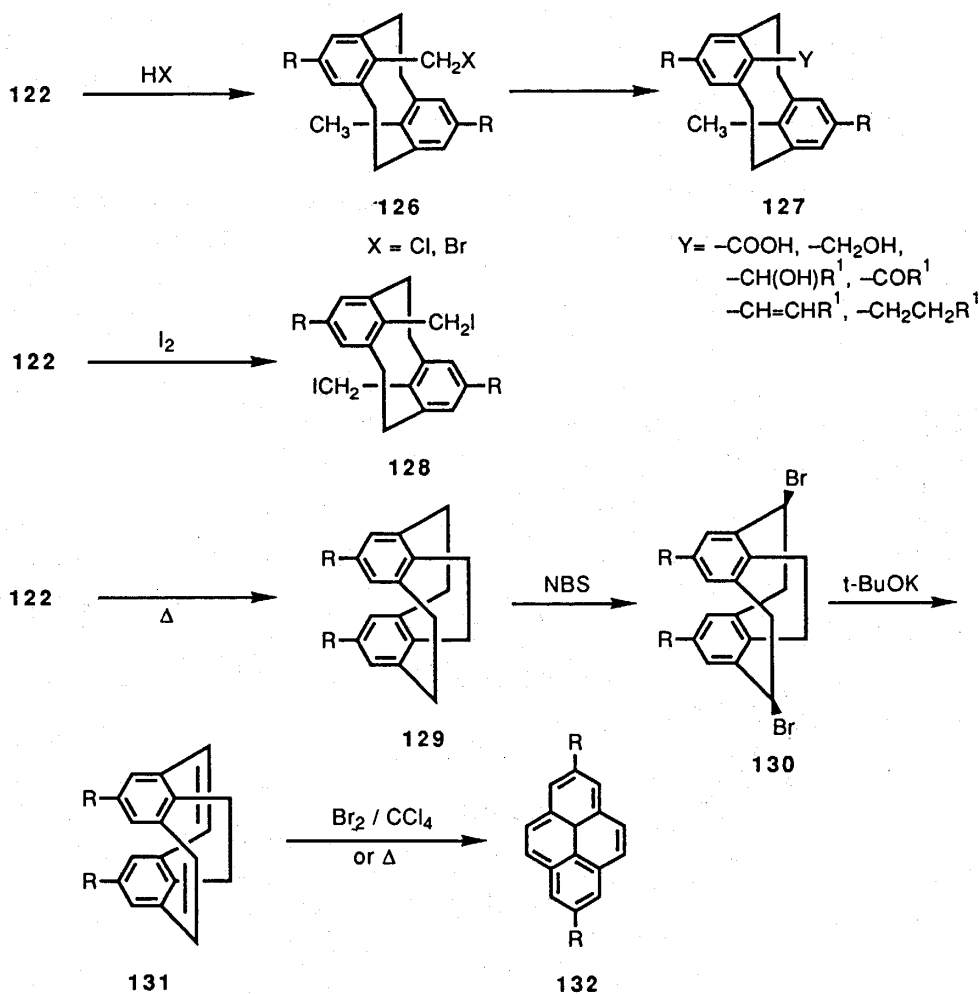
すなわち, Grignard Coupling 反応で対応するアルキル誘導体 121 が生成するが, 嵩高い Grignard を試薬を用いると分子内 C-C 結合が生じて, 対応するスピロ体 122 を与える。本スピロ体 122 は PhLi で処理しても容易に生成する。プロモメチル基をアルデヒド基へと誘導する方法は種々知られているが, 本プロモメチル体の直接酸化反応による対応するアルデヒド体への変換には成功していない。しかし, ピリジンとの塩 123 を経由する方法を用いたところ目的物 124 が生成した。さらに, このアルデヒド類 124 か

ら種々のメタシクロファン誘導体 125 へと変換できる。特に, 長鎖オレフィン誘導体は先の Grignard Coupling 反応で合成できなかったので, アルデヒド体 124 からそれらが誘導されることは合成化学上意味深い。さらに, スピロ体 122 は Scheme 21 に示すように優れた合成原料となる。³⁶⁻³⁷⁾

すなわち, ハロゲン化水素で処理すれば開環して非対称シクロファン体 126 を与え, 本分子内のハロメチル基を種々の官能基に導くことができる。このことは 122 が通常の方法では合成ができない種々のメタシクロファン類 127 の有用な合成原料であることを強く示唆している。さらに, ヨウ素との反応ではジヨウ素体 128 が生成した。この 128 は塩素-ヨウ素交換反応でもよいに合成できるので本反応は合成的



Scheme 20



Scheme 21

な意味よりも 122 の構造科学的に興味もたれる。さらに興味あることに、スピロ体 122 を加熱すると予期しなかった [2.2.2] (1.2.3) シクロファン体 129 が生成し、129 を NBS で臭素化した後 *t*-BuOK で処理するとジオレフィン体 131 を与えた。この 131 は臭素と反応するか若しくは加熱すると容易にピレン体 132 が生成する。

{8} ニトロ化反応³⁸⁻⁴⁰⁾

Scheme 22 及び 23 に示したように、ジメチル体 57 の発煙硝酸によるニトロ化反応を行うと、少量のキノン体 136 を伴ってモノニトロ体 133 が生成した。なお、硝酸銅でニトロ化すれば、133 のみが得られた。このように、反応試薬を使い分けることにより生成物を選択できることは興味深い。以上述べたように、モノニトロ化のみが進行して、ジニトロ体の生成が認められないことは明らかにメタシクロファン類の特徴と思われる。さらに、133 の還元により得られたアミノ体 135 のニトロ化反応を行ったが、樹脂状物質のみが生成し目的物は得られなかった。そこで、アミノ体 135 からアシル体 136, 137 を合成しそれぞれのニトロ化反応を行ったところ、それぞれジヒドロピレン体 138 及び目的としたモノニトロ体 139 が得られた。なお、*tert*-ブチル体 60 のニトロ化反応においてはジヒドロピレン体 140 が少量生成

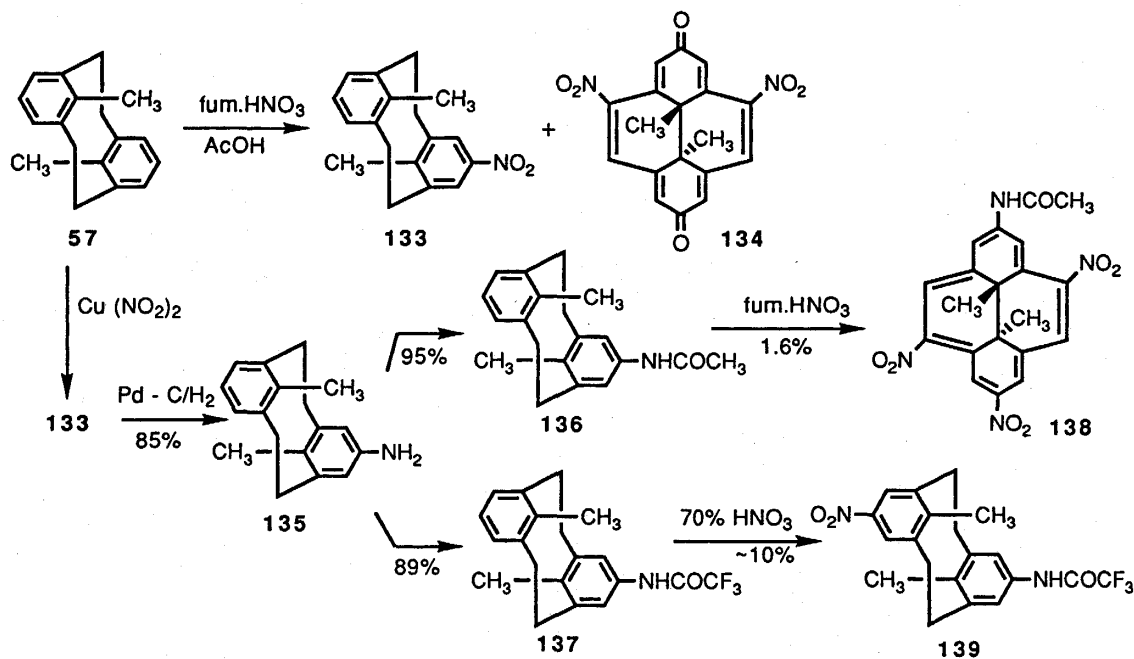
した。モノヨウ素体 141 の場合目的物 142 が得られたが、ジヨウ素体 143 はキノン体 144 を与えた。先に述べたキノン体 144 はジメトキシ体 148 の酸化反応によっても生成する。

次に、[2.n] メタシクロファン類 149 のニトロ化反応について述べる。この場合にも、[2.2] メタシクロファン類と同様にジニトロ体の生成は認められずモノニトロ体 150 のみを得られた。通常メチレン結合は分子内の電子移動に対してスクリーン効果を示すにも拘わらず、メタシクロファン系化合物においては一つのベンゼン環にニトロ基のような電子吸引基が導入されると環内の電子密度が減少し、これが空間を通して他方のベンゼン環に影響してこのベンゼン環への親電子置換反応は阻害されると推定できる。すなわち、151 として示される作用が考えられる (Scheme 24)。

また、モノニトロ体 150 の収率は全般的に悪くまた側鎖の長さに影響されることが明らかとなったが、その詳細は明らかでない。

先に得られたモノニトロ体 133 の臭素化反応はジメチル体 57 などの場合とは若干異なった結果を与えた (Scheme 25)。

すなわち、自然光の下で臭素と反応すれば、ラジカル反応生成物と考えられる 152 及び 153 の混合物が得られた。化合物 153 は 133 と NBS によっても生成する。このことは先の推定を支持する。ただし、

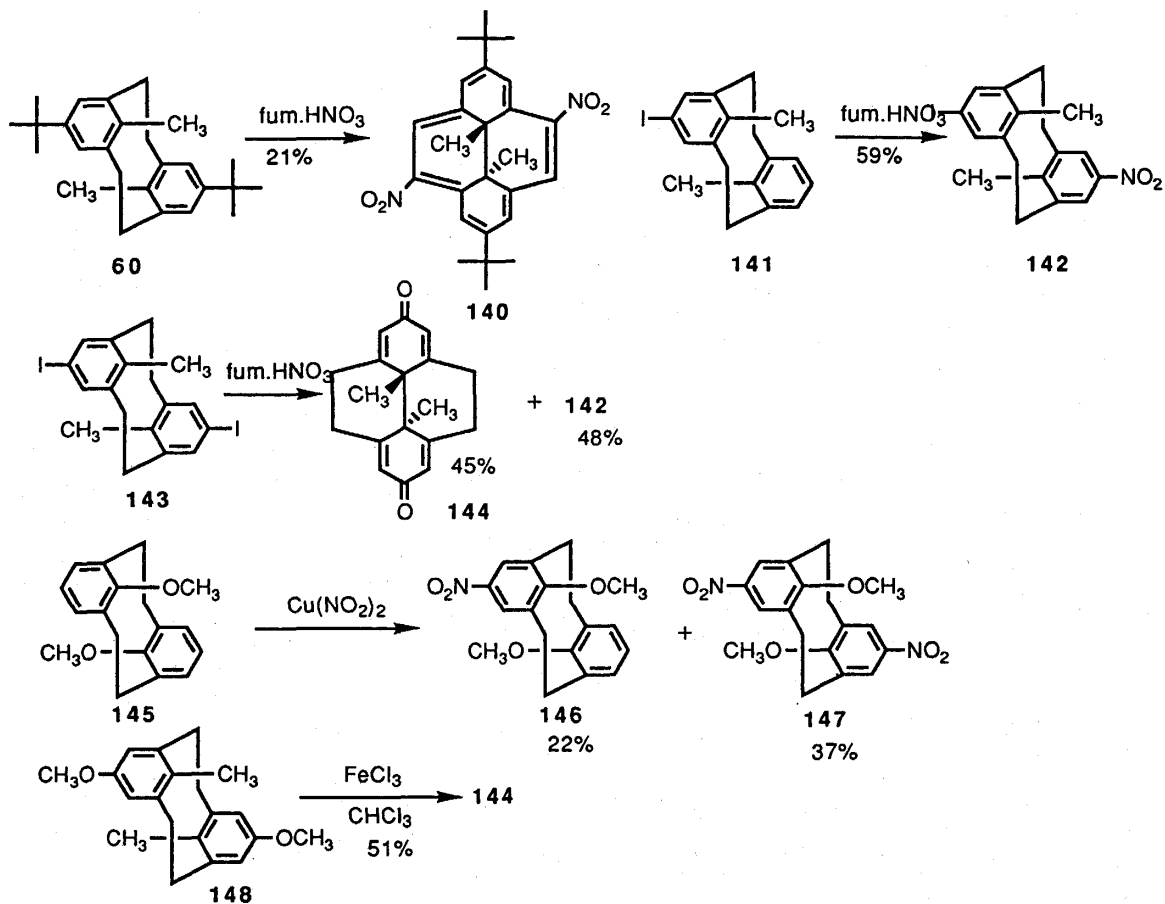


Scheme 22

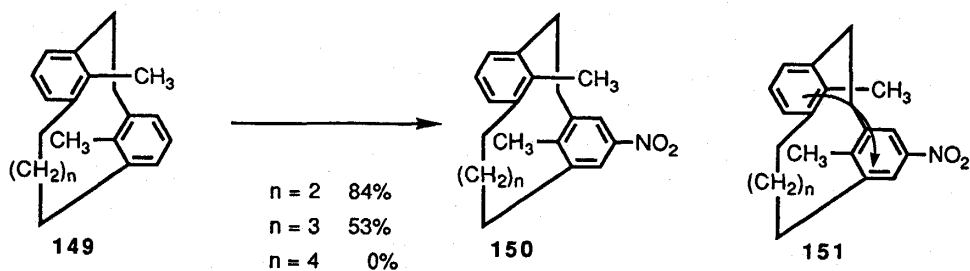
遮光下に本反応を行うと期待したモノプロモ体 154 が得られた。一方、自然光下でも Fe 触媒存在下に反応を行うと、154 及び 155 混合物が生成した。

以上述べたように、133 の臭素化反応においては

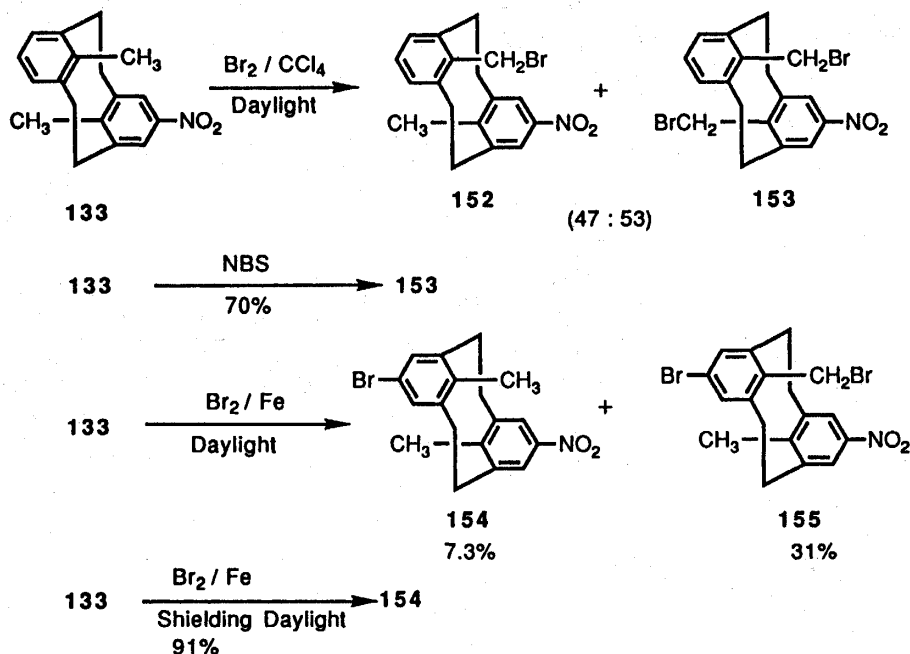
光に敏感でラジカル反応が容易に進行することが判った。



Scheme 23



Scheme 24



Scheme 25

{9} [2. n] メタシクロファン-1-エン類の合成と反応

スチルベン誘導体は光反応により閉環し、この反応を利用してスチルベン類よりフェナンスレン類が合成されることが知られている。

そこで、演者らは標記化合物がスチルベン構造をもつと共に、分子内にある二重結合の性質は鎖長 n により左右され得ると考えられるので標記化合物の合成を企画した。⁴¹⁻⁴³⁾ Scheme 26にはその一例を示す。すなわち、先に述べた *t*-ブチル基を保護基とする方法により標記化合物 160 が著者ら方法によって初めて合成された。この場合、分子内に二重結合があるために芳香族化合物を溶媒かつ *tert*-ブチル基受容体とするトランスアルキル化反応を利用して脱保護基することはできなかつたので、対応する *tert*-ブチル誘導体の合成に止まった。ただし、*tert*-ブチル基を前もって除く方法により合成するルートもあるが反応に多段階を要するという欠点を持つ (Scheme 27)。⁴⁴⁾

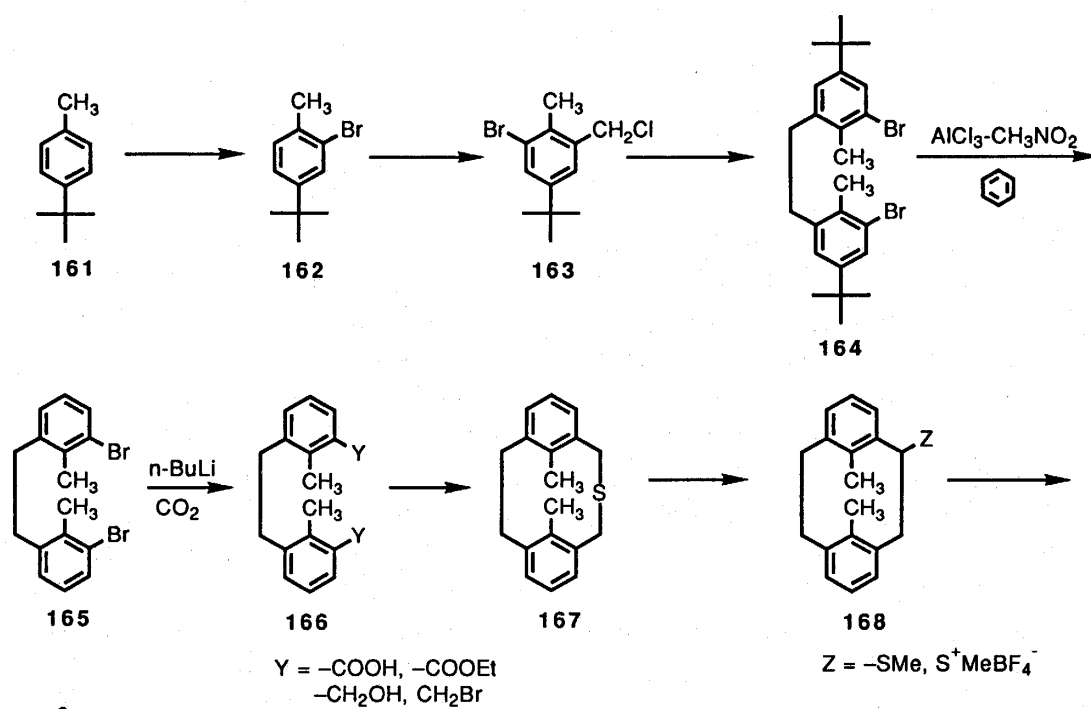
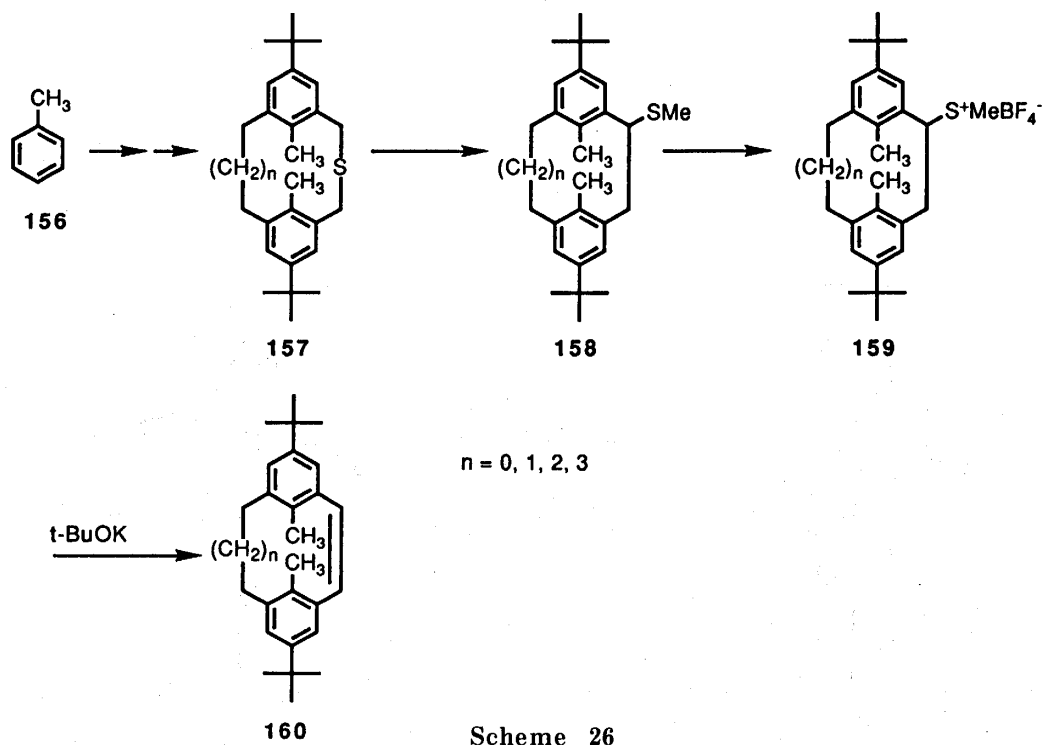
なお、先に述べたように、スチルベン類は光にตอบสนองする性質を持つことから、以上のようにして合成したこれらの化合物の光照射に対する挙動に興味を持たれる。そこで演者らは本化合物に対する光照射を検討した (Scheme 28)。⁴⁵⁾

その結果光閉環反応が容易に起きるのを見いだした。しかし、160 と 170 との間には熱または光平衡

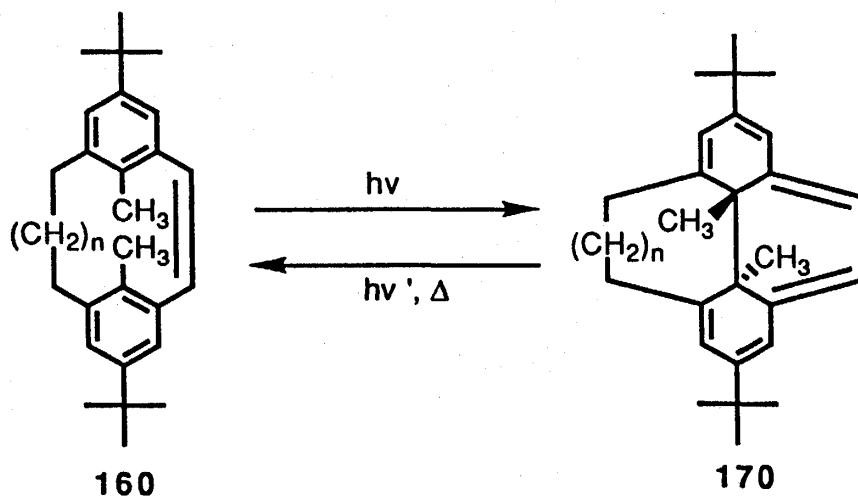
が存在し 170 は熱的にも不安定で、その可逆反応も極めて速いことが明らかとなった。これらの現象は本物質群が光情報記憶材料として不適であることを示している。しかし、これらの光化学的性質は鎖長の影響を受けるなどの興味ある結果が得られた。なお、本光反応は本学総合理工学研究科材料開発工学専攻齋藤省吾教授の研究室で検討されたものである。

さて、[2. n] メタシクロファン-1-エン類は鎖長により異なった反応性の二重結合をもつと考えられる。そこで、まず臭素付加反応に及ぼす鎖長の影響について検討した。その結果を Scheme 29 にまとめた。⁴³⁾

すなわち、臭素との反応ではいずれの場合にもトランス付加反応は起こらずに、[2. 2] メタシクロファン-1-エン 160a ($n=0$) はテトラプロモ-10b, 10c-ジヒドロピレン体 171 を与えた。また、本テトラプロモ体 171 は対応するジヒドロ体 172 の臭素化反応によっても生成した。 $n=1$ の場合においては、臭素付加体の生成が認められたが、通常のトランス付加は起こらずシス付加体 173a のみが生成した。ただし、 $n=2$ の場合には少量のシス体 173b 以外にもトランス体 174 の生成が認められるようになった。ただしこの場合内部のメチル基への臭素化反応が併発した。全体的にみて本反応の収率は極めて低いものであった。一方、前出の BTMABr₃ を用いると $n=2 \sim 4$ のいずれの場合にも高収率でシス体 173



Scheme 27



Scheme 28

のみが生成した。以上の結果からどの程度まで側鎖が長くなると、通常のトランス付加が起きるのか興味あるところである。今後の研究課題の一つであろう。

さて、以上述べたように通常のトランス付加反応が起こらずシス付加反応が優先するのかを考察すれば、次のことが考えられる。すなわち、分子の歪みによりトランス付加反応におけるカチオン中間体Aの安定性が低く、むしろ中間体Bがより生じやすいと推定できる (Figure 2)。

次に臭素化反応の同様に二重結合に付加反応を行う典型的な試薬であるハロゲン化水素酸との反応を検討した (Scheme 30)。⁴⁶⁾

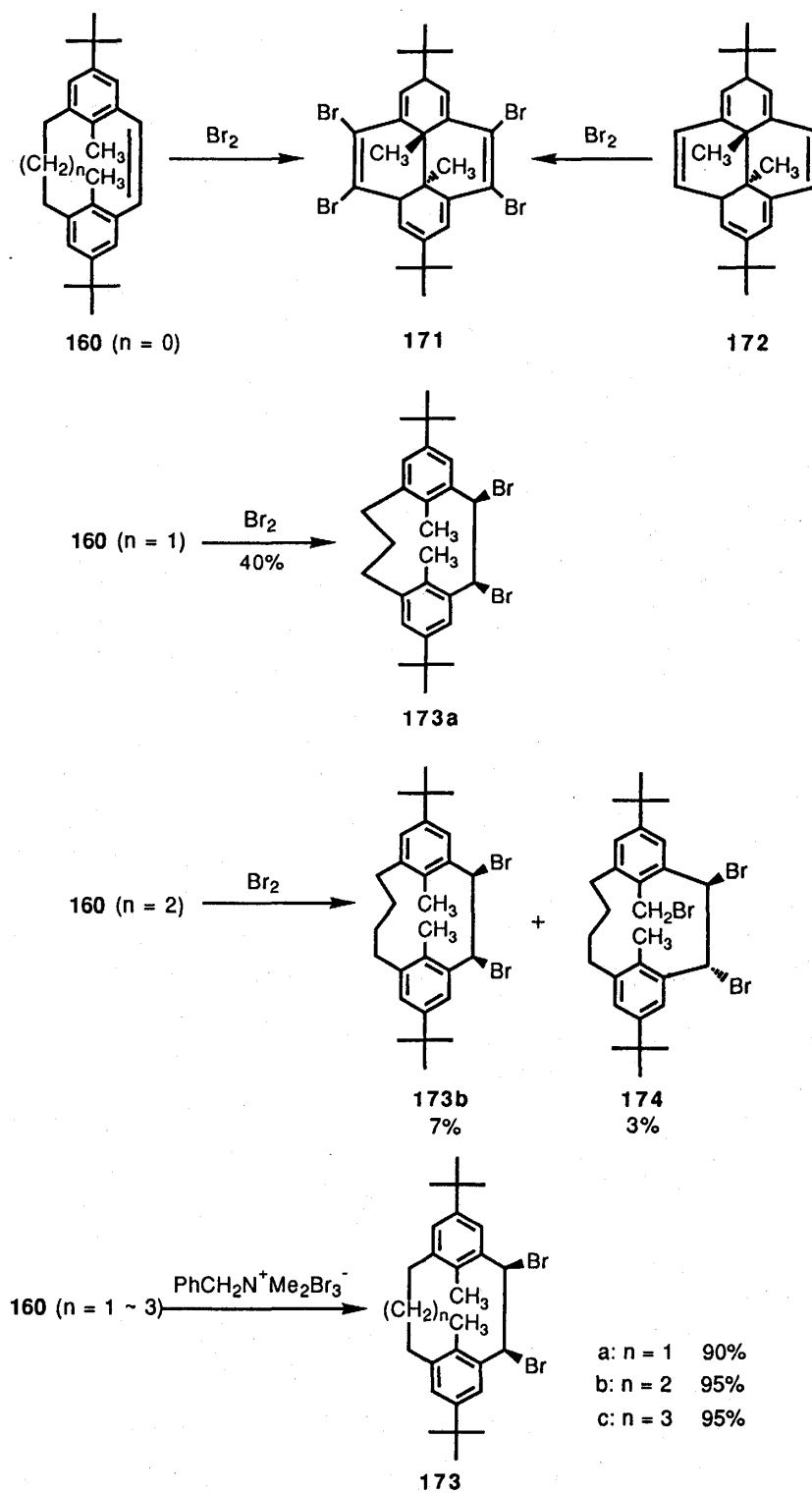
以上の結果から分かるように、[2.2]メタシクロファン-1-エン類 174 は臭素との反応と同じようにハロゲン化水素酸との付加生成物をは全く与えず、期待していなかったハロゲン化-10b,10c-ジヒドロピレン体175が生成した。また、鎖長がn=3,4の場合には反応は全く進行しなかった。

この異常な反応の機構については不明な点が多いが、

一応次のような経路を提案している (Scheme 31)。

つぎに、二重結合と特異的に反応するジクロロカルベンとシクロファン-1-エン類 160 との反応について検討した (Scheme 32)。^{42, 47)}

すなわち、いずれの場合にもジクロロカルベンは1-エン類の二重結合へ付加は全く認められず、芳香族環及びメチル基が反応に関与した七員環生成物が得られた。興味あることに[2.2]系化合物の場合は生成物の収率は高く、2個の芳香族環が反応に関与した 176 と 177 が生成した。なお、176 にジクロロカルベンを作用させたところ、177 が得られた。[2.3]-及び[2.4]系化合物では1個の芳香族環のみが反応に関与した 178 がそれぞれ生成した。なお、ジメチル体 60 もジクロロカルベンと反応して対応するヘプテノファン体 179 が生成したが、その収率は極めて悪くわずか約0.8%であった。それらの反応機構の詳細は不明であるが、反応経路を次の様に推定している (Scheme 33)。



Scheme 29

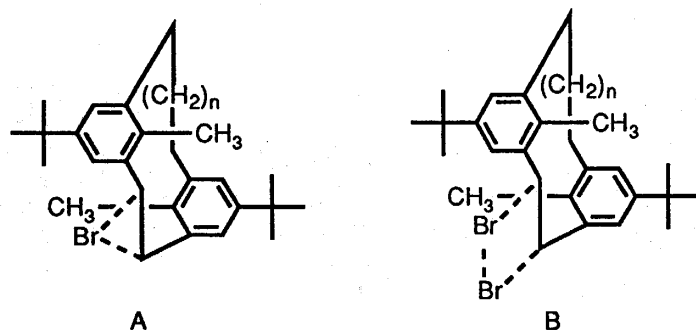
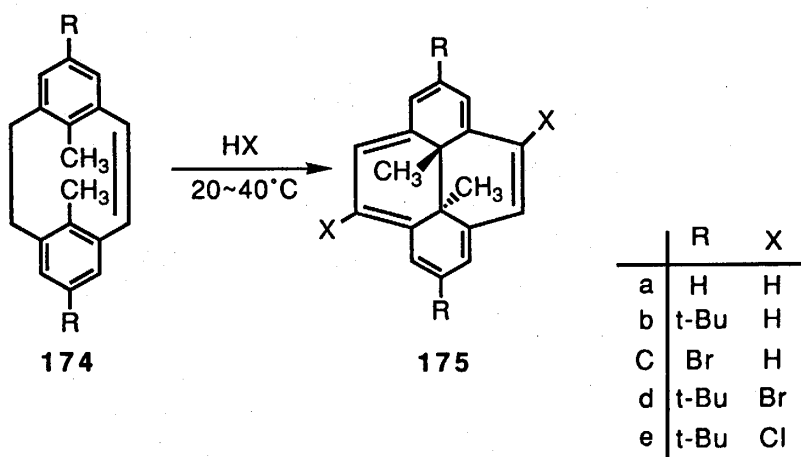
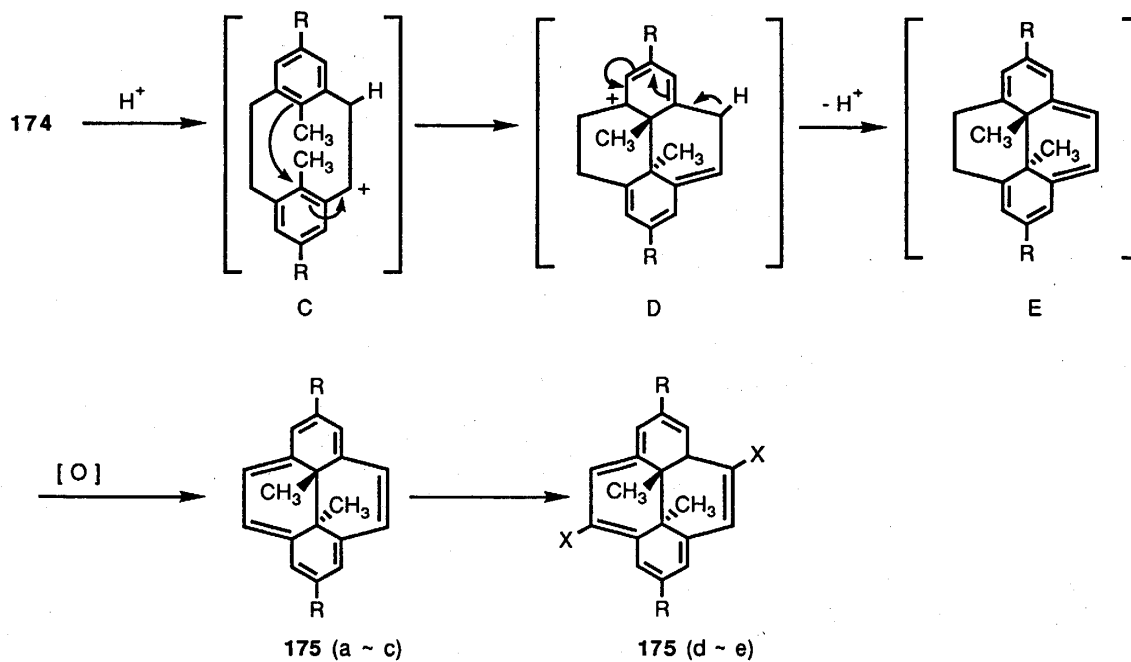


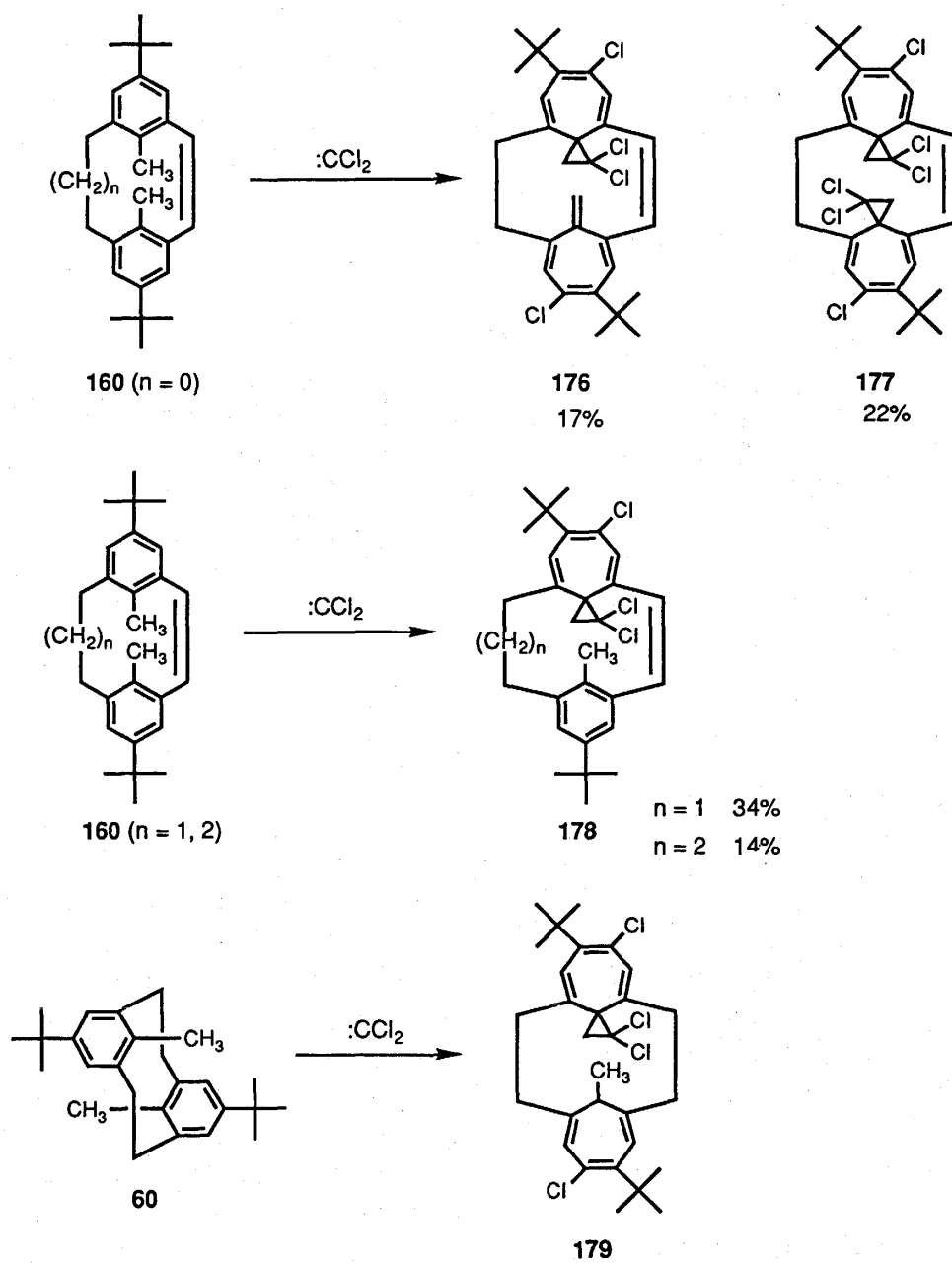
Figure 2 Intermediates



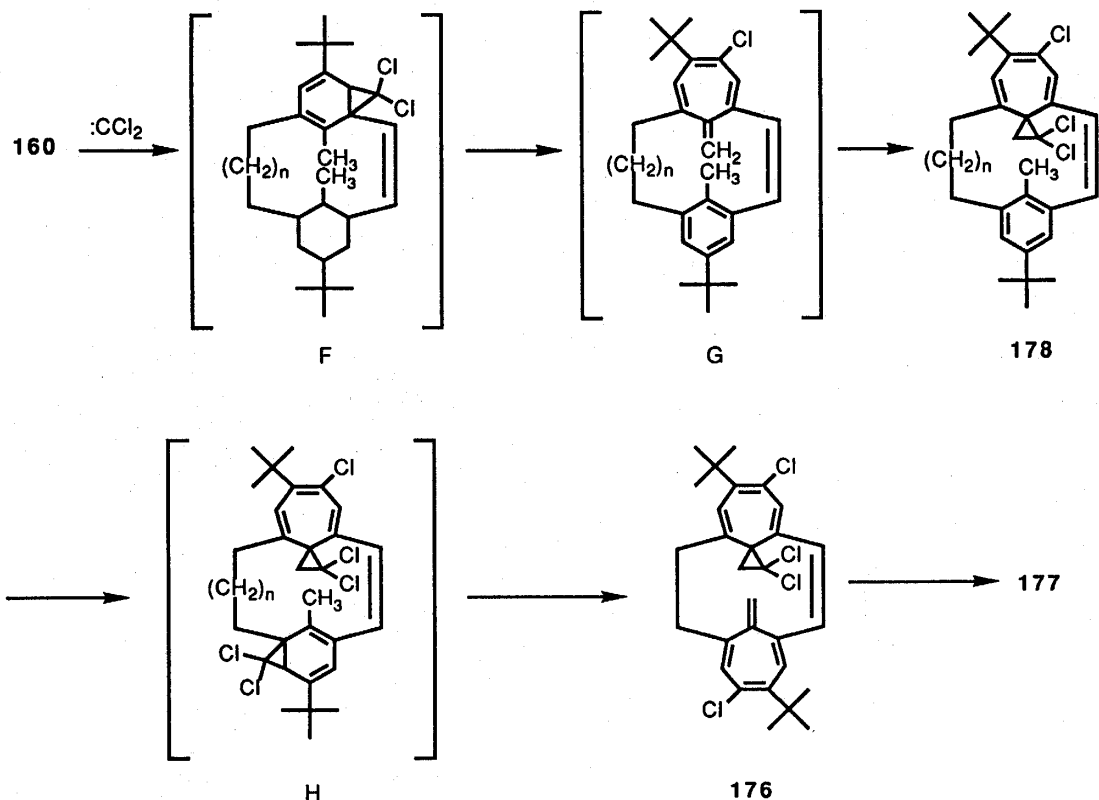
Scheme 30



Scheme 31



Scheme 32



Scheme 33

{10} [2.2] メタシクロファン-1,9-ジエン類の合成⁵⁰⁻⁵⁵⁾

さて、無色の8,16-ジメチル [2.2] メタシクロファン-1,9-ジエンは照射によって容易に強い緑色に着色した10b,10c-ジアルキル-10b,10c-ジヒドロピレンへ変化することが既に Beockelheide らによって報告されている。⁴⁸⁻⁴⁹⁾ 近年このように照射によって色の変化をもたらすホトクロミズム化合物は光情報記憶材料の素子として興味もたれているにもかかわらず、現在までそれら1,9-ジエン体の合成が極めて困難であったので物性についての研究は十分にはなされていなかった。そこで、Scheme 32に示す合成ルートで種々の置換基を持った標記化合物を合成した。なお、この場合にも、[2.2] シクロファン-エン類と同じくトランス-tert-ブチル化反応の実施は困難であったので、主として tert-ブチル誘導体の合成を行った。

先に述べたが、テトラプロモ体 171 はジメチル体 60 と臭素との反応により生成する。なお、171 はジヒドロ体 172 の臭素化でも容易に得られる。また、

ビスプロモメチル体 187 を重クロロホルム中で長時間放置することにより対応するジヒドロピレン体 188 が得られることが明らかとなった (Scheme 35)。⁵⁶⁾

同様の光化学変化はオクタメチル [2.2] メタシクロファンにおいても最近見いだされた。

さらに、種々のジヒドロピレン誘導体はジヒドロピレン体 172 のニトロ化、臭素化及びアシル化によりそれぞれ対応する目的物が生成することを明らかにした (Scheme 36)。

すなわち、アシル化反応ではモノ体 191 が生成し、この 191 の還元反応により対応するモノアルキル体 192 が得られた。発煙硝酸ではジニトロ体 140 が、また硝酸銅を用いるとモノニトロ体 194 が生成した。ジニトロ体 140 に対応するジアミノ体は不安定で単離不可能であるが、無水酢酸中で 140 を還元するとジアセチル体が 193 が得られた。なお、ホルミル体 191a はオキシム体 196 をへてニトリル体 197 へ変換できる。

以上のようにして得られたジヒドロピレンは強く着色しており、通常の状態では安定で1,9-ジエン体構造をとっていない事が明らかとなった。

なお、興味あることに、内部位にアルキルやメトキシ基がある場合と異なってフッ素が導入された化合物では、殆ど無色の1,9-ジエン体が安定で、可視光線照射下では赤色の10b,10c-ジヒドロピレン体に変化し、それを暗所に放置すると再び無色の1,9-ジエン体に戻ることを見いだした (Scheme 37)。

本可逆反応は複数回繰り返しても観測された。他の化合物においては10b,10c-ジヒドロピレン体が安定で深い緑色をもち紫外線照射により初めて対応する無色の1,9-ジエン体に変化するが容易に元のピレン体に戻る。

これらの光反応における量子収率を Figure 3 にまとめた。なお、これらは先に述べた斎藤研で求められたものである。Figure 3 に示した値から分かるように、これらの量子収率は低く実用的でない事が明らかとなった。モノトロピ体のそれはかなり高い値をもつと報告されているがその合成は極めて困難である。

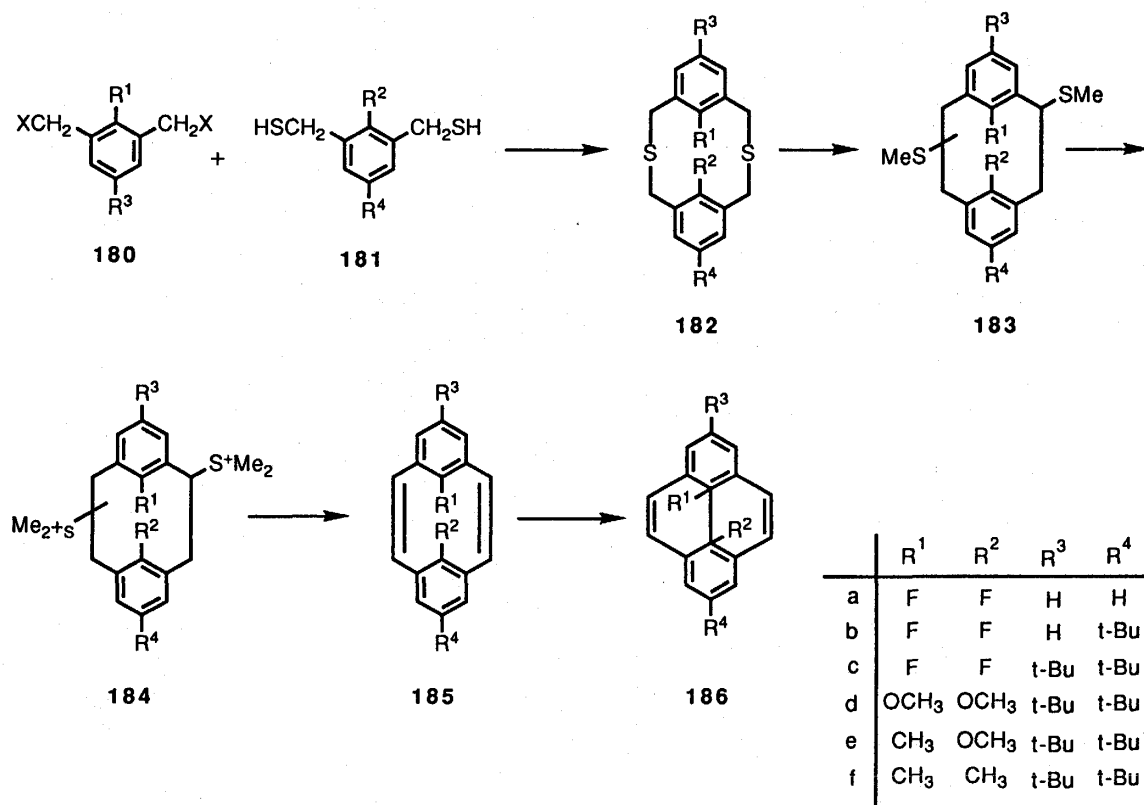
なお、10b,10c-ジヒドロピレン類の10b,10c位

にあるメチル基はアヌレンタイプの π 電子の影響により極めて高い磁場へとシフトしている (Figure 4)。

例えば、このことは、10b,10c位にある官能基の反応性に対して上記の π 電子雲が大きく影響することが期待される。従って、先に8.16-ビスプロモメチル [2,2] メタシクロファンをクロロホルム中放置して得られた10b,10c-ビスプロモメチル-10b,10c-ジヒドロピレン **188** の反応性に興味をもたれる。そこで、それらのプロモメチル基のアルカリ又は酸加水分解やアミン類との反応を種々の条件下で行ったが期待した化合物はいずれの場合にも得られず原料の回収に終わった (Scheme 38)。

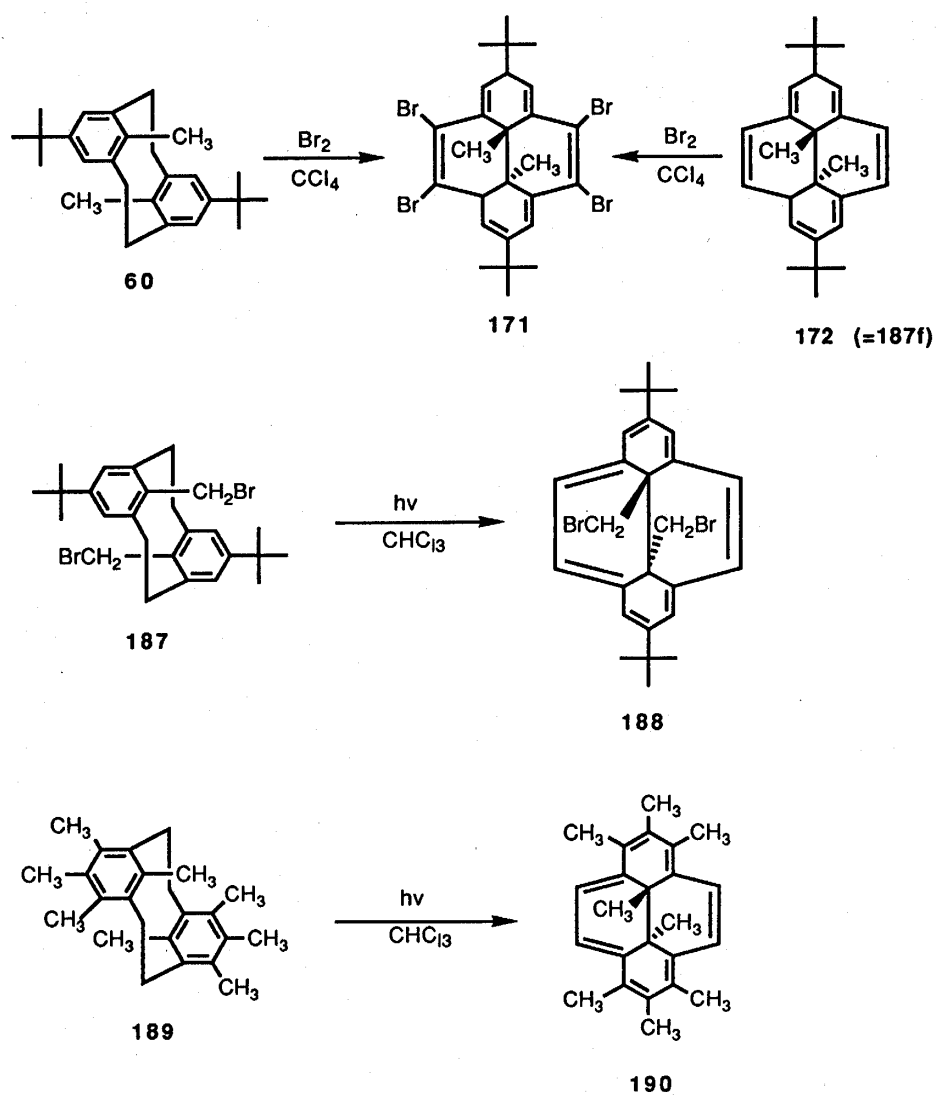
以上のことから、Figure 5 に示した電子シールド効果を提案した。

すなわち、カチオンやアニオンの10b,10c-位にある官能基に対する攻撃が回りを取り回している π 電子雲 (電子シールド) により阻止されていると推定される。

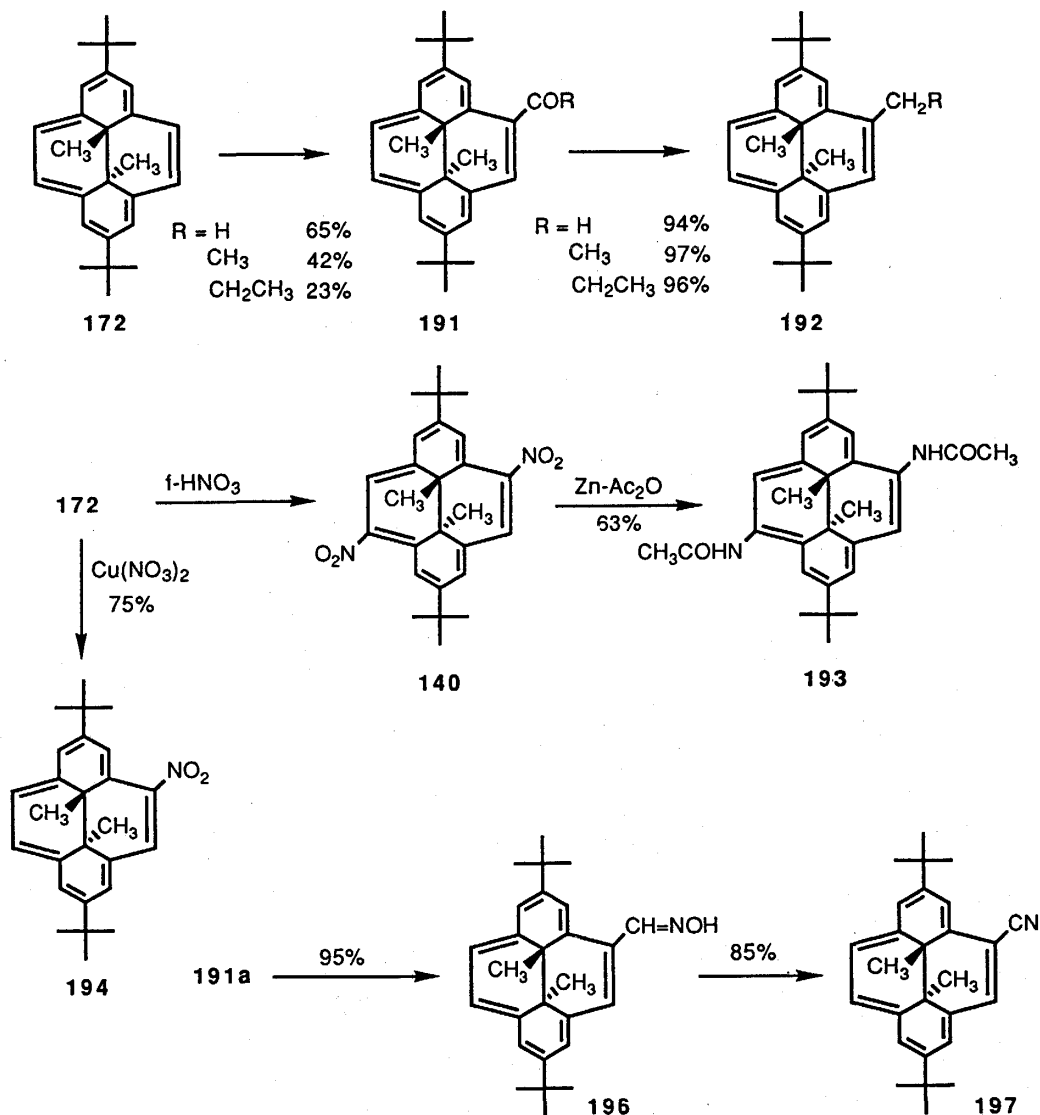


Scheme 34

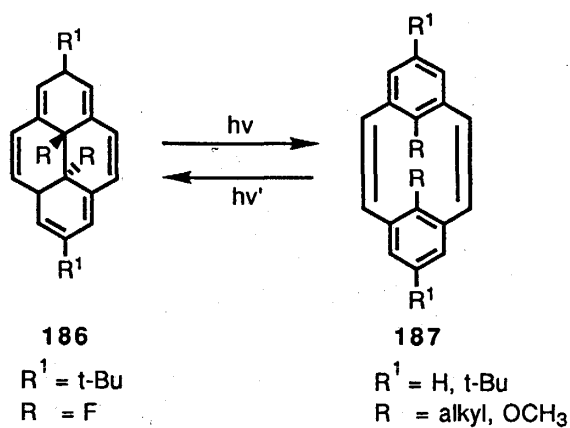
特異な反応の場をもつクロファン系化合物の反応性と機能性



Scheme 35



Scheme 36



Scheme 37

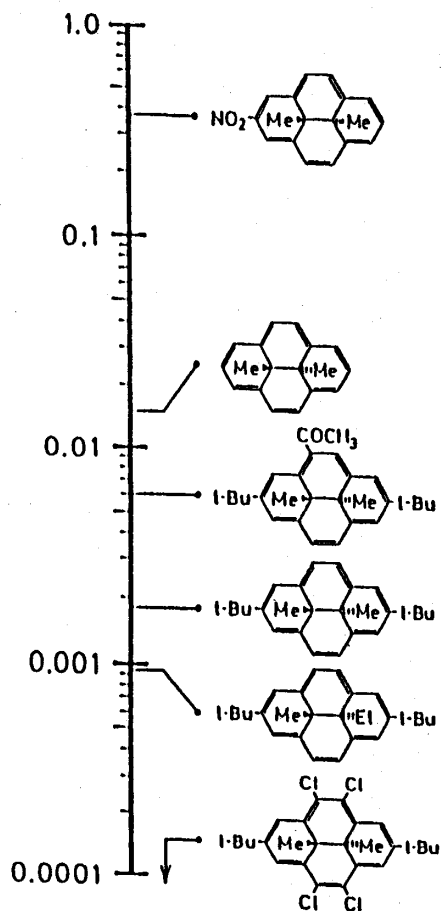


Figure 3 Quantum Yields of Conversion of the Dihydropyrenes to the Corresponding 1,9-Diene Derivatives

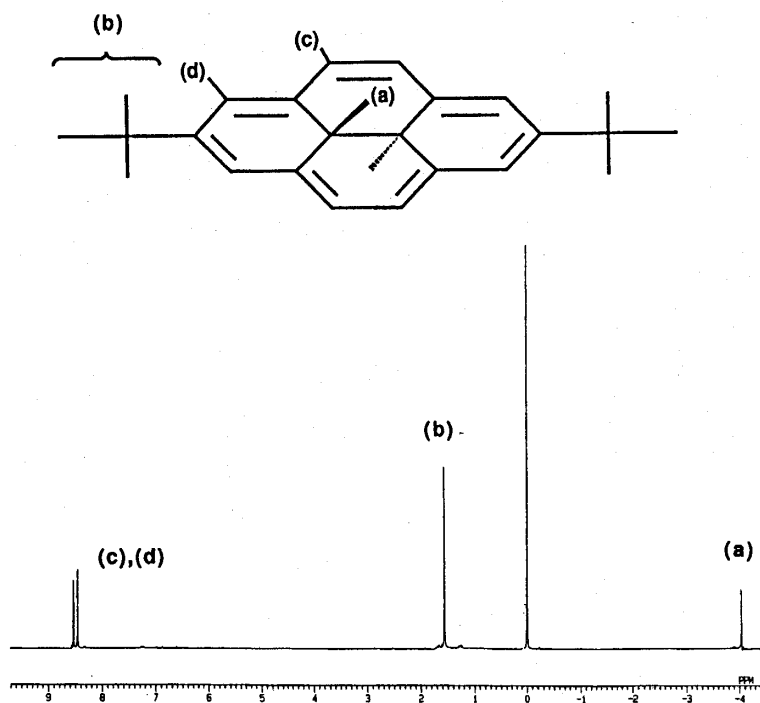
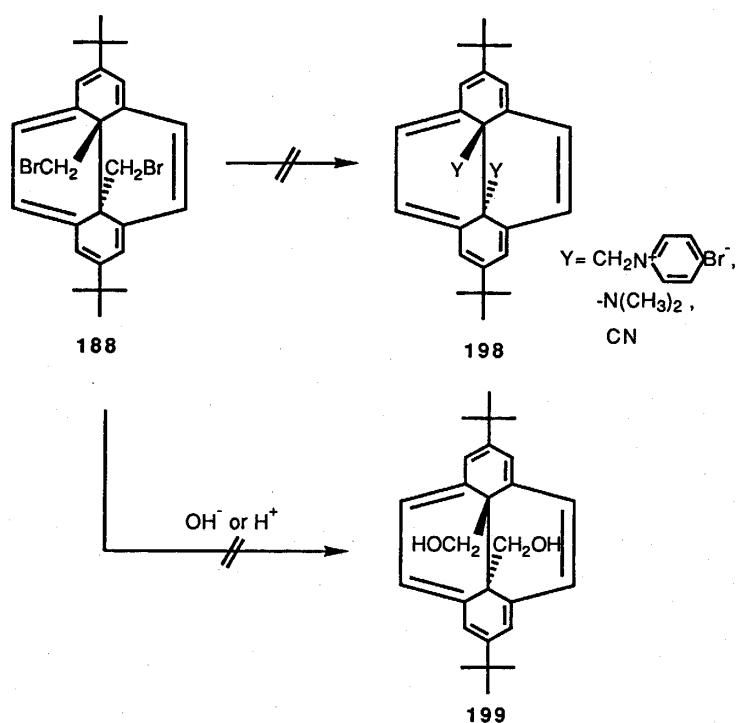


Figure 4



Scheme 38

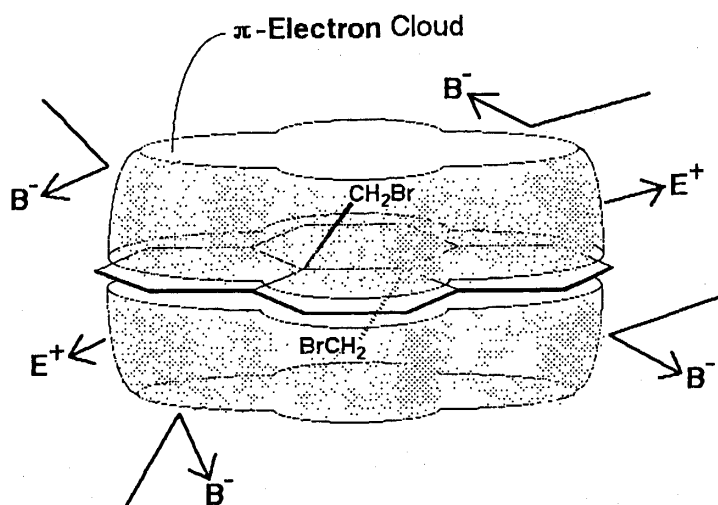


Figure 5 SHERTER Effect

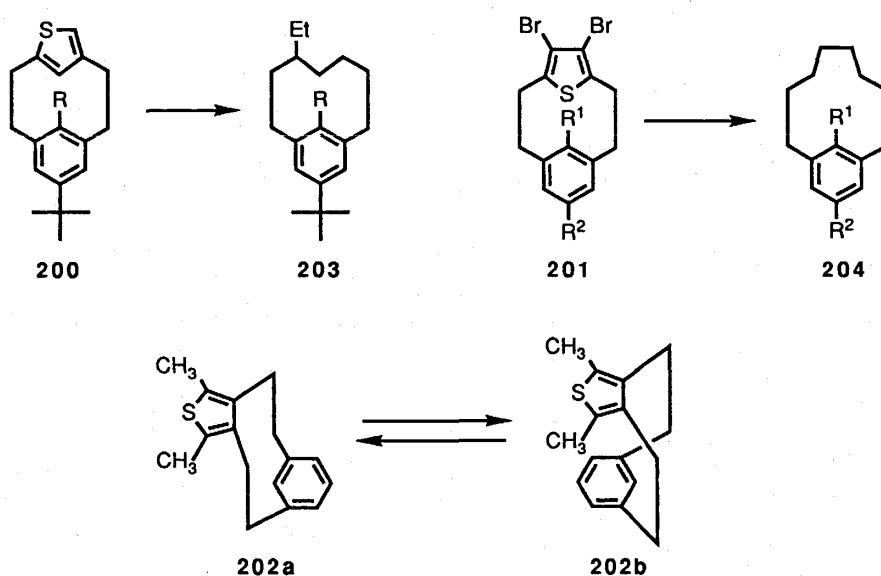
{11} チオエノファン類の合成

以上述べたシクロファン系化合物以外にチオフェノファン類を合成したので簡単にまとめる。まずチオフェノファン類⁶⁰⁻⁶¹⁾について述べる (Scheme 39)。

すなわち、2,3-(200)、2,5-(201)または3,4-ビスクロロメチルチオフェノファン類 202 を常法に従って合成した。また、200 及び 201 のチオフェノファン環は容易に還元的に開環し対応する [n] シクロ

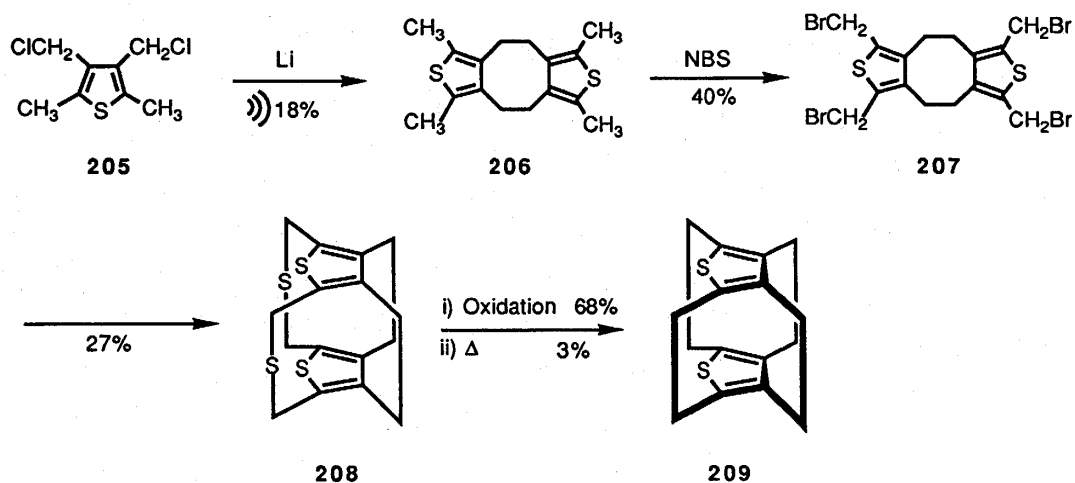
ファン類 203 及び 204 を与える。また、3,4-体 202 はアンチ体 202a とシン体 202b との平衡にあることが¹H-NMR 測定から明らかとなった。Scheme 40に示すようにスーパーチオフェノファンを初めて合成することに成功した。

すなわち 205 を合成原料として5工程で目的としたスーパーチオフェノファン 207 の合成に初めて成功した。ただし、最後の熱分解の工程の収率が極めて悪いので今後その条件を詳細に検討する必要がある。



Scheme 39

特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性



Scheme 40

(12) まとめ

今まで述べたように、種々のシクロファンを、特にメタシクロファン類を合成してきたが、手法としては主として tert-ブチル基を位置の保護基とする極めて単純な方法であったが、本法は意外と応用範囲の広いものであった。メタシクロファン特に [2. n] 系化合物は通常の芳香族化合物とは異なった反応性を示し、特異な反応の場を与える興味ある化合物であることが判明した。以上のことは研究室の職員及び大学院の学生諸君の努力によりなされたことは言うまでもないことである。全部の方々の名前を全部挙げることはしないが、これを機会に全ての共同研究者の方々に心から厚くお礼申し上げる。

文 献

1. 又賀駿太郎, 柘植顕彦, 田代昌士, 機能研報告 **3**(2), 181 (1990).
2. M. Tashiro, T. Yamato, *Synthesis*, **1978**, 435.
3. M. Tashiro, T. Yamato, *Chem. Letts*, **1979**, 595.
4. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 1543.
5. T. Yamato, H. Sakamoto, K. Kobayashi, M. Tashiro, *J. Chem. Research(S)*, **1986**, 352.
6. T. Yamato, J. Matsumoto, S. Ide, K. Tokuhisa, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5243.
7. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2939.
8. T. Yamato, T. Arimura, M. Tashiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1987**, 1.
9. M. Tashiro, H. Fujimoto, A. Tsuge, S. Mataka, H. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2012.
10. M. Tashiro, K. Nakayama, G. Fukata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1983**, 1215.
11. H. Tsuzuki, K. Kamio, H. Fujimoto, K. Mimura, S. Matsumoto, T. Tsukinoki, S. Mataka, M. Tashiro, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **33**(3), 205(1993).
12. 田代, 都築, 三村, 松本ら, 未発表
13. H. A. Staab, W. Rebafka, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3333.
14. H. A. Staab, W. Rebafka, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3351.
15. M. Tashiro, T. Yamato, *Chem. Letts*, **1979**, 595.
16. M. Tashiro, K. koya, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3707
17. T. Yamato, J. Matsumoto, M. Kajihara, K. Tokuhisa, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5154.
18. M. Tashiro, K. Koya, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6650.
19. T. Yamato, J. Matsumoto, M. Kajihara, M. Tashiro, *J. Chem. Research(s)*, **1991**, 150.

20. T. Yamato, J. Matsumoto, M. Kajihara, K. Tokuhisa, M. Shigekuni, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 395.
21. T. Yamato, J. Matsumoto, M. Kajihara, K. Tokuhisa, M. Shigekuni, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6969.
22. T. Yamato, J. Matsumoto, K. Tokuhisa, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6368.
23. M. Tashiro, T. Yamato, S. Horie, S. Mataka, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**(4), 1641(1984).
24. T. Yamato, M. Kajihara, J. Matsumoto, A. Torii, M. Tashiro, *Rep Inst. Advanced Material Study*, **3**(1), 47(1989).
25. T. Yamato, S. Ide, K. Tokuhisa, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 271.
26. M. Tashiro, T. Yamato, *Org. Prep. Procd. Int.*, **16**(5), 376(1984).
27. T. Yamato, J. Matsumoto, T. Ando, K. Tokuhisa, M. Tashiro, *J. Chem. Research(s)*, **1991**, 276.
28. M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, T. Arimura, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3196.
29. T. Yamato, J. Matsumoto, S. Ide, K. Tokuhisa, K. Suehiro, M. Tashiro, *J. Chem. Research(s)*, **1992**, 420.
30. M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3380.
31. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4556.
32. M. Tashiro, T. Yamato, T. Arimura, *Inst. Advanced Material Study*, **1**(1), 1(1987)
33. T. Yamato, T. Ando, K. Tokuhisa, S. Ide, M. Tashiro, *J. Chem. Research(s)*, **1991**, 152.
34. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1461.
35. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1984**, 2165.
36. M. Tashiro, T. Yamato, *Chem. Letts.*, **1982**, 61.
37. T. Yamato, M. Tashiro, *J. Chem. Research(s)*, **1987**, 198.
38. M. Tashiro, Y. Takezaki, M. Takeshita, A. Tsuge, T. Yamato, *Rept. Graduat. School of Engineering Sciences*, **10**(2), 175(1988).
39. M. Tashiro, S. Mataka, Y. Takezaki, M. Takeshita, T. Arimura, A. Tsuge, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 451.
40. T. Yamato, J. Matsumoto, K. Tokuhisa, Y. Takezaki, M. Tashiro, *Chem. Express* **6** (9), 663(1991).
41. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3701.
42. T. Yamato, K. Kobayashi, T. Arimura, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2214.
43. T. Yamato, J. Matsumoto, S. Ide, K. Suehiro, K. Kobayashi, M. Tashiro, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 447.
44. M. Tashiro, Yamato, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4724.
45. T. Yamato, M. Tashiro, *Chem. Letts.*, **1988**, 5.
46. M. Tashiro, K. Kobayashi, T. Yamato, *Chem. Letts.*, **1985**, 327.
47. M. Tashiro, K. Kobayashi, T. Yamato, K. Yoshihira, K. Kawazue, S. Sato, C. Tamura, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**(10), 4220 (1980).
48. V. Baekelheide, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1709.
49. V. Baekelheide, S. E. Sturn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 402.
50. M. Tashiro, T. Yamato, *Chem. Letts.*, **1980**, 1127.
51. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2783.
52. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3701.
53. M. Tashiro, T. Yamato, K. Kobayashi, H. Kobayashi, *Rept. Res. Int. Indust. Sci. Kyushu Univ.*, **1984**, 77, 15.
54. T. Yamato, A. Miyazawa, K. Tokuhisa, T. Ishimura, M. Tashiro, *Chem. Express*, **6**(4), 285(1991).
55. T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 266.
56. M. Tashiro, T. Yamato, *J. Chem. Soc.*, **1983**, 616.

特異な反応の場をもつシクロファン系化合物の反応性と機能性

57. M. Tashiro, T. Yamato, *Org. Prep. Proc. Int.*, **14**(3), 216(1982).
58. A. Miyazawa, T. Yamato, M. Tashiro, *Chem. Express*, **5**(6), 381(1990).
59. A. Miyazawa, T. Yamato, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 1334.
60. M. Takeshita, A. Tsuge, M. Tashiro, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 411.
61. M. Takeshita, A. Tsuge, M. Tashiro, *J. Phy. Org. Chem.*, **5**, 617(1992).
62. M. Takeshita, M. Koike, H. Tsuzuki, M. Tashiro, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 4654.