

平成 18 年度修士論文

ビス（トリアリールメチリウム）化合物の調製と
芳香族化合物の酸化的カップリング反応

平成 19 年 2 月 2 日

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

有機合成化学研究室

川合 隆治

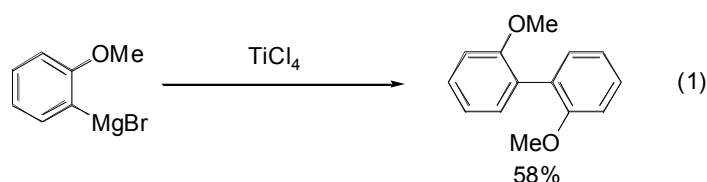
目次

序論	1
本論	
第一章 ナフタレンジイルジカチオン化合物を用いる酸化的カップリング 反応	
緒言	8
第一節 パラ位置換基を有する <i>N,N</i> -ジアルキルアニリンからの非対称ベ ンジジン合成	11
第二節 ジアリールスルフィドからのトリアリールスルホニウム塩合 成	16
第二章 ジヒドロアントラセンジカチオン化合物の調製とナフトール誘導 体の酸化的カップリング反応	
緒言	21
第一節 ジヒドロアントラセンジカチオン化合物の調製	24
第二節 ナフトール誘導体の酸化的カップリング反応	30
実験の部	40
総括	54
参考論文	57
謝辞	60

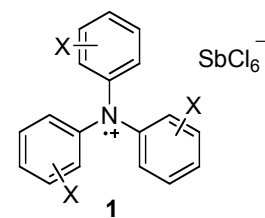
序論

酸化反応は、官能基変換や炭素—炭素結合形成に利用される重要な反応である¹。酸化とは、狭義には基質の酸素含量が増える、あるいは水素含量が減る反応であり、例えば、オレフィンのエポキシ化²やアルコールをアルデヒドに変換する反応³などが挙げられる。

一方、広義の酸化では基質が電子を奪われる反応も含まれ、電子移動を伴う酸化反応には重要な反応が多い。例えば、四塩化チタンを用いた Grignard 試薬のカップリング反応が挙げられる (式 1)⁴。有効な酸化剤は金属化合物が主であり、Ce(IV)⁵、Fe(III)⁶、Ag(I)⁷、Cu(II)⁸などが広く用いられている。しかし、このような電子移動酸化に用いられる金属化合物は、6 価クロムを初めとして毒性が高いものも多い。また、医薬品製造などでは生成物への微量の金属混入を避ける必要があり、反応に金属化合物を用いるのは好ましくない場合もある。このため近年、電子移動を伴う酸化剤として有機化合物が注目されている。

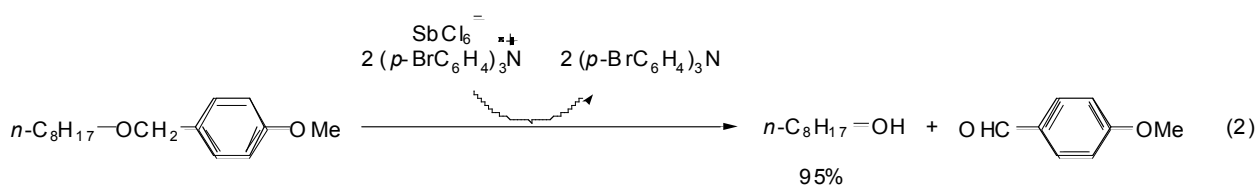


有機酸化剤の中で、ラジカルカチオンが電子移動に有効であることが知られているが⁹、酸化剤として実用的なラジカルカチオンは現在のところアミニウムラジカル **1**¹⁰のみである。アミニウムラジカルは還元電位が高く、強い酸化力を有しており、しかも芳香環上の置換基によって、還元電位を 0.16 V (X = 4-OMe)

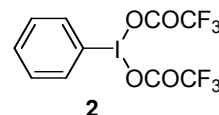


X = 4-OMe, 4-Me, 4-Br, 2,4-Br₂, 2,4,6-Br₃, Cl₅, etc.

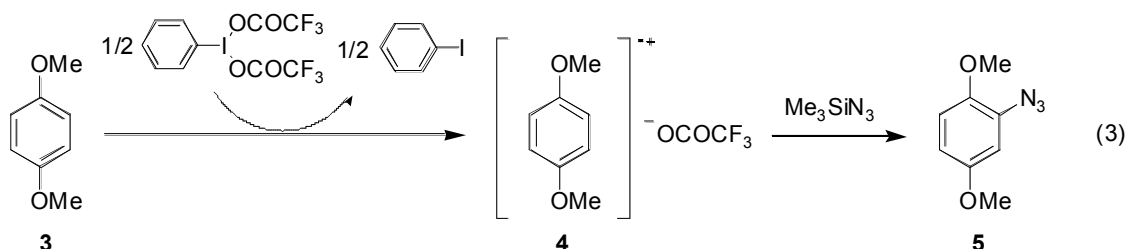
から 1.72 V (X = Cl₅) (vs. Fc/Fc⁺, Fc = Fe(C₅H₅)₂) まで大きく変えることができる¹¹。その反応例としては、ヒドロキシ基の保護基である *p*-メトキシベンジル基の酸化的な除去 (式 2)¹² が挙げられ、広く利用されている。しかし、アミニウムラジカルには欠点もあり、反応後に還元されて生成するアミンは副反応を誘発する恐れがある。さらに、芳香環上の置換基としてハロゲンを持つアミニウムラジカルには芳香環上に求核攻撃を受ける副反応¹³もあり、適用できる反応に制約がある。またアミニウムラジカルは、一般に対応するトリアリールアミンを電極酸化して調製するため、大量合成には使い難い面がある。



最近になり、ビス(トリフルオロ酢酸)ヨードベンゼン (PIFA) **2**¹⁴ を用いた 1 電子移動を鍵とするカップリング反応が数例報告されている¹⁵。

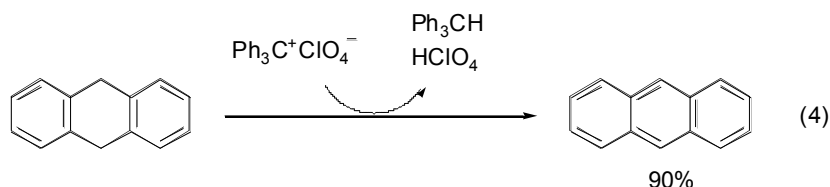
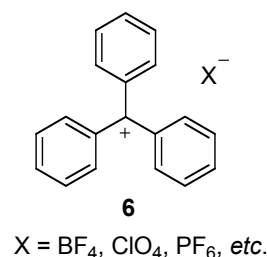


例えば、1,4-ジメトキシベンゼン **3** に PIFA を作用させると、1 電子酸化されたラジカルカチオン **4** が生じ、これにトリメチルシリルアジドを加えると、アジドイオンが付加したアリールアジド **5** が得られる (式 3)¹⁶。



このように、有機酸化剤を用いた 1 電子移動による酸化反応は、現在もなお活発に研究されているが、電子移動に有効な有機酸化剤は、未だにその種類・数ともに少ないのが現状である。

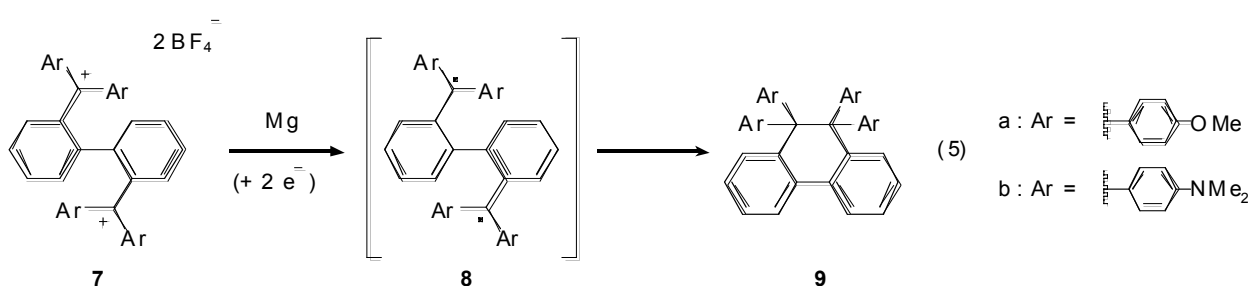
ところで、トリフェニルメチリウム (以下、トリチルカチオンと呼ぶ) **6**¹⁷ は、3 つのフェニル基による共鳴安定効果のため、室温でも単離可能なカルボカチオンである。トリチルカチオンには、酸化剤としての働きがあり、例えばジヒドロアントラセンに作用させると、脱水素が起こり芳香族化したアントラセンを与える (式 4)¹⁸。



ただし、トリチルカチオンの還元電位は -0.11 V (vs Fc/Fc⁺) と低く、トリチルカチオンを 1 電子酸化剤として利用できる反応は極めて限られている。また、アミンなどはトリ

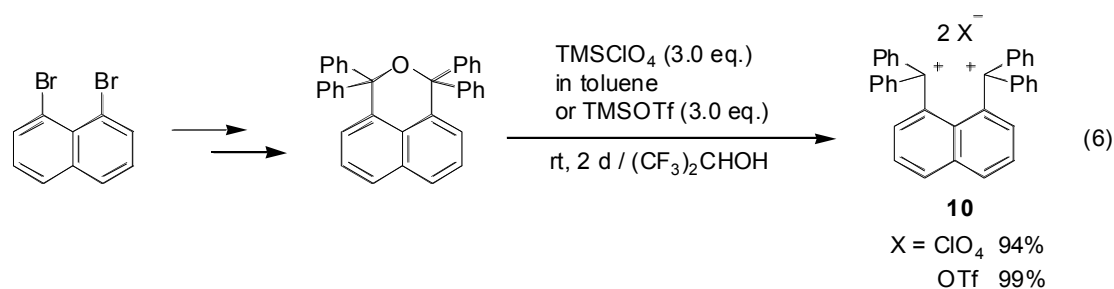
チルカチオンのカチオン炭素を攻撃するため¹⁹、こうした求核性のある化合物の酸化は難しい。

このように、1 電子酸化剤としては課題の多いトリチルカチオンであるが、トリチルカチオン部位を分子内に 2 つ有するビス（トリアリールメチリウム）化合物（以下、ジカチオン化合物と呼ぶ）が合成されており、例えば 2 つのトリチルカチオン部位をビフェニルで架橋したジカチオン化合物 **7** は、マグネシウムを作用させると 2 つのカチオン炭素がそれぞれ 1 電子還元され形式的にビラジカル **8** となり、このラジカル同士が結合して安定な中性分子であるジヒドロフェナントレン **9** になる（式 5）²⁰。このことは、ジカチオン化合物 **7** が 2 電子分の酸化剤として働くことを示唆している。

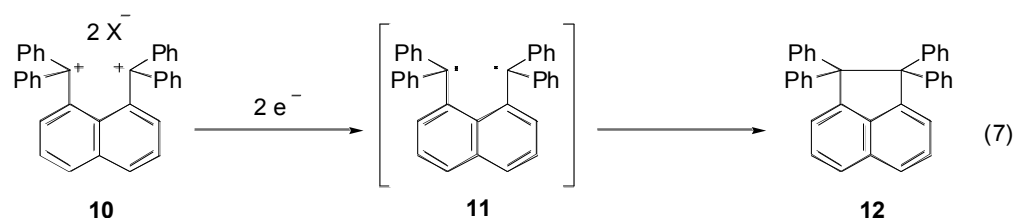


これまでに報告されているジカチオン化合物は、デバイス等への応用が主眼となっており、ジカチオンとしての安定性が専ら求められていた。そのため、芳香環上に電子供与基を持つジカチオン化合物しか報告されておらず、その還元電位は -0.25 V (**7a**), -0.88 V (**7b**) (vs Fc/Fc⁺) とトリチルカチオンよりも低く、酸化剤としての検討はなされていなかった。

そこで当研究室では、ジカチオン化合物を 2 電子酸化剤として利用するために、2 つのトリチルカチオン部位をナフタレンの 1,8 位で架橋したナフタレン-1,8-ジイルビス(ジフェニルメチリウム)（以下、ナフタレンジイルジカチオン化合物と呼ぶ）**10** を開発し、**10** の無水条件下での発生法を確立した（式 6）²¹。

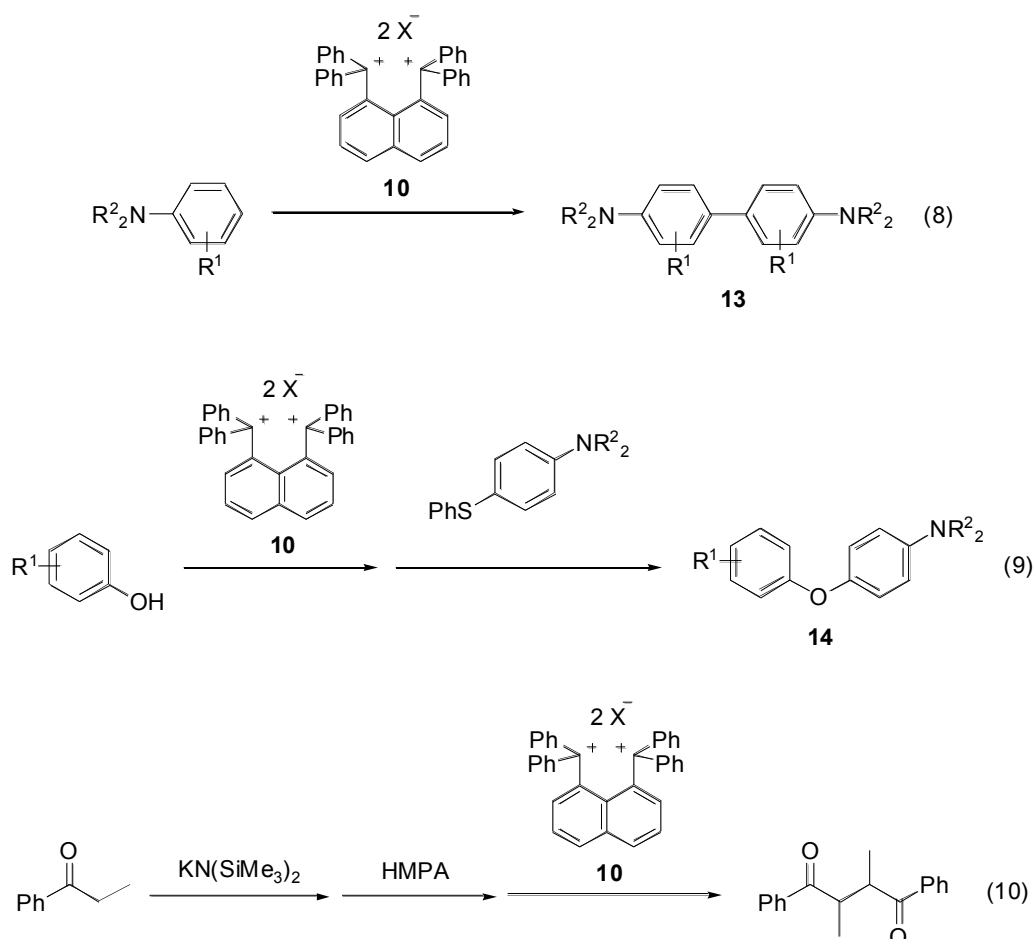


ナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** には、次のような特徴がある。(1) 2つのカチオン中心が同一分子内の近い位置に固定されているため、カチオン間の静電的反発によってトリチルカチオンより不安定である。そのために電子を受け取り易く、強い酸化力を有する。(2) カチオン中心の周りが嵩高くカチオン炭素への求核攻撃を抑えることができるため、求核性のある化合物も酸化することができる。(3) ナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** は2電子受け取ると、形式的にビラジカル **11** となり、これが炭素-炭素結合を形成し安定な中性分子であるアセナフテン **12** になる (式7)。そのため、**10** を酸化反応に用いた際、反応後に生じるアセナフテン **12** が反応に関与することはほとんどない。

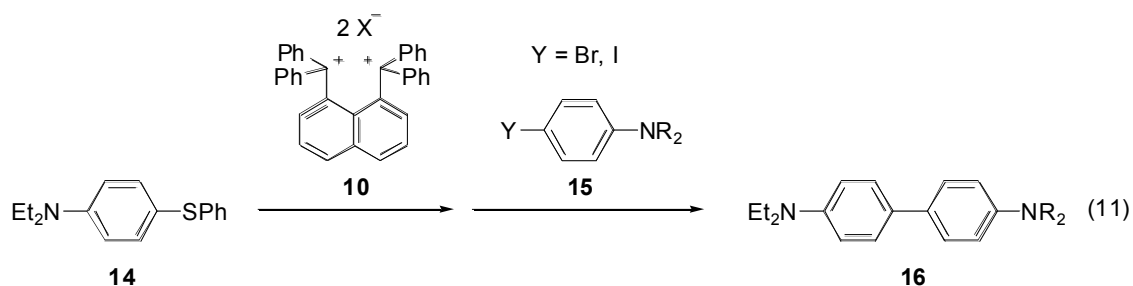


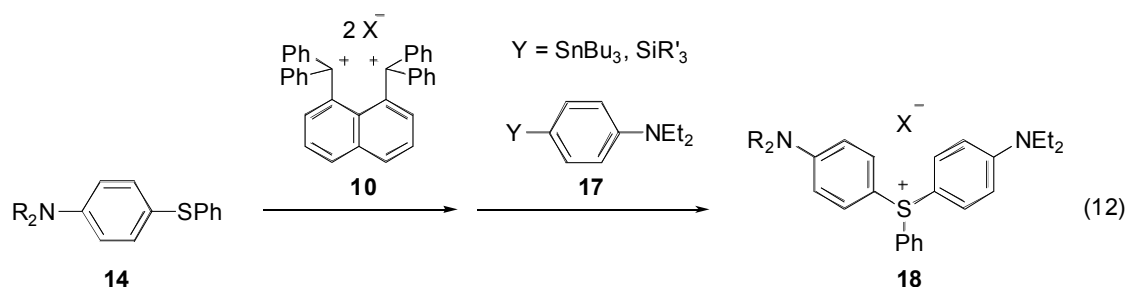
なお、同時期に Gabbaï らによってナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** (X = BF₄) が別法により合成され、その還元電位が 0.20 V (vs Fc/Fc⁺) であることが報告された²²。

当研究室では、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** を2電子酸化剤として用いて、アニリン類の二量化反応によるベンジジン **13** (式8)²¹やジアリールエーテル **14** (式9)²³、エノラートの酸化的カップリングによる1,4-ジケトンの合成 (式10)^{21b}が、良好な収率で行えることを報告している。ジカチオン化合物 **10** を用いた酸化反応はまだこの3例だけであり、筆者はジカチオン化合物 **10** による新しい合成反応を探索した。

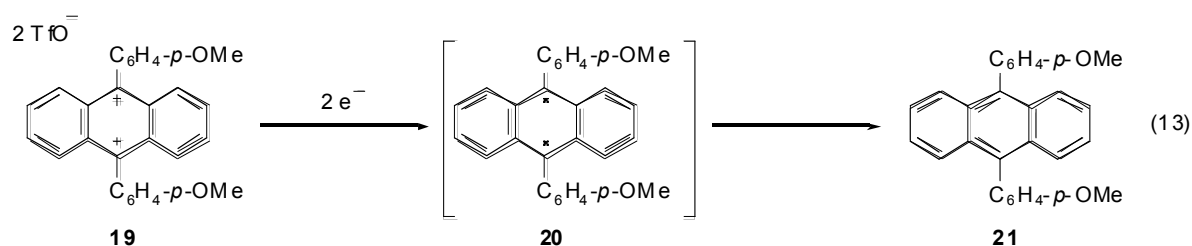


筆者は卒業研究において、パラ位にフェニルチオ基を有するアニリン **14** にジカチオン化合物 **10** を作用させると二量化は進行せず、比較的安定なラジカルカチオンとなることを見出しており、本修士課程においてフェニルチオアニリン **14** の 1 電子酸化を鍵反応とするカップリング反応を行った。すなわち、半導体や光学素子、太陽電池などの有機材料としての機能が注目されている非対称ベンジジン合成を目指した (式 11)。同様にフェニルチオアニリン **14** を用いて、カチオン重合開始剤として知られながら良い合成法の知られていないトリアリールスルホニウム塩を合成することもできた (式 12)。これらの詳細について第一章で述べる。

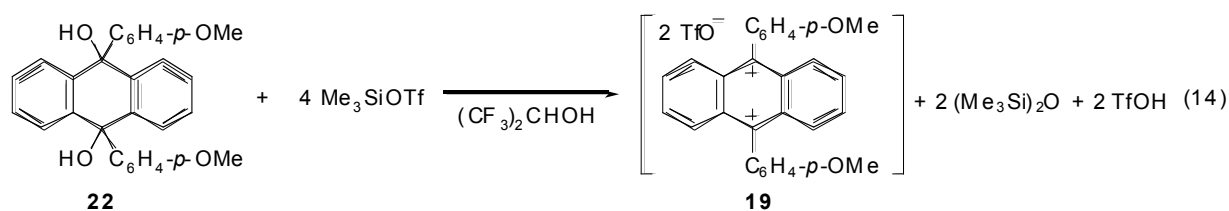




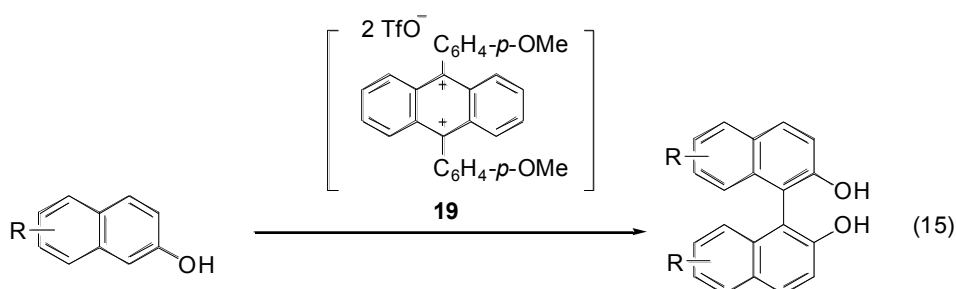
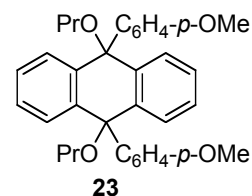
上で述べたように、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** はアニリン類の酸化には効果的であるが、アニソールは酸化できないなど、適用できる基質はそれほど多くない。また、ジカチオン化合物 **10** は前駆体の大量合成にも課題が残っていた。そこで、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** より強い酸化力を有するジカチオン化合物を創製することが望まれた。当研究室ではこのような目的で、2つのカチオン部位を2つのフェニレン基で架橋した 9,10 - ビス(4-メトキシフェニル)-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ビスイリウム (以下、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物と呼ぶ) **19** を調製した²⁴。**19** は、2電子受け取ると中央のヘキサジェン環が芳香族化して安定な中性分子であるアントラセン **21** になる (式 13)。このため、その還元電位は 0.60 V、1.0 V 程度 (vs Fc/Fc⁺) と高く²²、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **10** とは異なる反応性が期待できる。



しかし、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **19** を単離することには成功しておらず、系中で調製しそのまま反応に用いる必要がある。この際、**19** の前駆体としてジオール **22** を用いていたため、調製時に 2 倍モル量の強酸 (TfOH) が発生し (式 14)、反応条件が強酸性となる問題点があった。



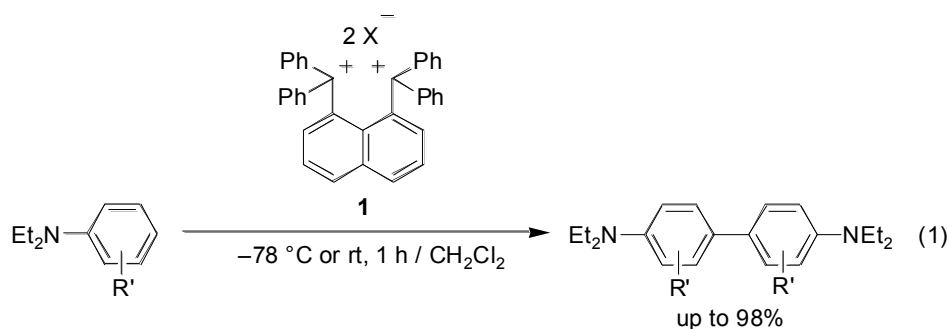
そこで筆者は、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **19** の調製時の問題を解決するため、ジカチオン化合物 **19** の前駆体について再検討し、ビス(プロピルエーテル) **23** が優れていることを見出した。ビス(プロピルエーテル) **23** を **19** の前駆体とすると、調製時に用いるトリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル (TMSOTf) の使用量はジオール **22** を前駆体とする場合の半分の 2 倍モル量で済むという利点もある。また、ジカチオン化合物 **19** はナフトールを酸化することができ、金属触媒の配位子として広く利用されるビナフトールの合成に利用できることがわかった。(式 15)。これらの詳細について第二章で述べる。



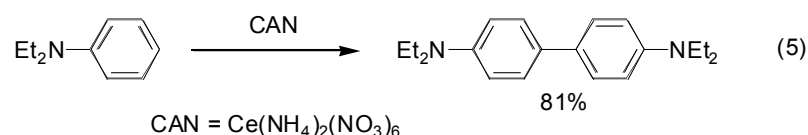
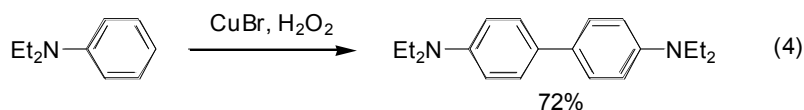
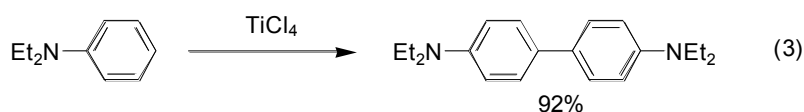
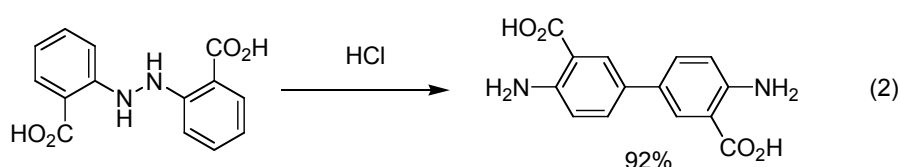
第一章 ナフタレンジイルジカチオン化合物を用いる酸化のカップリング反応

緒言

序論で述べたように当研究室では、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を 2 電子酸化剤として用いることで、アニリン類の二量化反応が進行しベンジジンが得られることを見出している (式 1) ¹。

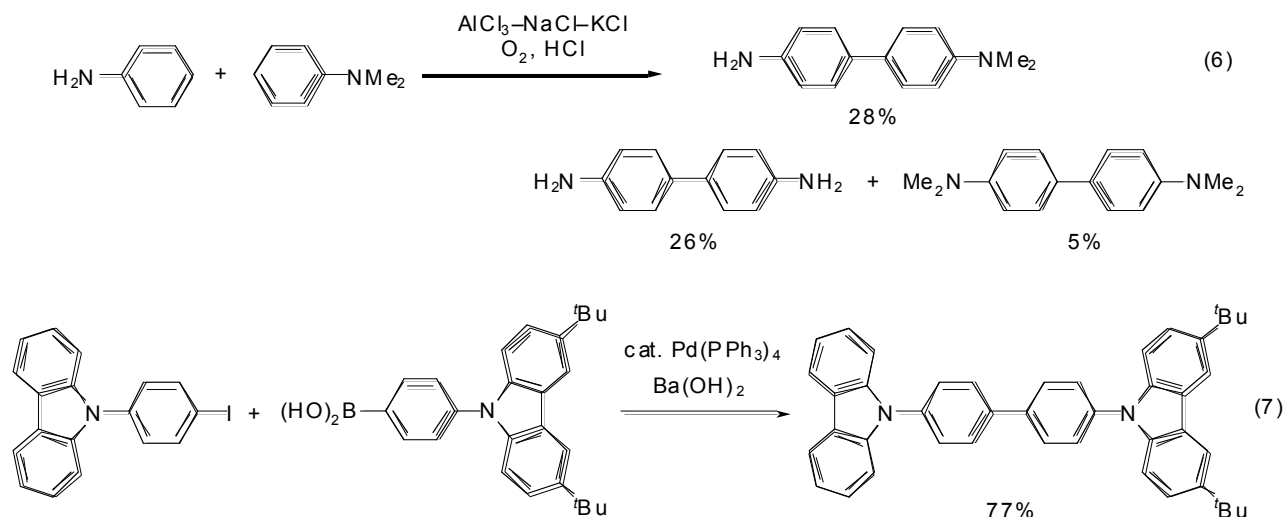


ベンジジンは、近年半導体や光学素子、太陽電池などの有機材料としての機能が明らかとなり、注目を集めている²。ベンジジンの合成は *N,N'*-ジアリールヒドラジンからのベンジジン転位を用いた方法が古くから知られている (式 2) ³。また、金属酸化剤によるアニリン類の二量化反応によってもベンジジンは合成されているが (式 3–5) ⁴⁻⁶、その実用的な報告例は少ない⁷。

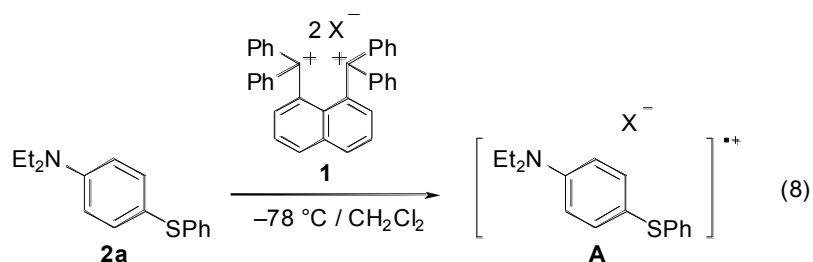


これまでに報告されているベンジジンは、アニリン類のセルフカップリングによって合成されるものがほとんどで、生成物は必然的に対称ベンジジンとなる。非対称ベンジジン

が合成できれば、官能基の導入などでより多機能なベンジジンへの展開が可能になる。
 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$ の溶融塩を用いて 2 種類のアニリンを反応させると非対称ベンジジン
 が得られるという報告もあるが (式 6) ⁸、セルフカップリングも同時に起こり、それを制
 御する試みはなされていない。鈴木カップリングを用いる方法は有効に利用されているが
 (式 7) ⁹、他に非対称ベンジジンの有効な合成法は少なく、新しい手法が求められる。

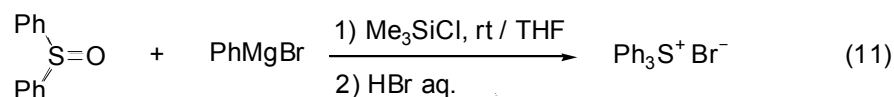
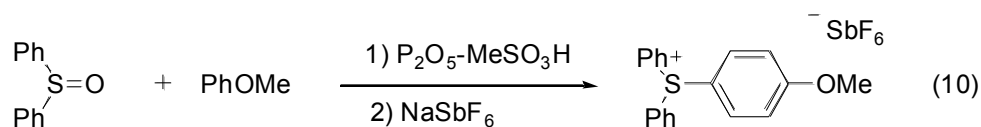
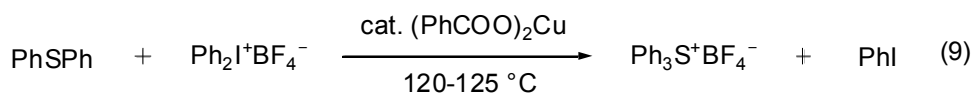


そこで筆者は、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を用いる非対称ベンジジンの合成
 を検討した。式 1 に示したように、*N,N*-ジアルキルアニリンはジカチオン化合物 **1** により
 容易に二量化するため、非対称ベンジジンを効率よく合成するには、まずこれを抑える必
 要がある。筆者は卒業研究において、パラ位にフェニルチオ基を有する *N,N*-ジエチルアニ
 リン **2a** に -78°C でジカチオン化合物 **1** を作用させると、**2a** の二量化が進行せず、比較
 的安定なラジカルカチオン **A** が生成することを電子スピン共鳴 (ESR) 測定により確認し
 ている (式 8)。そこで、この **A** を活性中間体に用いることで非対称ベンジジンの合成を試
 みた。第一節でこれらの結果について詳細に述べる。



また、非対称ベンジジン合成の反応機構を考察する過程で、トリアリールスルホニウム

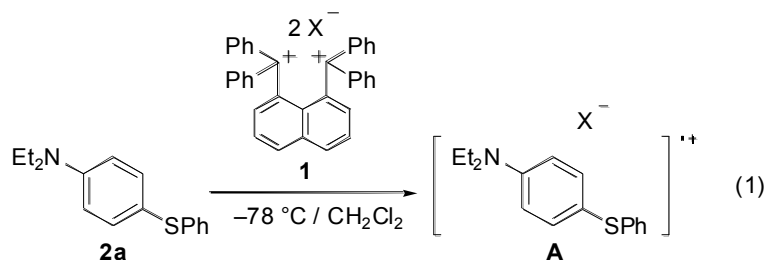
塩を合成できることが分かった。トリアリールスルホニウム塩はカチオン重合開始剤などに利用されており¹⁰、これまで合成するには高温や強酸という過酷な条件が必要であった(式 9, 10)^{11, 12}。最近になり、ジフェニルスルホキシドに添加剤として塩化トリメチルシランを用い、Grignard 試薬を作用させる方法が報告された(式 11)¹³。ただし、依然としてトリアリールスルホニウム塩を効率よく合成する方法は極めて限られており、新たな合成法の開発が望まれる。



そこで、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を用いてトリアリールスルホニウム塩の合成を試みた。その詳細について第二節で述べる。

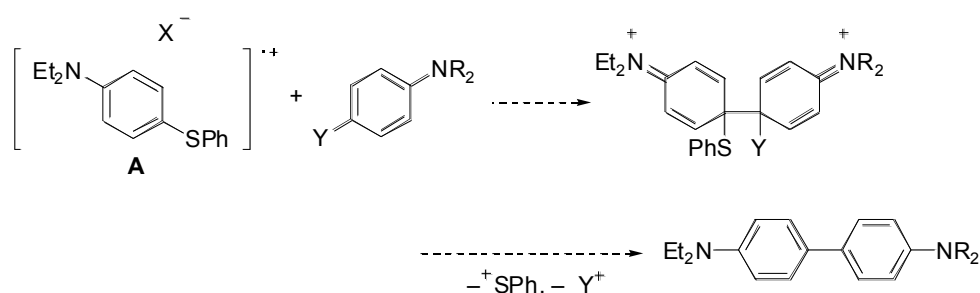
第一節 パラ位置換基を有する *N,N*-ジアルキルアニリンからの非対称ベンジジン合成

緒言で述べたように、筆者の卒業研究において、*p*-フェニルチオアニリン **2a** に $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ でナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を作用させると、反応液は濃青色となり、また、反応液の ESR 測定でピークを観測することができたことから、比較的安定なラジカルカチオン **A** が生成することがわかった (式 1)。



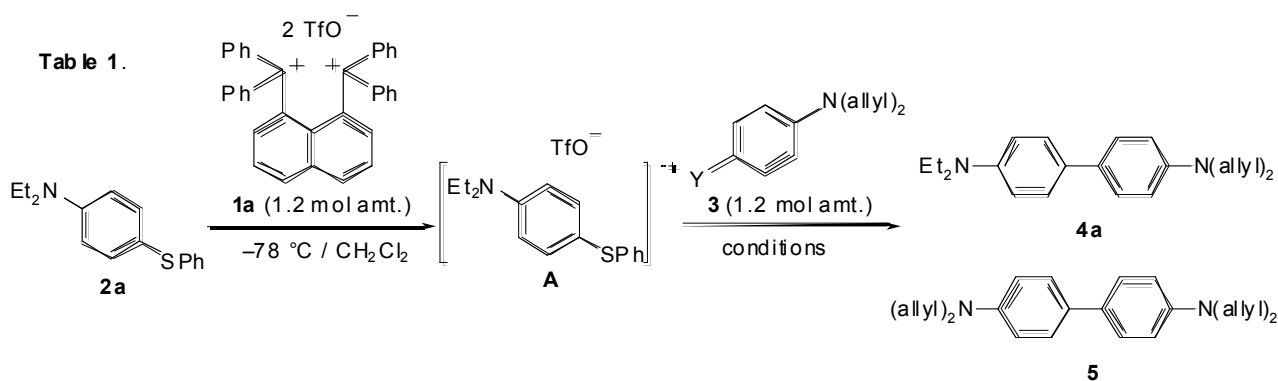
パラ位が無置換の *N,N*-ジアルキルアニリンにナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を作用させると、パラ位での酸化的二量化が進行し、ベンジジンが得られることが知られている¹。そこでラジカルカチオン **A** に対し、パラ置換 (Y) *N,N*-ジアルキルアニリンを作用させれば、それ自体の二量化を抑制でき、ラジカルカチオン **A** へ付加することが期待できる。その後に、ラジカルカチオン **A** のフェニルチオ基と後から加えた *N,N*-ジアルキルアニリンのパラ位置換基 Y が、カチオンとして脱離すれば、目的とする非対称ベンジジンが得られることになる。(Scheme 1)。

Scheme 1.



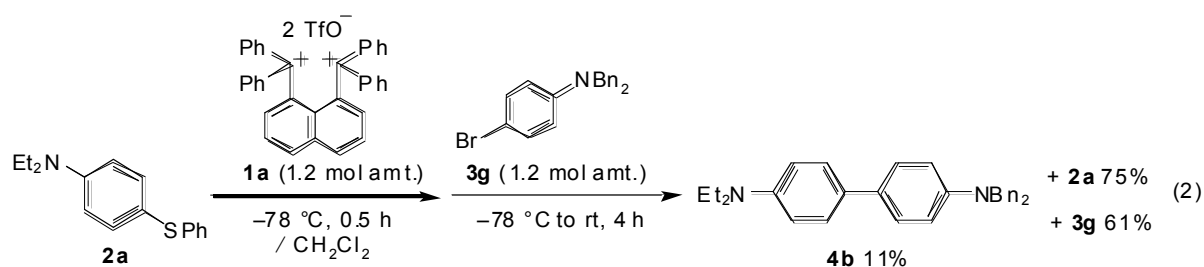
まず、ラジカルカチオン **A** に作用させる *N,N*-ジアルキルアニリンとして、パラ位に様々な置換基をもつ *N,N*-ジアリルアニリンを選び、非対称ベンジジン合成を検討した (Table 1)。すなわち、*N,N*-ジエチル-4-フェニルチオアニリン **2** にナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を塩化メチレン中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作用させてラジカルカチオン **A** を調製した後、パ

ラ位に置換基 **Y** を有する *N,N*-ジアリルアニリン **3** を加えた。まず、置換基 **Y** としてメチルチオ基やアリールチオ基を選び反応を行ったが、室温まで昇温しても反応は進行しなかった (entries 1–3)。次に、パラ位置置換基としてハロゲンを持つ *N,N*-ジアリルアニリンで反応を行った。その結果、**Y** = Cl では反応は進行しなかったが (entry 4)、**Y** = Br, I の場合、−78 °C から 0 °C まで昇温すると目的とする非対称ベンジジン **4a** をそれぞれ 12%、27% の収率で得た (entries 5, 8)。さらに反応温度について検討した結果、−78 °C から室温まで昇温した場合、各々 19%、29% の収率で **4a** を与えた (entries 6, 9)。**Y** = I の場合、*p*-ヨウ素置換 *N,N*-ジアリルアニリン **3f** はラジカルカチオン **A** への付加反応だけでなく、その二量化も起こり、セルフカップリング体 **5** を 27% 副生した。そこで、競争する *N,N*-ジアリルアニリン **3f** の二量化を抑える目的で **3f** を 1 時間かけてゆっくり加えた。その結果、*N,N*-ジアリルアニリン **3f** の二量化は進行しなかったものの、予期に反して非対称ベンジジン **4a** も得られなかった (entry 11)。これは、ラジカルカチオン **A** が室温付近では安定でなく、壊れてしまったためと考えている。しかし、この場合にも *p*-フェニルチオアニリン **2a** が回収されたことから、**2a** のラジカルカチオン **A** は分解するのではなく何らかの原因で中性分子である **2a** に戻っていることが示唆される (*)。



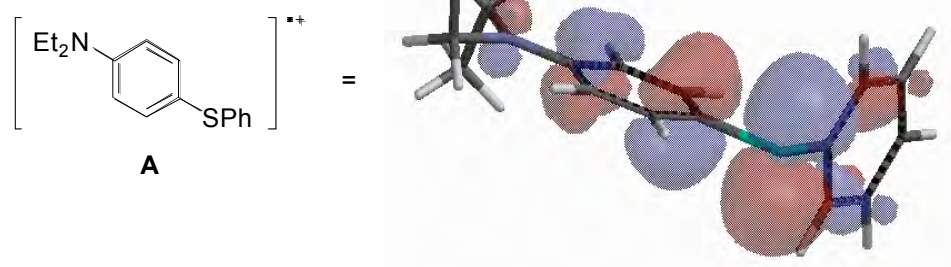
entry	Y	conditions	4a /%	2a /% (recovery)	3 /%	5 /%
1	SMe (3a)	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, 4 h	0	95	95	-
2	SPh (3b)	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, 4 h	0	91	61	-
3	S-C ₆ H ₄ -p-Cl (3c)	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, 5 h	0	82	77	-
4	Cl (3d)	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, 4 h	0	75	67	-
5	Br (3e)	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to $0\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	12	80	70	-
6	Br	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, 4 h	19	75	64	-
7	Br	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to $40\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	18	68	58	-
8	I (3f)	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to $0\text{ }^\circ\text{C}$, 5.5 h	27	50	21	25
9	I	$-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, 4 h	29	69	36	27
10	I	$0\text{ }^\circ\text{C}$, 5.5 h	21	56	51	17
11	I	rt, 3.5 h 3f slow addition (0.05 M, 1 h)	0	78	71	0

また、アニリン **3** の窒素原子上の置換基をアリル基からベンジル基にかえた場合も、アリル基の場合と同様にクロスカップリング反応は進行し、非対称ベンジジン **4b** を 11% で得ることができた (式 2)。



ラジカルカチオン **A** の分子軌道計算 (HF/3-21G) を行うと、その SOMO の係数は硫黄原子上で最大となることが分かった (Fig. 1.)。

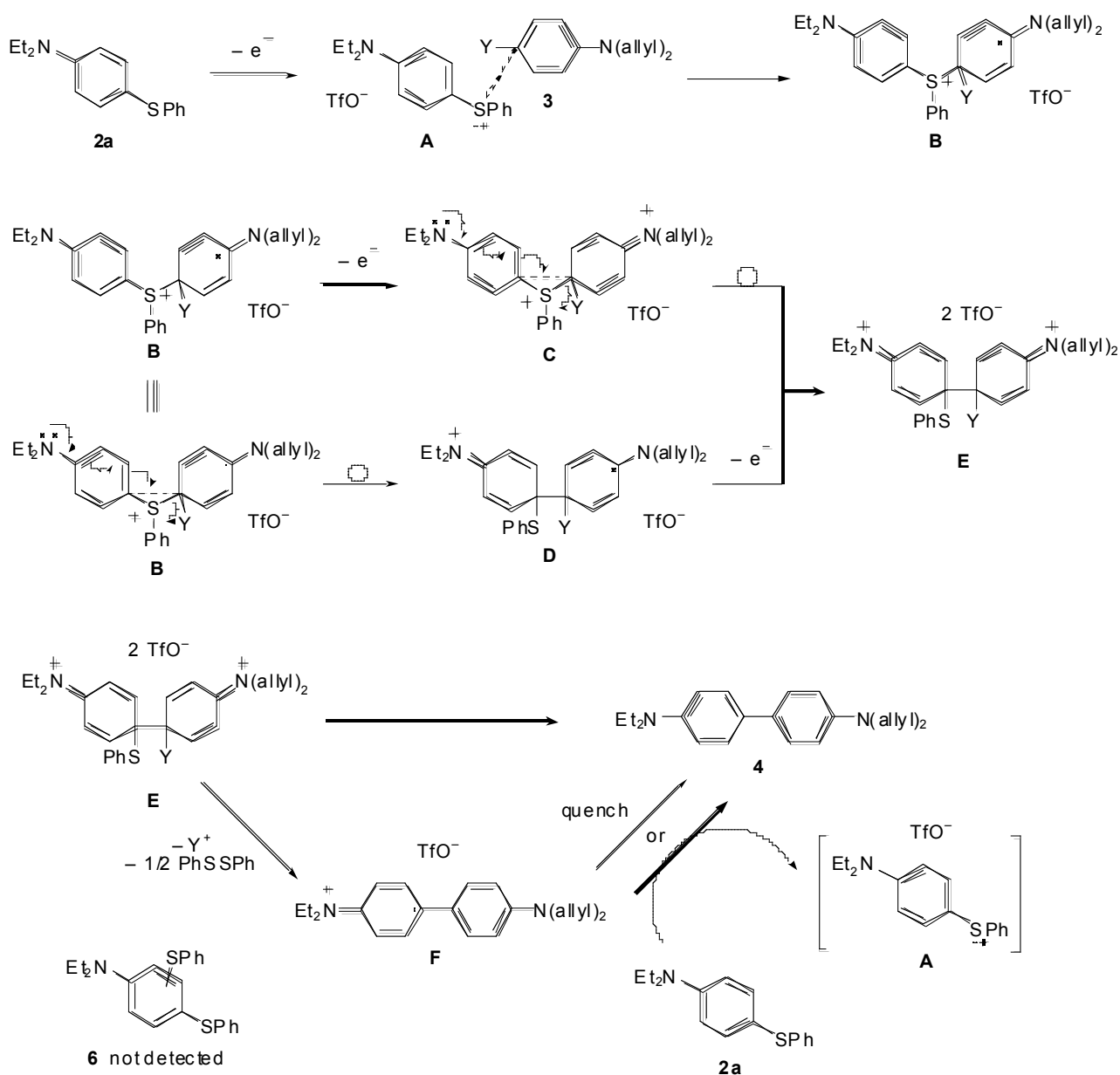
Fig. 1.



このことから、非対称ベンジジンの生成機構を次のように考えている (Scheme 2)。N,N-ジアリルアニリン **3** は、ラジカルカチオン **A** と最終的に結合生成する炭素原子上を直接攻撃するのではなく、まず SOMO の係数が大きい硫黄原子上を攻撃してスルホニウム中間体 **B** を生成した後に、N,N-ジエチルアニリン **2a** 由来のベンゼン環のパラ位炭素上へ転位して炭素-炭素結合を生成する。このスルホニウム中間体 **B** からジイミニウム塩 **E** になる過程で、**B** が 1 電子酸化された後に転位する経路 (**B**→**C**→**E**) と転位が起きた後で 1 電子酸化される経路 (**B**→**D**→**E**) の両方の可能性がある。ジイミニウム塩 **E** から非対称ベンジジン **4** を与える際、当初フェニルチオ基とハロゲンがカチオンとして脱離することを予想していた。フェニルチオ基がカチオンとして脱離すると、ラジカルカチオン **A** から何らかの原因で生じた (P. 12, *参照) N,N-ジエチルアニリン **2a** によって捕捉された化合物 **6** が生じることなどが考えられる。しかし、**6** を含めてフェニルチオ基がカチオンとして脱離したことを示唆する化合物は確認できず、共生成物としてジフェニルジスルフィドが得られたことからフェニルチオ基はラジカルとして脱離していると思われる。ハロゲンが捕捉された化合物の確認はできていないが、反応溶液の着色はみられなかったことから臭素あるいはヨウ素の発生は認められず、そのためラジカルではなくカチオンとして脱離していると推測している。ジイミニウム塩 **E** からフェニルチオ基がラジカルとして、ハロゲンがカチオンとして脱離すると考えるとイミニウム中間体 **F** になる。イミニウム中間体 **F** からベンジジン **4** が生成するには 1 電子還元される必要があり、これは反応停止時に起こるか、あるいは系中で生じたラジカルカチオン **A** が何らかの要因で N,N-ジエチルアニリン **2a** に戻り (P. 12, *参照)、この **2a** から 1 電子還元が起こっていると考えている。しか

し、これらの反応機構についてその詳細は定かではない。

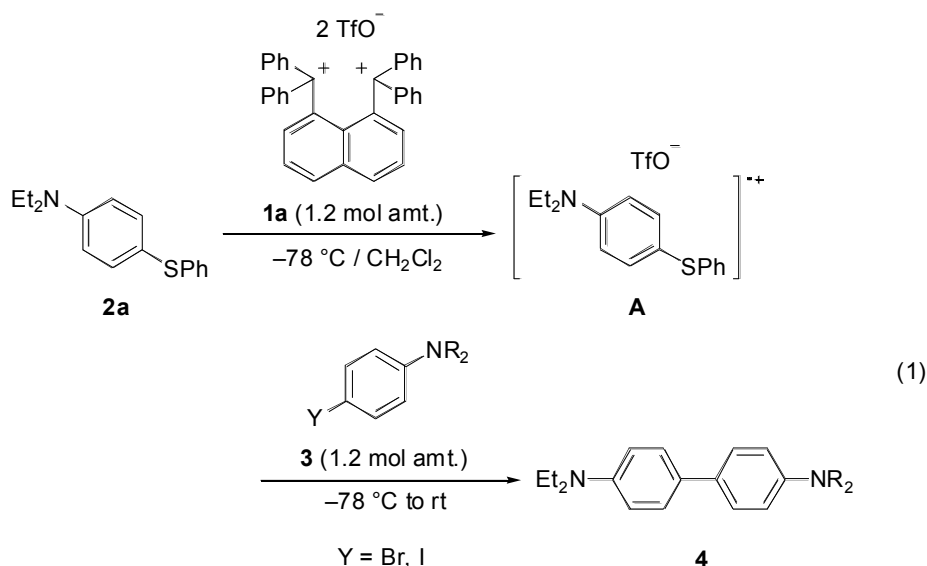
Scheme 2.



以上、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を *N,N*-ジエチル *p*-フェニルチオアニリン (**2a**) に作用させた後、4 位に臭素やヨウ素有する *N,N*-ジアルキルアニリンを作用させると非対称ベンジジンが合成できることがわかった。

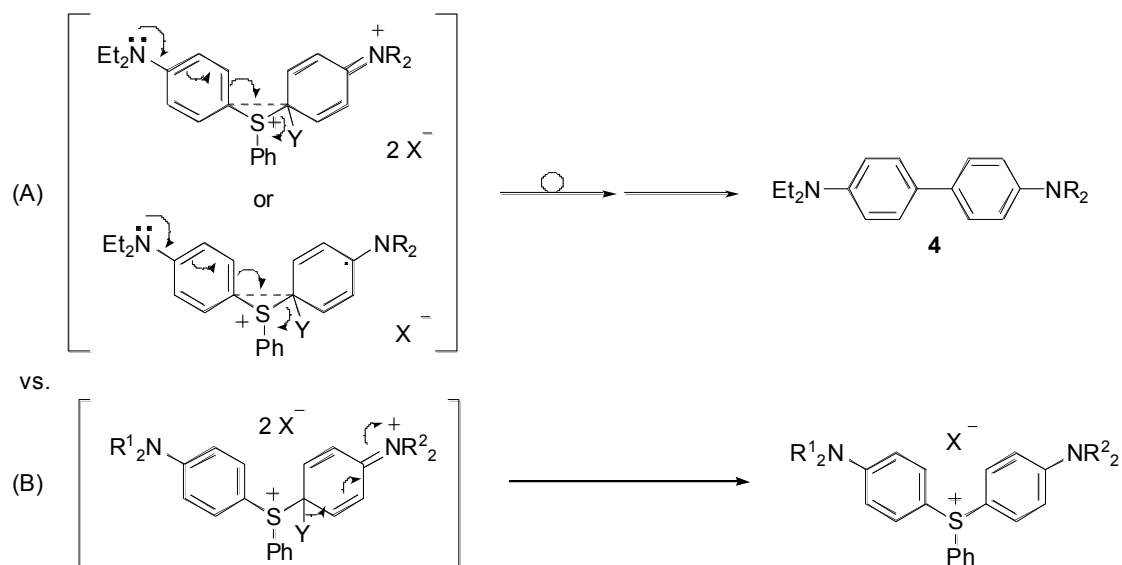
第二節 ジアリールスルフィドからのトリアリールスルホニウム塩合成

前節では、*p*-フェニルチオアニリン **2a** にナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を作用させてラジカルカチオン **A** を生成した後、*N,N*-ジアルキルアニリン **3** を作用させると非対称ベンジジン **4** を与えることがわかった (式 1)。



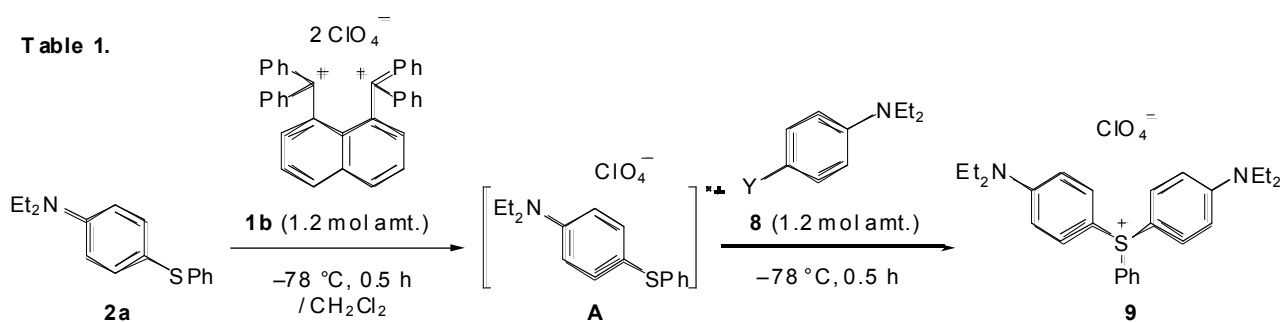
反応機構の詳細は明らかでないが、中間に生成するスルホニウム中間体からアリール基が転位して非対称ベンジジン **4** を与えると考えている (Scheme 1, (A))。そこで、*N,N*-ジアルキルアニリン **3** の置換基 Y としてより脱離しやすい基を選べば、転位が起こるより早く置換基 Y が脱離してトリアリールスルホニウム塩が得られると考えた (Scheme 1, (B))。

Scheme 1.



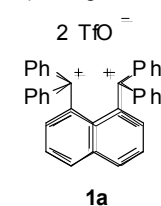
そこで、ラジカルカチオン **A** に作用させる *N,N*-ジエチルアニリンのパラ位にカチオンとして脱離しやすい置換基を選択し、トリアリールスルホニウム塩の合成を検討した (Table 1)。まず、カチオンで脱離しやすい置換基としてスタンニル基を選び反応を行った (entry 1)。すなわち、フェニルチオアニリン **2a** にナフタレンジイルジカチオン化合物 **1b** を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作用させた後に 4-スタンニルアニリン **8a** を加えると、目的とするトリアリールスルホニウム塩 **9** が 88% の高収率で得られた。しかし、スタンニル化合物は毒性が高く、環境への影響などを考えると使用するのは避けたい。そこで、他の置換基としてシリル基を用いて反応を試みた。トリメチルシリル基やジメチルフェニルシリル基を有する *N,N*-ジエチルアニリン **8** を用いたところ、トリブチルスタンニル基を用いた場合と同様に反応は $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で速やかに進行し、トリアリールスルホニウム塩 **9** がそれぞれ 77%、80% の収率で得られた (entries 2, 3)。しかし、トリフェニルシリル基やトリイソプロピルシリル基のような嵩高いシリル基を用いた場合、収率は大きく低下した (entries 4, 5)。これはシリル基が嵩高いため、*N,N*-ジエチルアニリン **8** がラジカルカチオン **A** に付加しにくくなったためと考えられる。また、対アニオンをトリフルオロメタンスルホナートにしたジカチオン化合物 **1a** を用いて反応を行った場合、ジカチオン化合物 **1b** の場合に比べ目的物の収率は若干低かった (entry 3)。

Table 1.



entry	Y	Yield/%
1	SnBu ₃ (8a)	88
2	SiMe ₃ (8b)	77
3	SiMe ₂ Ph (8c)	80 (73) ^{a)}
4	SiPh ₃ (8d)	46
5	Si(<i>i</i> -Pr) ₃ (8e)	ca.12 ^{b)}

a) using **1a**



b) complex mixture

次に、フェニルチオアニリン **2** の窒素原子上の置換基を変えて同様に反応を試みた (Table 2)。その結果、*N,N*-ジベンジルおよび *N,N*-ジアリルフェニルチオアニリン **2** を反応させたところ、*N,N*-ジエチルアニリン **8** のパラ位置換基がトリブチルスチルニル基、ジメチルフェニルシリル基のいずれを用いても、トリアリールスルホニウム塩 **9** が *N,N*-ジエチルアニリン **2a** を用いた場合と同程度の収率で単離できた。

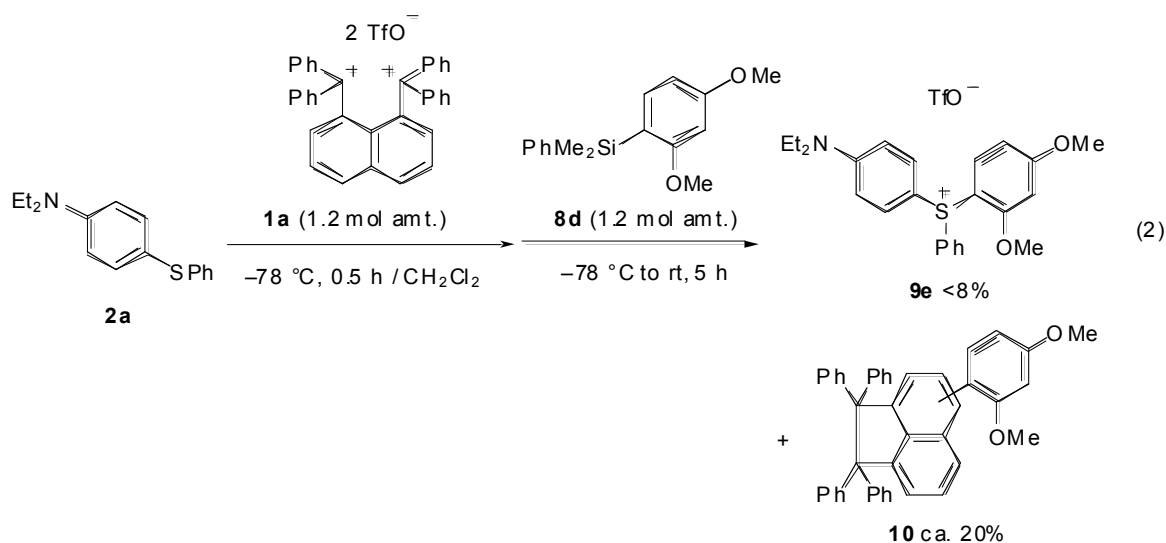
Table 2.

Reaction scheme showing the synthesis of compound **9** from compound **2** and reagent **8**.

Compound **2** (a substituted phenylthioaniline) reacts with reagent **1b** (1.2 mol amt.) in CH_2CH_2 at -78°C for 0.5 h, followed by reaction with reagent **8** (1.2 mol amt.) at -78°C for 0.5 h, to yield compound **9** (a sulfonium salt).

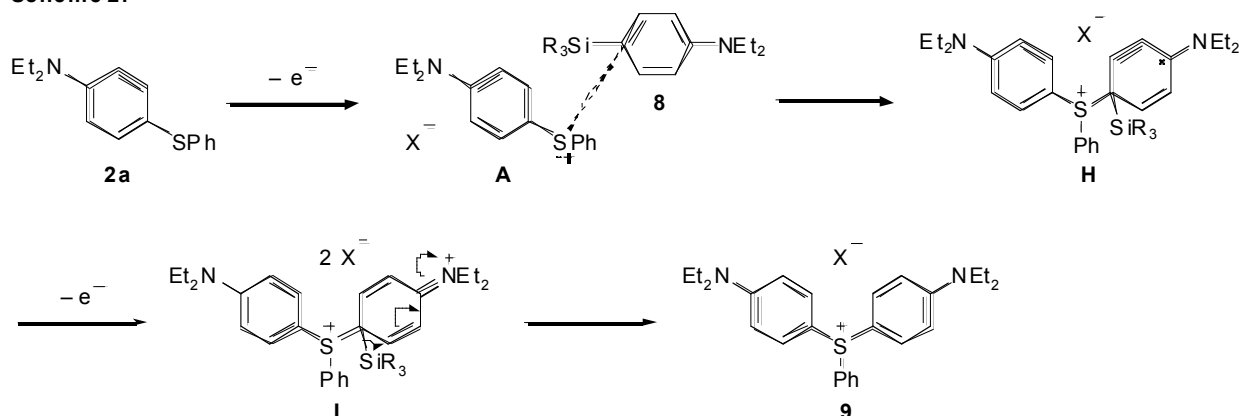
entry	R	Y	Yield/%	entry	R	Y	Yield/%
1	Et (2a)	SnBu ₃	88	4	Et (2a)	SiMe ₂ Ph	80
2	Bn (2b)	SnBu ₃	83	5	Bn (2b)	SiMe ₂ Ph	83
3	allyl (2c)	SnBu ₃	82	6	allyl (2c)	SiMe ₂ Ph	75

ラジカルカチオン **A** に作用させる求核剤として、アミノ基の代わりに 2,4-ジメトキシフェニルシラン **8d** を用いて反応を行ったが、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ から室温まで昇温しないと反応は進行せず、トリアリールスルホニウム塩の収率は悪く、また **8d** がナフタレンジイルジカチオン化合物 **1a** と反応した化合物 **10** が得られた (式 2)。



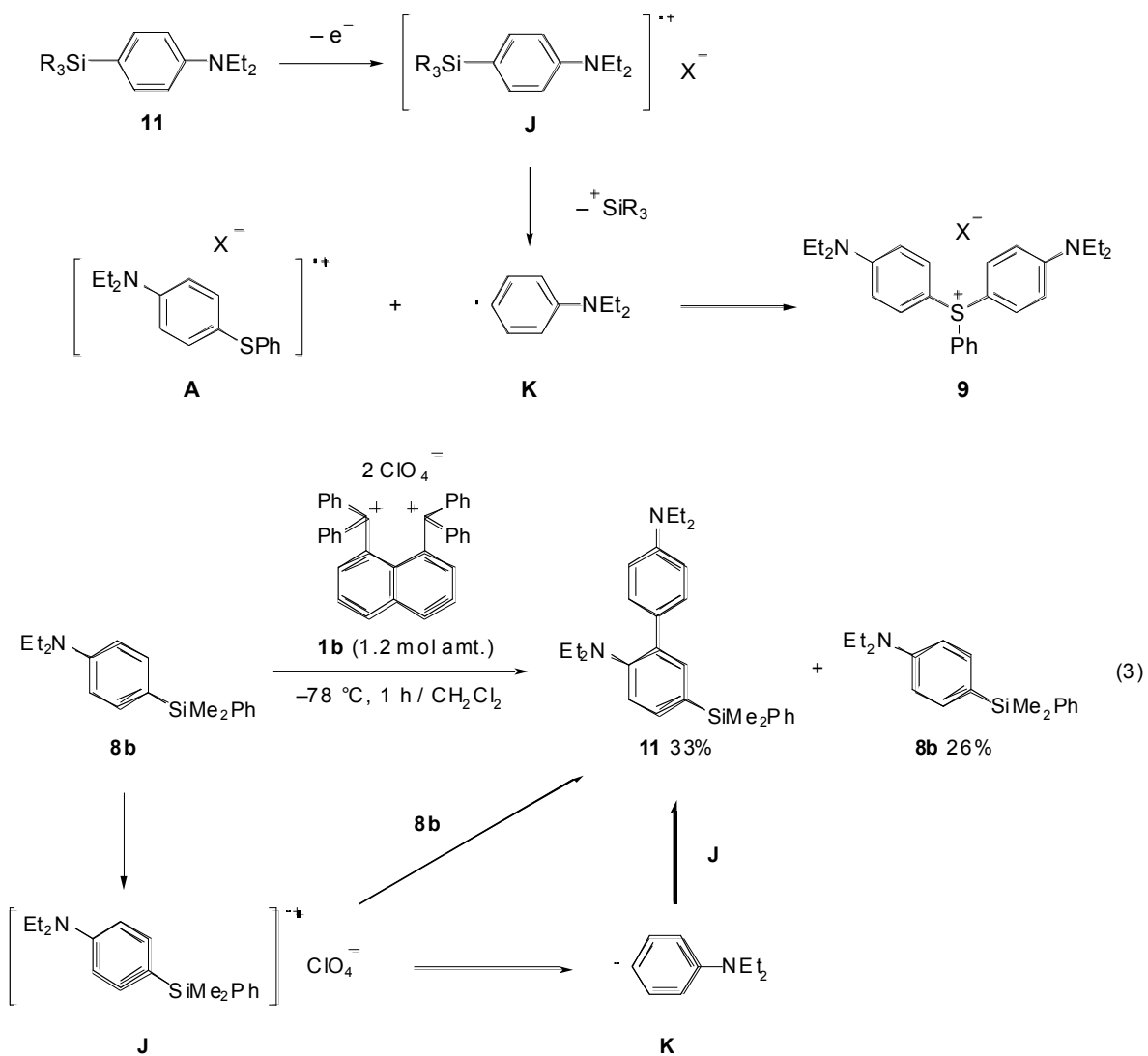
トリアリールスルホニウム塩合成の反応機構は次のように推定している (Scheme 2)。まずフェニルチオアニリン **2a** が 1 電子酸化されて生じたラジカルカチオン **A** と *p*-シリル *N,N*-ジエチルアニリン **8** が反応してスルホニウム中間体 **H** が生じ、さらに 1 電子酸化されてジカチオン中間体 **I** となる。ここから非対称ベンジジン生成のような転位を起こさず、スタンニル基あるいはシリル基がカチオンとして速やかに脱離して、トリアリールスルホニウム塩 **9** を与える。

Scheme 2.



この際、次のような反応機構も考えられる (Scheme 3)。すなわち、*p*-シリル *N,N*-ジエチルアニリン **8** が 1 電子酸化されてラジカルカチオン **J** となった後、シリル基が脱離してアリールラジカル **K** が生じ、これがラジカルカチオン **A** と硫黄原子上で結合するという反応機構を考えた。これを確かめるため、*p*-シリル *N,N*-ジエチルアニリン **8b** にジカチオン化合物 **1b** を作用させたところ、アニリン **8b** がオルト位でカップリングした化合物 **11** が得られた (式 3)。**11** は、*p*-シリルアニリン **8b** が酸化されて生じたラジカルカチオン **J** と中性の *p*-シリルアニリン **8b** が反応して生成するか、ラジカルカチオン **J** と **J** からシリル基が脱離して生じたアリールラジカル **K** が反応して得られる可能性がある。このことから、アリールラジカル **K** が生じている可能性もあり、Scheme 3 のような機構でトリアリールスルホニウム塩が生成することも考えられる。

Scheme 3.

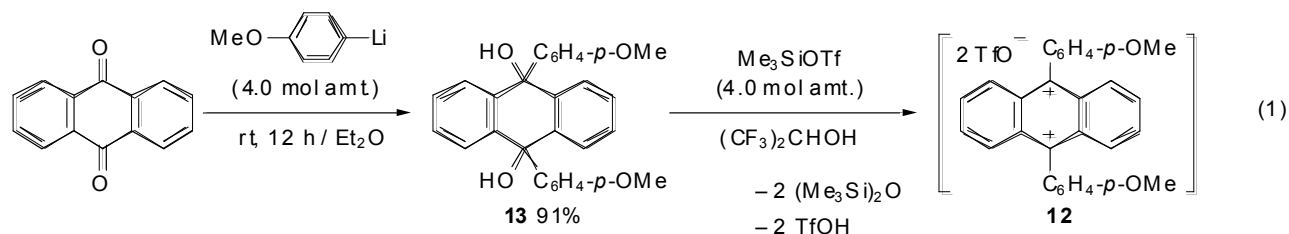


以上第二節では、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を用いてトリアリールスルホニウム塩合成ができることを述べた。

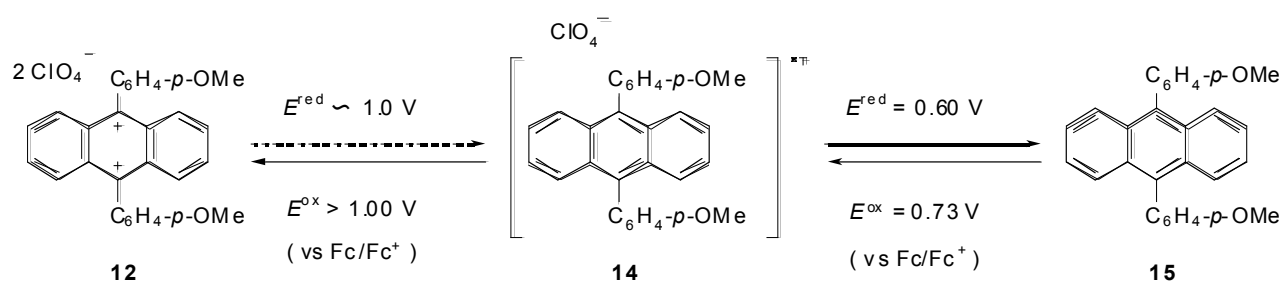
第二章 ジヒドロアントラセンジカチオン化合物の調製とナフトール誘導体の酸化のカップリング反応

緒言

第一章では、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を 2 電子酸化剤に用いて、非対称ベンジジンおよびトリアリールスルホニウム塩の合成が行えることを示した。ジカチオン化合物 **1** はアニリン類の酸化には効果的であるが、例えばアニソールは酸化できないという制約もある¹。そこで、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** より強い酸化力を有するジカチオン化合物の創製が望まれた。また、ジカチオン化合物 **1** は前駆体の調達にも課題が残っており、前駆体の大量合成が可能なジカチオン化合物を開発する必要があった。序論でも述べたように、当研究室ではこのような目的からジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を調製した。すなわち、アントラキノンにアリールリチウムを作用させてジオール **13** を合成し、これにヘキサフルオロイソプロピルアルコール (HFIP) 中、TMSOTf を 4 倍モル量作用させることでジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** が調製できる (式 1)。



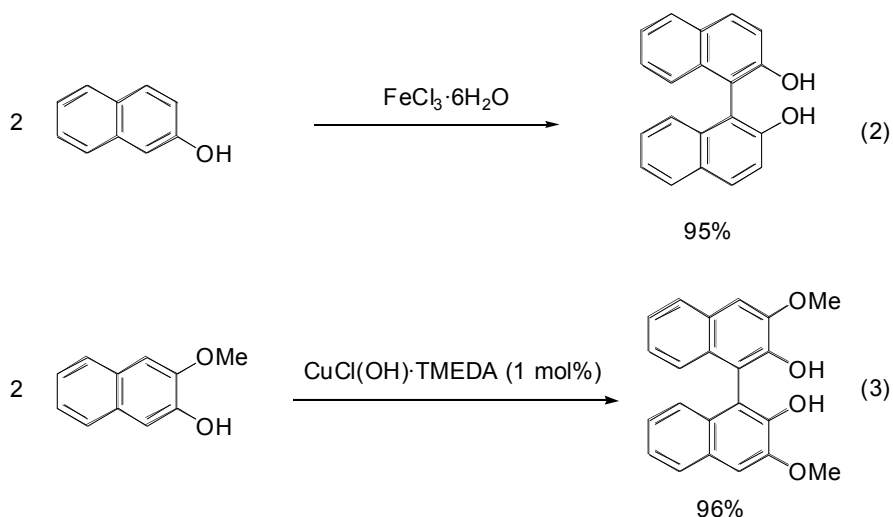
さらに、ジカチオン化合物 **12** の還元体であるジアリールアントラセン **15** を用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定が行われ、**12** の還元電位は一段階目が 1.0 V 程度、二段階目が 0.60 V であることがわかっている (Scheme 1)²。この値はナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** の還元電位 0.20 V より高く、**12** が強い酸化力を有することを示している。



Scheme 1. Redox potentials of **15** in CH_2Cl_2 with a Pt working electrode : scan rate 100 mV/sec, 0.1 M Bu_4NClO_4

ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の単離を試みて HFIP を減圧留去すると、ジカチオン化合物 **12** は分解する。そのため、**12** を酸化剤として反応に用いる場合は、系中で調製しそのまま用いる必要がある。この際、ジオール **13** をジカチオン化合物 **12** の前駆体としていたため、調製時に 2 倍モル量の強酸 (TfOH) が発生し、反応条件が強酸性となる問題点があった。そこで筆者は、この問題を解決するためジカチオン化合物 **12** の前駆体について再検討し、対応するビスエーテル体が有効であることを見出した。この結果について第一節で詳細に述べる。

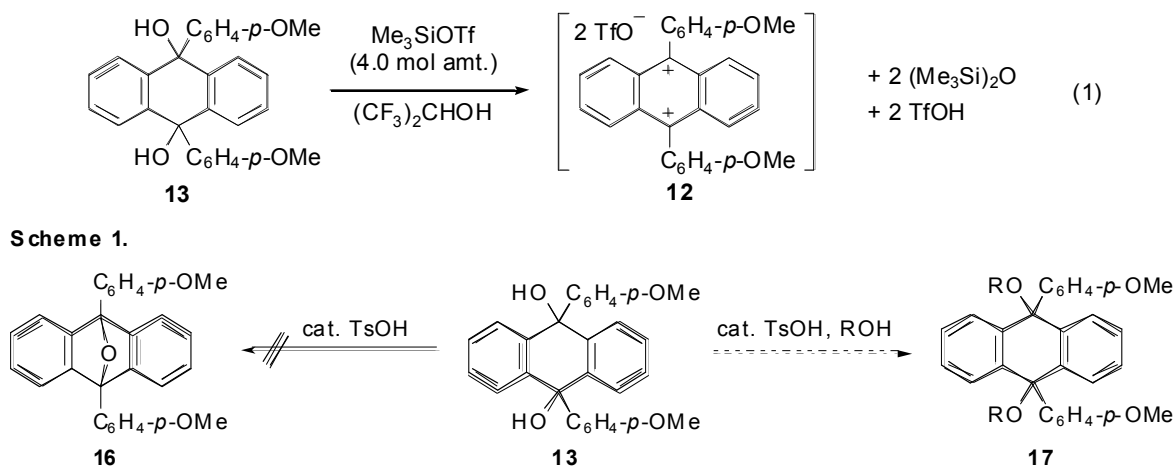
さらに、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の酸化剤としての機能を調べるため、ナフトールのカップリングによるビナフトール合成を試みた。ビナフトールやその誘導体は金属化合物の配位子として広く利用されており、これまで Fe(III)^3 、 Cu(II)^4 、 V(IV)^5 、 Ti(IV)^6 、 Ru(III)^7 化合物などの金属酸化剤がビナフトール合成に用いられている (式 2、3)。



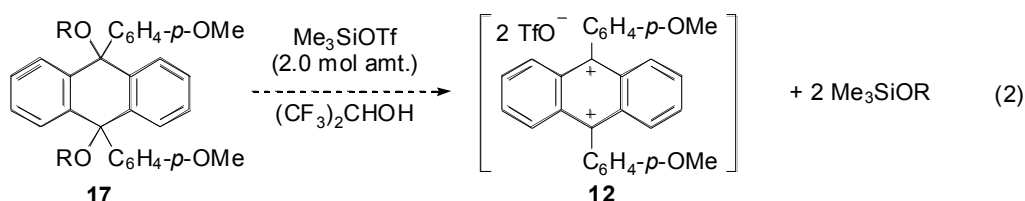
筆者は、本カップリング反応において他の有機酸化剤であるナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** やアミニウムラジカルと比較し、アントラセレンジイルジカチオン化合物 **12** の有機酸化剤としての強さを確認した。その詳細について第二節で述べる。

第一節 ジヒドロアントラセンジカチオン化合物の調製

緒言で述べたように、これまでジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を生成させる際、前駆体としてジオール **13** を用いていたため、**12** とともにジシロキサンと強酸 (TfOH) が生成する (式 1)。そこで、ジオール **13** のヒドロキシ基をアルコキシ基に変換して、これを前駆体を用いることで酸を発生させることなくジカチオン化合物 **12** を調製することを考えた。まず、ジカチオン化合物 **12** の前駆体として環状エーテル **16** の合成を目指した。すなわち、ジオール **13** に触媒量の酸を作用させて脱水反応を行うことで環状エーテル **16** の合成を試みた。しかし、触媒量の *p*-トルエンスルホン酸を添加しても環状エーテル **16** は生成しなかった。そこで、ジオール **13** にアルコール存在下、触媒量の酸を作用させて 9,10-ジアルコキシ-9,10-ビス(4-メトキシフェニル)-9,10-ジヒドロアントラセン (以下、ビス(アルキルエーテル)と呼ぶ) **17** を合成し、これを前駆体にすることを考えた (Scheme 1)。



ビス(アルキルエーテル) **17** をジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の前駆体とし、これに TMSOTf を作用させて **12** を調製すると、アルコキシトリメチルシランだけが生じるため、酸は生成しない (式 2)。また、TMSOTf は、ジオール **13** を前駆体にする場合の半分の 2 倍モル量で済むことになる。



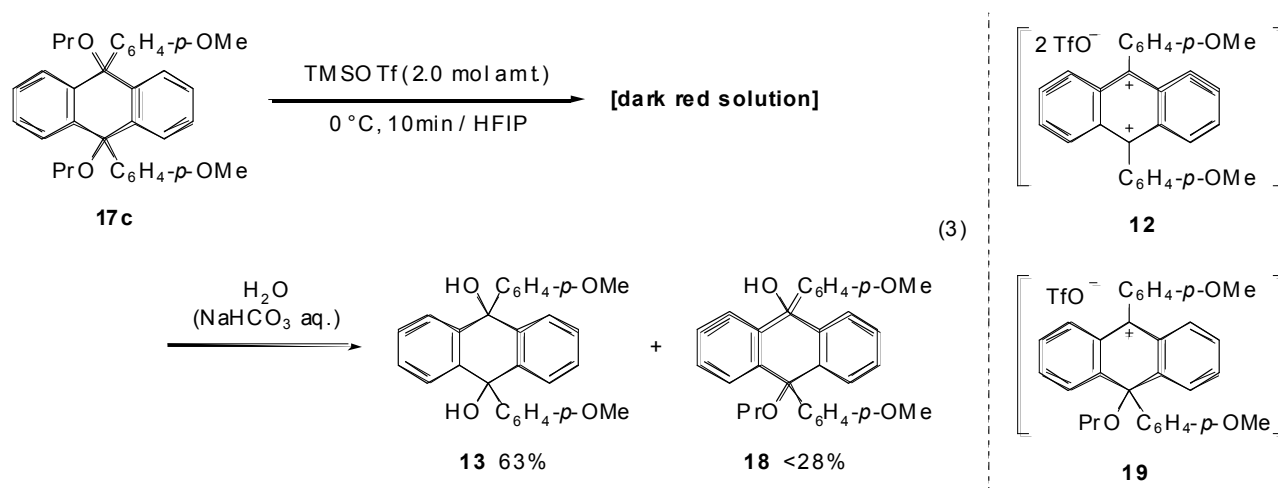
そこで、ビス(アルキルエーテル) **17** について、調製および単離生成の容易さ基準にアルキル基を検討した (Table 1)。すなわち、ジオール **13** に触媒量の *p*-トルエンスルホン酸を添加し、塩化メチレン中各種アルコールを加えてビス(アルキルエーテル) **17** の合成を試みた。第 1 級アルコールを用いた場合はいずれも収率よくビス(アルキルエーテル) **17** を合成することができた (entries 1–4)。ただし、出発物質のジオール **13** は単一成分であったが、得られたビス(アルキルエーテル) **17** は *cis/trans* 混合物であった。ビス(プロピルエーテル) **17c** の場合、生成の段階で得られた固体をろ別し少量の塩化メチレンで洗うだけで純品 (dr 2:1) を与えた (entry 3)。これに対し、他のビス(アルキルエーテル) **17** は同様の操作により精製を試みても不純物を完全に取り除くことはできなかった。また、イソプロピルアルコールを用いると多数の生成物を与えた (entry 5)。以上の結果から、反応後の精製が容易であるビス(プロピルエーテル) **17c** をジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の前駆体とすることに決めた。なお、得られたビス(プロピルエーテル) **17c** は *cis/trans* 混合物であるが、ジカチオン化合物 **12** の生成は S_N1 反応で進行するため問題ないと考えられる。

Table 1.

entry	R	d.r.	Yield/%	Comment
1	Me (17a)	(almost single)	<99	
2	Et (17b)	(2.8:1)	<96	
3	<i>n</i> -Pr (17c)	(2:1)	94	
4	<i>n</i> -Bu (17d)	(1:2)	<75	
5	<i>i</i> -Pr (17e)	(3:1)	<75	many products

ビス(プロピルエーテル) **17c** に HFIP を溶媒として用いて 0 °C で TMSOTf を 2.0 倍モル量加えたところ、反応液はすぐにジカチオン化合物の発生を示唆する暗赤色となった。この反応液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、ジオール **13** が 63%、モノオール **18** が 28% の収率で得られた (式 1)。ジオール **13** はジカチオン化合物 **12** 由来のものであり、

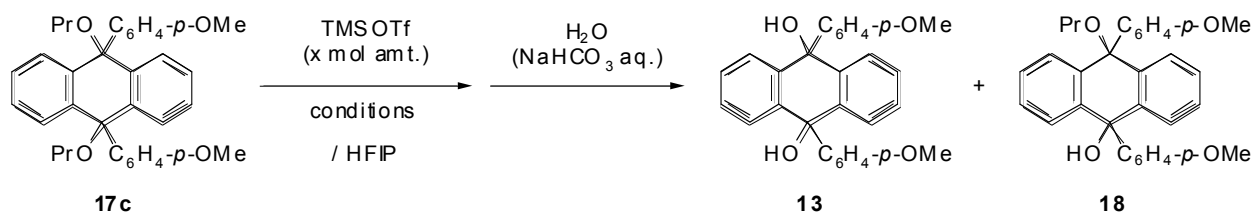
モノオール **18** はモノカチオン化合物 **19** 由来の化合物と考えられる。このことから、ビス(プロピルエーテル) **17c** に TMSOTf を作用させた場合、ジカチオン化合物 **12** とモノカチオン化合物 **19** が混合物として存在することが示唆される。



そこで筆者は、ビス(プロピルエーテル) **17c** よりジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を調製する際の条件について検討した (Table 2)。すなわち、ビス(プロピルエーテル) **17c** に TMSOTf を作用させた後の溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、ジオール **13** の生成量からジカチオン化合物 **12** の生成量を調べた。その結果、TMSOTf を 2.2 倍モル量添加すると、モノカチオン化合物 **19** 由来のモノオール **18** が残るものの、ジオール **13** の収率は 76% に増えた (entry 2)。ここで、水の代わりにメタノールを添加した場合、2 つのカチオン部位にそれぞれメトキシ基の結合したビス(メチルエーテル) **20** を 68% の収率で与えた (entry 3)。また、反応温度を室温に上げるとジオール **13** の収率は 69% に減少し (entry 4)、TMSOTf を作用させた後に攪拌時間を 30 分や 1 時間に伸ばしてもジオール **13** の収率は減少した (entries 5, 6)。これは、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** が温度を上げたり長時間放置すると、一部分解してしまうためと考えられる。また、添加する TMSOTf の量を増やせばジカチオン化合物 **12** の生成量は増えると予想し、4.0 倍モル量の TMSOTf を添加したが、回収されたジオール **13** の収率は 77% であり、2.2 倍モル量添加した場合から向上することはなかった (entry 6)。以上の結果から、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を酸化反応に用いる際には、ビス(プロピルエーテル) **17c** に HFIP 溶媒中 0 °C で TMSOTf を 2.2 倍モル量作用させ、10 分攪拌した後に反応基

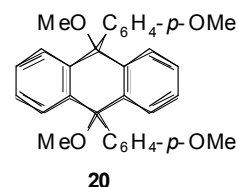
質を加えるのが良いとみなした。

Table 2.

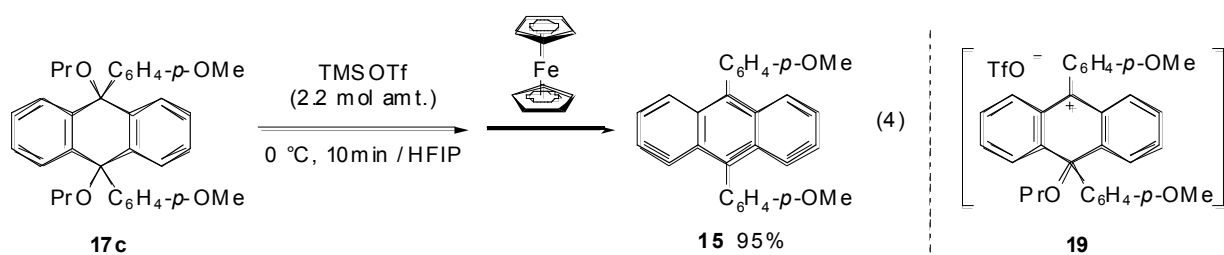


entry	x (mol amt.)	conditions	13 /%	18 /%
1	2.0	0 °C, 10 min	63	<28
2	2.2	0 °C, 10 min	76	<22
3 ^a	2.2	0 °C, 10 min	68 ^b	-
4	2.2	rt, 10 min	69	<19
5	2.2	0 °C, 30 min	60	<23
6	2.2	0 °C, 1 h	62	<25
7	4.0	0 °C, 10 min	77	<22

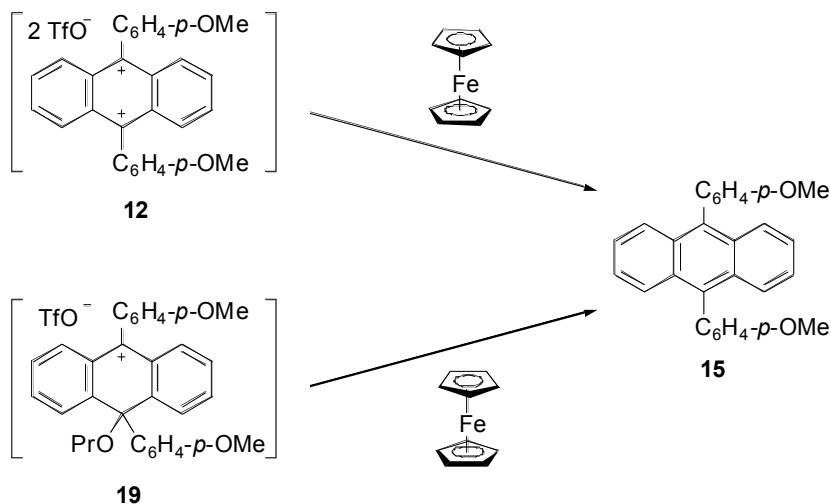
a. MeOH was used instead of H₂O. b. Yield of **20**.



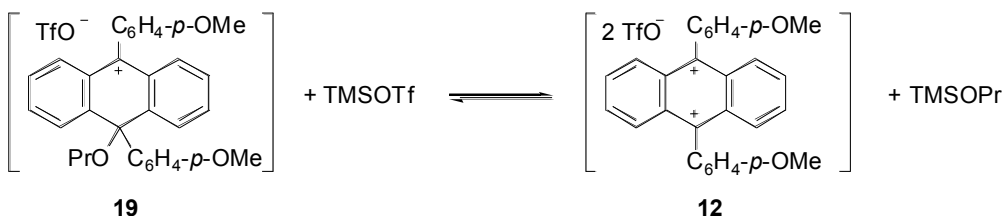
また、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を調製後に還元剤であるフェロセンを加えたところ、2 電子還元されて芳香族化したジアリールアントラセン **15** をほぼ定量的に与えた (式 4)。この結果と、ビス(プロピルエーテル) **17c** に TMSOTf を作用させるとジカチオン化合物 **12** とモノカチオン化合物 **19** の混合物として存在するという知見から、2 つの可能性を考えた。1 つ目は、ジカチオン化合物 **12** とモノカチオン化合物 **19** のそれぞれがフェロセンと反応して、還元されたジアリールアントラセン **15** が生成するという考えである (Scheme 2)。もう一つは、反応液中では、ジカチオン化合物 **12** とモノカチオン化合物 **19** が平衡混合物として共存しているという可能性である (Scheme 3)。ジカチオン化合物 **12** とモノカチオン化合物 **19** が平衡関係にあるとしたら、フェロセンを加えるとまずジカチオン化合物 **12** が 2 電子還元されてジアリールアントラセン **15** になる。この時、反応液中には未反応の TMSOTf が残っており、これがモノカチオン化合物 **19** と反応し、平衡がずれてジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を与え、さらにこれがフェロセンと反応して最終的に還元体であるジアリールアントラセン **15** となる。



Scheme 2.

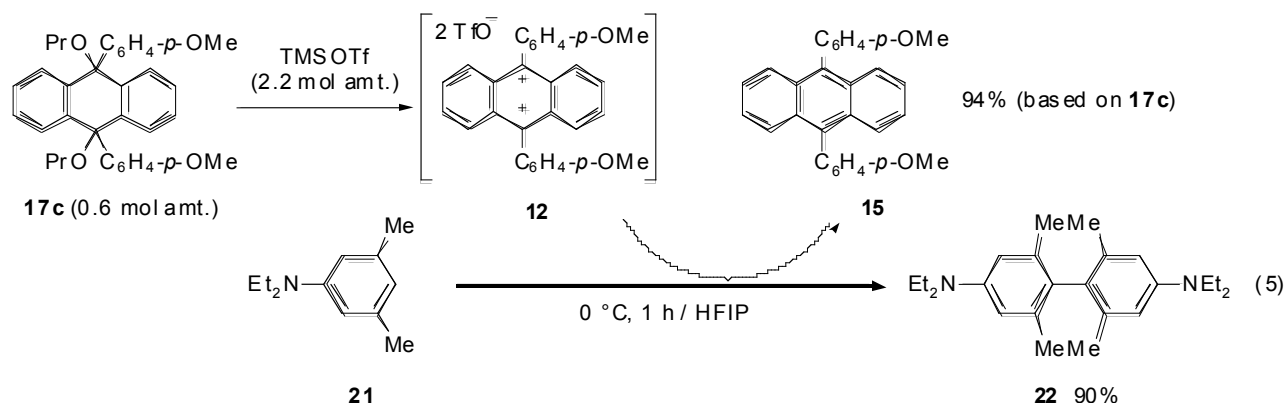


Scheme 3.

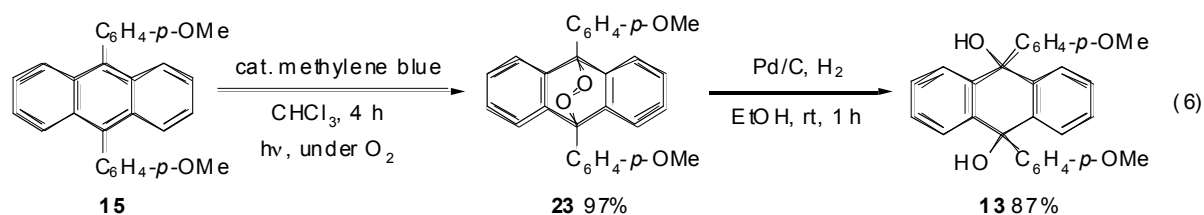


ジカチオン化合物 **12** とモノカチオン化合物 **19** が平衡で共存しているかどうかを確認するため、ビス(プロピルエーテル) **17c** に TMSOTf を作用させて調製した溶液に 3,5-ジメチル-*N,N*-ジエチルアニリン (**21**) を加えた。その結果、**21** のパラ位でカップリングしたベンジジン **22** が 90% の収率で得られ、ほぼ定量的に反応が進行することが分かった(式 5)。この時、ジカチオン化合物 **12** の還元体であるジアリールアントラセン **15** はほぼ定量的に生成した。この反応は、トリフェニルメチリウム化合物 (Ph₃C⁺X⁻) では酸化力が十分でないため、進行しないことが知られている¹。従って、*N,N*-ジエチルアニリン類 **21** の二量化反応は、モノカチオン化合物 **19** ではなくジカチオン化合物 **12** によって進行したと考えられる。以上のことから、ビス(プロピルエーテル) **17c** から調製したジヒドロアントラ

センジカチオン化合物 **12** は、モノカチオン化合物 **19** と平衡であるが、2 電子酸化剤としてほぼ定量的に作用することが明らかとなった。

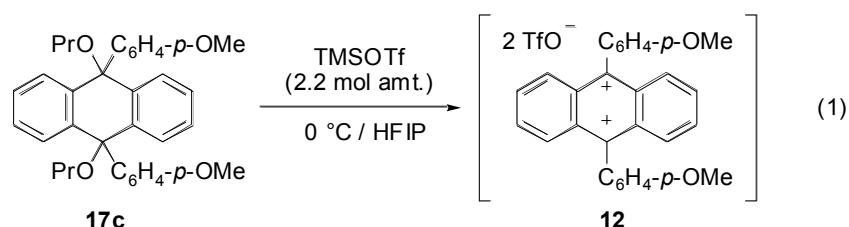


また、ジカチオン化合物 **12** を酸化反応に用いた場合に **12** が還元されて生成するジアリールアントラセン **15** を効率よく利用するために、ジオール **13** への再生法を検討した。その結果、ジアリールアントラセン **15** はペルオキシド **22** を経て 2 段階でジオール **13** へと変換できることがわかった (式 5)。すなわち、ジアリールアントラセン **15** に酸素雰囲気下で紫外線照射するとペルオキシド **23** が 97%の収率で得られ、これをパラジウム-炭素を用いて水素添加することによりジオール **13** を 87%の収率で与えた。従って、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の還元体 **15** はジオール **13** へ容易に再生できることがわかった。

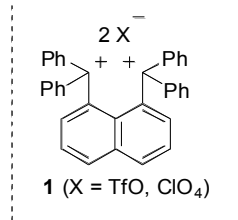


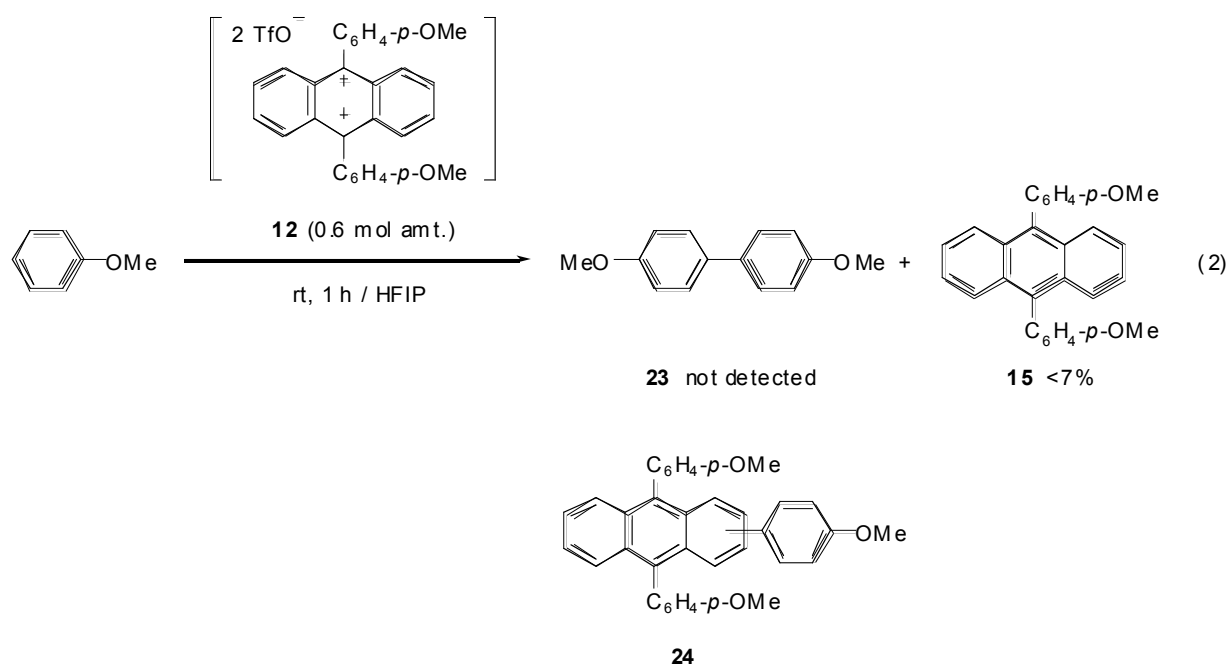
第二節 ナフトール誘導体の酸化的カップリング反応

第一節では、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の前駆体として、ビス(プロピルエーテル) **17c** を用いることにより、酸を発生させることなくジカチオン化合物 **12** が調製できることを述べた。第二節では、ビス(プロピルエーテル) **17c** から調製したジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の反応性について検討を行った結果について述べる。なお特に断らない限り、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** はビス(プロピルエーテル) **17c** の HFIP 溶液に 0 °C で TMSOTf を 2.2 倍モル量作用させて調製した後、単離生成することなく反応に用いた (式 1)。またその調製のスキームを省略し、式 1 にあるようにジカチオン化合物 **12** の構造に括弧をつけて表記した。

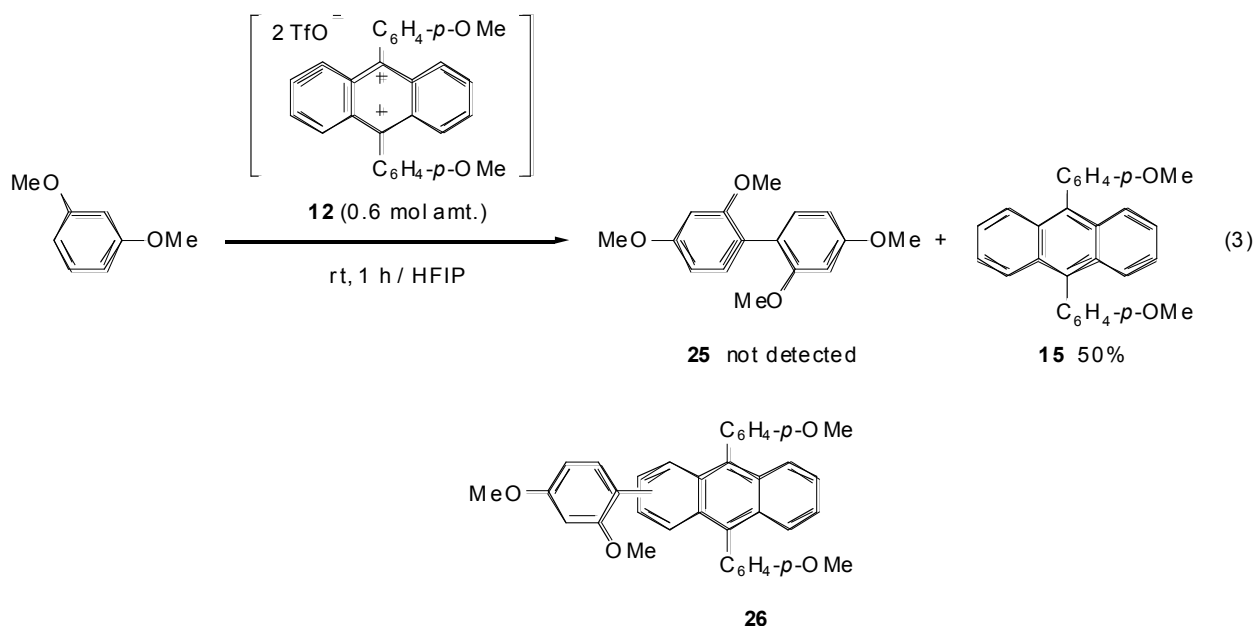


ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** はナフトレンジイルジカチオン化合物 **1** に比べて酸化力が強いため、**1** では達成できなかったアニソールのジカチオン化合物 **12** による酸化を試みた (式 2)。ジカチオン化合物 **7** の HFIP 溶液にアニソールを加えたが、アニソールの酸化的二量化が進行した **23** は得られず、ジカチオン化合物 **12** の還元体 **15** も少量生成するのみで、構造は未定だがアニソールがジカチオン化合物 **12** に付加したと考えられる化合物 **24** が数%程度得られたと思われる。

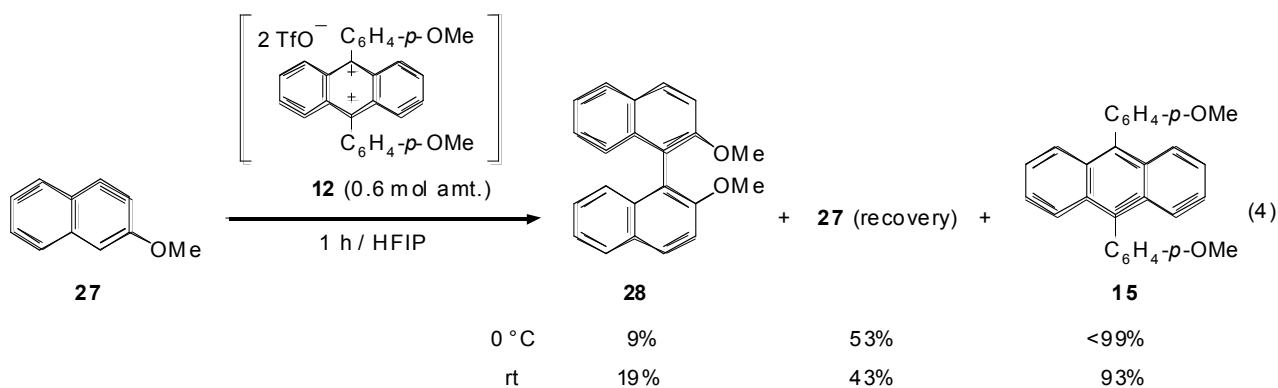




これは、ジカチオン化合物 **12** によるアニソールの酸化がほとんど進行していないことを示している。そこで、アニソールより電子豊富な 1,3-ジメトキシベンゼンの酸化のカップリング反応を試みることにした。ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** に 1,3-ジメトキシベンゼンを加えたところ、反応液はジカチオン化合物 **12** 由来の暗赤色から濃青色となった。ジカチオン化合物 **12** の還元体 **15** を 50%の収率で与えたことから、1,3-ジメトキシベンゼンの酸化は進行したと思われるが、カップリング生成物は全く得られなかった。また、ここでも 1,3-ジメトキシベンゼンがジカチオン化合物 **12** に付加した化合物 **26** が少量得られた (式 3)。

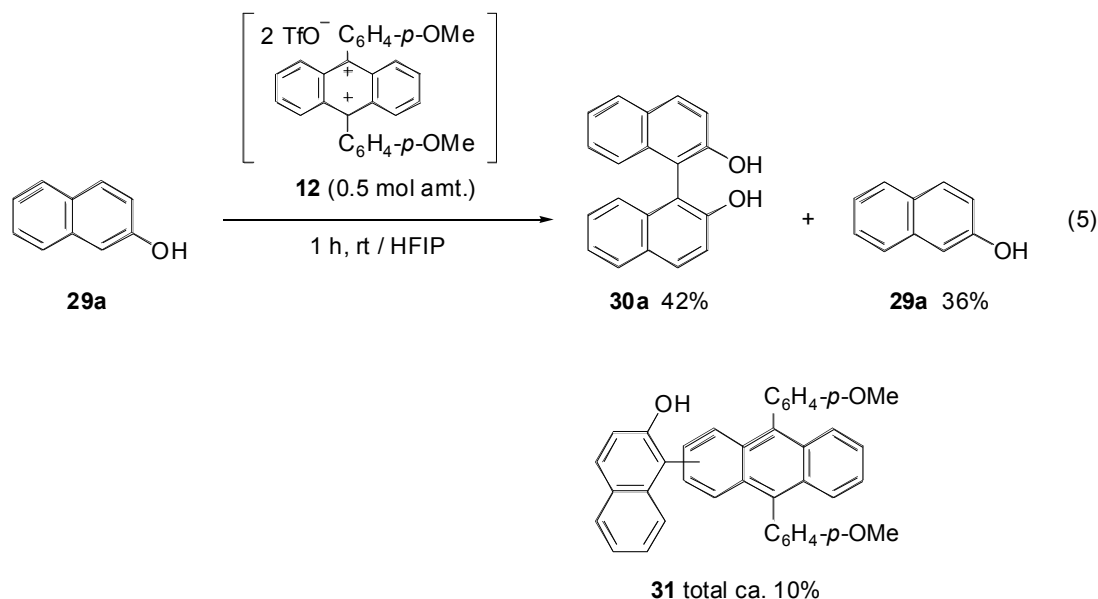


続いて、ベンゼン環より共役系が長く酸化されやすいナフタレン類を用いれば、ジカチオン化合物 **12** による酸化カップリング反応が進行しやすくなると考えた。実際に、0 °C で **12** の HFIP 溶液に 2-メトキシナフタレンを加えたところ、その 1 位同士でカップリングした **28** を 9% の収率で与えた。さらに、反応を室温で行うとカップリング体 **28** の収率は 19% まで向上した (式 4)。これらの反応において、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の還元体 **15** はほぼ定量的に単離された。



このように、ジカチオン化合物 **12** によってナフトール誘導体を酸化できることが分かったので、次に 2-ナフトール (**29a**) を用いてカップリング反応を行った (式 5)。すなわち、HFIP 中で **12** を調製した後、ナフトール **29a** を加えて室温で 1 時間反応を行った。その結果、**29a** の 1 位同士でカップリングしたビナフトール **30a** が 42% の収率で得られ

た。この場合、原料であるナフトール **29a** が 36%回収され、ナフトール **29a** がジカチオン化合物 **12** へ付加した化合物 **31** が合計 10%程度副生した。



ここでは、2-ナフトールがジカチオン化合物 **12** と反応した化合物 **31** が得られたため、2-ナフトールのヒドロキシ基をシリル化すれば、ジカチオン化合物 **12** への攻撃が抑制できると考えた。そこで、ナフチルシリルエーテルを用いてジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** との反応を試みた (Table 1)。ナフチルトリメチルシリルエーテル **32** を用いた場合、シリル基が外れたビナフトール **30a** が 48%の収率で得られた (entry 2)。また、シリル基が外れたのみのナフトール **29a** が 23%回収され、ナフトールがジカチオン化合物 **12** に付加した化合物 **31** もこれまでと同様 10%程度得られた。これは、反応の進行とともに系中で生じる酸が原因であると考え、塩基の存在下で反応を試みた。ジカチオン化合物 **12** と反応しない塩基として、2,6-ジ-*t*-ブチルピリジンや炭酸カリウムを添加し、ナフチルシリルエーテル **32** のカップリングを行ったが、ビナフトール **26a** の収率はむしろ低下した (entries 3, 4)。次に、トリメチルシリル基より酸性条件下での安定性が高いトリエチルシリル基やトリイソプロピルシリル基を酸素原子上に導入した **33** や **34** を用いてカップリング反応を行った。しかしこれらの場合も、カップリング体 **30a** の収率は向上せず、シリル基の外れた 2-ナフトール (**29a**) が得られてきた (entries 5, 6)。また、シリル基に変えてスタンニル基を導入したナフチルトリブチルスタンニルエーテル **35** を用いて酸化

ニル基の外れたナフトール **29a** が約 31%得られた (entry 7)。以上の結果から、2-ナフトールの酸素原子上にシリル基やスタンニル基を導入した場合、カップリング体の収率を向上させることはできなかった。

Table 1.

29a, 32–35

12 (0.5 mol amt.)

1 h, rt / HFIP

30a

29a

entry	R		30a/%	29a/%
1	H	29a	42	36
2	SiMe ₃	32	48	23
3 ^a			30	53
4 ^b			37	39
5	SiEt ₃	33	36	39
6	Si(<i>i</i> -Pr) ₃	34	0	47 (34 17%)
7	SnBu ₃	35	26	<31

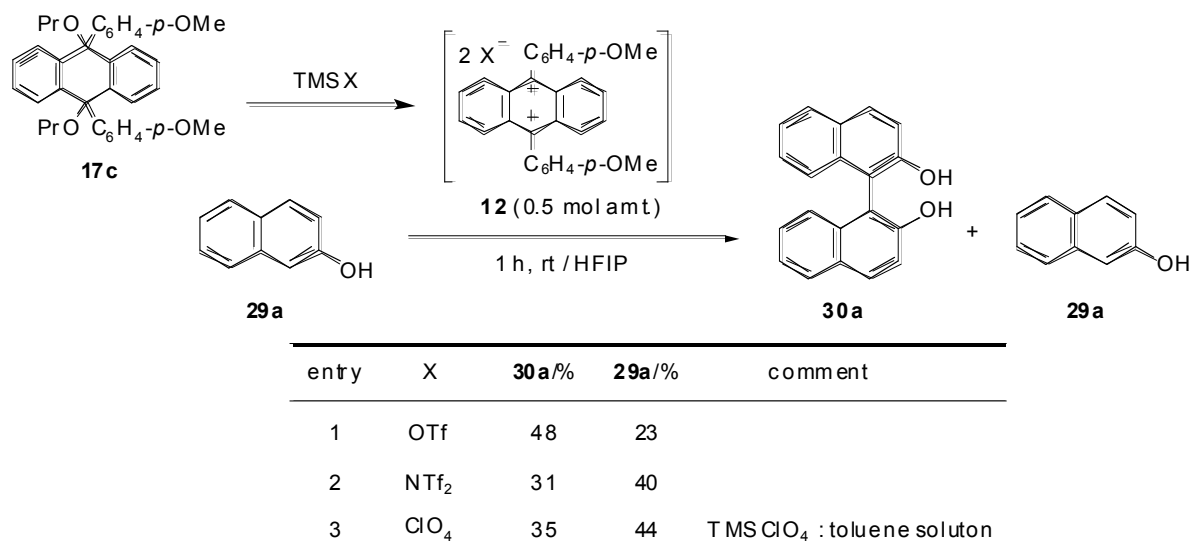
a. 2,6-Di-*t*-butylpyridine (1.0 mol amt.) was added.

b. K₂CO₃ (1.0 mol amt.) was added.

次に、カップリング反応におけるジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の対アニオンの効果について調べた。(Table 2)。すなわち、ビス(プロピルエーテル) **17c** に種々のシリル化剤を加えて対アニオンが異なるジカチオン化合物 **12** を調製し、これに 2-ナフトールを加えた。シリル化剤として、ビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドトリメチルシリル (TMSNTf₂) や過塩素酸トリメチルシリル (TMSClO₄) を用いて、それぞれ対応するジカチオン化合物 **12** の調製を試みたところ、ジカチオン化合物の発生を示唆する暗赤色になった。そこで、その溶液に 2-ナフトール **29a** を加えてカップリング反応を試みた。その結果、ビナフトール **30a** の収率はそれぞれ 35%、33%であり、TMSOTf を用いてジカチオン化合物 **12** を調製した場合より低かった (entries 2, 3)。過塩素酸トリメチルシリルは、トルエン中で過塩素酸銀と塩化トリメチルシランから調製し、これをビス(プロピルエーテル) **17c** に作用させてジカチオン化合物 **12** を調製した。そのため、HFIP 溶液

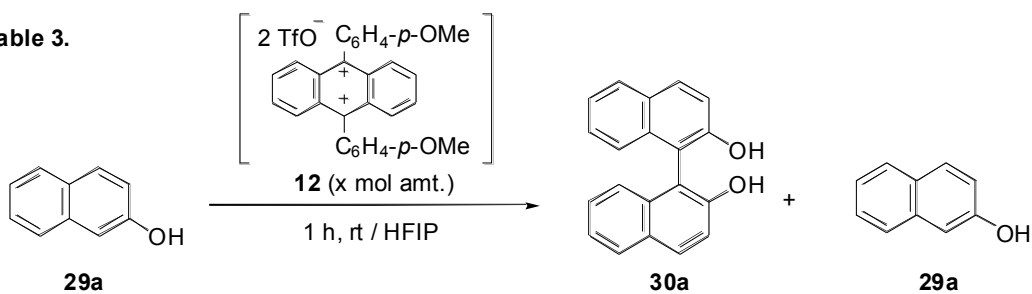
にトルエンが混入し、これまで働いていた HFIP のカチオン安定化効果が小さくなり、**12** が発生しにくくなったため、ビナフトール **30a** の収率が低下したと思われる。また、トルエン中でテトラフルオロホウ酸銀と塩化トリメチルシランから調製したテトラフルオロホウ酸トリメチルシリル (TMSBF₄) を HFIP 中ビス(プロピルエーテル) **17c** に作用させた場合、反応溶液は濃青色となりジカチオン化合物の発生を示す暗赤色にならなかった。

Table 2.

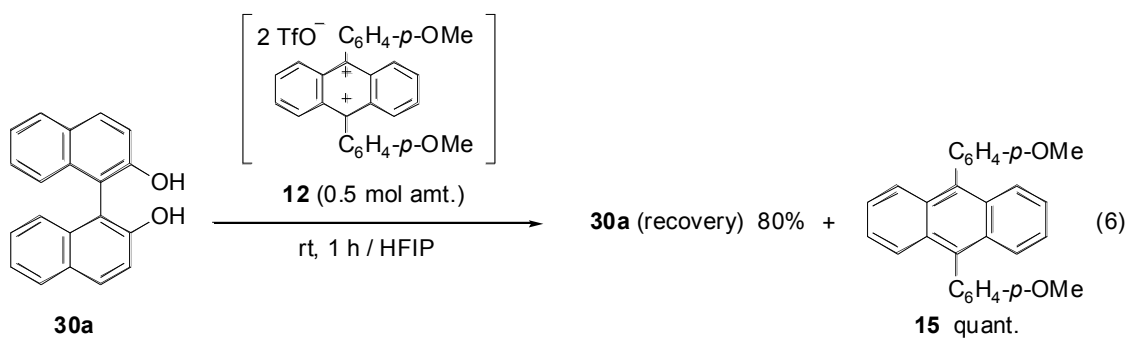


続いて、反応に用いるジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の量について検討した (Table 3)。その結果、ジカチオン化合物 **12** を 0.7 倍モル量用いた場合、ビナフトール **30a** の収率は 49% まで向上した (entry 3)。ジカチオン化合物 **12** の量をさらに増やすと、原料の 2-ナフトールは消費されるもののビナフトール **30a** の収率は減少した (entries 4, 5)。これは、生成物であるビナフトール **30a** がジカチオン化合物 **12** によって酸化されて、分解するためと考えられる。実際、生成物であるビナフトール **30a** とジカチオン化合物 **12** を反応させたところ、**12** は還元されたジアリールアントラセン **15** へと定量的に変換され、ビナフトール **30a** は 80% しか回収されなかった (式 6)。

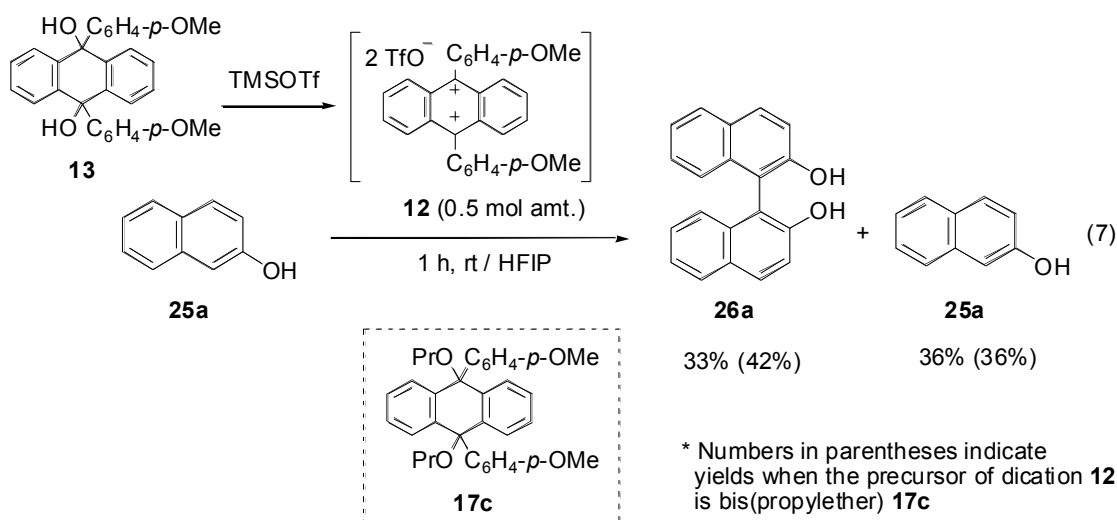
Table 3.



entry	x (mol amt.)	30a /%	29a /%
1	0.5	42	36
2	0.6	44	26
3	0.7	49	<16
4	0.8	39	9
5	0.9	<34	trace



ここで、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の前駆体をビス(プロピルエーテル) **17c** にした効果を調べるため、ジオール **13** から調製したジカチオン化合物 **12** を用いてナフトール **29a** のカップリング反応を行った。しかし、ビナフトール **30a** の収率は 33% であり、ビス(プロピルエーテル) **17c** を **12** の前駆体とした場合より低かった (式 7)。このことからジカチオン化合物 **12** の前駆体をビス(プロピルエーテル) **17c** に変えた効果を示すことができた。



また、他の有機酸化剤との比較によりジカチオン化合物 **12** の有用性を調べた。すなわち、他の有機酸化剤を用いてナフトール **29a** の酸化的カップリング反応を試み、ビス(プロピルエーテル) **17c** から調製した **12** によるビナフトール合成の結果 (entry 1) と比較した。2-ナフトールに塩化メチレンを溶媒としてナフタレンジイルジカチオン化合物 **1a** を 0.7 倍モル量作用させると、2-ナフトールの酸化は進行したがビナフトール **30a** はほとんど得られなかった (entry 2)。強力な有機酸化剤として広く使われているアミニウムラジカル ($(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-$) を塩化メチレン中で 2-ナフトールに 1.4 倍モル量作用させた場合、カップリング体 **30a** は 18% しか得られなかった (entry 3)。生成物であるビナフトール **30a** が酸化されて分解している可能性を考慮しアミニウムラジカルの量を 1.2 倍モル量にしたが、収率は 20% であった。これらのことから、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** の有機酸化剤としての有効性を示すことができた。

Table 5.

entry	Oxidant	x (mol amt.)	solvent	30a/%	29a/%
1	 12	0.7	HFIP	49	<16
2	 1a	0.7	CH ₂ Cl ₂	4	21
3	(4-Br-C ₆ H ₄)N ⁺ SbCl ₆ ⁻	1.4	CH ₂ Cl ₂	18	26
4		1.2		20	22

最後に、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を用いるナフトールの酸化のカップリング反応における基質一般性について検討した (Table 6)。電子供与基を有するナフトールは、芳香環の求核性が増すため反応が進行しやすくカップリング体の収率は向上することを期待した。しかし、0.5 倍モル量のジカチオン化合物 **12** に 3-メトキシナフトール **29b** を加えたところ、カップリング体 **30b** の収率は 13%であった (entry 1)。そこで、0.6 倍モル量のジカチオン化合物 **12** を用いたところ、対応するビナフトールの収率は 22% になった (entry 2)。これらの結果は、ナフトールの求核性が増したためジカチオン化合物と反応しやすくなったことと、生成物のビナフトール **30b** がさらに酸化されて分解しやすくなったためと考えている。さらに、ジカチオン化合物 **12** を 0.7 倍モル量にするとビナフトール **30b** の収率は 16%まで低下した (entry 3)。次に、電子求引性の置換基をもつナフトールであれば、生成するビナフトールはそれほど酸化され易くないため、生成物の酸化を防げると考えた。その結果、6-ブロモナフトール **29c** を用いた場合、カップリング体 **30** は低収率であったが (entry 4)、3 位にメトキシカルボニル基を有するナフトール **29d** を用いた場合、ジカチオン化合物 **12** を 0.7 倍モル量にすることで、2-ナフトール **29a** と

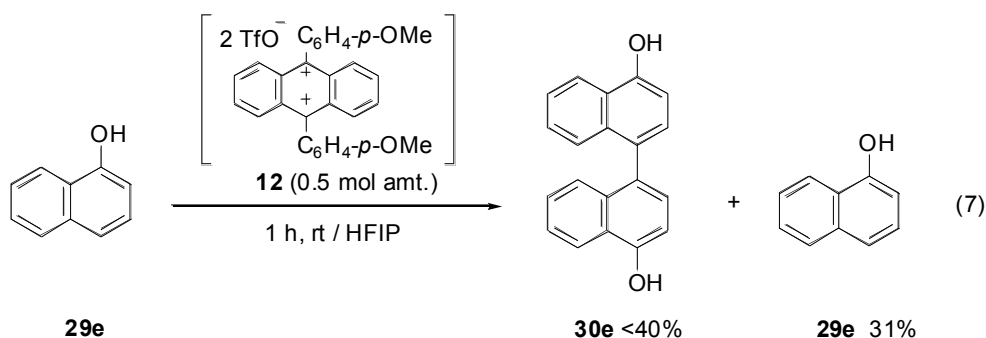
同程度の収率でカップリングは進行した (entry 6)。

Table 6.

$2 \text{ TfO}^- \text{ C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}$
 $\left[\text{Naphthalene}^{2+} \text{ C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe} \right]$
12 (x mol amt.)
 1 h, rt / HFIP

entry	naphthol 29	x (mol amt.)	30	29
1		0.5		13% 34%
2		0.6		22% 25%
3		0.7		16% 14%
4		0.7		<9% 48%
5		0.5		>10% 32%
6		0.7		48% 14%

また、1-ナフトールを用いてジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** による酸化的カップリング反応を試みたところ、二量体 **30e** を約 40%の収率で与えた (式 7)。



以上、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **12** を用いてナフトールの酸化的二量化が進行することがわかった。この反応では、ジカチオン化合物 **12** の前駆体としてビス(プロピルエーテル) **17c** を用いた方がジオール **13** より効果的であることや、ジカチオン化合物 **12** が他の有機酸化剤より有効な酸化剤であることを確認した。

実験の部

各種分析装置は以下に示した機種を使用した。

^1H 核磁気共鳴スペクトル (^1H NMR)

Bruker Avance 500 (500 MHz), Bruker DRX500 (500 MHz)

JEOL AL-400 (400 MHz)

^{13}C 核磁気共鳴スペクトル (^{13}C NMR)

Bruker Avance 500 (125 MHz), Bruker DRX500 (125 MHz)

JEOL AL-400 (100 MHz)

赤外吸収スペクトル (IR)

HORIBA FT-300S

高分解能質量スペクトル (HRMS)

JEOL JMS SX-102A

NMR スペクトルの測定は、特に断らない限り ^1H NMR ではクロロホルム ($\delta = 7.240$) を、 ^{13}C NMR では重クロロホルム ($\delta = 77.0$) を内部標準として使用した。

薄層クロマトグラフィー (TLC) には和光純薬製ワコーゲル B-5F (シリカゲル) を使用した。

カラムクロマトグラフィーには Merck 社製 Silica gel 60N および関東化学社製シリカゲル 60N を使用した。

反応溶媒は、それぞれ以下のものを用いた。

ジクロロメタン：市販品を五酸化二リン、次いで水素化カルシウムから蒸留し、モレキュラーシーブス $4\text{\AA}$ を加えて乾燥、保存したものを使用した。

トルエン：市販品を塩化カルシウムで乾燥後、蒸留し、モレキュラーシーブス $4\text{\AA}$ を加えて乾燥、保存したものを使用した。

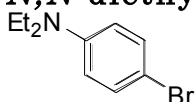
テトラヒドロフラン：市販品の脱水溶媒（関東化学）にモレキュラーシーブス $4\text{\AA}$ を加えて乾燥、保存したものを使用した。

なお、特に記載しない限り反応操作は全てアルゴン雰囲気下で行った。

Typical experimental procedure for the preparation of aniline derivatives

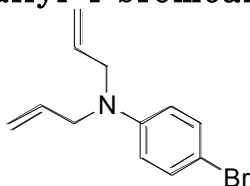
To a suspension of NaH (3.9 g, 60% dispersion in mineral oil, 98 mmol) in THF (50 ml) at 0 °C was added an aniline (40 mmol) under argon, and the reaction mixture was stirred for 0.5 h at the same temperature. After ethyl iodide or alkyl bromide (96 mmol) was added, the mixture was stirred at room temperature for 3 h. The reaction was quenched with water, and organic materials were extracted with EtOAc, and the combined extracts were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by column chromatography. *N,N*-Dibenzyl-4-bromoaniline (**3g**) was purified by recrystallization from ethanol.

4-Bromo-*N,N*-diethylaniline



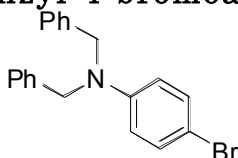
yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.14 (6H, t, *J* = 7.0 Hz), 3.31 (4H, q, *J* = 7.0 Hz), 6.3 (2H, dd, *J* = 2.1, 6.9 Hz), 7.25 (2H, dd, *J* = 2.1, 6.9 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 12.4, 44.4, 106.9, 113.4, 131.4, 146.7. IR (neat) 2968, 1589, 1493, 1354, 1265, 1192, 802 cm⁻¹. FAB HRMS calcd. for C₁₀H₁₅⁷⁹BrN 228.0388 (M+1); found 228.0410.

N,N-Diallyl-4-bromoaniline (**3e**)



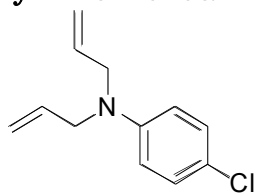
yellow oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.86 (4H, d, *J* = 3.4 Hz), 5.12 (2H, d, *J* = 6.8 Hz), 5.15 (2H, br s), 5.75-5.85 (2H, m), 6.53 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.23 (2H, d, *J* = 8.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 52.8, 108.0, 113.8, 116.1, 131.5, 133.3, 147.4. IR (neat) 1589, 1493, 1230, 1178, 916, 802 cm⁻¹. FAB HRMS calcd. for C₁₂H₁₅⁷⁹BrN 252.0388 (M+1); found 252.0366.

N,N-Dibenzyl-4-bromoaniline (**3g**)



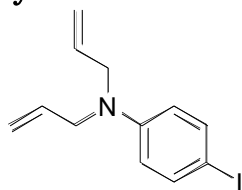
white crystals. m.p. 124–126 °C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 4.63 (4H, s), 6.59 (2H, d, *J* = 9.0 Hz), 7.19-7.28 (8H, m), 7.30-7.35 (4H, m). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 54.4, 108.6, 114.1, 126.5, 127.0, 128.7, 131.8, 138.0, 148.1. IR (neat) 1591, 1493, 1360, 1230, 729 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₂₀H₁₈N⁷⁹Br: C, 68.19; H, 5.15; N, 3.98%. Found: C, 68.04; H, 5.34; N, 3.80%;

***N,N*-Diallyl-4-chloroaniline (3d)**



pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.88 (4H, d, $J = 2.8$ Hz), 5.13 (2H, d, $J = 6.4$ Hz), 5.16 (2H, br s), 5.77–5.87 (2H, m), 6.59 (2H, d, $J = 7.6$ Hz), 7.11 (2H, d, $J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 52.9, 113.3, 116.1, 120.9, 128.7, 133.4, 147.1. IR (neat) 1594, 1496, 1232, 1180, 916, 804 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NCl}$ 208.0885 ($\text{M}+1$); found 208.0869.

***N,N*-Diallyl-4-iodoaniline (3f)**



pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.84–3.90 (4H, m), 5.12 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 5.15 (2H, br s), 5.75–5.85 (2H, m), 6.44 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.40 (2H, d, $J = 8.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 52.7, 76.9, 114.4, 116.0, 133.1, 137.4, 147.9. IR (neat) 1585, 1488, 1230, 1176, 914, 800 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NI}$: C, 48.18; H, 4.72; N, 4.68%. Found: C, 48.23; H, 4.78; N, 4.40%.

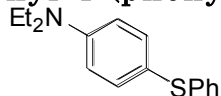
Typical experimental procedure for the preparaton of *p*-substituted-*N,N*-dialkylaniline

To a solution of *p*-bromo-*N,N*-dialkylaniline (8.8 mmol) in THF (35 ml) was added *n*-BuLi (3.4 ml, 2.71 M in hexane, 9.2 mmol) at -78 °C under argon. The reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperture and then electrophile ($n\text{Bu}_3\text{SnCl}$, PhSSPh, MeSSMe, R_3SiCl) (8.8 mmol) was added. After stirring for 2 h, the reaction was quenched with saturated aqueous NH_4Cl . Organic materials were extracted with EtOAc. The combined extracts were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting residue was purified on a column chromatography.

4-(Phenylthio)-*N,N*-diethylaniline (**2a**) and *N,N*-dibenzyl-4-(phenylthio)aniline (**2b**) were purified by recrystallization from ethanol.

4-(Tributylstannyl)-*N,N*-diethylaniline (**8a**) was purified by distillation under reduce pressure without quench.

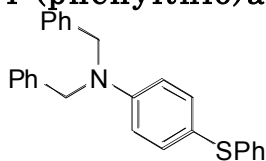
***N,N*-Diethyl-4-(phenylthio)aniline (2a)**



white crystals. m.p. 68–69 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.18 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.37 (4H, d, $J = 7.1$ Hz), 6.63–6.67 (2H, m), 6.99–7.12 (3H, m), 7.17–7.22 (2H, m), 7.35–7.38 (2H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.5, 44.3, 112.2, 124.8, 126.6, 128.7, 136.6, 140.6, 148.1. IR (neat) 2970, 1590, 1504, 1267, 1194, 912, 794, 734 cm^{-1} . Anal.

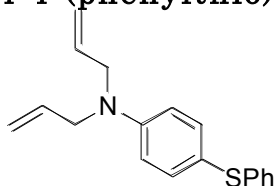
calcd. for $C_{16}H_{19}N$: C, 74.66; H, 7.44; N, 5.44%. Found: C, 74.63; H, 7.51; N, 5.33%.

***N,N*-Dibenzyl-4-(phenylthio)aniline (2b)**



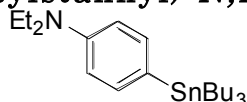
white crystals. m.p. 107–109 °C. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 4.67 (4H, s), 6.72 (2H, d, J = 8.9 Hz), 7.09 (1H, dd, J = 7.3, 7.3 Hz), 7.11–7.15 (2H, m), 7.15–7.37 (14H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 54.1, 113.1, 118.2, 125.1, 126.5, 127.0, 127.2, 128.7, 135.9, 137.9, 139.7, 149.4. IR (neat) 1594, 1582, 1502, 1477, 1451, 1361, 1233 cm^{-1} . Anal. calcd. for $C_{26}H_{23}NS$: C, 81.85; H, 6.08; N, 3.67%. Found: C, 81.89; H, 6.26; N, 3.45%.

***N,N*-Diallyl-4-(phenylthio)aniline (2c), (3b)**



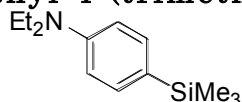
yellow oil. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3.92 (4H, d, J = 2.9 Hz), 5.14 (2H, br s), 5.18 (2H, br s), 5.78–5.89 (2H, m), 6.66 (2H, d, J = 8.3 Hz), 7.05 (1H, t, J = 7.1 Hz), 7.10 (2H, d, J = 7.5 Hz), 7.15–7.19 (2H, m), 7.33 (2H, d, J = 8.3 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 52.7, 112.9, 116.2, 117.2, 124.9, 126.8, 128.6, 133.2, 136.0, 140.1, 148.9. IR (neat) 1591, 1500, 1232, 916, 810, 734, 688 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $C_{18}H_{20}NS$ 282.1316 ($M+1$); found 282.1310.

4-(Tributylstannyl)-*N,N*-diethylaniline (8a)



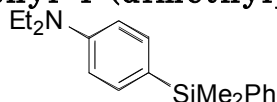
colorless oil. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 0.98 (9H, t, J = 7.4 Hz), 1.01 (6H, t, J = 7.3 Hz), 1.23 (6H, t, J = 7.3 Hz), 1.50 (6H, tt, J = 7.4, 7.3 Hz), 1.77 (6H, tq, J = 7.4, 7.4 Hz), 3.09 (4H, q, J = 7.3 Hz), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.56–7.61 (2H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 9.6, 12.4, 13.7, 27.6, 29.4, 43.9, 112.4, 124.4, 137.5, 147.9. IR (neat) 2924, 1587, 1502, 1263, 1080, 798 cm^{-1} . Anal. calcd. for $C_{22}H_{41}NSn$: C, 60.29; H, 9.43; N, 3.20%. Found: C, 60.13; H, 9.31; N, 2.97%.

***N,N*-Diethyl-4-(trimethylsilyl)aniline (8b)**



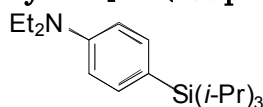
colorless oil. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 0.15 (9H, s), 1.08 (6H, t, J = 6.8 Hz), 3.27 (4H, q, J = 6.8 Hz), 6.60 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.28 (2H, d, J = 8.0 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ -0.7, 12.7, 44.1, 110.9, 123.9, 134.5, 148.0. IR (neat) 1595, 1508, 1112, 800, 752 cm^{-1} . Anal. calcd. for $C_{13}H_{23}NSi$: C, 70.52; H, 10.47; N, 6.33%. Found: C, 70.70; H, 10.45; N, 6.33%.

***N,N*-Diethyl-4-(dimethylphenylsilyl)aniline (8c)**



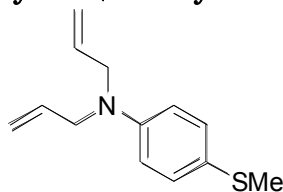
colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.49 (6H, s), 1.15 (6H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.34 (4H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.66 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.33-7.36 (5H, m), 7.53 (2H, t, $J = 2.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ -2.0, 12.7, 44.1, 110.9, 121.3, 127.6, 128.6, 134.1, 135.4, 139.4, 148.2. IR (neat) 1592, 1510, 1110, 800, 769, 698 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NSi}$: C, 76.26; H, 8.89; N, 4.94%. Found: C, 76.44; H, 9.10; N, 4.89%.

***N,N*-Diethyl-4-[tri(*isopropyl*)silyl]aniline (8e)**



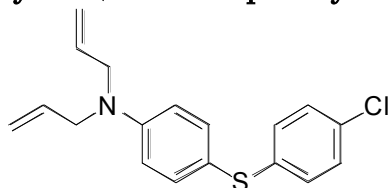
white crystals. m.p. 77-78 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.01 (18H, d, $J = 7.3$ Hz), 1.12 (6H, t, $J = 6.8$ Hz), 1.25-1.33 (3H, m), 3.30 (4H, q, $J = 6.8$ Hz), 6.61 (2H, d, $J = 7.6$ Hz), 7.25 (2H, d, $J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 11.0, 12.8, 18.8, 44.0, 110.7, 118.0, 136.5, 147.8. IR (neat) 2863, 1592, 1509, 1106, 906, 730 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{NSi}$: C, 74.68; H, 11.54; N, 4.58%. Found: C, 74.50; H, 11.54; N, 4.58%.

***N,N*-Diallyl-4-(methylthio)aniline (3a)**

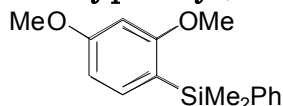


pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.39 (3H, s), 3.89 (4H, d, $J = 3.2$ Hz), 5.13 (2H, br s), 5.16 (2H, d, $J = 6.4$ Hz), 5.78-5.88 (2H, m), 6.62 (2H, d, $J = 7.6$ Hz), 7.22 (2H, d, $J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 19.2, 52.7, 112.8, 116.0, 122.8, 131.3, 133.5, 147.4. IR (neat) 1592, 1498, 1230, 916, 804 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}$: C, 71.18; H, 7.81; N, 6.39%. Found: C, 70.92; H, 7.84; N, 6.26%.

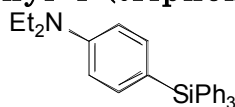
***N,N*-Diallyl-4-(4-chlorophenylthio)aniline (3c)**



yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.94 (4H, d, $J = 3.6$ Hz), 5.16 (2H, d, $J = 4.0$ Hz), 5.19 (2H, br s), 5.81-5.89 (2H, m), 6.67 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.02 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.15 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.31 (2H, d, $J = 8.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 52.7, 113.0, 116.3, 116.7, 128.1, 128.7, 130.7, 133.2, 136.1, 138.9, 149.1. IR (neat) 1589, 1500, 1473, 1388, 1232, 1087, 1008, 916, 808 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NClS}$ 316.0918 ($\text{M}+1$); found 316.0919.

(2,4-Dimethoxyphenyl)dimethyl(phenyl)silane (8f)

colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.52 (6H, s), 3.68 (3H, s), 3.75 (3H, s), 6.39 (1H, s), 6.43 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.15 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.31 (3H, br s), 7.50-7.58 (2H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ -2.0, 54.9, 55.1, 97.7, 104.4, 117.2, 127.4, 128.5, 133.9, 136.7, 139.1, 162.5, 165.6. IR (neat) 1592, 1299, 1243, 1205, 1155, 1085, 1031, 811, 771, 696 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}$ 273.1303 ($M+1$); found 273.1317.

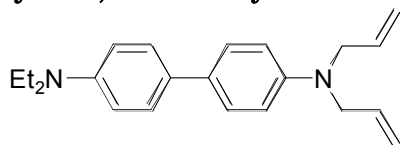
***N,N*-Diethyl-4-(triphenylsilyl)aniline (8d)**

To a solution of *p*-bromo-*N,N*-diethylaniline (1.09 g, 4.8 mmol) in THF (35 ml) was added *n*-BuLi (6.8 ml, 1.47 M in hexane, 9.9 mmol) and hexamethylphosphoramide (HMPA, 9.6 ml, 9.9 mmol) at -78°C under argon. The reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature and then triphenylsilylchloride (1.71 g, 5.8 mmol) was added. After stirring for 2 h, the reaction was quenched with saturated aqueous NH_4Cl . Organic materials were extracted with EtOAc. The combined extracts were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting residue was purified on a column chromatography.

white crystals. m.p. $129\text{--}132^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (6H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.35 (4H, q, $J = 7.8$ Hz), 7.32-7.38 (11H, m), 7.58 (6H, d, $J = 7.3$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.7, 44.1, 110.9, 117.0, 127.6, 129.1, 135.3, 136.3, 137.6, 148.5. IR (neat) 1590, 1509, 1427, 1106, 696 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NSi}$ 408.2148 ($M+1$); found 408.2162.

Typical experimental procedure for the synthesis of asymmetric benzidines

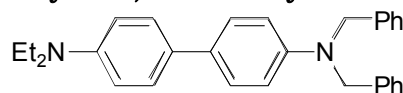
To a solution of **2a** (25.8 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (2.0 ml) was added the dication compound (**1a**) (90.8 mg, 0.12 mmol) at -78°C . After the reaction mixture was stirred for 0.5 h at -78°C , **3f** (36.0 mg, 0.12 mmol) was added at -78°C . After stirring for 4 h at room temperature, the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO_3 and aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layer was washed with brine. After removal of the solvent, the resulting residue was purified by preparative TLC to afford the desired product asymmetric benzidines **4a** (9.4 mg, 29%).

***N,N*-Diallyl-*N',N'*-diethylbenzidine (4a)**

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.17 (6H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.36 (4H, q, $J = 6.8$ Hz), 3.93 (4H, d, $J = 4.8$ Hz), 5.16 (2H, dd, $J = 10.6, 1.6$ Hz), 5.20 (2H, dd, $J = 17.2, 1.6$ Hz), 5.83-5.93

(2H, m), 6.71 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 6.73 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 7.36-7.41 (4H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 44.3, 52.8, 112.0, 112.6, 115.9, 126.8, 127.1, 128.5, 129.6, 134.1, 146.2, 147.0. IR (neat) 2969, 1610, 1504, 1353, 1265, 1232, 804 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2$ 321.2322 ($M+1$); found 321.2317.

***N,N*-Dibenzyl-*N',N'*-diethylbenzidine (4b)**

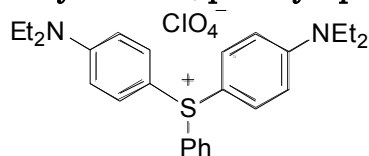


^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (6H, t, $J = 7.2$ Hz), 3.35 (4H, q, $J = 7.2$ Hz), 4.66 (4H, s), 6.70 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.76 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.23-7.28 (6H, m), 7.31 (4H, d, $J = 7.8$ Hz), 7.35 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.37 (2H, d, $J = 8.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 44.3, 54.2, 112.1, 112.7, 126.7, 126.8, 126.9, 127.1, 128.4, 128.6, 130.1, 138.7, 146.3, 147.5. IR (neat) 2925, 1610, 1506, 1355, 1267, 1195, 806 cm^{-1} . FAB HRMS calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_2$ 421.2635 ($M+1$); found 421.2648.

Typical experimental procedure for the synthesis of triarylsulfonium salts

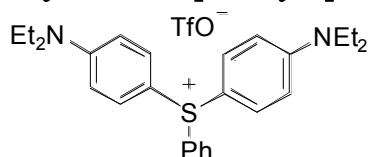
To a solution of **2a** (25.8 mg, 0.10 mmol) in dichloromethane (2.0 ml) was added the dication compound **1b** (80.4 mg, 0.12 mmol) at -78 $^\circ\text{C}$. After the reaction mixture was stirred for 0.5 h at -78 $^\circ\text{C}$, **8c** (35.1 mg, 0.12 mmol) was successively added at -78 $^\circ\text{C}$. After stirring for 0.5 h at -78 $^\circ\text{C}$, the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO_3 and aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 . The combined organic layer was washed with brine. After removal of the solvent, the resulting residue was purified by preparative TLC to afford the desired product bis(4-diethylaminophenyl)phenyl sulfonium perchlorate (**9a-ClO₄**) (40.3 mg, 80%).

Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenyl sulfonium perchlorate (9a-ClO₄)



pale yellow crystals. m.p. 182–184 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.19 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.42 (4H, q, $J = 7.1$ Hz), 6.80 (4H, dd, $J = 3.4, 9.3$ Hz), 7.43 (4H, dd, $J = 3.4, 9.3$ Hz), 7.42-7.49 (2H, m), 7.59-7.66 (3H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.1, 44.7, 105.3, 112.9, 128.8, 128.9, 130.8, 132.5, 132.8, 151.5. IR (neat) 1583, 1510, 1070 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$: C, 61.83; H, 6.59; N, 5.55%. Found: C, 61.65; H, 6.57; N, 5.40%.

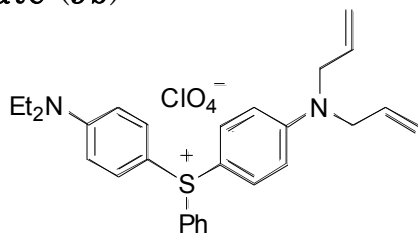
Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenyl sulfonium triflate (9a-TfO)



pale yellow crystals. m.p. 152–155 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.20 (12H, t, 6.8 Hz), 3.42 (8H, q, 6.8 Hz), 6.80 (4H, d, 9.0 Hz), 7.41 (4H, d, 9.0 Hz), 7.45 (2H, d, 7.3 Hz), 7.60-7.64 (3H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.1, 44.6, 105.2, 112.9, 120.8 (q, $J_{\text{CF}} = 313$ Hz), 128.8, 128.9, 130.8, 132.4, 132.9, 151.6. IR (neat) 1577, 1509, 1255, 1068, 1027, 634 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{S}$ 405.2364 ($M-\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}$); found

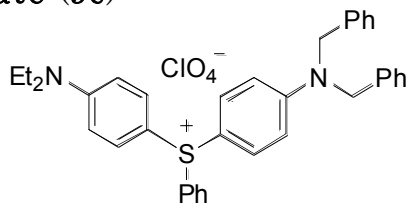
405.2378.

4-(Diallylamino)phenyl 4-(diethylamino)phenyl phenyl sulfonium perchlorate (9b)



pale yellow crystals. m.p. 83-86 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.19 (6H, t, $J = 6.8$ Hz), 3.41 (4H, q, $J = 6.8$ Hz), 4.00 (4H, s), 5.15 (2H, d, $J = 17.1$ Hz), 5.20 (2H, d, $J = 10.5$ Hz), 5.77-5.85 (2H, m), 6.78-6.84 (4H, m), 7.41-7.46 (4H, m), 7.47 (2H, d, $J = 6.8$ Hz), 7.61-7.63 (3H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.2, 44.7, 52.8, 104.9, 107.4, 112.9, 113.7, 116.9, 128.6, 128.9, 130.8, 131.5, 132.1, 132.6, 132.9, 151.6, 152.5. IR (neat) 1577, 1508, 1398, 1353, 1066, 811, 619 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{S}$ 429.2364 ($\text{M}-\text{ClO}_4$); found 429.2365.

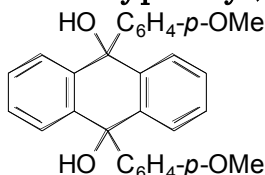
4-(Dibenzylamino)phenyl 4-(diethylamino)phenyl phenyl sulfonium perchlorate (9c)



pale yellow crystals. m.p. 95-98 °C. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.18 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.40 (4H, q, $J = 7.1$ Hz), 4.74 (4H, s), 6.78 (2H, d, $J = 9.3$ Hz), 6.88 (2H, d, $J = 9.3$ Hz), 7.20 (2H, d, $J = 7.3$ Hz), 7.24-7.29 (2H, m), 7.31-7.39 (6H, m), 7.42 (2H, d, $J = 9.3$ Hz), 7.47 (2H, dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz), 7.56-7.64 (3H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.1, 44.6, 54.3, 104.5, 108.4, 112.9, 113.9, 126.2, 127.4, 128.4, 128.9, 129.0, 130.9, 132.2, 132.7, 133.0, 136.1, 151.6, 152.9; IR (neat) 1577, 1508, 1070, 727 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{S}$ 529.2677 ($\text{M}-\text{ClO}_4$); found 529.2672.

第二章 ジヒドロアントラセンジカチオン化合物の調製とナフトール誘導体の酸化的カップリング反応

9,10-bis(4-methoxyphenyl)-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (13)

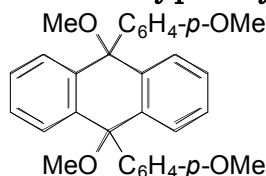


To a solution of *p*-iodoanisole (3.87 g, 16.5 mmol) in diethyl ether (20 mL) was added *n*-BuLi (6.34 mL, 2.60 M in hexane, 16.5 mmol) at -78 °C under argon, and this mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After allowed to warm to room temperature, 9,10-anthraquinone (0.87 g, 4.18 mmol) was added to the reaction

mixture, and the mixture was stirred for 12 h. The reaction was quenched with water, and organic materials were extracted with EtOAc three times, and the combined extracts were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was reprecipitation with CH₂Cl₂-hexane to give **13** (1.61 g, 91%).

Colorless crystals. m.p. 209–211 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.71 (2H, s), 3.66 (6H, s), 6.46 (4H, d, *J* = 8.8 Hz), 6.80 (4H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.41 (4H, dd, *J* = 5.8, 3.4 Hz), 7.81 (4H, dd, *J* = 5.8, 3.4 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 55.1, 74.6, 112.7, 126.4, 127.7, 128.5, 136.5, 141.0, 158.0. IR (neat) 3446, 1508, 1250, 1180, 1032, 825, 756 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₂₈H₂₄O₄: C, 79.22; H, 5.70. Found: C, 79.06; H, 5.84%.

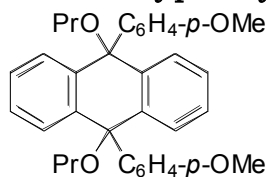
9,10-bis(4-methoxyphenyl)-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracene (20).



To a solution of **17c** (50.6 mg, 0.10 mmol) in hexafluoro-2-propanol (2.0 ml) 0 °C was added TMSOTf (40 μL, 0.22 mmol). The solution turned into dark red and the mixture was stirred for 10 min. The reaction was quenched with methanol (1.0 mL), and water (20 mL) was added to the reaction mixture, and organic materials were extracted with CH₂Cl₂ three times, and the combined extracts were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting residue was filtered off and washed with CH₂Cl₂ to give **20** as white powder. After removal of the solvent of filtrate under reduced pressure, the resulting residue was purified by preparative TLC (silica gel) to also give **20**.

White crystal. m.p. 288–289 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.09 (6H, s), 3.75 (6H, s), 6.76 (4H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.19–7.22 (4H, m), 7.33–7.35 (8H, m). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 52.0, 55.2, 78.9, 113.0, 127.6, 127.9, 128.9, 139.3, 157.8. IR (neat) 1506, 1248, 1163, 1084, 1032, 835, 798 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₃₀H₂₈O₄: C, 79.62; H, 6.24%. Found: C, 79.42; H, 6.32%.

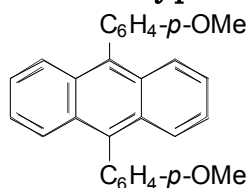
9,10-bis(4-methoxyphenyl)-9,10-dipropoxy-9,10-dihydroanthracene (17c)



To a solution of **13** (959.0 mg, 2.25 mmol) in dichloromethane (5.0 ml) was added a small amount (~10 mg) of *p*-toluenesulfonic acid and *n*-propanol (5.0 ml). The solution was stirred for 12 h at room temperature. The mixture was filtered off and washed with dichloromethane to give **17c** (1.07 g, 94%, dr 2:1).

white crystals. (major isomer) m.p. 231-233 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.95 (6H, t, $J = 7.3$ Hz), 1.60 (4H, qt, $J = 7.3, 6.2$ Hz), 3.13 (4H, t, $J = 6.2$ Hz), 3.75 (6H, s), 6.76 (4H, d, $J = 8.2$ Hz), 7.17-7.19 (4H, m), 7.35-7.37 (8H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 10.9, 23.3, 55.1, 65.2, 77.9, 112.9, 127.6, 127.6, 128.8, 139.7, 142.7, 157.8. (minor isomer) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.88-0.92 (6H, m), 1.54-1.60 (4H, m), 2.90 (4H, t, $J = 6.2$ Hz), 3.74 (6H, s), 6.72 (4H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.23-7.25 (6H, m), 7.33-7.40 (2H, m), 7.50-7.52 (4H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 11.0, 23.3, 55.1, 64.5, 77.7, 112.8, 127.7, 127.7, 127.9, 139.0, 142.6, 157.9. IR (neat) 1506, 1245, 1076, 1027, 825 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4$: C, 80.28; H, 7.13%. Found: C, 80.28; H, 7.30%.

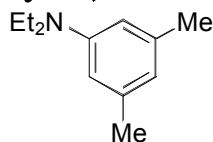
9,10-bis(4-methoxyphenyl)anthracene (**15**).



To a solution of **17c** (50.8 mg, 0.10 mmol) in hexafluoro-2-propanol (2.0 mL) 0 °C was added TMSOTf (36 μL , 0.22 mmol). The solution turned into dark red and the mixture was stirred for 10 min. To the reaction mixture was added ferrocene (76.3 mg) and the mixture was stirred for 1 h at the same temperature. The reaction was quenched with water, and organic materials were extracted with CH_2Cl_2 three times, and the combined extracts were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting residue was filtered off and washed with CH_2Cl_2 to give **15** as white powder. After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting residue was purified by preparative TLC (silica gel) to also give **15** (36.8 mg, 95%).

a pale yellow crystal. m.p. 255 °C (decomposed). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.61 (6H, s), 7.14 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.32 (4H, dd, $J = 6.8, 3.2$ Hz), 7.39 (4H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.73 (4H, dd, $J = 6.8, 3.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 55.4, 113.8, 124.8, 127.0, 130.2, 131.1, 132.3, 136.7, 158.9. IR (neat) 1510, 1242, 1219, 1174, 1030, 822, 775 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_2$ 391.1599 ($\text{M}+1$); found 391.1671.

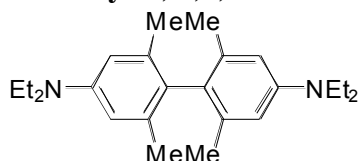
N,N-Diethyl-3,5-dimethylaniline (**21**).



To a suspension of NaH (3.9 g, 60% dispersion in mineral oil, 98 mmol) in THF (50 mL) at 0 °C was added an aniline (40 mmol) under argon. The reaction mixture was stirred at the same temperature for 0.5 h. After an alkyl iodide (96 mmol) was added, the mixture was stirred at room temperature for 3 h. The reaction was quenched with water, and organic materials were extracted with EtOAc three times. The combined

extracts were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by recrystallization from ethanol. white crystals. m.p. 44–45 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.14 (6H, t, *J* = 6.8 Hz), 2.26 (6H, s), 3.31 (4H, q, *J* = 6.8 Hz), 6.31 (2H, s), 6.31 (1H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 12.7, 21.9, 44.3, 109.8, 117.4, 138.7, 147.9. IR (neat) 1595, 1487, 1356, 1219, 814 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₁₂H₁₉N: C, 81.30; H, 10.80; N, 7.90%. Found: C, 81.14; H, 10.72; N, 7.70%.

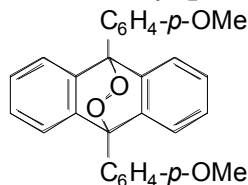
***N,N,N',N'*-Tetraethyl-2,2',6,6'-tetramethylbenzidine (22)**



To a solution of **17c** (120.0 mg, 0.24 mmol) in hexafluoro-2-propanol (2.0 mL) at 0 °C was added TMSOTf (85 μL, 0.48 mmol). The solution turned into dark red and the mixture was stirred for 10 min. To the reaction mixture was added 3,5-dimethyl-*N,N*-diethylaniline (70.4 mg, 0.40 mmol) and the mixture was stirred for 1 h at the same temperature. The reaction was quenched with water, and organic materials were extracted with CH₂Cl₂ three times, and the combined extracts were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the resulting residue was filtered off and washed with CH₂Cl₂ to give **15** as white powder. After removal of the solvent of filtrate under reduced pressure, the resulting residue was purified by preparative TLC (silica gel) to also give **15** along with *N,N,N',N'*-tetraethyl-2,2',6,6'-tetramethylbenzidine **22** (63.0 mg, 90%).

white crystals. m.p. 119–120 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.18 (12H, t, *J* = 6.8 Hz), 1.87 (12H, s), 3.34 (8H, q, *J* = 6.8 Hz), 6.45 (4H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 12.9, 20.8, 44.2, 111.0, 128.3, 137.0, 146.4. IR (neat) 2964, 1601, 1473, 1373, 1286, 1198, 825 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₂₄H₃₆N₂: C, 81.76; H, 10.29; N, 7.95%. Found: C, 81.50; H, 10.31; N, 7.69%.

9,10-bis(4-methoxy-phenyl)-9,10-epidioxyanthracene (23)



9,10-bis(4-methoxy-phenyl)anthracene **15** (208.4 mg, 0.53 mmol) was dissolved in 10 ml chloroform with a small amount (~ 2 mg) of the methylene blue dry. Oxygen was supplied to the solution through a medium glass frit for fifteen minutes prior to and throughout the duration of irradiation. Irradiation was supplied by mercury lump. Irradiation was stopped after all of the starting material was consumed in about 4 hours. After irradiation the solution was evaporated to dryness and purified by column chromatography (AcOEt) to give **23** (218.2 mg, 97%) as white crystals.

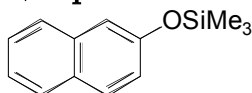
white crystals. m.p. 175 °C (decomposed). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.92 (6H, s), 7.12-7.22 (12H, m), 7.59-7.63 (4H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 55.3, 83.9, 113.6, 123.3, 124.9, 127.4, 128.6, 140.3, 159.1. IR (neat) 1515, 1457, 1249, 1180, 1031, 908, 827, 761 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_4$ 423.1588 (M+1); found 423.1587.

Typical experimental procedure for the synthesis of trialkyl(naphthalene-2-yloxy)silane.

To 2-naphthol (2.40 g, 16.6 mmol) in benzene (20 ml) and triethylamine (4.0 ml, 28.6 mmol) was added trimethylchlorosilane (2.57 ml, 20.2 mmol) dropwise with stirring. After 1 h at reflux, the solution was cooled and the triethylamine hydrochloride filtered. The residue on evaporation of solvent was distilled to give **32** (2.80 g, 78%).

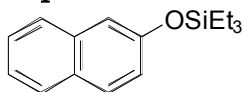
Triethyl(naphthalene-2-yloxy)silane (**33**) and triisopropyl(naphthalene-2-yloxy)silane (**34**) were purified by column chromatography (hexane–AcOEt).

Trimethyl(naphthalene-2-yloxy)silane (**32**)



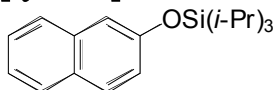
colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.29 (9H, s), 7.06 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz), 7.18 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 7.31 (1H, dd, $J = 7.8, 7.3$ Hz), 7.40 (1H, dd, $J = 6.8, 6.8$ Hz), 7.67 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 7.71 (1H, d, $J = 8.7$ Hz), 7.75 (1H, $J = d, 8.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 0.2, 114.9, 122.0, 123.8, 126.1, 126.6, 126.7, 127.6, 129.3, 134.5, 152.9. IR (neat) 1629, 1598, 1508, 1467, 1251, 1218, 1170, 968, 925, 836, 742 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OSi}$: C, 72.17; H, 7.45%. Found: C, 72.24; H, 7.41%.

Triethyl(naphthalene-2-yloxy)silane (**33**)



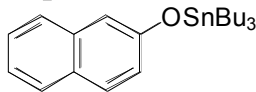
colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.79 (6H, q, $J = 8.0$ Hz), 1.02 (9H, t, $J = 8.0$ Hz), 7.08 (1H, dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz), 7.19 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 7.28-7.33 (1H, m), 7.37-7.42 (1H, m), 7.67 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.70 (1H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 5.1, 6.7, 114.5, 121.9, 123.6, 126.0, 126.5, 127.5, 129.1, 129.2, 134.5, 153.2. IR (neat) 2954, 2875, 1598, 1508, 1465, 1270, 1257, 1218, 1172, 968, 923, 850, 808, 740 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OSi}$: C, 74.36; H, 8.58%. Found: C, 74.47; H, 8.77%.

Triisopropyl(naphthalene-2-yloxy)silane (**34**)



colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.12 (18H, d, $J = 7.6$ Hz), 1.30 (3H, septet, $J = 7.6$ Hz), 7.11 (1H, dd, $J = 8.8, 2.0$ Hz), 7.20 (1H, s), 7.28-7.33 (1H, m), 7.39 (1H, dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz), 7.66 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.69 (1H, d, $J = 9.2$ Hz), 7.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.8, 18.0, 114.3, 121.9, 123.5, 125.9, 126.5, 127.5, 129.0, 129.1, 134.5, 153.7. IR (neat) 2942, 2865, 1629, 1598, 1508, 1465, 1270, 1257, 1220, 1172, 968, 927, 881, 848, 808, 744, 667 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{OSi}$: C, 75.94; H, 9.39%. Found: C, 75.78; H, 9.63%.

Tributyl(naphthalene-2-yloxy)stannane (**35**)¹



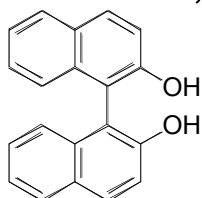
Bu₃SnOMe (0.95 ml) was added dropwise to a solution of 2-naphthol (425.3 mg, 2.95 mmol) in 1,2-dichloroethane (10 ml) at reflux. The mixture was stirred for 3 h. The residue on evaporation of solvent was distilled to give **35** (1.23 g, 96%).

colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.90 (9H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.28-1.40 (12H, m), 1.60-1.70 (6H, m), 6.93 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 6.98 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz), 7.21 (1H, dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz), 7.34 (1H, dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz), 7.58 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.64 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz)

Typical experimental procedure of the oxidative coupling of naphthol derivatives.

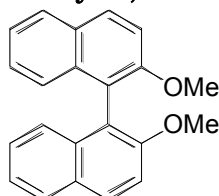
To a stirred solution of **17c** (141.9 mg, 0.28 mmol) in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (2.0 ml) was added Me₃SiTfO (0.112 ml, 0.31 mmol) at 0 °C. After 10 minutes 2-naphthol (56.3 mg, 0.40 mmol) was added to the solution at 0 °C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The reaction was quenched with phosphate buffer (pH 7). Organic materials were extracted with CH₂Cl₂ three times and the combined extracts were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by PTLC (hexane–AcOEt–CH₂Cl₂ 4:1:2) to give **30a** (27.6 mg, 49%) as white crystals.

1,1'-Binaphthalene-2,2'-diol (**30a**)



white crystals. m.p. 215-220 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.07 (2H, s), 7.13 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.26-7.32 (2H, m), 7.33-7.38 (4H, m), 7.87 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, *J* = 9.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 110.7, 117.6, 123.9, 124.1, 127.3, 128.3, 129.3, 131.3, 133.2 152.6. IR (neat) 3401, 1617, 1592, 1380, 1139, 815, 750 cm⁻¹. Anal. Calcd. for C₂₀H₁₄O₂: C, 83.90; H, 4.93%. Found: C, 83.77; H, 5.10%.

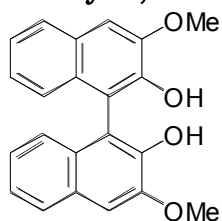
2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalene (**28**)²



white crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.75 (6H, s), 7.09 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.17-7.22 (2H, m), 7.28-7.33 (2H, m), 7.44 (2H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.85 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.96 (2H, d, *J* = 9.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 56.9, 114.1, 119.4, 123.4, 125.1, 126.2, 127.8, 129.1, 129.3, 133.8, 154.8. IR (neat) 1739, 1508, 1455, 1365, 1228, 1216,

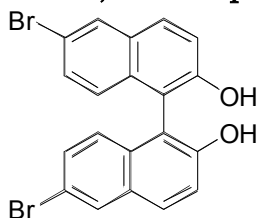
808 cm⁻¹.

3,3'-Dimethoxy-1,1'-binaphthalene-2,2'-diol (30b)^{3, 4}



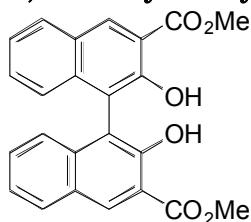
white crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.09 (6H, s), 5.88 (2H, s), 7.11-7.18 (4H, m), 7.29-7.34 (4H, m), 7.77 (2H, d, *J* = 8.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 55.9, 106.2, 114.3, 124.0, 124.5, 124.6, 126.8, 128.8, 129.0, 143.6, 147.2. IR (neat) 3505, 1461, 1425, 1255, 1166 cm⁻¹.

6,6'-Dibromo-1,1'-binaphthalene-2,2'-diol (30c)^{3, 4}



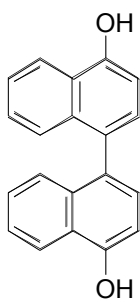
pale yellow crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.02 (2H, s), 6.96 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.37 (2H, dd, *J* = 9.2, 2.0 Hz), 7.39 (2H, d, *J* = 9.2 Hz), 7.99 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 8.05 (2H, d, *J* = 2.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 110.5, 117.9, 118.9, 125.8, 130.4, 130.5, 130.7, 130.8, 131.8, 152.9. IR (neat) 3473, 3230, 2919, 1585, 1498, 1213, 1168, 927, 881, 813 cm⁻¹.

Dimethyl 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthalene-3,3'-dicarboxylate (30d)³



pale yellow crystals. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.04 (6H, s), 7.13-7.16 (2H, m), 7.31-7.36 (4H, m), 7.89-7.93 (2H, m), 8.67 (2H, br s), 10.70 (2H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 52.7, 114.0, 116.8, 123.8, 124.5, 127.0, 129.3, 129.6, 132.7, 137.0, 153.8, 170.4. IR (neat) 3208, 1671, 1506, 1434, 1317, 1280, 1213, 1076, 796 cm⁻¹.

1,1'-Binaphthalene-4,4'-diol (30e)

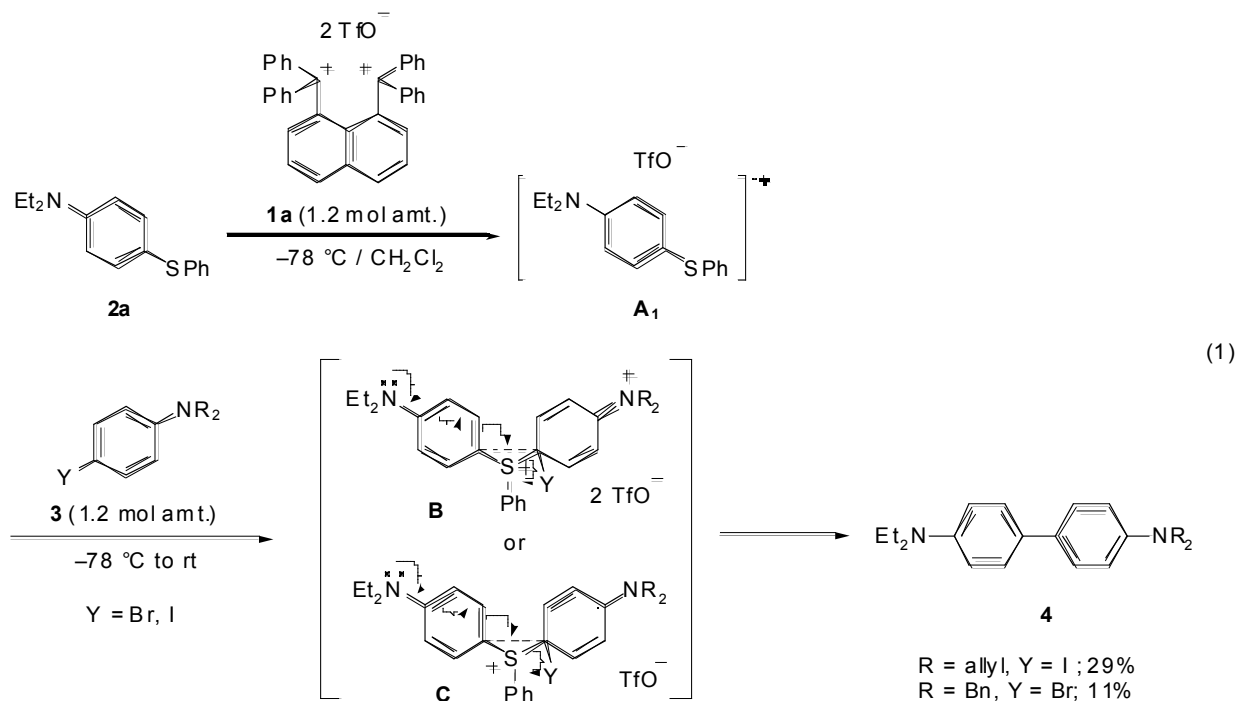


white crystals. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.52 (2H, br s), 6.91 (2H, d, $J = 7.6$ Hz), 7.27-7.31 (4H, m), 7.35 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.46 (2H, dd, $J = 8.0, 7.2$ Hz), 8.26 (2H, d, $J = 8.4$ Hz). IR (neat) 3307, 2919, 1716, 1683, 1558, 1540, 1506, 1340, 1261 cm^{-1} .

総括

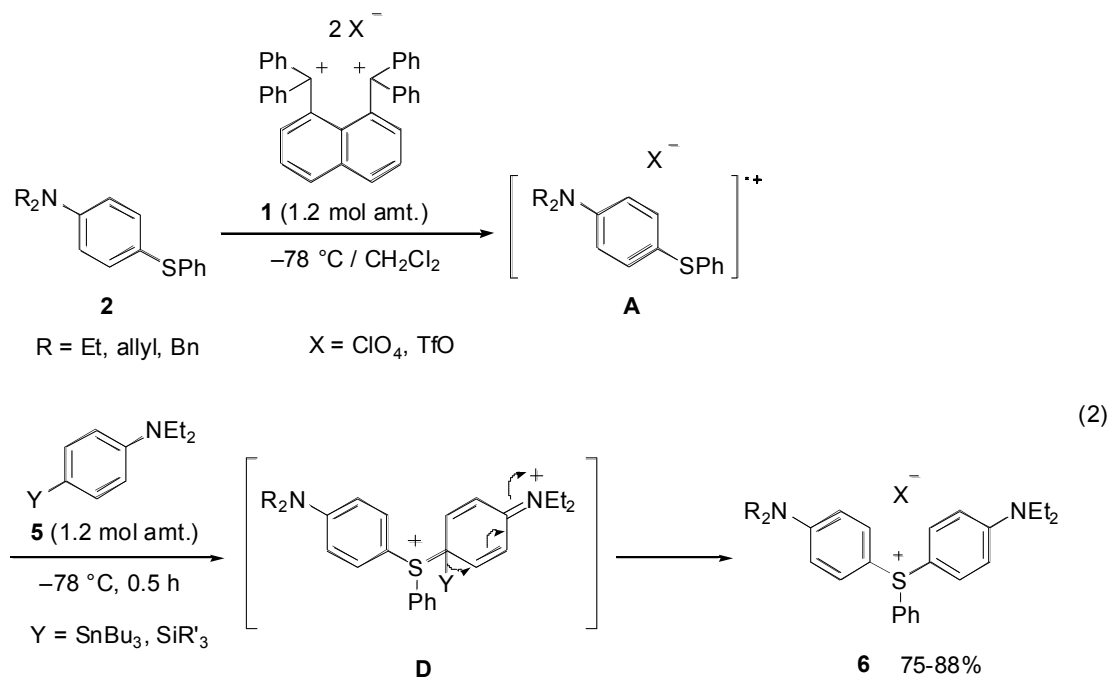
本論文は、有機酸化剤であるトリアリールメチリウム化合物の調製とそれを 2 電子酸化剤に用いたカップリング反応について述べたものである。

第一章では、ナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** を用いた 2 種類の酸化的カップリング反応について述べた。第一節では 2 種類のアニリン誘導体を用いる非対称ベンジジン合成について述べた。塩化メチレン中 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で *N,N*-ジエチル-4-フェニルチオアニリン **2a** をジカチオン化合物 **1** で処理すると、1 電子酸化によってラジカルカチオン **A₁** を生成する。この溶液に、パラ位に臭素あるいはヨウ素置換基を有する *N,N*-ジアルキルアニリン **3** を作用させて室温まで昇温することにより、それぞれのアニリンのパラ位同士でクロスカップリング反応が進行し、非対称ベンジジン **4** が得られることを明らかにした。この反応はスルホニウム中間体 **B** または **C** を経由し、アリール基の転位によって炭素-炭素結合を生成している (式 1)。



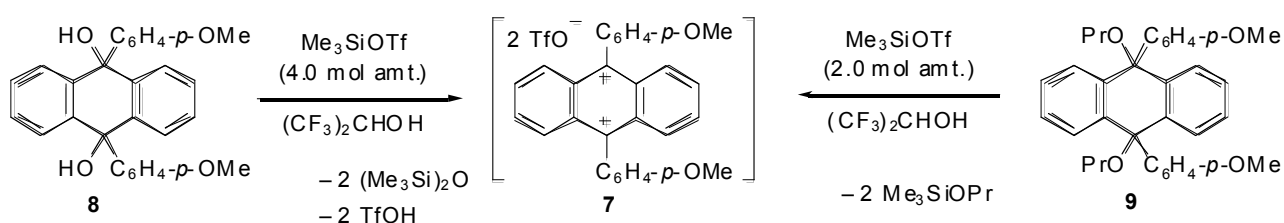
第二節では、ジカチオン化合物 **1** を用いたトリアリールスルホニウム塩合成について述べた。先と同様に *p*-フェニルチオアニリン **2** にジカチオン化合物 **1** を作用させてラジカル

カチオン **A** を調製し、これにパラ位にスタンニルあるいはシリル基を有する *N,N*-ジエチルアニリン **5** を -78°C で作用させると、**2** の硫黄原子上に **5** 由来のアリール基を有するトリアリールスルホニウム塩 **6** が得られることを見出した。この反応では、スルホニウム中間体 **D** から転位が起こる前にパラ位のスタンニル基やシリル基がカチオンとして脱離して、スルホニウム塩 **6** を生じていると考えられる (式 2)。

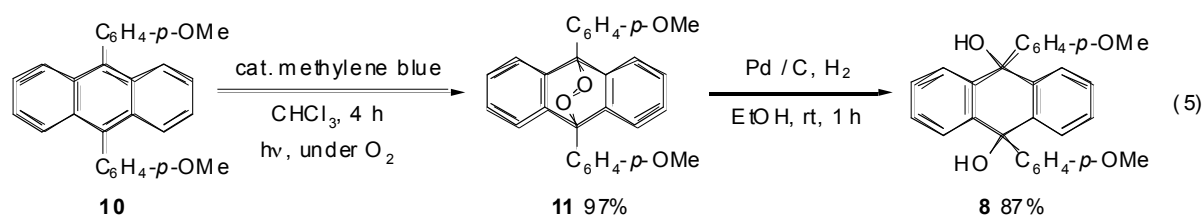


第二章では、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **7** の調製法とそれを用いた酸化反応について述べた。第一節では、ジカチオン化合物 **7** の調製法と再生法について述べた。ジカチオン化合物 **7** の前駆体としてビス(アルキルエーテル)を用いることを考え、いくつかのビス(アルキルエーテル)の合成を試みたところ、ビス(プロピルエーテル) **9** は容易に精製できたが、他のビス(アルキルエーテル)は精製時に微量の不純物を取り除くことができなかった。**9** を用いるとジオール **8** を **7** の前駆体とした場合とは異なり、酸を発生させることなく、しかも半量のシリル化剤でジカチオン化合物 **7** を調製できる。

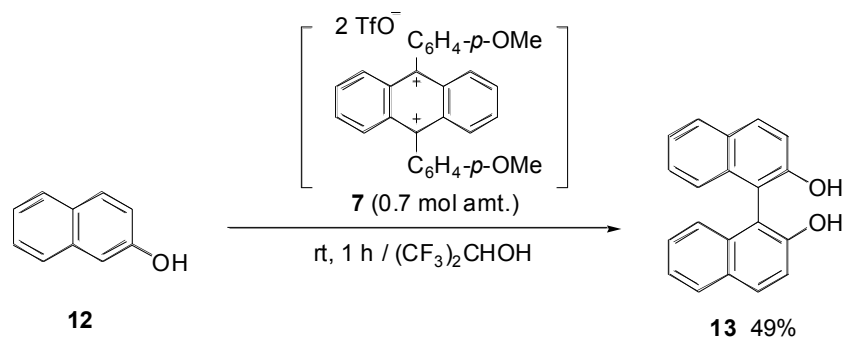
Scheme 1.



また、ジカチオン化合物 **7** の還元体であるジアリールアントラセン **10** をジカチオン化合物の生成に再利用するため、ジオール **8** への再生法を検討した。その結果、ジアリールアントラセン **10** はペルオキシド **11** を経て 2 段階でジオール **8** へと収率よく変換できることがわかった。すなわち、ジアリールアントラセン **10** に酸素雰囲気下で紫外線照射するとペルオキシド **11** が得られ、これをパラジウム-炭素を用いて水素添加することによりジオール **8** を与える。



第二節では、ジヒドロアントラセンジカチオン化合物 **7** を用いたナフトールの酸化的カップリングについて述べた。ジカチオン化合物 **7** の HFIP 溶液に 2-ナフトール **12** を加えたところ、**12** の 1 位同士でカップリングが進行したビナフトール **13** が得られた。また、他の有機酸化剤であるナフタレンジイルジカチオン化合物 **1** やアミニウムラジカル $((4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-)$ で本カップリング反応を行うと収率が低いことから、ジカチオン化合物 **7** の有機酸化剤としての有用性を示すことができた。



以上のように筆者は、ジカチオン化合物 **7** の調製法と再生法を確立し、ジカチオン化合物 **1** や **7** を用いた酸化的カップリング反応を開発した。

参考論文

序論

1. “Comprehensive Organic Synthesis”, ed. By B. M. Trost and I. Fleming, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford (1991).
2. (a) A. A. Frimer, *Synthesis*, **1977**, 578. (b) G. M. Rubbottom and R. Marrero, *Synth. Commun.*, **11**, 505 (1981).
3. J. Meinwald, J. Crandall, and W. E. Hymans, *Org. Synth.*, **V**, 866 (1973).
4. A. Inoue, K. Kitagawa, H. Shinokubo, and K. Oshima, *Tetrahedron*, **56**, 9601 (2000).
5. V. Nair, S. B. Panicker, L. G. Nair, T. G. George, and A. Augustine, *Synlett*, **2003**, 156.
6. (a) L. I. Smith, H. H. Hoehn, and A. G. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1863 (1940). (b) L. F. Fieser, *Org. Synth.*, **II**, 430 (1943).
7. (a) D. L. Coffen, D. A. Katonale, and F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3966 (1974). (b) G. Ohloff and W. Pickenhagen, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 880 (1969).
8. (a) Y. Kobayashi, T. Taguchi, T. Morikawa, E. Tokuno, and S. Sekiguchi, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.*, **28**, 262 (1980). (b) Y. Ito, T. Konoike, T. Harada, and T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1487 (1977).
9. M. Schmittel and A. Burghart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2550 (1997).
10. D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, and I. D. Menzies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 2055.
11. E. Steckhan, *Top Curr. Chem.*, **1**, 142 (1987).
12. W. Schmidt and Eberhard Steckhan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 673 (1978).
13. L. Ebersson and B. Larsson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **41**, 367 (1987).
14. Georg Pohnert, *J. Pract. Chem.*, **342**, 731 (2000).
15. (a) Y. Kita, M. Egi, M. Ohtsubo, T. Saiki, T. Takada, and H. Tohma, *Chem. Commun.*, **1996**, 2225. (b) Y. Kita, H. Tohma, M. Inagaki, K. Hatanaka, T. Yakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2175 (1992).
16. Y. Kita, H. Tohma, K. Hatanaka, T. Takeda, S. Fujita, S. Mitoh, H. Sakurai, and S. Oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3684 (1994).
17. D. F. Duxbury, *Chem. Rev.*, **93**, 381 (1993).
18. W. Bonthron and D. H. Reid, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2773.
19. (a) G. M. Dubowchik and S. Radia, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5257 (1997). (b) Y. Lapidot, N. Groot, M. Weiss, R. Peled, and Y. Wolman, *Biochim. Biophys. Acta*, **138**, 241 (1967).
20. T. Suzuki, J. Nishida, and T. Tsuji, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1329 (1997).
21. (a) T. Saitoh, S. Yoshida, and J. Ichikawa, *Org. Lett.*, **6**, 4563 (2004). (b) T. Saitoh, S. Yoshida, and J. Ichikawa, *J. Org. Chem.*, **71**, 6414 (2006).
22. H. Wang and F. P. Gabbaï, *Org. Lett.*, **6**, 4563 (2005).
23. T. Saitoh and J. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9696 (2005).
24. 吉田優、修士論文、東京大学 (2005).

25. 齋藤輝伸、博士論文、東京大学 (2004).

第一章

1. (a) T. Saitoh, S. Yoshida, and J. Ichikawa, *Org. Lett.*, **6**, 4563 (2004). (b) T. Saitoh, S. Yoshida, and J. Ichikawa, *J. Org. Chem.*, **71**, 6414 (2006).
2. (a) G. E. Johnson, K. M. McGrane, and M. Stolka, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 175 (1995). (b) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, and Y. Shiota, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2177 (1999). (c) G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998). (d) G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998). (e) N. S. Cariciftci, L. Smilowitz, A. Heeger, and F. Wudl, *Science*, **258**, 1474 (1992). (f) V. Getautis, A. Stanisauskaite, O. Paliulis, S. Uss, and V. Uss, *J. Prakt. Chem.*, **342**, 58 (2000).
3. M. Kurihara and N. Yoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2429 (1967).
4. M. Periasamy, K. N. Jayakumar, and P. Bharathi, *J. Org. Chem.*, **65**, 3548 (2000).
5. Y. Jiang, C. Xi, and X. Yang, *Synlett*, **2005**, 1381.
6. C. Xi, Y. Jiang, and X. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3909 (2005).
7. (a) N. Vettorazzi, H. Fernandez, J. J. Silber, and L. Sereno, *Electrochim. Acta*, **35**, 1081 (1990). (b) T. Mizoguchi and R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2058 (1962). (c) W. L. Carrick, G. L. Karapinka, and G. T. Kwiatkowski, *J. Org. Chem.*, **34**, 2388 (1969). (d) J. G. López-cortés, G. Penieres-Carrillo, M. C. Ortega-Alfaro, R. Gutiérrez-Pérez, R. A. Toscano, and C. Alvarez-Toledano, *Can. J. Chem.*, **78**, 1299 (2000).
8. H. Imaizumi, S. Sekiguchi, and K. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 948 (1977).
9. Y.-C. Chen, G.-S. Huang, C.-C. Hsiao, and S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8549 (2006).
10. (a) J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **37**, 4241 (1999). (b) L. Porres, H. Deleuze, and Y. Landais, *J. Chem. Soc., Trans. 1*, **2002**, 2198. (c) J. L. Dektar and N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6004 (1990).
11. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Org. Chem.*, **43**, 3055 (1978).
12. S. R. Akhtar, J. V. Crivello, and J. L. Lee, *J. Org. Chem.*, **55**, 4222 (1990).
13. S. Imazeki, M. Sumino, K. Fukasawa, M. Ishihara, and T. Akiyama, *Synthesis*, **2004**, 1648.

第二章

1. 齋藤輝伸、博士論文、東京大学 (2004).
2. 吉田優、修士論文、東京大学 (2005).
3. F. Toda, K. Tanaka, and S. Iwata, *J. Org. Chem.*, **54**, 3007 (1989).
4. M. Nakajima, I. Miyishi, K. Kanayama, S. Hashimoto, M. Noji, and K. Koga, *J. Org. Chem.*, **64**, 2264 (1999).
5. Z. Luo, Q. Liu, L. Gong, X. Cui, A. Mi, and Y. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4532 (2002).
6. J. Doussot, A. Guy, and C. Ferroud, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2545 (2000).
7. M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6632 (2005).

実験の部

1. J. Bloxham and C. P. Dell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 989.
2. H. Tohma, H. Morioka, S. Takizawa, M. Arisawa, and Y. Kita, *Tetrahedron*, **57**, 345 (2001).
3. T. Sakamoto, H. Yonehara, and C. Pac, *J. Org. Chem.*, **62**, 3194 (1997).
4. S.-W. Hon, C.-H. Li, J.-H. Kuo, N. B. Barhate, Y.-H. Llu, Y. Wang, and C.-T. Chen, *Org. Lett.*, **3**, 869 (2001).

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導御鞭撻を賜りました本学教授奈良坂絃一先生に心から感謝致します。

また、本研究を進めるにあたり、直接御指導して頂きました本学助教授市川淳士先生に深く感謝致します。

実験を進める上で、数々の有益な御助言を頂きました九州工業大学助教授北村充先生、本学助手山根基博士、本学特任助手千葉俊介博士に感謝致します。

また、研究を行う上で直接、指導や助言をしてくださいました、キャノン株式会社 齋藤輝伸博士、京都大学博士1年吉田優氏に深く感謝致します。

試料の元素分析を行って頂きました、化学教室元素分析室佐伯喜美代氏に感謝致します。

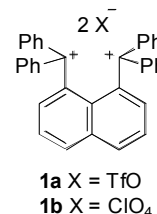
研究生活の楽しさ、厳しさを共に分かち合った田辺寛幸氏、服部岳氏、山本弘樹氏、Guillaume Lapointe 氏をはじめとする奈良坂研究室の皆様に深く感謝致します。

最後に、研究生活を経済的、精神的に支えてくださった、父 幸三、母 弘子、妹 由香里に心より感謝致します。

2007 年 2 月 2 日

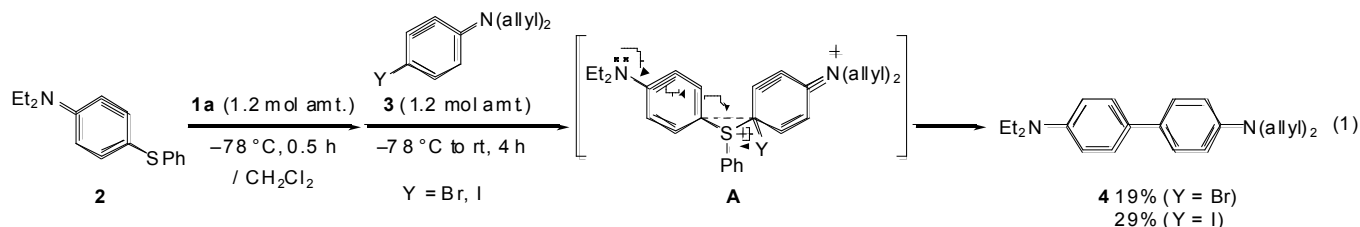
1. 序

トリフェニルメチリウム化合物 ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$) は、ヒドリド捕捉などの酸化剤として働くことが知られている。しかし、その酸化力は -0.11 V (vs Fc/Fc^+ , $\text{Fc} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) と弱く、また求核性のある化合物はカチオン中心を攻撃するため、これらの酸化には利用できない。そこで当研究室では、2つのカチオン部位をナフタレンの1,8位で架橋したナフタレン-1,8-ジイルビス(ジフェニルメチリウム)化合物 **1** を開発し、これを2電子酸化剤として用いることでアニリン類の酸化的カップリング反応が進行することを見出した。

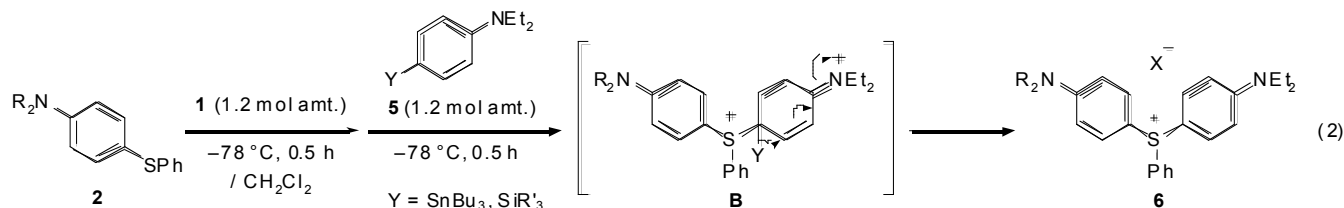


2. ナフタレン-1,8-ジイルビス(ジフェニルメチリウム)化合物 **1** を用いる酸化的カップリング反応

筆者は卒業研究において、フェニルチオアニリン **2** にジカチオン化合物 **1** を作用させると、安定なラジカルカチオンになることを見出した。本修士課程では、このラジカルカチオンに求核剤を作用させてカップリング反応を試みた。 -78°C でフェニルチオアニリン **2** にジカチオン化合物 **1** を作用させた後、求核剤として4-ハロゲン置換アニリン **3** を加えて室温まで昇温すると、アニリン **2,3** のパラ位同士でクロスカップリング反応が進行し、半導体や光学素子などの有機材料として注目される非対称ベンジジン **4** が得られた (式1)。この反応はスルホニウム中間体 **A** を与えた後に転位が起こり、炭素-炭素結合が生成して **4** を与えると考えている。



一方、同様にフェニルチオアニリン **2** からラジカルカチオンを発生させた後、4位にスズあるいはケイ素置換基を有するアニリン **5** を加えると、反応は -78°C で速やかに進行し、**2** の硫黄原子上に **5** 由来のアリール基が結合したトリアリールスルホニウム塩 **6** を良好な収率で与えることがわかった (式2)。この反応では置換基 Y がカチオンとして脱離し易いため、スルホニウム中間体 **B** から転位が起こる前に置換基 Y が脱離し **6** が生成している。



R	Y	X	Yield/%	R	Y	X	Yield/%
Et	SnBu_3	ClO_4	88	Et	SiMe_2Ph	TfO	73
Et	SiMe_2Ph	ClO_4	80	Bn	SiMe_2Ph	ClO_4	83

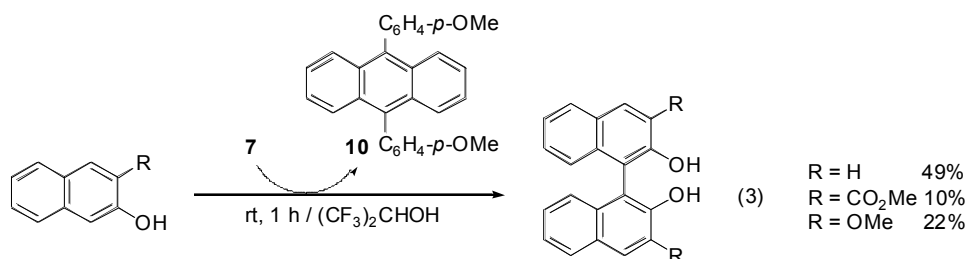
3. 9,10-ビス(4-メトキシフェニル)-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ビスイリウム化合物 **7** の調製

とその酸化的カップリング反応

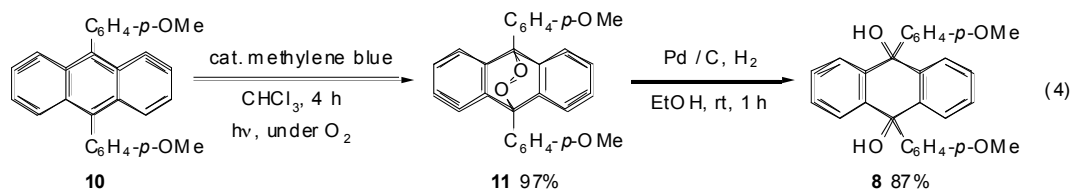
ジカチオン化合物 **1** はアニリン類の酸化には効果的であるが、アニソールは酸化できない。そこで、ジカチオン化合物 **1** より高い酸化力を有するジカチオン化合物を調製し、ジカチオン化合物 **1** では酸化できなかった基質に用いることを目指した。このような目的で、当研究室では 2 つのカチオン部位が 2 つのフェニレン基で架橋されたジカチオン化合物 **7** を考案し、ジオール **8** から調製した。ただし、ジカチオン化合物 **7** はその単離に成功しておらず、反応に用いる際には系中で調製しそのまま用いる必要がある。

この際、ジオール **8** をジカチオン化合物 **7** の前駆体として用いていたため、調製時に 2 倍モル量の強酸が発生するという問題点があった (Scheme 1, path A)。そこで筆者は、前駆体について再検討し、合成の容易なビス(プロピルエーテル) **9** を前駆体にすると酸が発生することなくジカチオン化合物 **7** が調製できることを見出した (Scheme 1, path B)。

ジカチオン化合物 **8** をヘキサフルオロイソプロピルアルコール中で調製し、これにナフトールを加えて酸化的二量化反応を試みたところ、金属触媒の配位子などに広く利用されているビナフトールが得られることがわかった (式 3)。この際、**7** は 2 電子還元を受けたジアリールアントラセン **10** として回収された。



反応によって生じた **7** の還元体 **10** は、ペルオキシド **11** への酸素酸化と水素添加の 2 段階を経てジオール **8** へ戻すことにより、再利用が可能になった (式 4)。



以上のように筆者は、2 電子酸化剤となるジカチオン化合物 **7** の調製法と再生法を確立するとともに、ジカチオン化合物 **1** や **7** を用いた酸化的カップリング反応を開発した。