

平成 17 年度修士論文

ビス（トリアリールメチリウム）化合物の創製と
酸化的カップリング反応への応用

平成 18 年 2 月 3 日

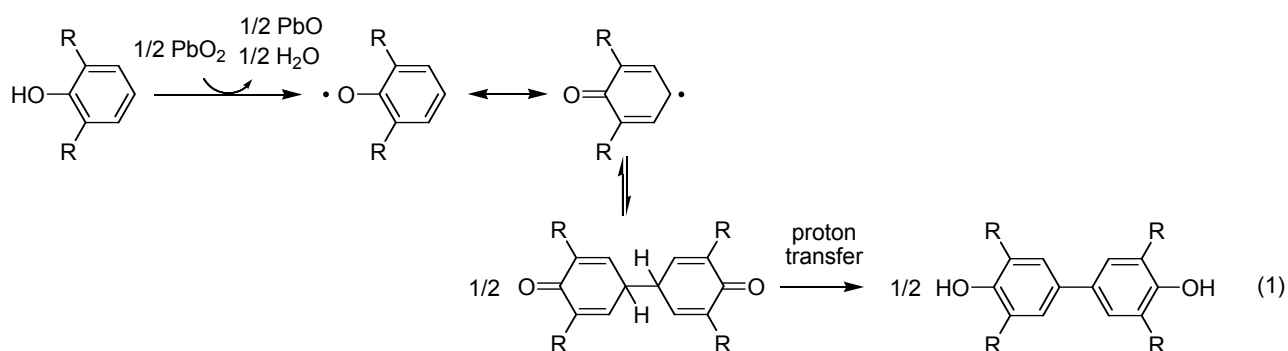
東京大学大学院理学系研究科化学専攻

有機合成化学研究室

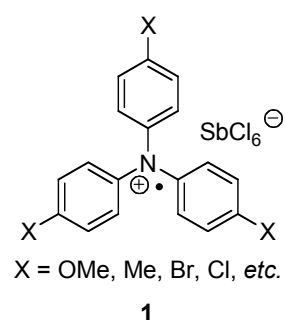
吉田 優

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ことを指し、オレフィンのエポキシ化²やアルコールにクロム酸を作用させアルデヒドにする反応³などがこれに当てはまる。一方、酸化の解釈を広げた広義の酸化では、基質が電子を奪われる反応として扱える。従って、フェノールを二酸化鉛で酸化してビアリールを生成する反応（式 1）⁴など、電子移動を経由する反応も該当するようになる。式 1 の反応は、フェノールが 1 電子酸化されてフェノキシラジカルになり、これが二量化するという形式で進行する。

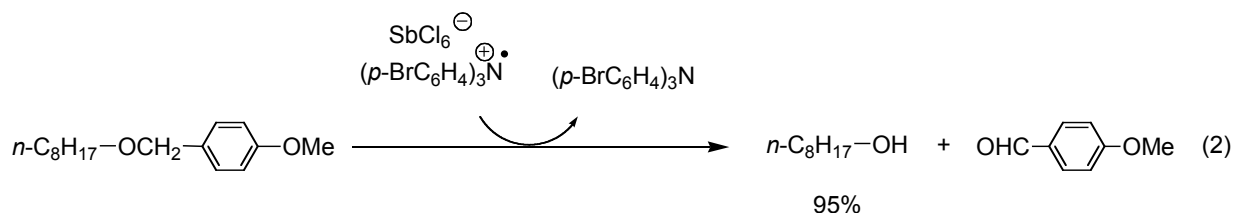


上述のカップリング反応をはじめとして、1 電子移動を経由するような酸化反応には重要な反応が多い。また、近年になって、非常に多くの有機反応が、実は 1 電子移動を経て進行することも判明しつつある⁵。このような、電子移動に有効な酸化剤としては、無機酸化剤が主流であり、特に Ce(IV)⁶、Fe(III)⁷、Ag(I)⁸、Cu(II)⁹などの金属化合物がよく用いられている。一方、有機化合物でも電子移動に有効な酸化剤はあるが、その数は少ない¹⁰。有機酸化剤の中で、ラジカルカチオン化合物が電子移動に有効であることが知られている¹¹。しかし、近年まで、酸化剤として実用的なラジカル



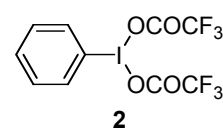
カチオンはアミニウムラジカル **1**¹²のみであった。アミニウムラジカルの還元電位は高く、電子移動酸化にも十分な酸化力を有し、しかも芳香環上の置換基によって、還元電位を 0.16 V から 1.72 V (vs. Fc/Fc⁺, Fc = Fe(C₅H₅)₂) まで大きく変えることができる¹³。その反応例としては、ヒドロキシ基の保護基である *p*-メトキシベンジル基の酸化的な除去（式 2）¹⁴が挙げられる。しかし、アミニウムラジカルは、反応後に還元されてアミンを生成するため、

これが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¹⁵もあり、適用できる反応に制約もある。このため、新たな有機電子移動酸化剤の開発が望まれている。

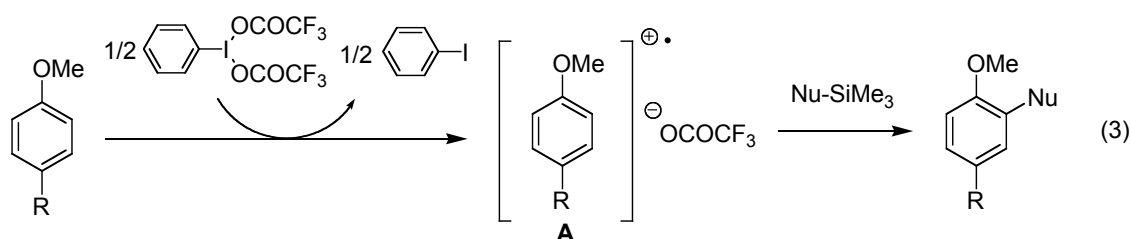


最近になって、ヨードベンゼンビス(トリフルロアセタート) (PIFA)

2¹⁶を用いた1電子酸化を鍵とするカップリング反応が数例報告されている¹⁷。例えば、メトキシベンゼン類のカップリング反応(式3)¹⁸があり、

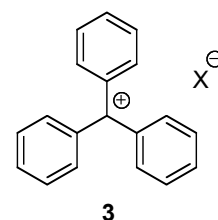


この反応では、1電子酸化の中間体であるラジカルカチオン **A** の生成が ESR 測定で確認されている。



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。そこで筆者は、電子移動に適した構造を設計することで新しい種類の有機酸化剤を創製することとした。

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よぶ) **3**¹⁹は、フェニル基の共鳴効果と立体的な嵩高さのため、室温でも単離できる安定なカルボカチオンの1つである。トリチルカチオンには、ヒドリド引き抜き反応(式4)

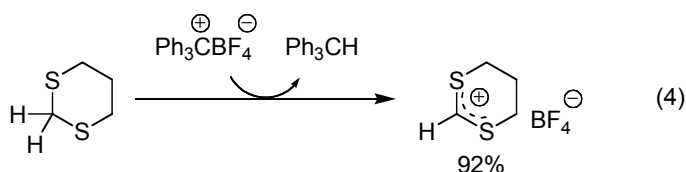


$\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4, \text{etc}$

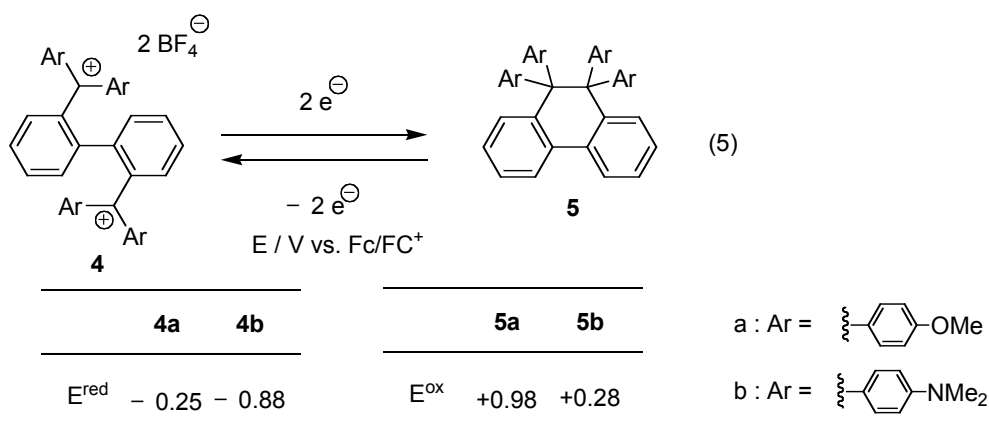
²⁰に用いられる酸化剤としての働きがあり、形式的には基質

からヒドリドを引き抜いて、トリフェニルメタンとなる。ただし、その還元電位(−0.11 V (vs Fc/Fc⁺))は低く、トリチルカチオンを用いた1電子酸化は実用的でない。また、アミンなどはカチオン中心へ付加する²¹ため、トリチルカチオンはこれらの求核性化合物の酸

化にも問題を残している。



このように、1 電子酸化剤としては欠点のあるトリチルカチオンだが、これを分子内に 2 つ配したビス(トリアリールメチリウム) (以下、ジカチオン化合物とよぶ) には、興味深い電気化学的挙動が報告されている²²。すなわち、ビフェニル構造を有するジカチオン化合物 **4** のサイクリックボルタンメトリー測定 (以下、CV 測定とよぶ) において、2 電子分の還元波が観測されて、ジヒドロフェナントレン **5** となり、その酸化過程においては、**5** の 2 電子分の酸化波が観測されるとの報告がある (式 5)。



ジカチオン化合物 **4** は、還元過程で 2 電子を受け取り、カチオン炭素間に結合を形成して安定な中性化合物 **5** に変換されている。このことは、ジカチオン化合物が 2 電子分の酸化剤になることを示唆している。しかも、生成物が安定な中性分子であるため、電子移動のみを行う酸化剤として好都合である。ただし、これまで電気化学的挙動が調べら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になっており、電圧への応答性などを中心に研究され、カチオンとしての安定性が求められていた。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に限られており、その還元電位はトリチルカチオンよりも低く、有機酸化剤としての検討はなされていなかった。

そこで、電子移動に有効な有機酸化剤を創製するため、これらの知見を元にジカチオン化合物の構造を設計することとした。まず第一に、トリチルカチオンの還元電位では、酸化力が十分でなかったことから、還元電位の向上を目指した。酸化剤の還元電位を高くす

るためには、酸化剤とそれが還元された化合物とのエネルギー差を大きくすればよい。そこで、ジカチオン化合物をより不安定にし、その還元体がより安定になる系を設計することとした。また第二に、求核性化合物の酸化も行えるよう、そのカチオン中心への付加を立体障害によって防ぐことを考え、カチオン中心の周りを嵩高くすることとした。

こうした設計指針に基づき、2 つのトリチルカチオン部位を芳香環で繋いだジカチオン化合物 (図 1) を考案した。ジカチオン化合物は、1 つの分子に 2 つのカチオン部位があるため、モノカチオンであるトリチルカチオンよりも不安定な化合物と予想される。さらに、2 つのカチオンが 1 つの

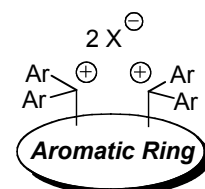
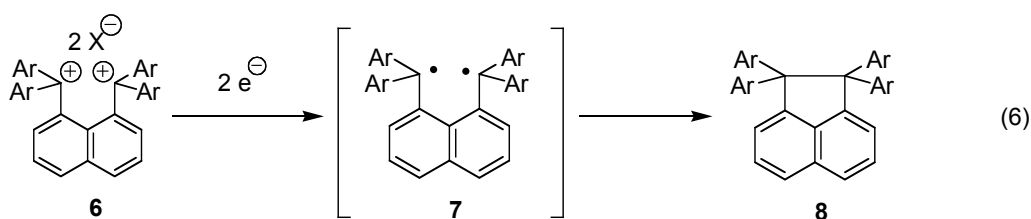


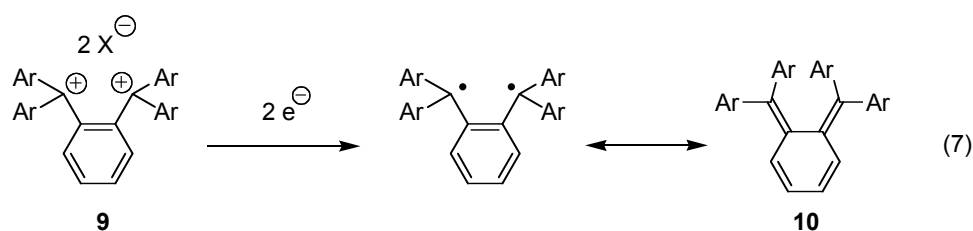
Fig 1.

芳香環で架橋されているため、この芳香環によるカチオンの安定化は小さくなる。ジカチオン化合物は、このような理由でトリチルカチオンより不安定となり、その分だけ強い酸化力を持つと期待できる。さらに、ビフェニルで架橋したジカチオン化合物 **4** のように、還元過程で受け取った 2 電子で結合を作って中性分子になれば、副反応の心配もなく電子移動のみを行えると考えた。また同時に、近い位置に 2 つのトリチルカチオン部位があることで、単独のトリチルカチオンに比べてカチオン中心付近が嵩高くなり、求核性を持つ化合物の付加を防ぐことができる。

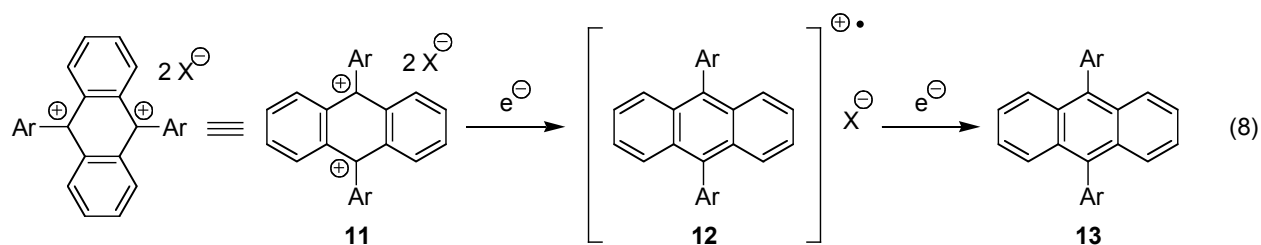
まず、ナフタレン環の 1,8 位に 2 つのカチオン中心を配したナフタレン-1,8-ジイルビス(ジアリールメチリウム) (以下、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)とよぶ) **6** を設計した。ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **6** は 2 つのトリチルカチオン部位がナフタレン環で架橋されており、しかも極めて近い位置に 2 つのカチオン中心があるためにカチオン同士の静電反発も大きい。こうした不安定化が酸化力の向上に寄与するものと期待した。また、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **6** が 2 電子を受け取ると、形式的にビラジカル **7** が生じ、これがラジカル同士で結合を作れば、安定な中性分子であるアセナフテン **8** になる (式 6)。そのため、ジカチオン化合物 **6** は、還元の過程で水素原子などの引き抜きを伴わず、電子のみを受け取る酸化剤になると期待できる。



同様に、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **6** のナフタレン架橋をベンゼン架橋に変えたベンゼン-1,2-ジイルビス(ジアリールメチリウム) **9** も、やはり不安定化が予想できる。しかし、このジカチオン化合物 **9** が 2 電子還元されると、その 2 電子で不飽和結合を形成したジエン **10** が生じ、ベンゼン環の芳香族性を崩すことが予想される (式 7)。芳香族性がなくなった分、還元されて生成するジエン **10** も不安定になってしまい、ジカチオン化合物 **9** には還元電位の向上が望めない。強い酸化剤を作るためには、酸化剤が還元されて生じる化合物を安定化するような工夫を加えることが必要である。



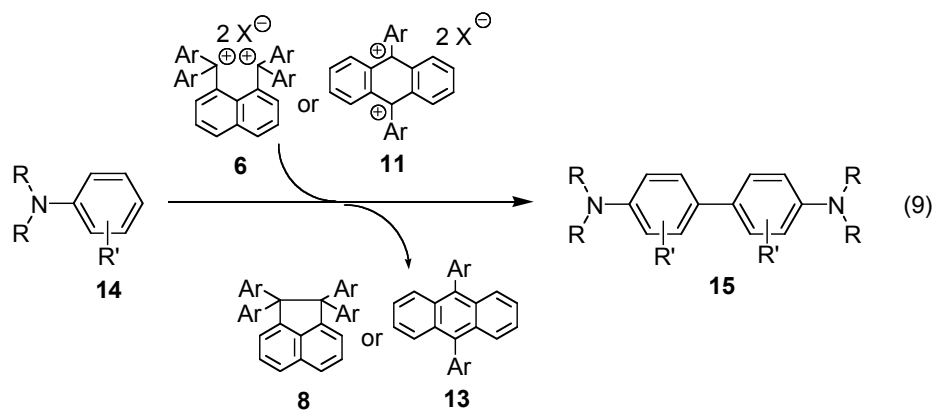
そこで、ベンゼン架橋されたジカチオン化合物 **9** のカチオン中心間を、別の芳香環でさらに架橋した 9,10-ジアリール-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ビスイリウム (以下、ジヒドロアントラセンジイルジカチオンとよぶ) **11** を設計した。ジカチオン化合物 **11** も上述のナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **6** やベンゼン-1,2-ジイルビス(ジアリールメチリウム) **9** と同様に、不安定な化合物と予想できる。さらに、**11** は 2 電子受け取ると、中央のシクロヘキサジエン環が芳香族化して安定な中性分子であるアントラセン **13** となるため、その還元電位は高く、電子移動に有効な酸化剤になると考えた (式 8)。これまでに 9,10-ジアリールアントラセン **13** を 1 電子酸化したラジカルカチオン **12** の発生は報告されている²⁴が、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **11** の報告例はない。



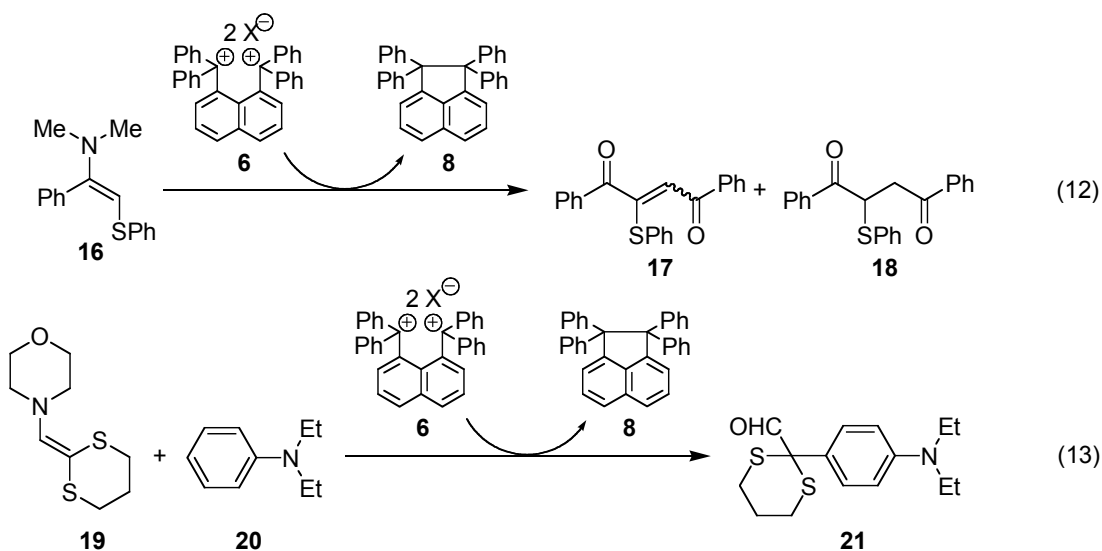
筆者は、卒業研究においてナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **6** の合成を達成し、本修士課程において新たにジヒドロアントラセンジイルジカチオン **11** の調製を試みた。これらの詳細について、第一章で述べる。

次に、合成したジカチオン化合物を用いて、アニリン類 **14** の酸化的二量化反応によるベ

ンジジン **15** の合成を行った (式 9)。本論文では、第二章第一節においてアニリン類の二量化反応によるベンジジン合成反応について詳細を述べる。



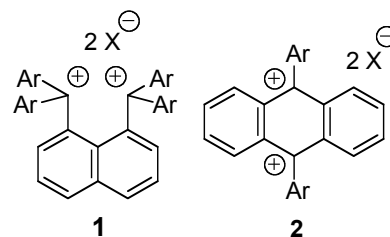
さらに、上のアニリンの反応をエナミンに拡張し、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **6** を用いてエナミン **16, 19** の酸化を行い、二量化反応 (式 10) およびクロスカップリング反応 (式 11) に利用した。この詳細について第二章第二節で述べる。



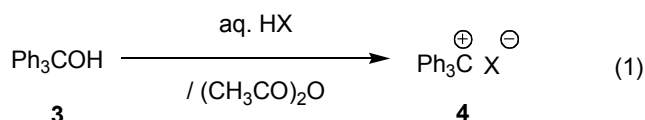
第一章 ビス(トリアリールメチリウム)化合物の創製

緒言

序論でも述べたように、トリチルカチオンよりも強い酸化力を有し、かつ求核性化合物の付加を抑えた電子移動酸化剤の創製を目指して、まずジカチオン化合物 **1**, **2** の合成を検討した。

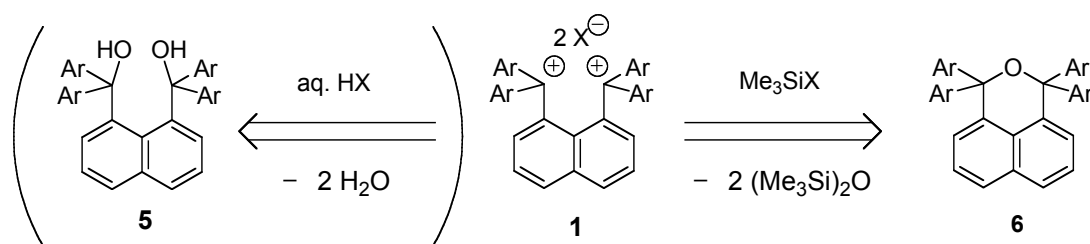


トリチルカチオン **4** の合成には、トリフェニルメタノール **3** に酸を作用させ、脱水する方法 (式 1) ¹ が広く用いられる。このとき、酸を加えると速やかに反応液は鮮やかな黄色となり、トリチルカチオンの生成が確認できる。



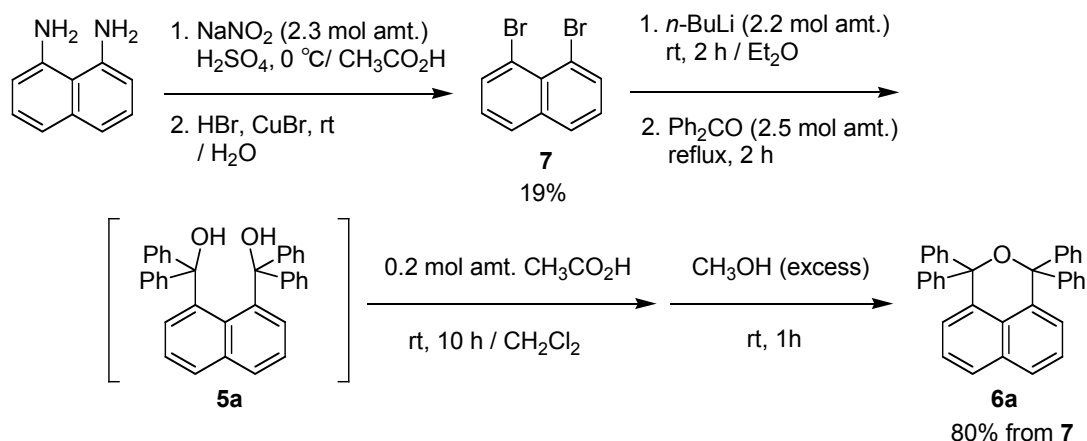
筆者は卒業研究において、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1** の合成を行った (Scheme 1)。ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1** は通常のトリチルカチオン **4** よりも不安定であると予想したため、その前駆体にはジオール **5** ではなく、これを予め脱水した環状エーテル **6** を選び、無水条件下で合成することを考えた。すなわち、環状エーテル **6** にシリル化剤を作用させ、ジシロキサンとして酸素を引き抜くことによって、水を生成させることなく、ジカチオン **1** を発生させることにした。

Scheme 1.

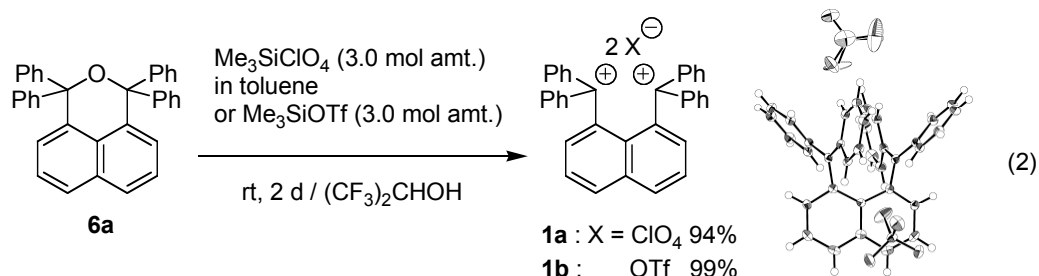


文献既知の手法でジオール **5a** を合成し²、さらに脱水反応により環状エーテル **6a** を得た (Scheme 2)。この際、ジオール **5a** を単離・精製する必要はなく、反応混合物のまま酸で処理し、反応液に貧溶媒であるメタノールを加え、生じた沈殿をろ取するだけで、目的とする環状エーテル **6a** を簡便に合成することができた。

Scheme 2.

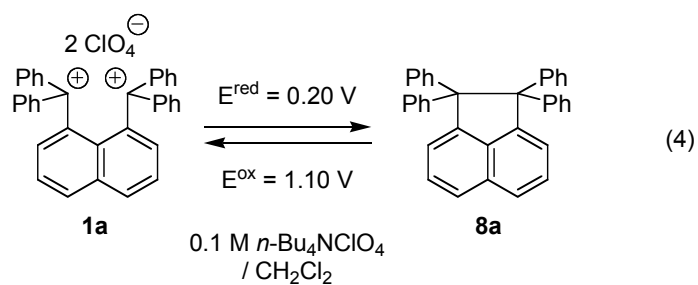
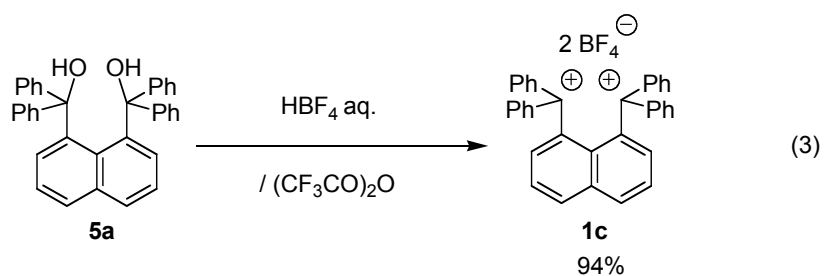


次に、環状エーテル **6a** にシリル化剤を作用させ、ジカチオンの発生を試みた。はじめに、塩化メチレンやトルエンを溶媒に用い、環状エーテル **6a** に過塩素酸トリメチルシリルのトルエン溶液を加えたが、全く反応せずに **6a** が回収された。そこで、イオン化力の強いヘキサフルオロイソプロピルアルコール (HFIP)³ を溶媒に用いて、過塩素酸トリメチルシリルのトルエン溶液⁴を加えたところ、反応液は濃赤色となった。この反応液から HFIP、トルエン、ジシロキサンを減圧留去し、生じた固体をアルゴン雰囲気下でろ取した。重アセトニトリル中、得られた黒色固体の ^1H NMR および ^{13}C NMR を測定したところ、生成物がナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** であることを強く示唆した。さらに、この黒色固体をアセトニトリル/ジエチルエーテル混合溶媒系から再結晶して単結晶を得ることに成功し、その X 線結晶構造解析によってジカチオン化合物 **1a** の構造が明らかになった。同様の手法を用い、過塩素酸トリメチルシリルに代えて、トリメチルシリルトリフラートを作用させることで、ジカチオン化合物 **1b** も良い収率で合成することができた。

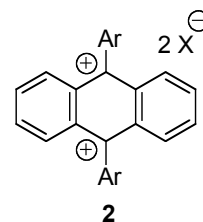


なお、本研究途中、Gabbai らによりナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1c** の合成法が報告された⁵。彼らは、脱水剤にもなるトリフルオロ酢酸無水物を溶媒に用い、ジオール **5a** にテトラフルオロホウ酸水溶液を作用させることにより、ジカチオン **1c** を得ている (式

3)。また、アセナフテン **8a** のサイクリックボルタンメトリー測定（以下、CV 測定とよぶ）によって、ジカチオン化合物 **1a** の還元電位が 0.20 V、アセナフテン **8a** の酸化電位が 1.10 V であると報告されている（式 4）⁶。



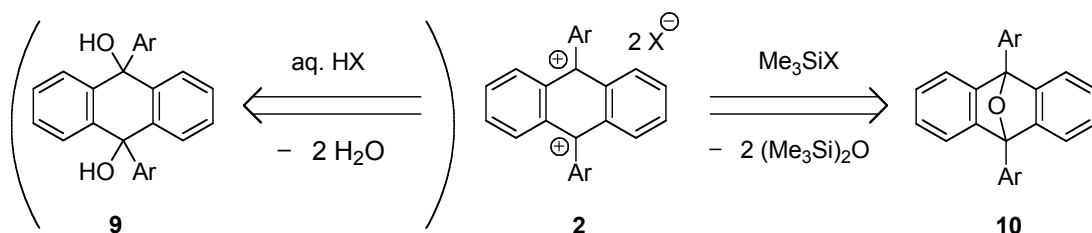
次に、ジカチオン化合物 **1a**, **1b** の合成で得られた知見を元に、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2** の合成を試みた。次節ではこの結果について詳細に述べる。



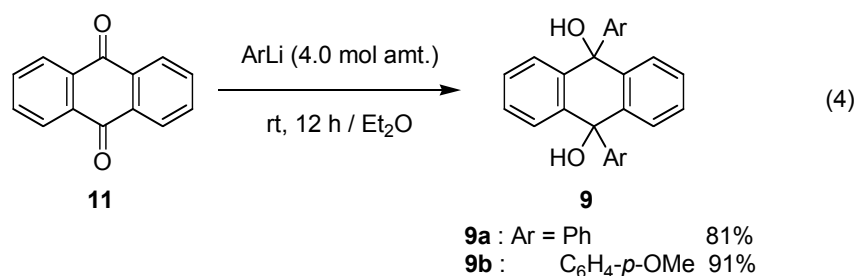
第一節 ジヒドロアントラセンジイルジカチオンの調製

ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2** も、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1** と同様に不安定な化合物と予想されるため、無水条件下で環状エーテル **10** から酸素原子を引き抜く合成法が好ましい。そこではじめに、ジカチオン化合物 **1** の調製法にならい、環状エーテル **10** の合成を目指した (Scheme 3)。

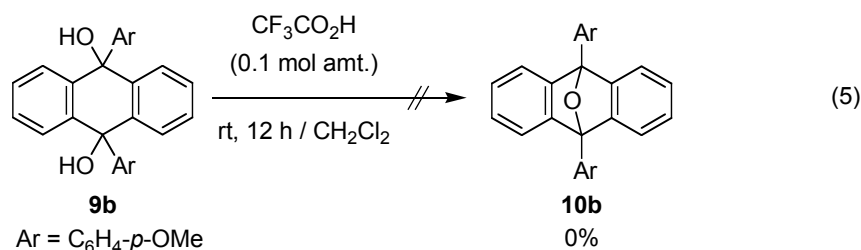
Scheme 3.



まず、9,10-アントラキノン(**11**)に対して室温でアリールリチウムを作用させ、9,10-ジアリール-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオール **9** を合成した (式4)。

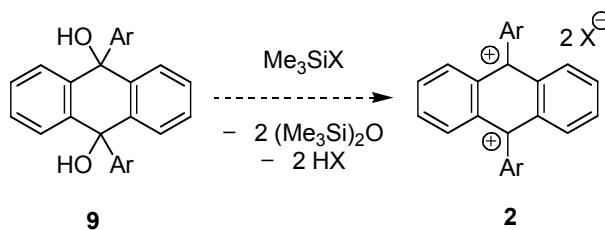


次にジオール **9b** に酸を作用させることで脱水反応を行い、環状エーテル **10b** を合成しようと試みた。しかし、触媒量のトリフルオロ酢酸を添加しても、環状エーテル **10b** は生成しなかった (式5)。

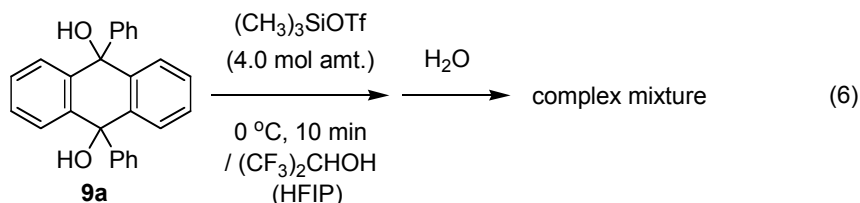


脱水によって環状エーテル **10** を生成させることは困難と考え、ジオール **9** をジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2** の前駆体とし、かつ水を生じない方法でジカチオンを生成させることとした。すなわち、ジオール **9** にトリメチルシリルトリフラートを4倍モル量作用させ、ヒドロキシ基をジシリルエーテルとして引き抜くことを試みた (Scheme 4)。

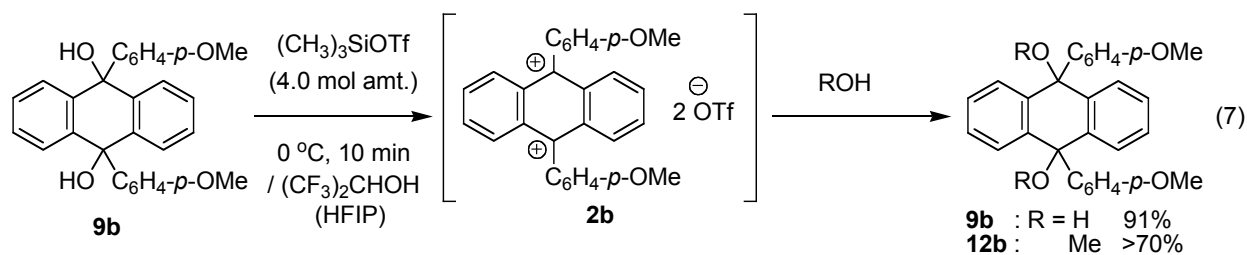
Scheme 4.



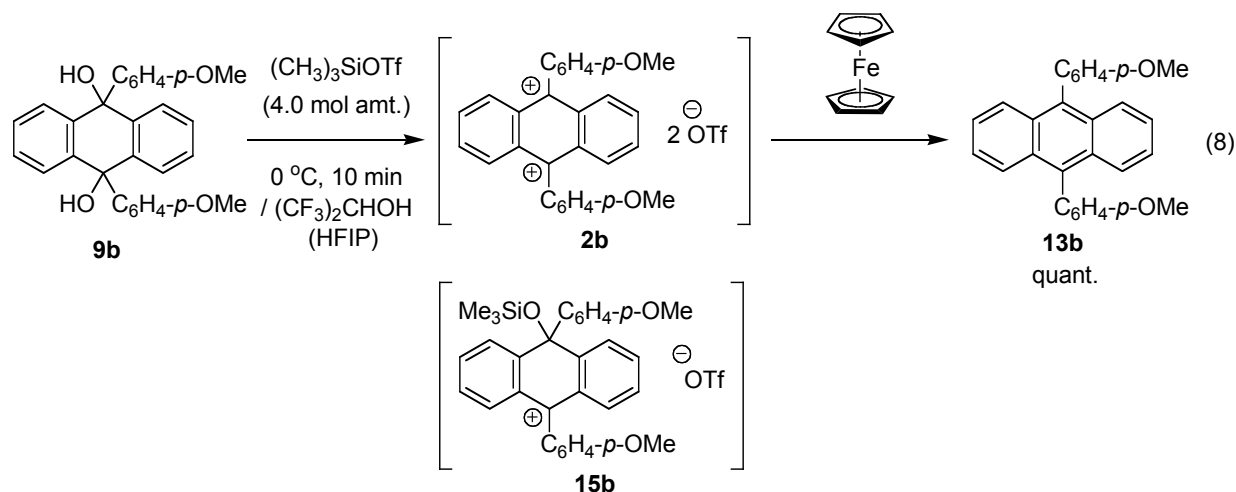
はじめに、9,10-ジフェニル-9,10-ジヒドロアントラセン-9,10-ジオール (**9a**) からジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2a** を生成させる検討を行った (式 6)。ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)の合成に効果的だった HFIP 溶媒中、ジオール **9a** にトリメチルシリルトリフラートを加えたところ、反応液は無色から濃緑色、さらにすぐに濃青色となった。しかし、この反応液に水を加えると多くの生成物を与えたことから、この条件では目的とするジカチオン化合物 **2a** を調製できないことがわかった。



そこで、芳香環上にメトキシ基を導入し、9,10-ジ(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 (**2b**) とすれば、電子供与性のメトキシ基の効果でカチオンが安定になるため、ジヒドロアントラセンジイルジカチオンの調製が可能になるものと考えた。まず溶媒に塩化メチレンを用い、ジオール **9b** にトリメチルシリルトリフラートを加えたところ、反応液の色は濃青色になった。しかし、この反応液に水を加えると、やはり多くの生成物を与えた。この結果から、メトキシ基を有する **2b** であっても塩化メチレン中ではジカチオンの調製はできないことがわかった。そこで HFIP を溶媒として用い、ジオール **9b** にトリメチルシリルトリフラートを加えたところ、反応液はすぐに濃赤色となった。この反応液に水やメタノールを加えると瞬時に濃赤色は消え、ジオール **9b** やジメトキシ体 **12b** が高い収率で得られた。この結果は、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** の発生を示唆している (式 7)。



また、この反応液に還元剤としてフェロセンを加えたところ、ジカチオン化合物 **2b** が 2 電子還元されて生じる 9,10-ジアリールアントラセン **13b** を定量的に与えた (式 8)。これは、ジオール **9b** やモノカチオン **15b** から生じたとは考え難い化合物である。これらの結果より、目的とするジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** が系内で効率良く発生していると言える。



以上、HFIP 中でジオール **9b** にシリル化剤を 4 倍モル量作用させることにより、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** が調製できることを明らかにした。

次に、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** の単離を試みた。前述の手法でジカチオン化合物 **2b** を調製した後、溶媒の HFIP を減圧留去すると、濃赤色の粘稠な液体となった。これにジエチルエーテルを加えたところ沈殿が生じたため、アルゴン雰囲気下でろ過し黒色固体を得た。しかし、この固体を再び HFIP に溶かすと濃青色となり、この溶液に水を加えると複数の化合物を与えたことから、ジカチオン化合物 **2b** が単離操作中に分解したことが分かった。

さらに、9,10-ジアリールアントラセン **13b** の CV 測定を行い、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** の還元電位の測定を試みた。測定は、塩化メチレン中、支持電解質に過

塩素酸テトラブチルアンモニウムを用いて行い、電位はフェロセンを用いて補正した。まず、電位を 0.0 V から 1.0 V まで正に走査したところ 0.73 V に酸化波が観測され、負に折り返して電位を 1.0 V から 0.0 V まで走査したところ 0.60 V に還元波が観測された(図 1)。この酸化波、還元波は 9,10-ジアリールアントラセン **13b** の一段階目の酸化還元過程と考えられる。この結果から、9,10-ジアリールアントラセン **13b** と 9,10-ジアリールアントラセニルラジカルカチオン **16b** 間の酸化還元は可逆であり、その式量電位は 0.67 V と分かった(式 9)。

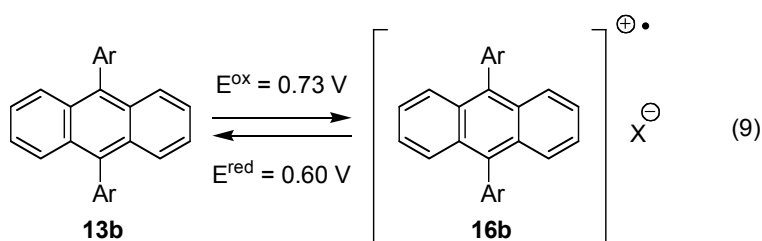
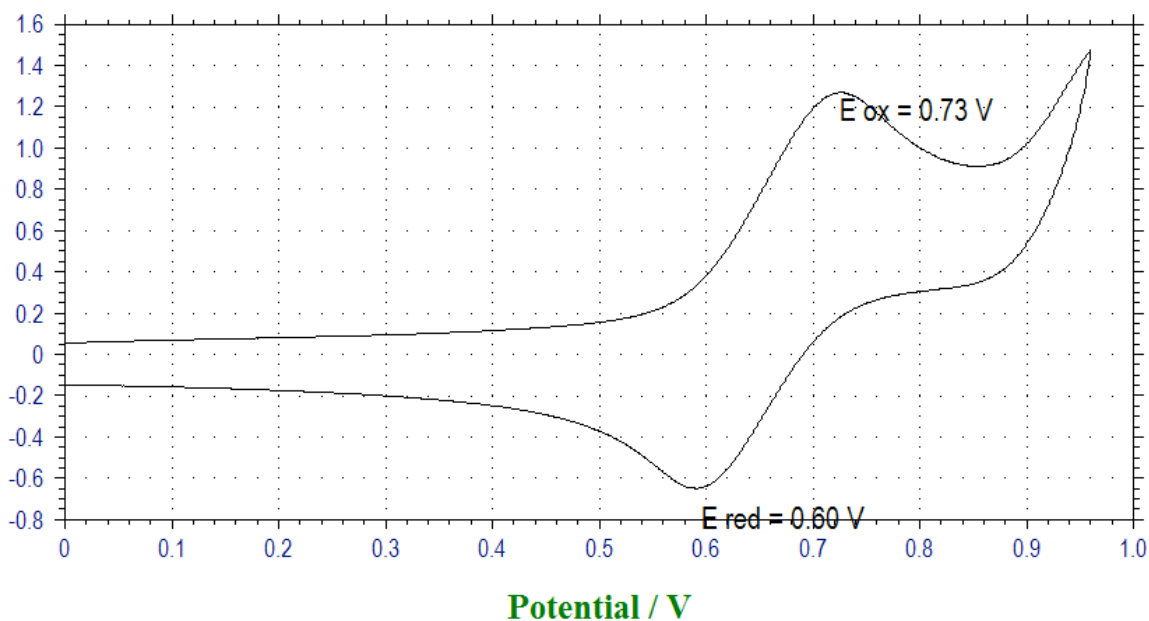


Fig 1. Cyclic voltammogram of **13b** in CH₂Cl₂ (vs. Fc/Fc⁺).



次に、ラジカルカチオン **16b** の 1 電子酸化を観測するため、電位を 0.0 V から 1.8 V まで正に走査したところ、0.73 V の酸化波の後、1.0 V 付近から乱れた波形を与えた。続いて、電位を 1.8 V から 0.0 V まで負に走査したが、還元波は観測されなかった (図 2)。この結果から、ラジカルカチオン **16b** が 1 電子酸化されジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** となる電位は 1.0 V 以上であること、および塩化メチレン中でジヒドロアントラセンジ

イルジカチオン **2b** は分解してしまうことが分かった。なお、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** を保持できる HFIP を溶媒に用いて CV 測定を行ったが、乱れた波形が観測されるのみで正常な測定は行えなかった。これは、電解質である過塩素酸テトラブチルアンモニウムが十分に溶解しなかったことなどが原因と考えられる。

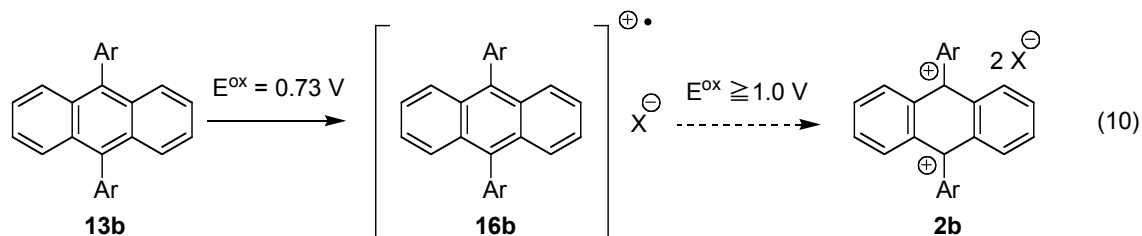
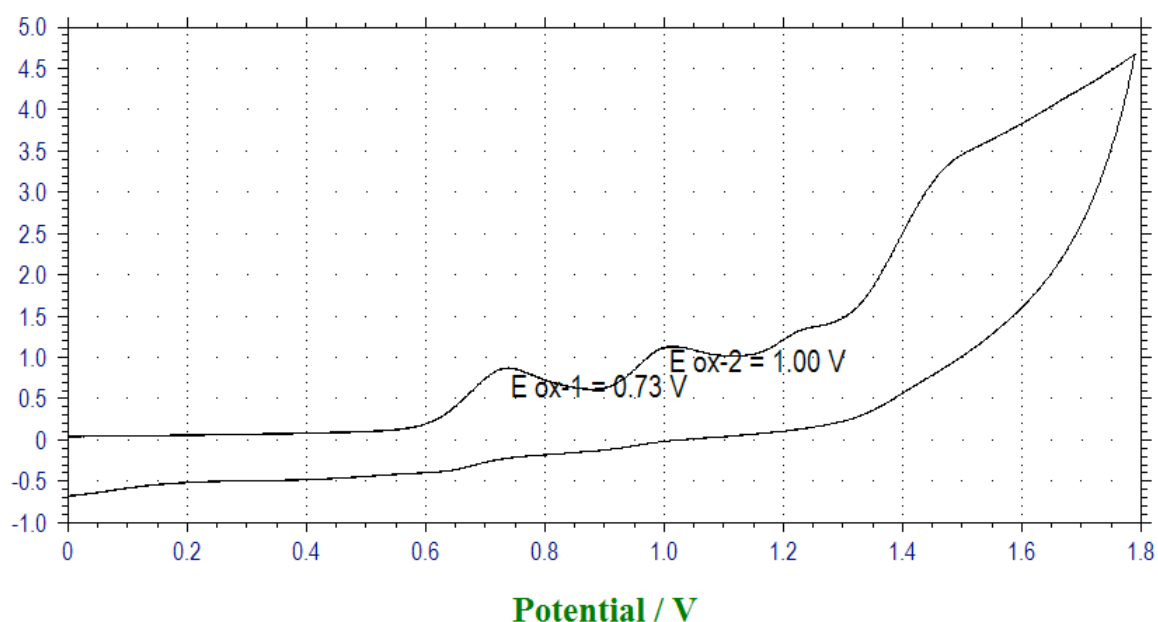
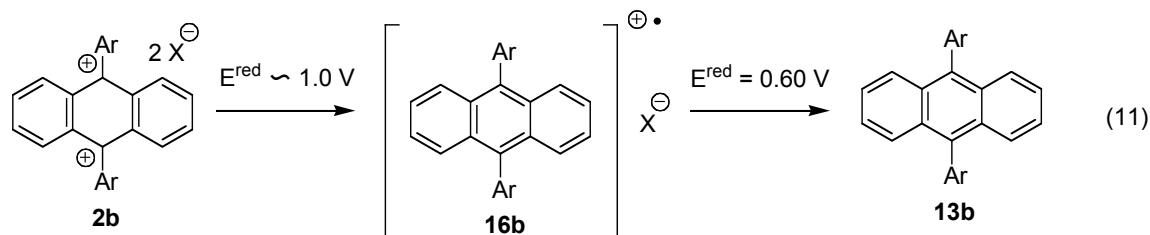


Fig 2. Cyclic voltammogram of **13b** in CH_2Cl_2 (vs. Fc/Fc^+).



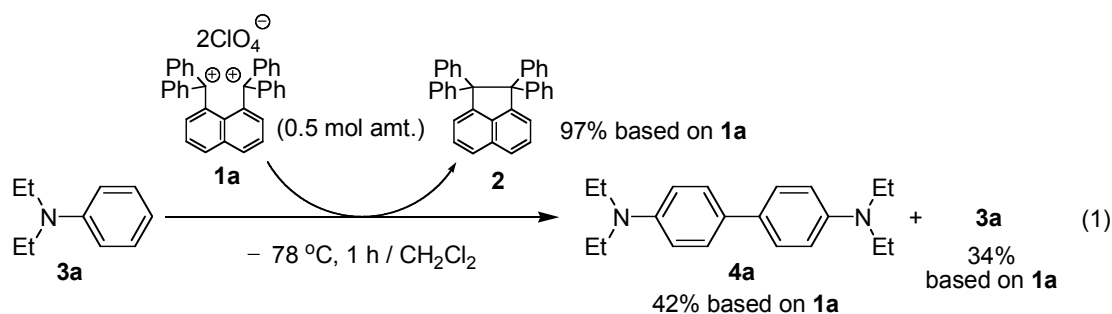
以上の CV 測定の結果をまとめると、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **2b** の正確な還元電位は測定できなかったが、一段階目の還元電位が 1.0 V 程度であり、さらに二段階目の還元電位は 0.60 V とわかった (式 11)。これらの値はトリチルカチオンの還元電位 -0.11 V と比べて高く、期待していた酸化力の向上がみられた。



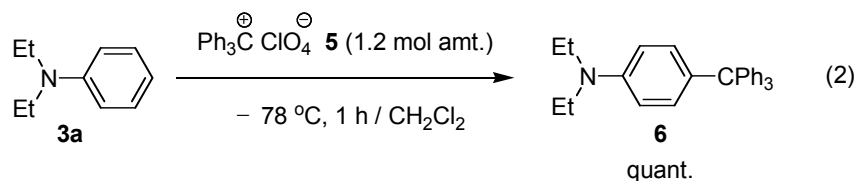
第一節 *N,N*-ジアルキルアニリンの酸化によるベンジジン合成

緒言で述べたように、新しく創製したジカチオン化合物を用いて、アニリン類の酸化によるベンジジン合成を検討した。まず、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)での反応を試みた。

アニリン類をナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** で酸化できるかどうかを調べるため、塩化メチレン中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ でジカチオン化合物 **1a** に2倍モル量の *N,N*-ジエチルアニリン(**3a**)を作用させた(式1)。その結果、ジカチオン化合物 **1a** は定量的に還元され、予想したようにカチオン炭素間に結合生成してアセナフテン **2** となった。このことから、ジカチオン化合物 **1a** はアニリン類を酸化するのに十分な酸化力を有することが明らかになった。また、ジカチオン化合物 **1a** にアニリン **3a** が付加した生成物は全く得られず、カチオン中心への求核攻撃を抑えることもできた。一方、アニリン **3a** のパラ位同士で結合したベンジジン **4a** が中程度の収率で得られた。このとき、オルト位で結合した生成物は得られず、パラ位で結合した生成物のみを選択的に得ることができた。



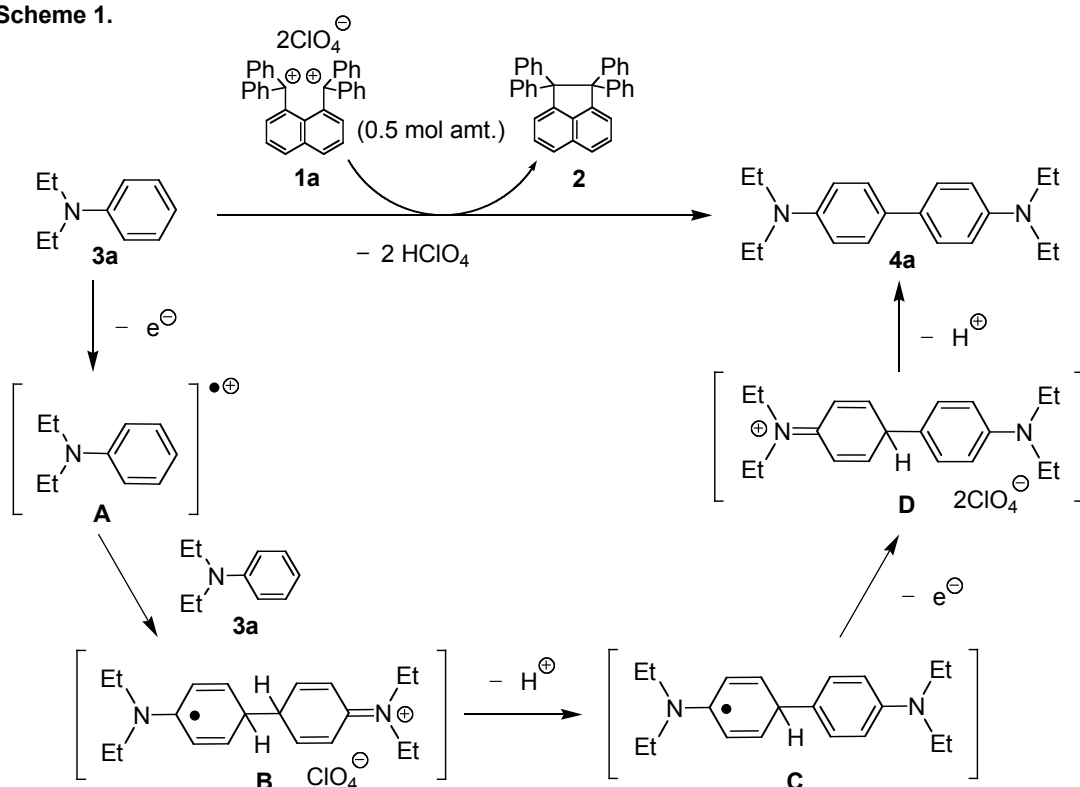
同じ反応をトリチルカチオン **5** で行うと、トリチルカチオン **5** にアニリン **3a** が付加した *p*-トリチルアニリン **6** が定量的に得られ、酸化的二量化が進行したベンジジン **4a** は全く得られなかった(式2)。これらの結果から、アニリン **3a** はトリチルカチオン **5** では酸化できなかったが、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** を用いれば酸化できることがわかった。



次に、ベンジジンの収率向上を目指し、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** によるアニリン **3a** の酸化反応を詳細に検討した。

ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** による *N,N*-ジエチルアニリン(**3a**)の酸化のカップリングは、以下の機構で進行していると考えた (Scheme 1)。すなわち、まず、アニリン **3a** がジカチオン化合物 **1a** によって酸化され、ラジカルカチオン **A** となる。次にこのラジカルカチオン **A** に未反応のアニリン **3a** が求核攻撃し、パラ位で結合を形成してラジカルカチオン **B** が生じる。ラジカルカチオン **B** からプロトンが脱離してラジカル **C** になり、これがさらに 1 電子酸化されてイミニウム塩 **D** を形成する。最後にイミニウム塩 **D** からプロトンが脱離してベンジジン **4a** が生成する。カップリングのパラ選択性は、アニリン **3a** がラジカルカチオン **A** を求核攻撃する際に、ジエチルアミノ基の立体障害によりオルト位ではなくパラ位を選択的に求核攻撃したためと説明できる。

Scheme 1.

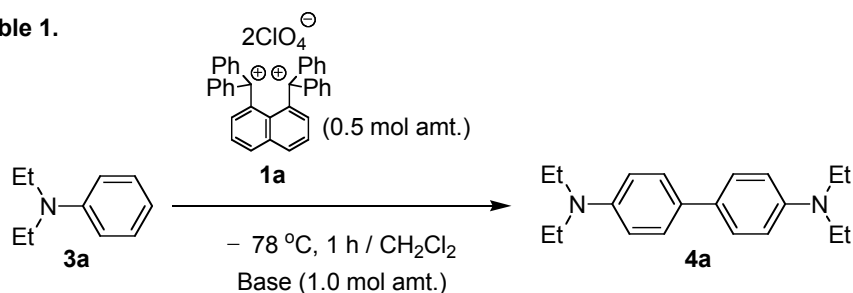


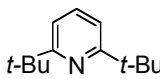
上の機構を踏まえ、ベンジジン **4a** の収率が中程度に留まった原因として、以下の 2 点が考えられる。(1) 反応の進行に伴って生成する酸により、原料のアニリン **3a** がプロトン化されてアニリン過塩素酸塩が生成し、これがナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** による酸化を受け難いこと、および (2) 生成物であるベンジジン **4a** がさらに酸化されて、ジカチオン化合物 **1a** を消費してしまうことである。

まず、原料のアニリン **3a** がプロトン化され、反応の進行を妨げているものと考え、塩基を加えて酸を捕捉すれば収率が向上すると考えた (Table 1)。しかし、塩基として添加した

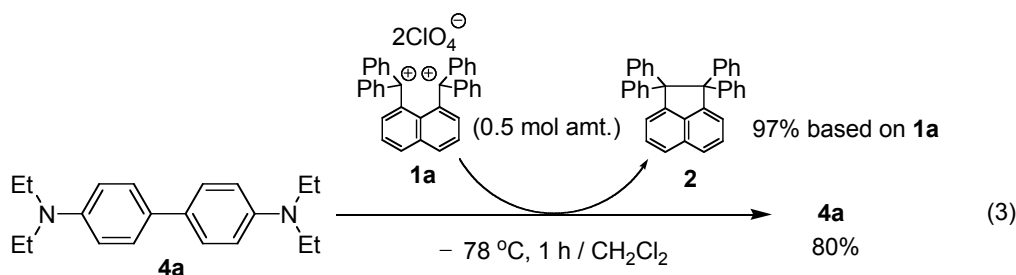
トリエチルアミンが酸化されて **1a** を消費したため、原料 **3a** の回収が多くなり、**4a** の収率は低下した (Entry 2)。また、嵩高い塩基である 2,6-ジ*tert*-ブチルピリジン を添加したところ、若干の収率の向上は見られたが、大幅な改善には至らなかった (Entry 3)。

Table 1.



Entry	Base	4a / %	3a / %
1	—	42	34
2	NEt ₃	30	48
3		46	41

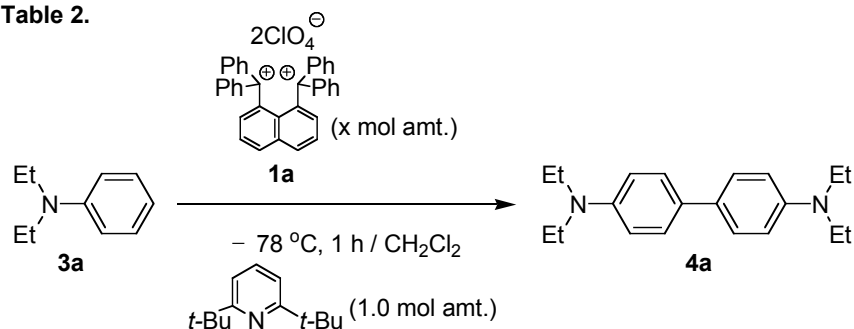
次に、生成したベンジジン **4a** とナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** の反応について調べるため、単離したベンジジン **4a** に 0.5 倍モル量のジカチオン化合物 **1a** を作用させた (式 3)。その結果、ジカチオン化合物 **1a** はほぼ定量的にアセナフテン **2** となり、ジカチオン化合物 **1a** がベンジジン **4a** を酸化することが明らかとなった。そのため、大部分のベンジジン **4a** は 1 電子酸化されてラジカルカチオンになったと考えられるが、反応処理後にはベンジジン **4a** の 80% が回収された。このことから、生じたラジカルカチオンは水による反応停止で大部分は還元されてベンジジン **4a** に戻るものの、20% は分解することがわかった。この結果より、ジカチオン化合物 **1a** は生成したベンジジン **4a** を酸化して消費されること、および酸化されたベンジジン **4a** の一部は分解することが確認できた。



以上の検討を踏まえ、塩基として 2,6-ジ*tert*-ブチルピリジン を添加し、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** の添加量を検討した (Table 2)。生成物のベンジジンが酸化されて、

ジカチオン化合物がその分だけ消費されることがわかったため、**1a**を多く加えた。その結果、ジカチオン化合物 **1a**の量を 1.2 倍モル量に増やすことで収率は 66%まで向上した。

Table 2.

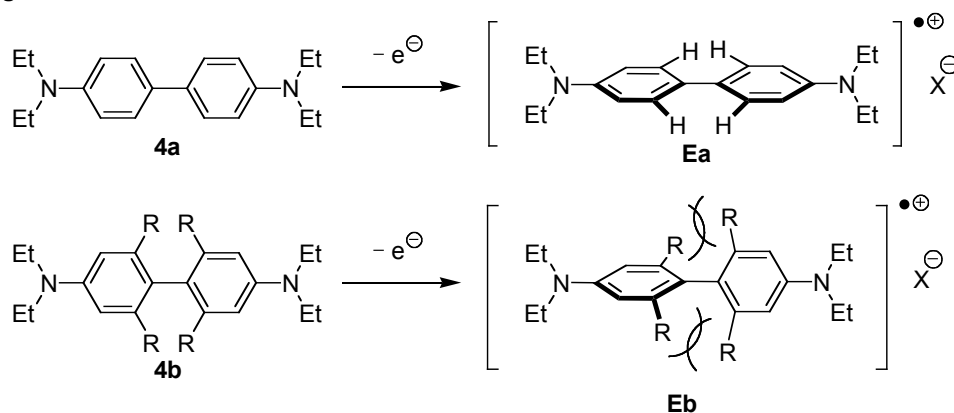


Entry	x	4a / %	3a / %
1	0.5	46 (42)*	41
2	0.75	57 (58)*	0
3	1.2	66 (50)*	0

* without base

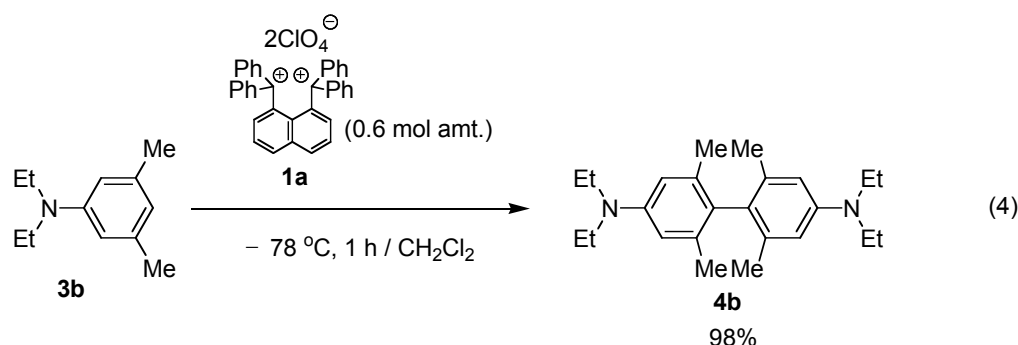
ここまでの検討によって、*N,N*-ジエチルアニリン(**3a**)の酸化的二量化反応において、生成物が容易に酸化されてしまうことが、収率低下の原因の 1 つであるとわかった。こうした生成物の酸化は、メタ位に置換基を有するアニリンを用いれば抑制できると考えられる。すなわち、メタ位に置換基を有するアニリンの二量体では、2,6 位の置換基同士の立体反発によって平面構造を取り難くなる。そのため、隣接する芳香環の共鳴効果による安定化が小さくなり、生成物の酸化体 **E** はメタ位に置換基を導入することで不安定になる。こうして生成物の酸化を抑えられると期待した (図 1)。

Fig 1.



そこで、塩化メチレン中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3,5-ジメチル-*N,N*-ジエチルアニリン(**3b**)にナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a**を 0.6 倍モル量作用させた。その結果、反応は速やかに

進行し、塩基の添加や **1a** の大過剰添加も必要なく、ベンジジン **4b** をほぼ定量的に得ることができた (式 4)。このときもオルト位で結合した生成物は得られず、パラ位で結合した生成物のみが得られた。



次に、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** とアニリン **3b** の反応における温度の影響を調べた (Table 3)。その結果、温度の影響は小さく、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応を行ったときには、ほぼ定量的にベンジジン **4b** が得られ (Entry 1)、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ や室温でも、若干の低下はあったが、良い収率で **4b** を得ることができた (Entries 2, 3)。

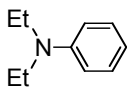
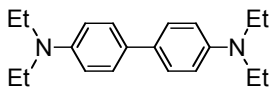
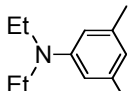
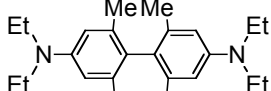
Table 3.

Entry	Temp.	4b / %
1	$-78\text{ }^{\circ}\text{C}$	98
2	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	92
3	rt	91

このように、*N,N*-ジエチルアニリン(**3a**)に代えて 3,5-ジメチル-*N,N*-ジエチルアニリン(**3b**)の酸化的二量化反応を行ったところ、良好な収率でカップリング体を得られた。この芳香環上の置換基の効果を詳細に調べるため、CV 測定によって、*N,N*-ジエチルアニリン(**3a**)とその二量体 **4a**、および、3,5-ジメチル-*N,N*-ジエチルアニリン(**3b**)とその二量体 **4b** の酸化電位を測定した (Table 4)。その結果、置換基の効果でメタ位置換ベンジジン **4b** がメタ位無置換ベンジジン **4a** よりも酸化され難くなっていることを確認できた。さらに、アニリン

3a よりも 3,5-ジメチル体 **3b** の方が酸化され易いこともわかった。すなわち、アニリン **3a** から 3,5-ジメチル体 **3b** に変えたことで、原料は酸化され易くなり、同時に、生成物は酸化され難くなったため、収率が向上したと考えられる。

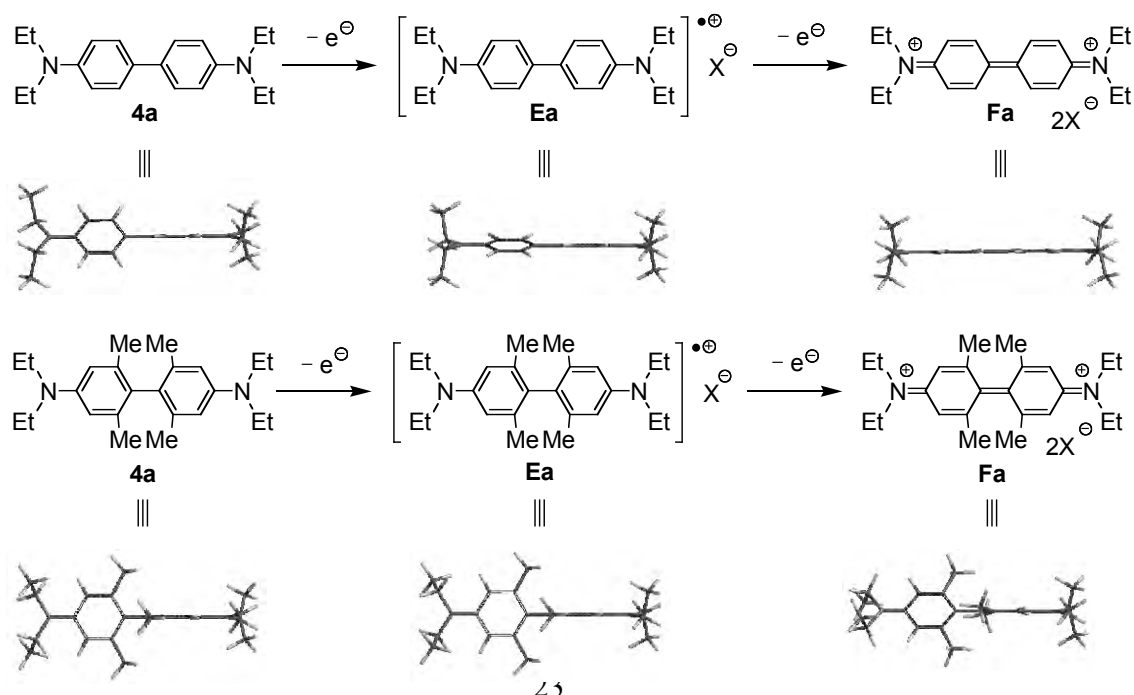
Table 4.

	$E^{\text{ox}} / \text{V}^{\text{a}}$		$E^{\text{ox}} / \text{V}^{\text{a}}$
 3a	0.77	 4a	0.08, 0.36 (- 0.11, 0.24)*
 3b	0.32	 4b	0.18, 0.46 (0.09, 0.33)*

*Numbers in parentheses indicate E^{red} values.

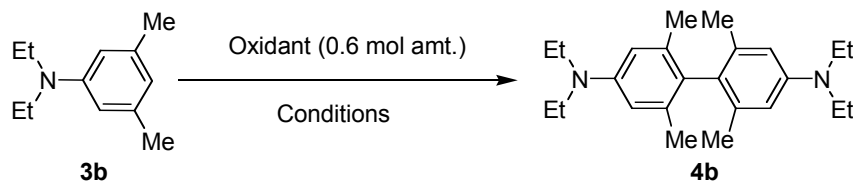
さらに、ベンジジン **4a**, **4b**、および、それぞれの 1 電子酸化体 **Ea**, **Eb**、2 電子酸化体 **Fa**, **Fb** の最安定構造を非経験的分子軌道計算により求めた。分子軌道計算は、基底関数に 3-21G を用い、Hartree-Fock 法によって行った。計算結果から、メタ位の置換基による立体反発のため、酸化されて生じるラジカルカチオン **Eb** やジイミニウム塩 **Fb** が平面構造をとり難くなっていることが確かめられた。このことより、メタ位の置換基の効果でベンジジンの酸化体が平面構造をとり難くなり、隣接した芳香環の共鳴効果による安定化が小さくなって不安定化されたため、ベンジジンが酸化を受け難くなったことが裏付けられた。

Scheme 6.



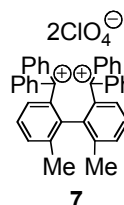
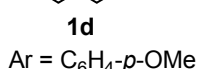
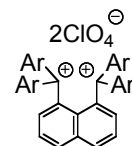
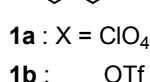
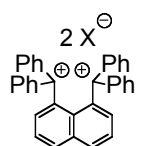
次に、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** の有効性を見るため、種々の酸化剤との比較を行った (Table 5)。まず、対アニオンの異なるナフタレンジイルビス(メチルカチオン)ジトリフラート **1b** を用いて、アニリン **3b** の酸化的二量化反応を行ったところ、若干の収率の低下はあったものの、93%と高い収率でベンジジン **4b** を得ることができた (Entry 2)。一方、芳香環上にメトキシ基を持つナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1d** では収率が低下した (Entry 3)。これは、電子供与性の置換基の効果で **1d** が **1a** に比べて安定となり、酸化力が低下したためと考えられる。また、モノカチオンであるトリチルカチオン **5** を用いたときには、多くの反応性生物を与え、目的のベンジジン **4b** は生成しなかった (Entry 5)。さらに、ビフェニル骨格を有するジカチオン化合物 **7**¹² を用いたときも、ベンジジン **4b** が少量生成したことを確認できただけで、複雑な混合物を与えた (Entry 6)。このことから、2 つのトリチルカチオン部位を近い位置に固定したことで、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)がアニリン類の優れた酸化剤となったことがわかった。さらに、有機酸化剤として代表的な DDQ (**8**)¹³ を用いたところ、多くの生成物を与え、目的のベンジジン **4b** を得ることはできなかった (Entry 6)。強い 1 電子酸化剤として知られているアミニウムラジカル **9** を用いたときに、50%程度の収率でベンジジンが得られたが、多くの副生成物を与えた (Entry 7)。以上の結果から、アニリンの酸化において、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a**, **1b** が他の有機酸化剤とは異なる特徴を示すことが明らかとなった。また、Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ (CAN) を用いると、アセトニトリル-水の混合溶媒中で室温まで昇温することにより、ベンジジン **4b** が 83%の収率で得られた (Entry 8)。

Table 5.



Entry	Oxidant	4b / % ^{a)}	Entry	Oxidant	4b / % ^{a)}
1	1a	98	6	8 (DDQ)	0
2	1b	93	7	$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\cdot \text{SbCl}_6^-$ 9 (1.2 mol amt.)	<50
3	1d	57	8 ^{b)}	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (CAN) (1.2 mol amt.)	83
4	$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ (5) (1.2 mol amt.)	0			
5	7	complex mixture			

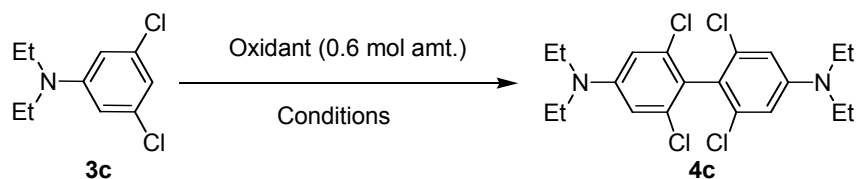
Conditions :

a) - 78 °C, 1 h / CH₂Cl₂b) rt, 2 h / MeCN- H₂O (1:1)

他の酸化剤との反応性の差をより詳しく調べるため、酸化され難い 3,5-ジクロロ-*N,N*-ジエチルアニリン ($E^{\text{ox}} = 0.73 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+), **3c**) を用いて、同様の反応を比較した (Table 6)。その結果、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** を作用させたときには、1 時間でベンジジン **4c** を高い収率で与えたが、CAN や FeCl_3 、 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ を用いたときには 24 時間反応させても高々 24% の低収率であった (Entries 2–5)。これらの結果から、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** がアニリン類の酸化に適した酸化剤であることがわかった。

なお、ごく最近になって、Xi らにより、CAN¹⁴ や $\text{CuBr}/\text{H}_2\text{O}_2$ ¹⁵ もアニリン類の二量化に効果的な酸化剤となることが報告された。しかし、酸化され難い 3,5-ジクロロ-*N,N*-ジエチルアニリンを金属化合物で酸化した場合には良好な結果が得られなかったことから、アニリン類の酸化において、ジカチオン化合物は金属化合物を凌ぐ反応性を持つと言える。

Table 6.



Entry	Oxidant	Conditions	4c / %
1	1a	rt, 1 h / CH ₂ Cl ₂	78
2	CAN (1.2 mol amt.)	rt, 24 h / MeOH- H ₂ O (1:1)	12
3	FeCl ₃ (1.2 mol amt.)	rt, 24 h / CH ₂ Cl ₂	24
4	PhI(OAc) ₂	rt, 24 h / CH ₂ Cl ₂	0
5	PhI(OCOCF ₃) ₂	rt, 24 h / CH ₂ Cl ₂	7

次に、アニリンの窒素原子上の置換基を検討し、その適応範囲を調べた (Table 7)。その結果、窒素原子上の置換基がエチル基(**3b**)だけでなくメチル基(**3d**)のときでも同様に高収率でベンジジン **4** を与えた (Entry 2)。N,N-ジメチルアニリンの酸化では、しばしば脱メチル (式 4)¹⁶ が起こることも知られているが、ジカチオン化合物による酸化では脱メチル体の生成は全く確認されなかった。また、アミノ基の保護基として知られアリル基(**3e**)およびベンジル基(**3f**)のジ置換体でも、高い収率でベンジジン **4** を得ることができた (Entries 3, 4)。一方、アシル系の保護基やトシル基を有するアニリン **3g–3k** では、全く酸化が進行しなかった (Entries 5–9)。

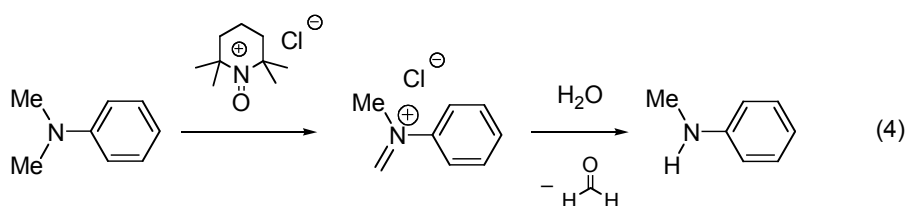


Table 7.

Entry	3	Temp.	4 / %
1		- 78 °C	98
2		- 78 °C	95
3		rt	77
4		rt	81
5		rt	no reaction
6		rt	no reaction
7		rt	no reaction
8		rt	no reaction
9		rt	no reaction

次に、アニリンの芳香環上の置換基を検討し、その適応範囲を調べた (Table 8)。その結果、前述したように 3,5 位にメチル基やクロロ基を有する **3b**, **3c** では、良い収率でベンジジン **4** を得ることができた (Entries 1, 2)。一方、置換基を持たないアニリン **3a** やオルト位に置換基を有するアニリン **3m**, **3n** のときは中程度の収率となった (Entries 3–5)。次に、メタ位に 1 つだけ置換基を有するアニリンで検討を行った。メチル基を有するアニリン **3o** のときには中程度の収率でベンジジン **4o** を得ることができたが、ベンジジン **4o** がさらにアニリン **3o** と反応して、三量体 **10o** も副生した (Entry 6)。また、より電子豊富となるメトキシ基を持つ **3p** では多くの生成物を与え、ベンジジン **4p** は低収率でしか得られなかった (Entry 7)。一方、電子求引基であるクロロ基(**3q**)、ブロモ基(**3r**)、エトキシカルボニル基(**3s**)のときには、高い収率で目的のベンジジン **4** を得ることができた (Entries 8–10)。また、この反応条件でエトキシカルボニル基は損なわれないこともわかった (Entry 10)。

Table 8.

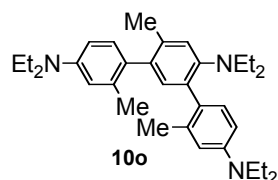
$\text{3} \xrightarrow[\text{- 78 } ^\circ\text{C, 1 h / CH}_2\text{Cl}_2]{\text{1a (0.6 mol amt.)}} \text{4}$

Entry	3	R	4 / %	Entry	3	R	4 / %
1		Me	3b 98	6		Me	3o 55 ^{b)}
2 ^{a)}		Cl	3c 78	7		OMe	3p ca. 10 ^{c)}
3		H	3a 49	8 ^{a)}		Cl	3q 74
4		Me	3m <39	9 ^{a)}		Br	3r 86
5		OMe	3n 39	10		CO ₂ Et	3s 80

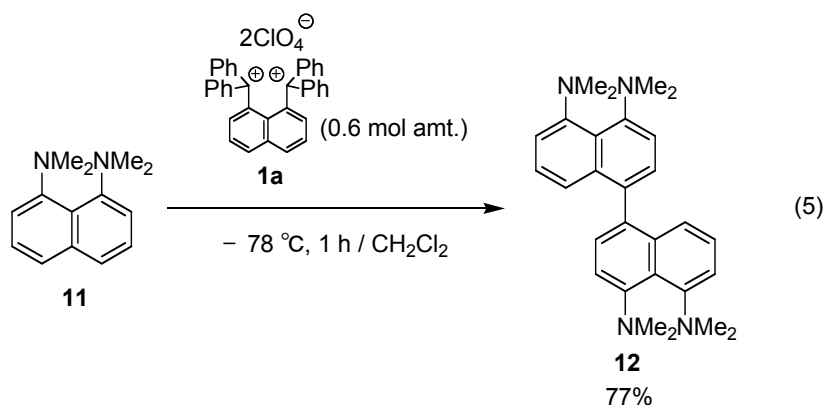
a) The reaction was conducted at room temperature.

b) Side product **10o** was obtained in 29%.

c) complex mixture.



さらに、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** を用いて、1,8-ビス(*N,N*-ジメチルアミノ)ナフタレン (プロトンスポンジ®) **11** の酸化反応を試みたところ、二量体 **12** を良い収率で与えた (式5)。



以上、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)を酸化剤として用いることで、*N,N*-ジアルキルアニリンの酸化的二量化が効率的に進行し、対応するベンジジン合成できることがわかった。

次に、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** に代え、ジヒドロアントラセンジイル

ジカチオン **14** を酸化剤として用いて同様の反応を試みた。まず、HFIP 中、ジオール **13** にトリメチルシリルトリフラートを 4 倍モル量作用させ、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **14** を調製した (式 6)。ここに *N,N*-ジアルキルアニリン **3** を加えると、速やかに酸化され、ベンジジン **4** が得られた。特に、3,5 位に置換基を有するアニリンでは、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)を用いたときと同様に、良い収率でベンジジン **4** を得ることができた (Entries 1, 2)。また、メタ位に電子供与性の置換基を持つアニリンでは、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)を酸化剤として用いたときよりも収率が向上した (Entries 6, 7)。特に、メタ位にメトキシ基を有するアニリン **3p** の酸化では、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)を用いたときには、多くの生成物を与えたのに対し、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **14** を用いると、ベンジジン **4p** と三量体 **10p** が得られた。また、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン)を用いたときに収率の良かった、メタ位に電子求引性の置換基を有するアニリンでは、中程度の収率となった (Entries 8–10)。また、電子求引基を有するアニリンとの反応では、生成物の窒素原子上のエチル基が脱離してしまった化合物の副生が確認された。

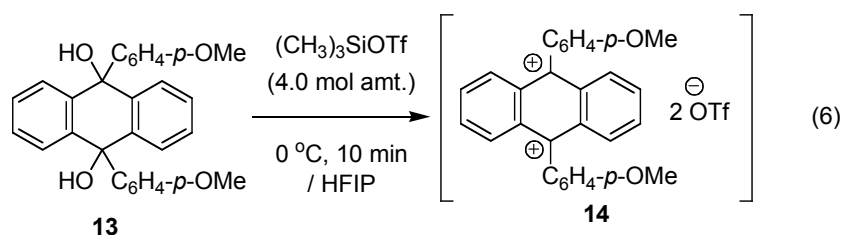
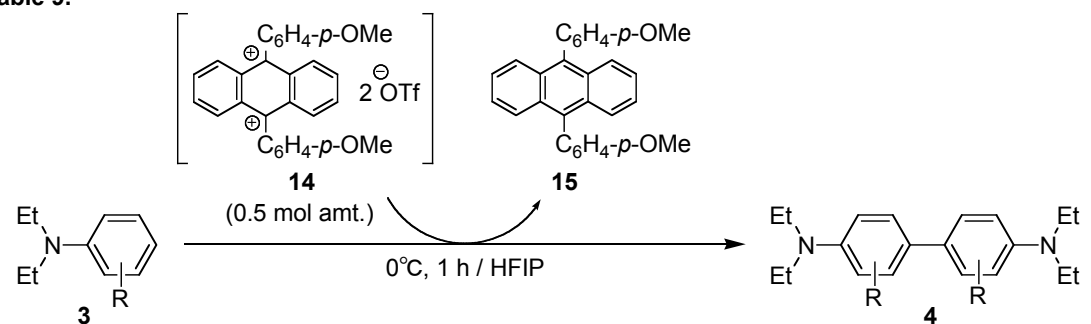
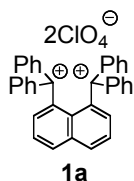


Table 9.

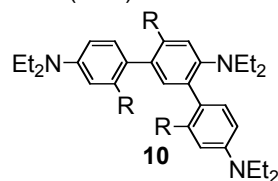


Entry	3	R	4 / %	Entry	3	R	4 / %
1		Me 3b	76 (98)	6		Me 3o	65 ^a) (55)
2		Cl 3c	78 (78)	7		OMe 3p	32 ^b) (ca. 10)
3		H 3a	45 (49)	8		Cl 3q	47 (74)
4		Me 3m	21 (<39)	9		Br 3r	58 (86)
5		OMe 3n	36 (39)	10		CO ₂ Et 3s	39 (80)

* Numbers in parentheses indicate yields by using dication **1a**.



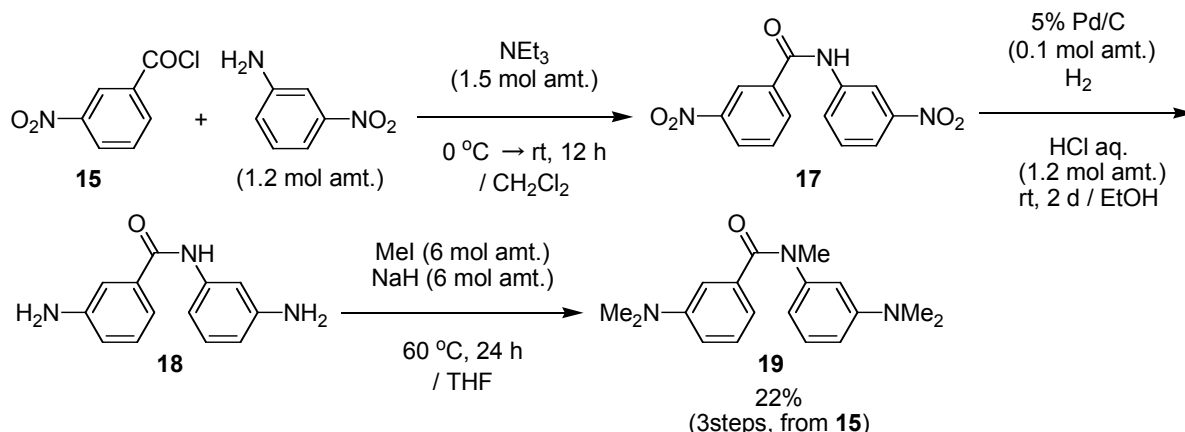
a) **10o** <15% (29%) b) **10p** 38%



このように、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **14** も、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1** と同様に、アニリン類の酸化に有効な酸化剤となることが分かった。

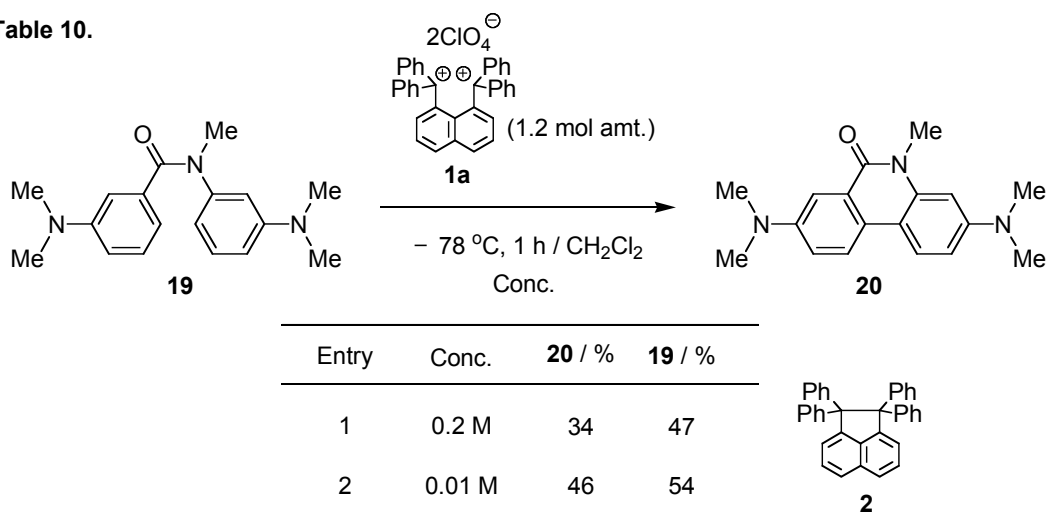
次に、アニリン類の二量化によるベンジジン合成反応を分子内環化に応用して、有用な骨格形成を行うことを考えた。緒言で述べたように、ビフェニル構造を有する化合物の中で、三環式のフェナントリジノン骨格を有する化合物は、その生理活性に注目が集まっている。そこで、このフェナントリジノン骨格を分子内カップリングで構築することを目指し、2つのアニリン部位をアミド結合で架橋したアミド **19** を合成した (Scheme 4)。

Scheme 4.



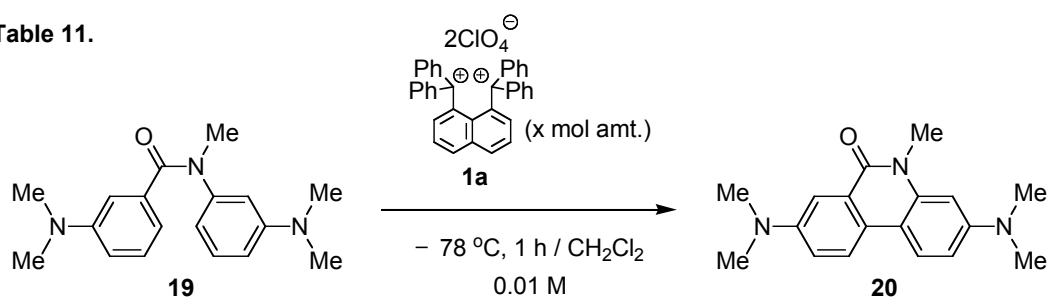
塩化メチレン中、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で高希釈条件下、アミド **19** に対してナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** を作用させた (Table 10)。その結果、原料のアミド **19** が多く回収されたものの、環化体 **20** を 47%で得ることができた (Entry 1)。このとき、ナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **1a** は還元体であるアセナフテン **2** として定量的に回収された。さらに、この反応を低濃度で行ったところ、収率が向上した (Entry 2)。

Table 10.



原料が多く回収されたため、ベンジジン合成の場合と同様に、生成物をさらに酸化してジカチオン化合物 **1a** が余分に消費されて不足したと考え、**1a** の添加量を検討した (Table 11)。その結果、**1a** の量を 1.2 倍モル量から増やしていくと原料回収が少なくなり、2.4 倍モル量のときに原料は消失することがわかった。しかし、ジカチオン化合物 **1a** を 2.4 倍モル量用いたときには多くの副生成物を与えて収率は低下し、1.8 倍モル量用いたときに収率が 56%まで向上した。

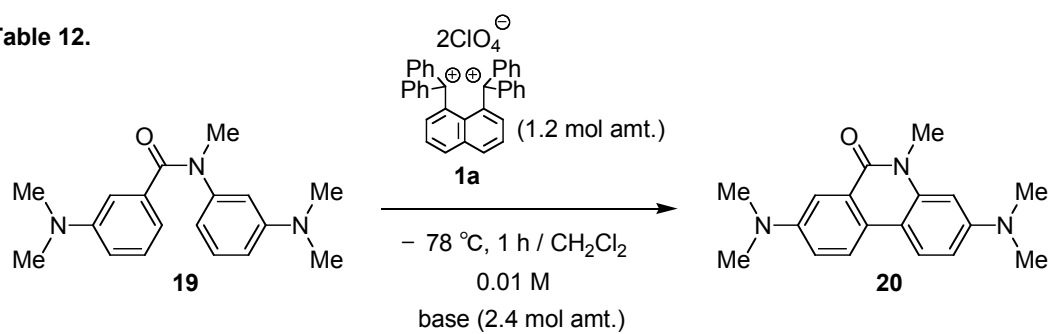
Table 11.

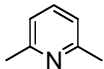
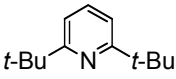


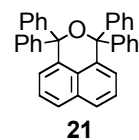
Entry	x	20 / %	19 / %
1	1.2	46	54
2	1.8	56	18
3	2.4	36	0

次に、原料が回収された原因として、反応の進行に伴って生じる酸で原料のアミド **19** がプロトン化され、生成する過塩素酸塩が酸化され難いことも考え、塩基の添加を検討した (Table 12)。ピリジンを添加したときには、ピリジンがジカチオン化合物 **1a** と直接反応してしまい、環化体の収率は大幅に低下した (Entry 2)。この際、ジカチオン化合物 **1a** は環状エーテル **21** として回収された。この環状エーテル **21** は、ピリジンが **1a** に求核攻撃した後、反応停止時の水の添加によって生成したと考えられる。また、2,6-ルチジンはジカチオン化合物 **1a** によって酸化されたため、環化体 **20** の収率は低下した (Entry 3)。一方、2,6-ジ*tert*-ブチルピリジンを添加することで収率が向上し、76%の収率で環化体 **20** を得ることができた。これは、嵩高い 2,6-ジ*tert*-ブチルピリジンはジカチオン化合物 **1a** と反応せず、塩基として働いて酸を捕捉できたためと考えられる。

Table 12.



Entry	base	x	20 / %
1	none	180	56
2*	pyridine	180	<10
3		180	<40
4		180	76



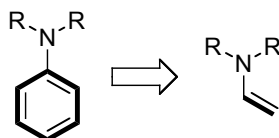
* Ether **21** was obtained from dication **1a**.

以上、ジカチオン化合物を用いるアニリン類の酸化的二量化反応を分子内カップリングに応用し、フェナントリジノン骨格の構築に成功した。

第二節 エナミンの酸化によるカップリング反応

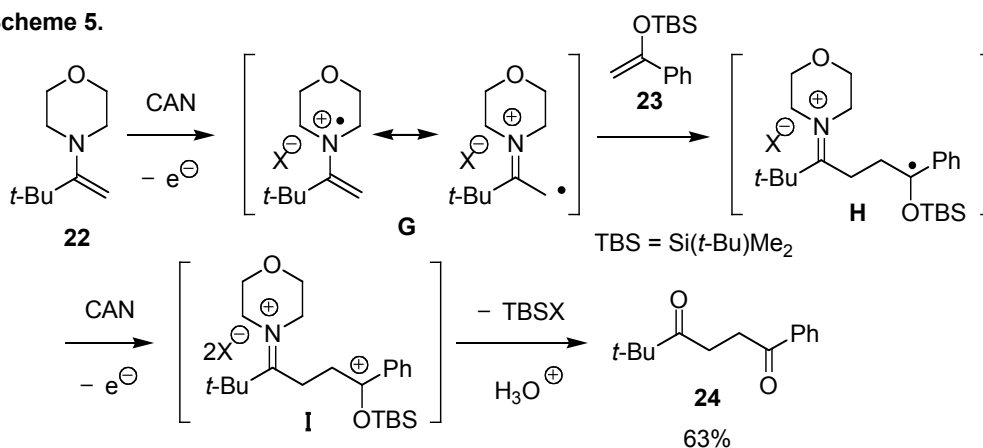
第一節で、ジカチオン化合物を酸化剤として用いると、*N,N*-ジアルキルアニリンの酸化的二量化反応が収率良く進行することを述べた。そこで次に、エナミン類の酸化を試みることにした (図 2)。

Fig. 2.

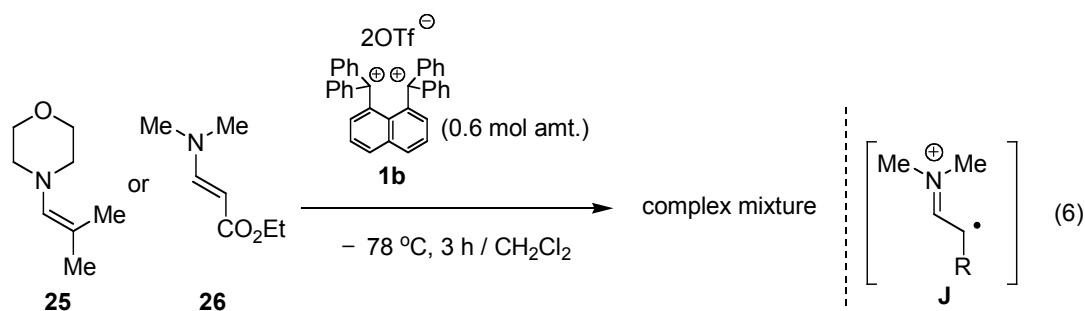


エナミンは通常求核的な試剤として用いられるが、これを酸化してそのラジカルカチオンにすれば、求電子的反応剤に変換され、求核剤を付加させることができると考えられる。このような反応としては、以前に当研究室で次のような報告¹⁷をしている。すなわち、エナミン **22** とシリルエノールエーテル **23** に、CAN を作用させると、両者がカップリングしたケトン **24** を与える (Scheme 5)。この反応は、エナミン **22** が酸化されてラジカルカチオン **G** を生じ、これにシリルエノールエーテル **23** が付加して、ラジカルカチオン **H** となる。さらに、ラジカルカチオン **H** が 1 電子酸化されて **I** になった後、シリル基が脱離して 1,4-ジケトン **24** を生成する。

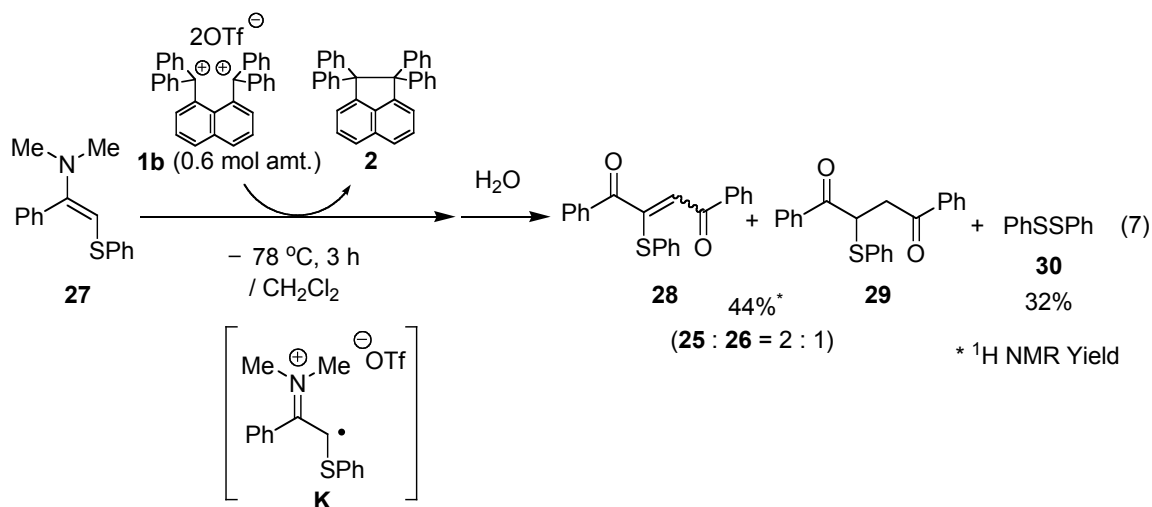
Scheme 5.



まず、エナミン **25**, **26** のセルフカップリングを目的に、それぞれにジカチオン化合物 **1b** を作用させた。その結果、どちらの場合もエナミンが **1b** に付加して多くの生成物を与えた (式 6)。これは、エナミン **25**, **26** の酸化で生じるアルキルのラジカルカチオン **J** が不安定であるため、エナミンが酸化されにくく、ジカチオン化合物への求核攻撃が優先したためと考えられる。

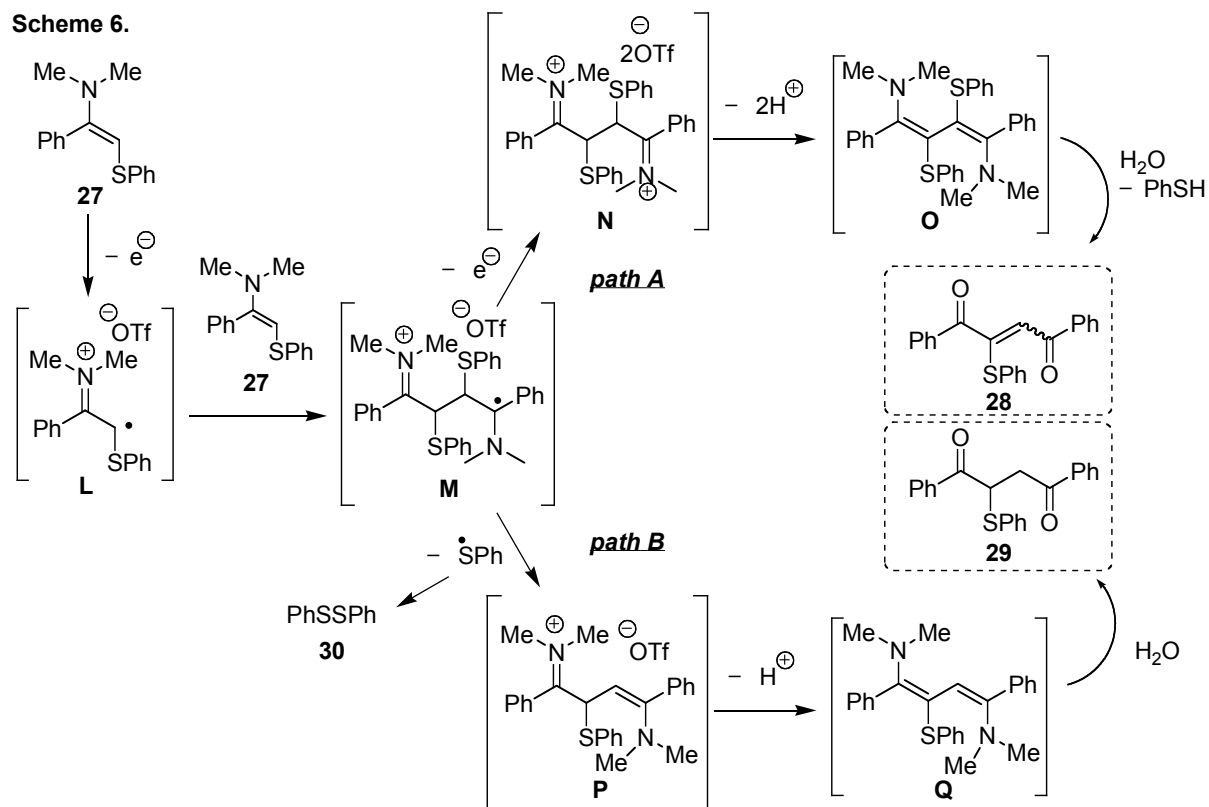


末端にフェニルチオ基を有するエナミン **27**¹⁸ を用いれば、ラジカル種に隣接する硫黄原子の効果でラジカルカチオン **K** が安定化される。そのため、エナミンが酸化され易くなるとともに、フェニルチオ基の嵩高さによってエナミンのジカチオン化合物 **1b** への付加を抑えられると考えた (式 7)。そこで、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、塩化メチレン中、エナミン **27** にジカチオン化合物 **1b** を作用させた。その結果、エナミン **27** が二量化して生じた 1,4-ジケトン **28**, **29** が得られた。同時に、ジカチオン化合物 **1b** は還元体であるアセナフテン **2** となり、エナミン **27** がジカチオン化合物 **1b** に付加した生成物は得られなかった。また、この際にジスルフィド **30** も得られた。



この反応の機構は次のように考えられる (Scheme 6)。まず、エナミン **27** がジカチオン化合物 **1b** によって酸化され、ラジカルカチオン **L** を生じる。このラジカルカチオン **L** に未反応のエナミン **27** が求核攻撃し、ラジカルカチオン **M** が生じる。ラジカルカチオン **M** からは 2 通りの経路で、異なる生成物 **28**, **29** を与えるものと考えられる。1 つ目は、ラジカルカチオン **M** がさらに 1 電子酸化を受けてジイミニウム塩 **N** を生じ、さらにプロトンが 2 つ脱離してジエナミン **O** が生成する経路 (path A) である。このジエナミン **O** が加水

分解され、脱チオフェノールも進行して、不飽和ジケトン **28** となる。2つ目は、ラジカルカチオン **M** からフェニルチイルラジカルが脱離しエナミン **P** となり、ここからプロトンが脱離してジエナミン **Q** が生じる経路 (path B) である。このジエナミン **Q** が加水分解され、1,4-ジケトン **29** となる。また、脱離したフェニルチイルラジカルが二量化して、ジスルフィド **30** が生成したと考えられる。

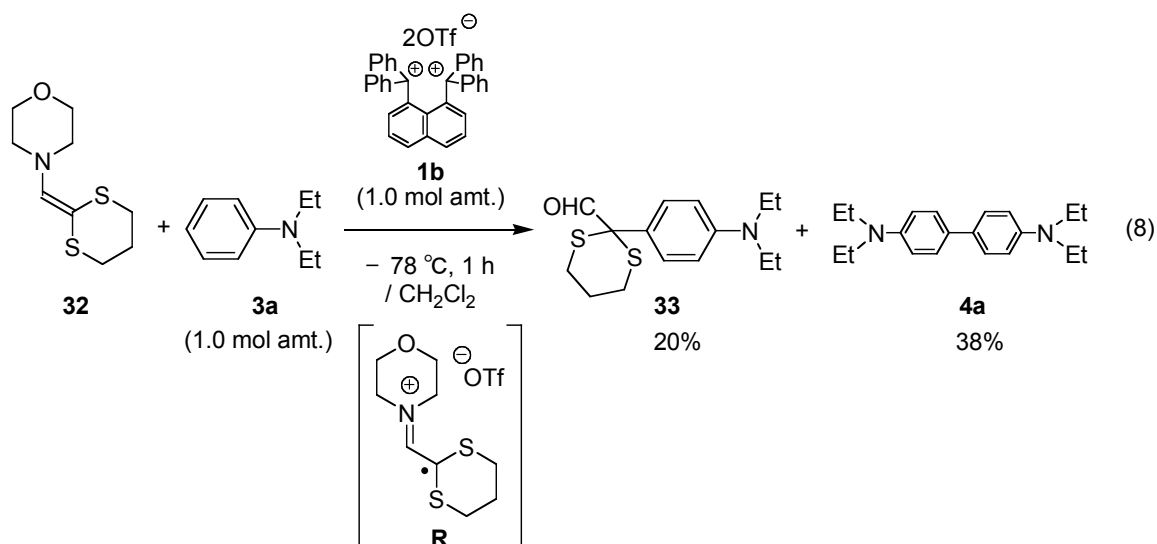


次に、エナミン **27** を酸化する際に求核剤を共存させて、生じるラジカルカチオン **L** を捕捉しようと試みた (Table 13)。求核剤としては、シリルエノールエーテル **31** や *N,N*-ジエチルアニリン(**3a**)を用いた。しかし、いずれの場合もクロスカップリング体は得られず、エナミン **27** の二量化が優先してケトン **28**, **29** が各々同様の収率で得られた。これらの結果から、生じたラジカルカチオン **L** にシリルエノールエーテル **31** やアニリン **3a** のような求核剤が反応するよりも、**L** に未反応のエナミン **27** が反応する方が速いことがわかった。

Table 13.

Entry	Nucleophile	Products
1		28 31% 29 8%
2		28 30% 29 13% 4a 38%

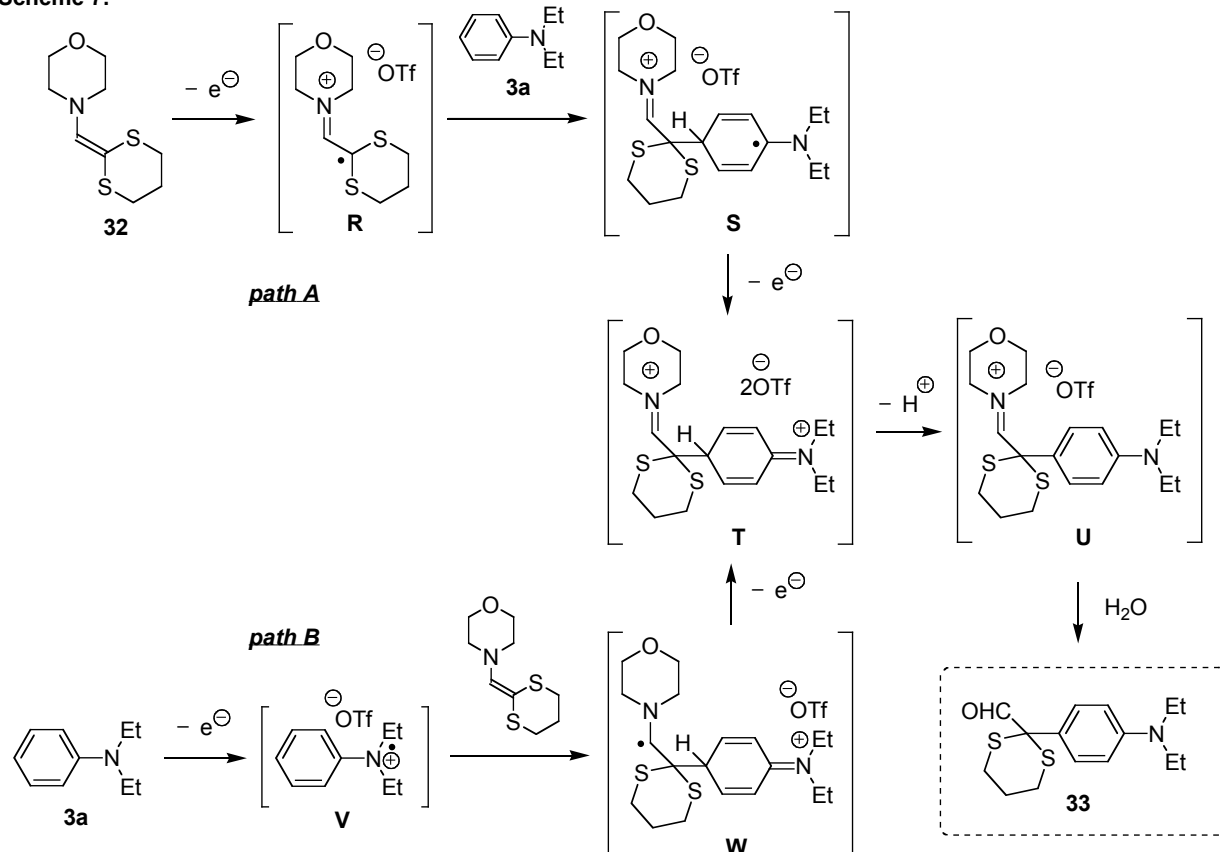
そこで、生じるラジカルカチオン **R** が 2 つの硫黄原子で安定化され、かつ立体的に嵩高く求核攻撃をし難いエナミン **32**¹⁹ を用いて、二量化を抑えようと考えた。−78 °C、塩化メチレン中、求核剤として *N,N*-ジエチルアニリン **3a** を共存させ、エナミン **32** にジカチオン化合物 **1b** を作用させたところ、低収率ながらクロスカップリング体 **33** を得ることができた。このとき、アニリン **3a** が二量化したベンジジン **4a** も副生した。



この反応機構としては、エナミン **32** とアニリン **3a** のいずれかが酸化を受けるので、以下の 2 つの機構が考えられる (Scheme 7)。第一の経路 (path A) では、まず、エナミン **32**

が酸化されて生じたラジカルカチオン **R** に、アニリン **3a** が付加し、ラジカルカチオン **S** となる。これが 1 電子酸化されジイミニウム **T** を生じ、続いてプロトンが脱離してアニリン **U** となる。反応停止時に **U** が水と反応することでカップリング体 **33** を与える。一方、第二の経路 (path B) は、アニリン **3a** の酸化で生じたラジカルカチオン **V** にエナミン **32** が付加し、1 電子酸化を経てラジカルカチオン **T** となり、path A と同様にしてカップリング体 **33** を与えるものである。

Scheme 7.

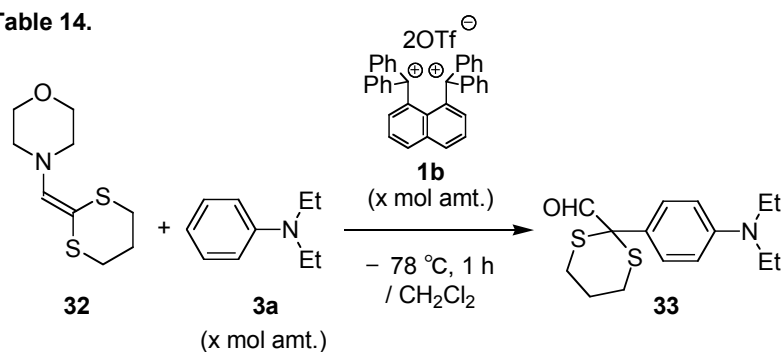


エナミン **32** の酸化電位は 0.18 V (vs. Fc/Fc^+) であり、アニリン **3a** の酸化電位は 0.77 V (vs. Fc/Fc^+) であることから、エナミン **32** の方が酸化され易い。このため、エナミン **32** が酸化される path A で反応が進行したと考えている。

この反応で、アニリン **3a** の二量体 **4a** が多く得られたため、アニリン **3a** もジカチオン化合物 **1b** も消費されて不足していることが低収率の原因と考えた。そこで、アニリン **3a** とジカチオン化合物 **1b** を 2 倍モル量用いて同様の反応を行ったところ、収率が向上した (Table 14, Entry 2)。一方、エナミン **32** とジカチオン化合物 **1b** のみを 30 分間反応させ、ラジカルカチオン **R** を調製した後、アニリン **3a** を加えた場合には収率が低下した (Entry 2)。

このことから、ラジカルカチオン **R** は $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ でも安定に保持できないことがわかった。

Table 14.



Entry	x	33 / %
1	1.0	20
2	2.0	32
3*	2.0	12

* After enamine **32** and dication **1b** were stirred for 30min, aniline **3a** was added to the reaction mixture.

以上、ジカチオン化合物を酸化剤として用いるエナミンの酸化を利用して、炭素—炭素結合の形成が行えることを明らかにした。この際、硫黄原子による中間体の安定化が効果的であり、ジカチオン化合物への付加を防ぐことができた。

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。

第一章 ビス(トリアリールメチリウム)の創製

1,1,3,3-Tetraphenyl-1*H*,3*H*-benzo[*de*]isochromene (6a). To a solution of 1,8-dibromonaphthalene (2.0 g, 7.0 mmol) in Et₂O (35 mL) was added *n*-BuLi (6.6 mL, 2.60 M in hexane, 17.2 mmol) at 0 °C under argon. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h, and then benzophenone (3.1 g, 17.0 mmol) was added. After heating at reflux for 5 h, the reaction was quenched with saturated aqueous NH₄Cl. 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 dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and a catalytic amount of trifluoroacetic acid (0.05 mL, 0.7 mmol) was added at room temperature. The reaction mixture was stirred for 10 h, and then MeOH (20 mL) was added. After stirring at room temperature for 1 h, the resulting precipitate was collected by filtration, washed with MeOH, and dried under reduced pressure to give **5a** (2.7 g, 80%) as white crystals. m.p. 244–245 °C (CH₂Cl₂–MeOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.95–7.15 (22H, m), 7.37 (2H, dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz), 7.80 (2H, d, *J* = 8.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 84.3, 124.9, 126.4, 126.5, 126.6, 126.7, 127.0, 129.5, 132.9, 136.1, 146.5. IR (KBr) 1578, 1546, 1452, 1359, 1087, 704, 623 cm⁻¹. FAB HRMS calcd. for C₃₆H₂₇O 475.2062 (M+1); found 475.2067.

Trimethylsilyl perchlorate (TMSClO₄ toluene solution). To a solution of AgClO₄ (4.6 g, 22 mmol) in toluene (30 mL) was added trimethylsilyl chloride (2.8 mL, 22 mmol) under argon. After this mixture was stirred at room temperature for 0.5 h and then left standing for 0.5 h without stirring, the supernatant was used as a reagent (TMSClO₄, 0.74 M in toluene) for the preparation of the dications.

Naphthalene-1,8-diylbis(diphenylmethylium) diperchlorate (1a). To a stirred solution of **6a** (2.0 g, 4.2 mmol) in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP, 30 mL) was added TMSClO₄ (17.1 mL, 0.74 M in toluene, 12.6 mmol) at room temperature under argon, and the mixture was stirred at the same temperature for 2 d. The solvent was removed under reduced pressure, and the crude product was dissolved in CH₂Cl₂ (3.0 mL) and Et₂O (10 mL). After the mixture was stirred at room temperature for 1 h, the resulting black precipitate was collected by filtration, washed with Et₂O (10 mL) and then CH₂Cl₂ (3.0 mL) under argon, and dried under reduced pressure to give **1a** (2.6 g, 95%) as dark red crystals. m.p. 170 °C (decomp.) (Et₂O–CH₂Cl₂–HFIP). ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 6.54 (2H, br s), 6.73 (2H, br s), 7.37 (2H, br s), 7.41–7.65 (10H, m), 7.75 (2H, br s), 7.98 (2H, br s), 8.05 (2H, dd, *J* = 7.6, 7.6 Hz), 8.23 (2H, br s), 8.95 (2H, dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN) δ 127.7, 128.0, 129.7, 130.1, 131.9, 136.6, 137.5, 139.7, 144.8, 151.0, 207.6. IR (KBr) 1489, 1444, 1217, 1184, 1018, 742, 694 cm⁻¹.

X-ray date: see below

Typical experimental procedure for the preparation of 9,10-diaryl-9,10-dihydroanthracen-9,10-diols (9). 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 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was reprecipitation with CH_2Cl_2 -hexane to give **9b** (1.61 g, 91%).

9,10-di(*p*-methoxyphenyl)-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (9b). Colorless crystals. m.p. 209–211 $^{\circ}\text{C}$ (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 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). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 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 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 79.22; H, 5.70. Found: C, 79.06; H, 5.84%.

9,10-di(*p*-methoxyphenyl)-9,10-methoxy-9,10-dihydroanthracene (12b). To a solution of **9b** (21.5 mg, 0.050 mmol) in hexafluoro-2-propanol (2.0 mmol) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added TMSOTf (40 μL , 0.050 mmol). The solution turned into dark red and the mixture was stirred for 10 min. The reaction was quenched with methanol (2.0 mL), and water (20 mL) was added to the reaction mixture, 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 **12b** 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 **12b**. White powder. m.p. 288–289 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 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). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 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 $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_4$: C, 79.62; H, 6.24. Found: C, 79.42; H, 6.32%.

9,10-di(*p*-methoxyphenyl)anthracene (13b). To a solution of **9b** (42.3 mg, 0.10 mmol) in hexafluoro-2-propanol (2.0 mL) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ was added TMSOTf (75 μL , 0.10 mmol). The solution turned into dark red and the mixture was stirred for 10 min. To the reaction mixture was added 3,5-dichloro-*N,N*-diethylaniline 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 **13b** 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 **13b** along with 2,2',6,6'-Tetrachloro-*N,N,N',N'*-tetraethylbenzidine. A pale yellow powder, m.p. 255 $^{\circ}\text{C}$

(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 ($M+1$); found 391.1671.

第二章 ビス(トリアリールメチリウム)を用いたアニリン類およびエナミン類の酸化反応

Typical experimental procedure for the preparation of aniline derivatives (12). 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 Na_2SO_4 . After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by column chromatography.

***N,N*-Diethyl-3,5-dimethylaniline (3b).** White crystals. m.p. 44–45 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 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). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 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 $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$: C, 81.30; H, 10.80; N, 7.90%. Found: C, 81.14; H, 10.72; N, 7.70%.

3,5-Dichloro-*N,N*-diethylaniline (3c). White crystals. m.p. 71–72 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (6H, t, $J = 7.2$ Hz), 3.30 (4H, q, $J = 7.2$ Hz), 6.47 (2H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.58 (1H, dd, $J = 2.0, 2.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.4, 44.5, 109.6, 114.7, 135.5, 149.1. IR (neat) 1585, 1549, 1468, 746 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}$: C, 55.06; H, 6.01; N, 6.42%. Found: C, 54.85; H, 5.98; N, 6.22%.

***N,N*-3,5-Tetramethylaniline (3d).** An yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.28 (6H, s), 2.91 (6H, s), 6.38 (2H, s), 6.39 (1H, s). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 21.8, 40.7, 110.7, 118.7, 138.5, 150.8. IR (neat) 2914, 1597, 1489, 1354, 816 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}$: C, 80.48; H, 10.13; N, 9.39%. Found: C, 80.50; H, 9.91; N, 9.21%.

***N,N*-Diallyl-3,5-dimethylaniline (3e).** A pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.45 (6H, s), 3.87–3.90 (4H, m), 5.10–5.20 (4H, m), 5.78–5.91 (2H, m), 6.34 (2H, br s), 6.35 (1H, br s). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 21.8, 53.4, 110.3, 115.8, 118.3, 129.0, 138.5, 145.3. IR (neat) 1597, 1192, 914, 816 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$: C, 83.53; H, 9.51; N, 6.96%. Found: C, 83.55; H, 9.51; N, 6.75%.

***N,N*-Dibenzyl-3,5-dimethylaniline (3f).** White crystals. m.p. 83–84 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.20 (6H, s), 4.60 (4H, s), 6.37–6.41 (3H, m), 7.20–7.26 (6H, m), 7.28–7.34 (4H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 21.8, 53.7, 110.2, 118.8, 126.6, 126.7, 128.5, 138.6,

138.7, 149.5. IR (neat) 1595, 1493, 1450, 1360, 1192, 729, 694 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}$: C, 87.66; H, 7.69; N, 4.65%. Found: C, 87.74; H, 7.82; N, 4.54%.

***N*-Acetyl-*N*-methyl-3,5-dimethylaniline (3h).** White crystals. m.p. 71–73 °C (EtOH). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.87 (3H, s), 2.33 (6H, s), 3.23 (3H, s), 6.79 (2H, s), 6.96 (1H, br s). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 21.2, 22.4, 37.1, 124.5, 129.2, 139.3, 144.4, 170.4. IR (neat) 1652, 1593, 1375, 727 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}$ 178.1232 (M+1); found 178.1203.

***N*-Benzyloxycarbonyl-3,5-dimethylaniline (3i).** White crystals. m.p. 60–62 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.26 (6H, s), 5.17 (1H, s), 6.31 (1H, brs), 6.69 (1H, s), 7.22 (2H, s), 7.30–7.41 (5H, m). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 21.3, 66.6, 116.4, 125.2, 128.2, 128.3, 128.6, 136.1, 137.5, 138.7, 153.3. IR (neat) 3320, 1701, 1541, 1211, 1074, 839, 684 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2$ 256.1338 (M+1); found 256.1311.

***N*-Benzyloxycarbonyl-*N*-methyl-3,5-dimethylaniline (3j).** A pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.30 (6H, s), 3.28 (3H, s), 5.16 (2H, s), 6.85 (3H, s), 7.25–7.34 (5H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 11.3, 67.2, 123.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.3, 136.7, 138.4. IR (neat) 1699, 1597, 1319, 1144, 694 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_2$ 270.1494 (M+1); found 270.1478.

***N*-Methyl-*N*-tosyl-3,5-dimethylaniline (3k).** White crystals. m.p. 115–117 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.25 (6H, s), 2.43 (3H, s), 3.12 (3H, s), 6.69 (2H, s), 6.89 (1H, s), 7.24 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.46 (2H, d, J = 8.4 Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 21.3, 21.6, 38.3, 124.3, 127.9, 128.9, 129.1, 137.7, 138.3, 141.4, 143.3. IR (neat) 1595, 1338, 1163, 1086, 661, 590 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{S}$ 290.1215 (M+1); found 290.1201.

3-Methyl-*N,N*-diethylaniline (3m) (commercially available). A pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (6H, t, J = 7.2 Hz), 2.30 (3H, s), 3.33 (4H, q, J = 7.2 Hz), 6.44–6.51 (3H, m), 7.06–7.12 (1H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.3, 44.3, 109.0, 125.5, 116.3, 129.3, 138.8, 145.8. IR (neat) 2968, 1599, 1496, 1271, 1198, 760, 690 cm^{-1} .

***N,N*-Diethyl-2-methoxyaniline (3n).** A pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.02 (6H, t, J = 7.1 Hz), 3.15 (4H, q, J = 7.1 Hz), 3.85 (3H, s), 6.85–6.91 (2H, m), 6.95–7.00 (2H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.0, 46.2, 55.3, 111.3, 120.3, 121.7, 122.6, 138.8, 153.8. IR (neat) 2968, 1498, 1454, 1228, 1184, 1113, 1030, 739 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: C, 73.70; H, 9.56; N, 7.81%. Found: C, 73.61; H, 9.65; N, 7.60%.

***N,N*-Diethyl-2-methylaniline (3o)** (commercially available). A pale yellow oil. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.98 (6H, t, J = 7.1 Hz), 2.29 (3H, s), 2.98 (4H, q, J = 7.1 Hz), 6.97 (1H, t, J = 7.4 Hz), 7.06 (1H, d, J = 7.3 Hz), 7.14 (1H, t, J = 7.3 Hz), 7.18 (1H, d, J = 7.4 Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.5, 18.3, 47.5, 122.1, 123.1, 125.9, 130.8, 135.3, 149.8. IR (neat) 2968, 2925, 1599, 1491, 1446, 1377, 1238, 1107, 760, 725 cm^{-1} .

***N,N*-Diethyl-3-methoxyaniline (3p).** A colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.33 (4H, q, $J = 7.1$ Hz), 3.78 (3H, s), 6.20–6.22 (2H, m), 6.31 (1H, dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz), 7.11 (1H, dd, $J = 8.4, 8.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.7, 44.4, 55.1, 98.3, 99.9, 105.0, 129.8, 149.1, 160.8. IR (neat) 2968, 1608, 1570, 1496, 1217, 1138, 1055, 1018, 822, 744, 687 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$: C, 73.70; H, 9.56; N, 7.81%. Found: C, 73.60; H, 9.69; N, 7.67%.

3-Chloro-*N,N*-diethylaniline (3q). A colorless oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (6H, t, $J = 7.0$ Hz), 3.32 (4H, q, $J = 7.0$ Hz), 6.52 (1H, dd, $J = 8.5, 2.4$ Hz), 6.57–6.61 (2H, m), 7.09 (1H, dd, $J = 8.5, 8.5$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.5, 44.4, 109.7, 111.4, 115.0, 130.0, 135.1, 148.7. IR (neat) 2970, 1591, 1495, 1356, 1263, 1196, 1099, 982, 754, 683 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClN}$: C, 65.39; H, 7.68; N, 7.63%. Found: C, 65.29; H, 7.77; N, 7.47%.

3-Bromo-*N,N*-diethylaniline (3r). A pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (6H, t, $J = 7.2$ Hz), 3.32 (4H, q, $J = 7.2$ Hz), 6.56 (1H, dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz), 6.72 (1H, dd, $J = 7.6, 1.0$ Hz), 6.76 (1H, dd, $J = 2.4, 1.0$ Hz), 7.05 (1H, dd, $J = 8.0, 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.5, 44.3, 110.1, 114.2, 117.9, 123.5, 130.3, 148.9. IR (neat) 1587, 1491, 1263, 978, 750 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrN}$: C, 52.65; H, 6.19; N, 6.14%. Found: C, 52.47; H, 6.20; N, 5.92%.

3-Ethoxycarbonyl-*N,N*-diethylaniline (3s). To a solution of 3-bromo-*N,N*-diethylaniline (0.62 g, 2.7 mmol) in DMSO (6.0 mL) and EtOH (2.4 mL) was added $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ (59 mg, 0.26 mmol), bis(diphenylphosphino)propane (dppp) (95 mg, 0.23 mmol) under CO. After stirring at 80 °C for 12 h, the reaction was quenched with water. Organic materials were extracted with EtOAc 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 residue was purified by column chromatography (hexane–AcOEt 5:1) to give 3-ethoxycarbonyl-*N,N*-diethylaniline (0.43 g, 72%) as a pale yellow oil. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.17 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.38 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.37 (4H, q, $J = 7.1$ Hz), 4.36 (2H, q, $J = 7.1$ Hz), 6.84 (1H, dd, $J = 7.8, 2.8$ Hz), 7.24 (1H, dd, $J = 7.8, 7.8$ Hz), 7.30 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz), 7.35 (1H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.5, 14.4, 44.4, 60.7, 112.5, 115.9, 116.3, 129.0, 131.3, 147.6, 167.3. IR (neat) 2971, 1712, 1599, 1576, 1496, 1446, 1356, 1277, 1242, 1198, 1107, 1080, 1028, 987, 793, 748, 685 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: C, 70.56; H, 8.65; N, 6.33%. Found: C, 70.32; H, 8.77; N, 6.19%.

Typical experimental procedure for the oxidative coupling of aniline derivatives. To a solution of **3b** (27.5 mg, 0.16 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 mL) was added **1a** (61.8 mg, 0.10 mmol) at –78 °C. The reaction mixture was stirred at the same temperature for 1 h. After completion of the oxidative coupling (TLC monitoring), the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO_3 . Organic materials were extracted with EtOAc 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 residue was purified by PTLT (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) to give **4b** (26.7 mg, 98%) as white crystals along with acenaphthene **2** (42.8 mg, 99%).

***N,N,N',N'*-Tetraethyl-2,2',6,6'-tetramethylbenzidine (4b).** 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. FAB HRMS calcd. for C₂₄H₂₇N₂ 353.2957 (M+1); found 353.2935.

1,1,2,2-Tetraphenylacenaphthene (2). White crystals. m.p. 257–258 °C (CH₂Cl₂–MeOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.76–7.05 (20H, m), 7.19 (2H, d, *J* = 6.8 Hz), 7.55 (2H, dd, *J* = 8.4, 6.8 Hz), 7.77 (2 H, d, *J* = 8.4 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 75.1, 123.2, 123.4, 125.3, 126.5, 128.1, 130.9, 131.4, 137.0, 144.9, 149.9. IR (KBr) 1585, 1491, 1439, 906, 781, 727, 696 cm⁻¹. FAB HRMS calcd. for C₃₆H₂₇ 459.2113 (M+1); found 459.2095.

***N,N,N',N'*-Tetraethylbenzidine (4a).** Compound **4a** was prepared by the method described for **4b** using **3a** (26.8 mg, 0.18 mmol), **1a** (71.4 mg, 0.11 mmol), and CH₂Cl₂ (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane–CHCl₃ 1:3:2) gave **13k** (13.0 mg, 49%) as white crystals. m.p. 88–89 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.17 (12H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.34 (8H, q, *J* = 7.2 Hz), 6.72 (4H, d, *J* = 7.2, 1.6 Hz), 7.40 (4H, d, *J* = 7.2, 1.6 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 12.7, 44.4, 112.1, 127.0, 128.7, 146.1. IR (neat) 1608, 1504, 1354, 1261, 1194, 904, 725 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₂₀H₂₈N₂: C, 81.03; H, 9.52; N, 9.45%. Found: C, 80.98; H, 9.62; N, 9.23%.

2,2',6,6'-Tetrachloro-*N,N,N',N'*-tetraethylbenzidine (4c). Compound **4c** was prepared by the method described for **4b** using **3c** (45.3 mg, 0.21 mmol), **1a** (82.2 mg, 0.13 mmol), and CH₂Cl₂ (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane–CHCl₃ 1:3:2) gave **4c** (35.5 mg, 78%) as white crystals. m.p. 215–217 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.20 (12H, t, *J* = 7.2 Hz), 3.34 (8H, q, *J* = 7.2 Hz), 6.65 (4H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 12.5, 44.3, 110.0, 121.6, 136.5, 148.2. IR (neat) 2967, 1593, 1520, 1471, 1352, 1265, 1188 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₂₀H₂₄Cl₄N₂: C, 55.32; H, 5.57; N, 6.45%. Found: C, 55.07; H, 5.72; N, 6.26%.

***N,N,N',N'*-2,2',6,6'-Octamethylbenzidine (4d).** Compound **4d** was prepared by the method described for **4b** using **4d** (85.5 mg, 0.57 mmol), **1a** (228 mg, 0.35 mmol), and CH₂Cl₂ (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane–CHCl₃ 1:3:2) gave **4d** (80.0 mg, 94%) as pale yellow crystals. m.p. 172–174 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.88 (12H, s), 2.94 (12H, s), 6.51 (4H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.6, 40.7, 111.6, 129.1, 136.9, 149.0. IR (neat) 2913, 1602, 1489, 1440, 1352, 1228, 823 cm⁻¹. FAB HRMS calcd. for C₂₀H₂₉N₂ 297.2331 (M+1); found 297.2326.

***N,N,N',N'*-Tetraallyl-2,2',6,6'-tetramethylbenzidine (4e).** Compound **4e** was prepared by the method described for **4b** using **3e** (40.6 mg, 0.20 mmol), **1a** (78.6 mg, 0.12 mmol), and CH₂Cl₂ (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane–CHCl₃ 1:3:2) gave **4e** (32.8 mg, 81%) as a pale yellow oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.85 (12H, s), 3.90 (8H, d, *J* = 5.2 Hz), 5.18–5.30 (8H, m), 5.80–5.95 (4H, m), 6.47 (4H, s). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 20.7, 52.6, 111.4, 115.9, 128.9,

134.7, 136.9, 147.3. IR (neat) 2910, 1601, 1473, 1190, 912, 771 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{N}_2$ 401.2957 ($\text{M}+1$); found 401.2968.

***N,N,N',N'*-Tetrabenzyl-2,2',6,6'-tetramethylbenzidine (4f).** Compound **4f** was prepared by the method described for **4b** using **3f** (59.1 mg, 0.20 mmol), **1a** (76.4 mg, 0.12 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4f** (45.5 mg, 77%) as white crystals. m.p. 195–197 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.82 (12H, s), 4.59 (8H, s), 6.52 (4H, s), 7.20–7.36 (20H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 20.7, 53.7, 111.5, 126.6, 127.0, 128.4, 129.3, 137.0, 139.2, 148.0. IR (neat) 1601, 1493, 1450, 1215, 1184, 748, 728, 694 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_2$: C, 87.96; H, 7.38; N, 4.66%. Found: C, 87.75; H, 7.57; N, 4.53%.

***N,N,N',N'*-Tetraethyl-3,3'-dimethylbenzidine (4m).** Compound **4m** was prepared by the method described for **4b** using **3m** (39.6 mg, 0.24 mmol), **1a** (95.5 mg, 0.15 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4m** (15.2 mg, 39%) as a pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.01 (12H, t, $J = 7.1$ Hz), 2.34 (6H, s), 3.01 (8H, q, $J = 7.1$ Hz), 7.08 (2H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.34 (2H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz), 7.40 (2H, d, $J = 2.1$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 18.6, 47.6, 122.2, 124.3, 129.2, 135.1, 135.7, 148.6. IR (neat) 2968, 1489, 1375, 1238, 1117, 820 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2$ 325.2643 ($\text{M}+1$); found 325.2644.

***N,N,N',N'*-Tetraethyl-3,3'-dimethoxybenzidine (4n).** Compound **4n** was prepared by the method described for **4b** using **4n** (44.0 mg, 0.25 mmol), **1a** (98.6 mg, 0.15 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4n** (16.9 mg, 39%) as white crystals. m.p. 54–56 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.05 (12H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.19 (8H, q, $J = 7.1$ Hz), 3.92 (6H, s), 6.99 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.06 (2H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.10 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.1, 46.2, 55.5, 110.1, 118.7, 121.6, 135.8, 137.9, 153.7. IR (neat) 2968, 1495, 1241, 1124, 1030, 802, 727 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$ 357.2542 ($\text{M}+1$); found 357.2566.

***N,N,N',N'*-Tetraethyl-2,2'-dimethylbenzidine (4o).** Compound **4o** was prepared by the method described for **4b** using **3o** (22.2 mg, 0.14 mmol), **1a** (53.4 mg, 0.081 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4o** (12.5 mg, 55%) as a pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.19 (12H, t, $J = 7.2$ Hz), 2.04 (6H, s), 3.36 (8H, q, $J = 7.2$ Hz), 6.51–6.58 (4H, m), 6.96 (2H, d, $J = 8.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.9, 20.8, 44.3, 109.0, 112.7, 129.3, 131.0, 137.2, 146.6. IR (neat) 2966, 1606, 1493, 1354, 1255, 1198 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2$ 325.2644 ($\text{M}+1$); found 325.2644.

***N,N,N',N'*-Tetraethyl-2,2'-dimethoxybenzidine (4p).** Compound **4p** was prepared by the method described for **4b** using **3p** (42.6 mg, 0.24 mmol), **1a** (94.8 mg, 0.14 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4p** (ca. 5 mg, ca. 10%) as white crystals. m.p. 76–77 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.19 (12H, t, $J = 7.0$ Hz), 3.36 (8H, q, $J = 7.0$ Hz), 3.75 (6H, s), 6.28–6.32 (4H, m), 7.09 (2H, d, $J = 8.3$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)

δ 12.9, 44.5, 55.7, 95.9, 103.9, 115.4, 132.2, 148.0, 158.1. IR (neat) 2966, 1606, 1500, 1448, 1354, 1269, 1219, 1147, 1020, 808, 783 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$ 357.2542 (M+1); found 357.2532.

2,2'-Dichloro-*N,N,N',N'*-tetraethylbenzidine (4q). Compound **4q** was prepared by the method described for **4b** using **3q** (39.6 mg, 0.22 mmol), **1a** (85.6 mg, 0.13 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4q** (29.0 mg, 74%) as white crystals. m.p. 86–87 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.18 (12H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.35 (8H, q, $J = 7.1$ Hz), 6.57 (2H, dd, $J = 8.6, 2.6$ Hz), 6.71 (2H, d, $J = 2.6$ Hz), 7.09 (2H, d, $J = 8.6$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 44.3, 109.5, 111.4, 125.0, 132.3, 134.8, 147.8. IR (neat) 2968, 1601, 1493, 1354, 1254, 1196, 1014, 908, 796, 729, 607 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2$ 369.1492 (M+1); found 369.1520.

2,2'-Dibromo-*N,N,N',N'*-tetraethylbenzidine (4r). Compound **4r** was prepared by the method described for **4b** using **3r** (44.8 mg, 0.20 mmol), **1a** (77.9 mg, 0.12 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4r** (38.5 mg, 86%) as a pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.18 (12H, t, $J = 7.2$ Hz), 3.35 (8H, q, $J = 7.2$ Hz), 6.61 (2H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz), 6.90 (2H, d, $J = 2.4$ Hz), 7.06 (2H, d, $J = 8.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 44.3, 110.0, 114.4, 125.5, 128.8, 132.0, 147.8. IR (neat) 1597, 1489, 1352, 1196, 795 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{27}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2$ 457.0500 (M+1); found 457.0505.

2,2'-Diethoxycarbonyl-*N,N,N',N'*-tetraethylbenzidine (4s). Compound **4s** was prepared by the method described for **4b** using **3s** (40.0 mg, 0.18 mmol), **1a** (73.3 mg, 0.11 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **4s** (31.9 mg, 80%) as white crystals. m.p. 60–61 °C (EtOH). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.97 (12H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.77 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.39 (8H, q, $J = 7.1$ Hz), 4.03 (4H, q, $J = 7.1$ Hz), 6.78 (2H, dd, $J = 8.6, 2.8$ Hz), 7.04 (2H, d, $J = 8.6$ Hz), 7.21 (2H, d, $J = 2.8$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.6, 13.7, 44.4, 60.4, 112.7, 114.4, 130.1, 131.3, 131.6, 146.1, 168.6. IR (neat) 2972, 2931, 1703, 1606, 1493, 1427, 1356, 1290, 1232, 1198, 1157, 1070, 1029, 810, 783, 729 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4$ 441.2753 (M+1); found 441.2730.

4,4',5,5'-Tetrakis(dimethylamino)-1,1'-binaphthalene (12). Compound **12** was prepared by the method described for **4b** using **11** (45.3 mg, 0.21 mmol), **1a** (82.2 mg, 0.13 mmol), and CH_2Cl_2 (2.0 mL). Purification by PTLC (toluene–hexane– CHCl_3 1:3:2) gave **12** (29.2 mg, 77%) as pale yellow crystals. m.p. 192–193 °C (EtOH). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.87 (24H, s), 6.88 (2H, d, $J = 7.2$ Hz), 6.93 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.99 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.08 (2H, dd, $J = 7.2, 7.6$ Hz), 7.25 (2H, d, $J = 7.6$ Hz). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 44.4 (br), 112.0, 112.2, 120.2, 120.6, 124.9, 127.7, 132.5, 137.3, 149.9, 150.5. IR (neat) 2931, 2823, 2771, 1572, 1394, 1373, 1026, 725 cm^{-1} . Anal. calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4$: C, 78.83; H, 8.03; N, 13.13%. Found: C, 78.61; H, 8.12; N, 12.87%.

3-(Dimethylamino)-*N*-(3-(dimethylamin)phenyl)-*N*-methylbenzamide (19). To a solution of 3-nitroaniline (1.80 g, 13 mmol) and triethylamine (2.5 mL, 18 mmol) in CH₂Cl₂ (5.0 mL) was added a solution of 3-nitrobenzoyl chloride (2.00 g, 11 mmol) in CH₂Cl₂ (5.0 mL) at 0 °C under argon. After stirring for 12 h, the reaction was quenched with water. 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, EtOH (20 mL) was added to the residue. To the resulting suspension were added 10% Pd/C (2.18 g, 2.1 mmol) and aqueous HCl (2.5 mL, 10 M, 25 mmol). After the reaction mixture was stirred under H₂ for 2 d, aqueous NaHCO₃ was added. 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 and iodomethane (4.5 mL, 72 mmol) were successively added to a suspension of NaH (3.08 g, 77 mmol) in THF (10 mL) at 0 °C under argon. After being stirred at 50 °C for 20 h, the reaction was quenched with water. 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 column chromatography (hexane–EtOAc 5:1) to give **19** (0.72 g, 22%) as pale yellow crystals. m.p. 98–99 °C (EtOH). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.80 (6H, s), 2.80 (6H, s), 3.48 (3H, s), 6.35 (1H, dd, *J* = 2.5, 2.5 Hz), 6.43 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz), 6.48 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz), 6.60 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.5 Hz), 6.67 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 6.74–6.75 (1H, m), 7.00 (1H, dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz), 7.06 (1H, dd, *J* = 8.2, 8.2 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 38.4, 40.5, 40.6, 110.4, 111.4, 113.1, 113.7, 114.6, 117.0, 128.1, 129.3, 136.7, 146.0, 149.8, 151.0, 171.2. IR (neat) 2883, 2802, 1637, 1595, 1570, 1496, 1433, 1344, 1284, 1227, 1107, 993, 839, 771 cm⁻¹. Anal. calcd. for C₁₈H₂₃N₃O: C, 72.70; H, 7.80; N, 14.13%. Found: C, 72.55; H, 7.80; N, 13.97%.

3,8-Bis(dimethylamino)-5-methylphenanthridin-6(5*H*)-one (20). To a solution of **19** (35.0 mg, 0.12 mmol) and 2,6-di-*tert*-butylpyridine (54.1 mg, 0.28 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added **1a** (141 mg, 0.21 mmol) at –78 °C under argon. The reaction mixture was stirred at the same temperature for 1 h. After completion of the oxidative coupling (TLC monitoring), the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO₃. 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 purified by PTLC (hexane–EtOAc 1:1) to give **20** (26.5 mg, 76%) as pale yellow crystals. m.p. 209–210 °C (EtOH). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.06 (12H, s), 3.79 (3H, s), 6.53 (1H, s), 6.72 (1H, d, *J* = 7.4 Hz), 7.18 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.4 Hz), 7.72 (1H, s), 7.97–8.00 (2H, m). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 29.9, 40.6, 40.7, 97.5, 108.1, 109.6, 109.9, 118.7, 121.8, 122.9, 124.2, 124.5, 137.8, 148.8, 150.1, 162.5. IR (neat) 2999, 2891, 2800, 1635, 1604, 1498, 1435, 1363, 1321, 1234, 1105, 1063, 1005, 958, 904, 870, 804, 742, 667 cm⁻¹. FAB HRMS calcd. for C₁₈H₂₂N₃O 296.1763 (*M*+1); found 296.1745.

(*E*)-*N,N*-Dimethyl-1-phenyl-2-(phenylthio)ethenamine (29)¹. A pale yellow oil. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.74 (6H, s), 5.02 (1H, s), 7.01–7.06 (1H, m), 7.18–7.36 (9H, m). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 41.1, 87.1, 124.2, 125.5, 127.9, 128.2, 128.4, 129.0, 136.8, 141.2, 158.8. IR (neat) 1549, 1475, 1375, 1068, 735, 688 cm⁻¹.

Experimental procedure for the oxidative coupling of (*E*)-*N,N*-dimethyl-1-phenyl-2-(phenylthio)ethenamine (29). To a solution of **29** (77.2 mg, 0.30 mmol) in dichloromethane (2.0 mL) was added **1b** (138.9 mg, 0.18 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After completion of the oxidative coupling (TLC monitoring), the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO_3 . Organic materials were extracted with EtOAc 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 purified by preparative TLC (silica gel) to give 1,4-diphenyl-2-(phenylthio)but-2-ene-1,4-dione (15.5 mg, 30%) and 1,4-diphenyl-2-(phenylthio)butane-1,4-dione (7.3 mg, 14%) along with acenaphthene **2**.

1,4-Diphenyl-2-(phenylthio)but-2-ene-1,4-dione (30). A pale yellow oil. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.75 (1H, s), 7.37 (2H, t, $J = 7.8\text{ Hz}$), 7.40-7.51 (6H, m), 7.55 (1H, t, $J = 7.4\text{ Hz}$), 7.61 (2H, d, $J = 6.8\text{ Hz}$), 7.70 (2H, d, $J = 7.4\text{ Hz}$), 7.96 (2H, d, $J = 7.3\text{ Hz}$). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 116.7, 127.3, 128.4, 128.6, 128.7, 128.8, 129.9, 130.6, 133.0, 133.5, 134.9, 135.9, 137.1, 161.0, 185.4, 193.4. IR (neat) 2924, 1674, 1637, 1543, 1250, 748, 688 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{OS}_3$ 345.0940 ($\text{M}+1$); found 345.0939.

4-((1,3-Dithian-2-ylidene)methyl)morpholine (34)². White crystals. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.21 (2H, m), 2.75 (4H, q, $J = 5.8\text{ Hz}$), 3.26 (4H, t, $J = 4.8\text{ Hz}$), 3.68 (4H, t, $J = 4.8\text{ Hz}$), 6.46 (1H, s). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 26.4, 31.7, 32.5, 50.9, 66.5, 142.9.

2-(4-(Diethylamino)phenyl)-1,3-dithiane-2-carbaldehyde (35). To a solution of **34** (17.3 mg, 0.08 mmol) and *N,N*-diethylaniline (24.4 mg, 0.16 mmol) in dichloromethane (2.0 mL) was added **1a** (121.6 mg, 0.16 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction mixture was stirred for 1 h at the same temperature. After completion of the oxidative coupling (TLC monitoring), the reaction was quenched with saturated aqueous NaHCO_3 . Organic materials were extracted with EtOAc 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 purified by preparative TLC (silica gel) to give **35** (7.5 mg, 32%) along with acenaphthene **2**. A pale yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 1.15 (6H, t, $J = 7.1\text{ Hz}$), 1.87 (1H, q, $J = 12.9\text{ Hz}$), 2.11 (1H, d, $J = 12.9\text{ Hz}$), 2.69 (2H, d, $J = 12.9\text{ Hz}$), 3.12 (2H, t, $J = 12.9\text{ Hz}$), 3.34 (4H, q, $J = 7.1\text{ Hz}$), 6.64 (2H, d, $J = 8.8\text{ Hz}$), 7.27 (2H, d, $J = 8.8\text{ Hz}$), 9.09 (1H, s). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 12.5, 23.8, 28.2, 44.3, 111.6, 120.0, 128.7, 148.2, 187.3. IR (neat) 2968, 1716, 1606, 1520, 1269 cm^{-1} . FAB HRMS calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NOS}_2$ 296.1143 ($\text{M}+1$); found 296.1128.

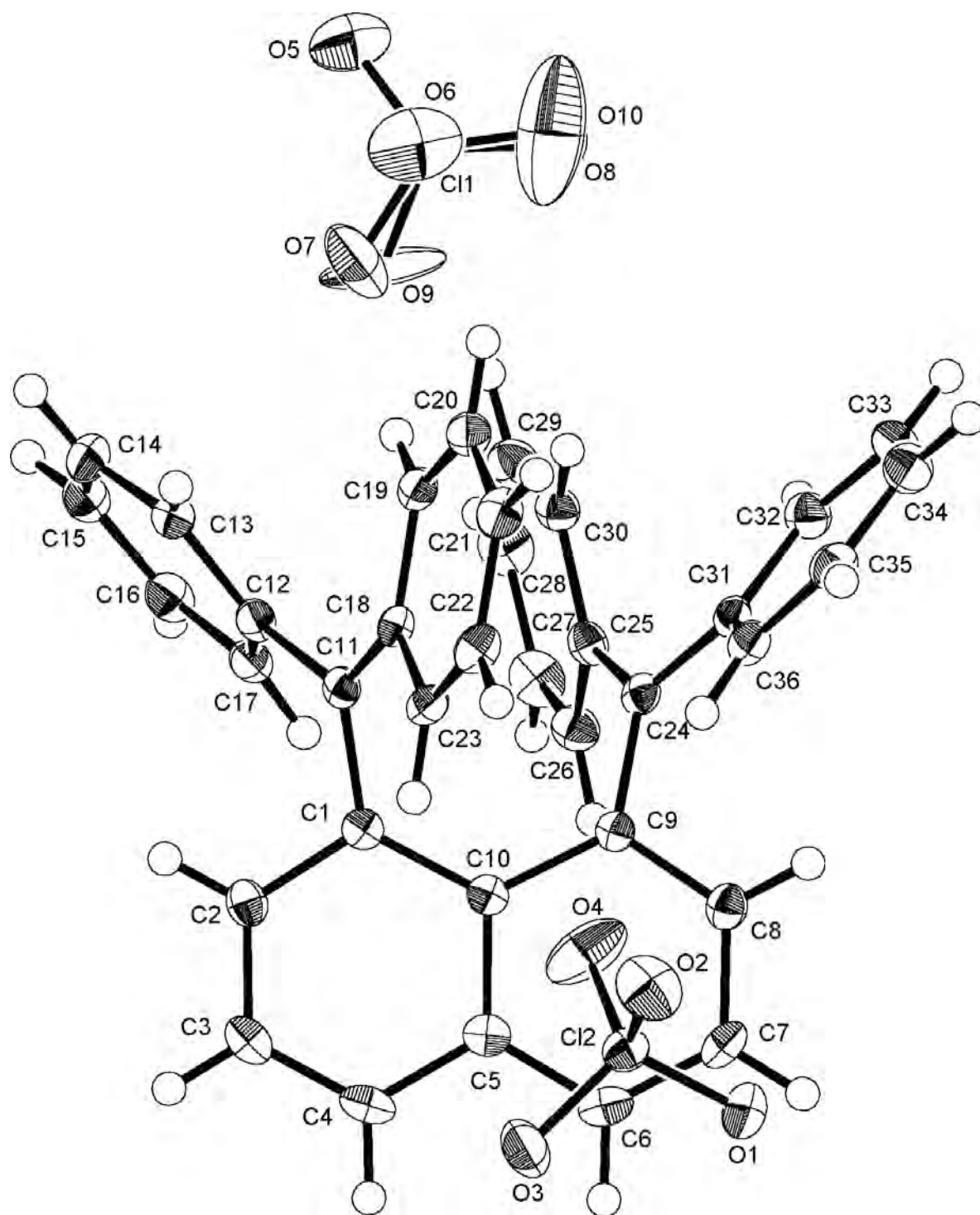


Table 1. Crystal data and structure refinement for ichi0130.

Identification code	ichi0130	
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₆ Cl ₂ O ₈	
Formula weight	657.47	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /a	
Unit cell dimensions	a = 16.090(7) Å	α = 90.0000(15)°.
	b = 10.544(4) Å	β = 104.6052(17)°.
	c = 17.881(7) Å	γ = 90.0000(15)°.
Volume	2936(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.488 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.279 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.05 to 27.48°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	16652	
Independent reflections	5037 [R(int) = 0.0296]	
Completeness to theta = 27.48°	74.9 %	
Max. and min. transmission	0.9463 and 0.8732	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5037 / 0 / 434	
Goodness-of-fit on F ²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0527, wR ₂ = 0.1420	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0593, wR ₂ = 0.1467	
Largest diff. peak and hole	1.480 and -0.773 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ichi0130. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5250(2)	1828(3)	8291(2)	17(1)
C(2)	6090(2)	2115(3)	8701(2)	21(1)
C(3)	6283(2)	3205(3)	9154(2)	24(1)
C(4)	5634(2)	4039(3)	9180(2)	24(1)
C(5)	4780(2)	3802(3)	8777(2)	20(1)
C(6)	4131(2)	4655(3)	8860(2)	24(1)
C(7)	3283(2)	4408(3)	8545(2)	24(1)
C(8)	3061(2)	3324(3)	8084(2)	21(1)
C(9)	3670(2)	2523(2)	7913(1)	16(1)
C(10)	4565(2)	2695(3)	8308(2)	16(1)
C(11)	5150(2)	544(3)	7956(1)	17(1)
C(12)	5680(2)	218(3)	7446(2)	19(1)
C(13)	6004(2)	-1023(3)	7419(2)	23(1)
C(14)	6540(2)	-1285(3)	6946(2)	27(1)
C(15)	6744(2)	-344(3)	6476(2)	28(1)
C(16)	6412(2)	878(3)	6478(2)	26(1)
C(17)	5906(2)	1171(3)	6976(2)	21(1)
C(18)	4600(2)	-352(2)	8200(2)	17(1)
C(19)	4253(2)	-1415(3)	7746(2)	19(1)
C(20)	3736(2)	-2257(3)	8003(2)	23(1)
C(21)	3549(2)	-2068(3)	8716(2)	25(1)
C(22)	3896(2)	-1034(3)	9180(2)	23(1)
C(23)	4407(2)	-180(3)	8926(2)	19(1)
C(24)	3340(2)	1684(2)	7247(2)	18(1)
C(25)	3722(2)	1736(3)	6596(2)	19(1)
C(26)	4038(2)	2897(3)	6396(2)	23(1)
C(27)	4327(2)	2986(3)	5733(2)	28(1)
C(28)	4340(2)	1920(3)	5284(2)	31(1)
C(29)	4058(2)	760(3)	5488(2)	27(1)
C(30)	3728(2)	663(3)	6125(2)	21(1)
C(31)	2574(2)	951(3)	7205(2)	18(1)
C(32)	2009(2)	639(3)	6477(2)	24(1)
C(33)	1278(2)	-63(3)	6453(2)	28(1)

C(34)	1098(2)	-476(3)	7133(2)	29(1)
C(35)	1649(2)	-187(3)	7849(2)	25(1)
C(36)	2370(2)	548(3)	7888(2)	22(1)
Cl(1)	3862(1)	-3192(1)	5744(1)	36(1)
Cl(2)	3528(1)	2372(1)	10443(1)	22(1)
O(1)	2919(1)	3394(2)	10254(1)	34(1)
O(2)	3163(2)	1339(2)	10781(1)	41(1)
O(3)	4289(1)	2808(2)	10993(2)	41(1)
O(4)	3722(2)	1931(3)	9752(2)	51(1)
O(5)	4258(2)	-3967(3)	5254(2)	55(1)
O(6)	3803(2)	-3932(3)	6400(2)	65(1)
O(7)	4524(8)	-2309(16)	6058(8)	59(4)
O(8)	3159(12)	-2503(17)	5193(10)	83(6)
O(9)	4380(11)	-2129(10)	5990(8)	76(4)
O(10)	3088(9)	-2920(20)	5417(9)	120(5)

Table 3. Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for ichi0130.

C(1)-C(2)	1.398(4)	C(19)-H(12)	0.9500
C(1)-C(10)	1.438(4)	C(20)-C(21)	1.396(4)
C(1)-C(11)	1.474(4)	C(20)-H(13)	0.9500
C(2)-C(3)	1.396(4)	C(21)-C(22)	1.399(4)
C(2)-H(1)	0.9500	C(21)-H(14)	0.9500
C(3)-C(4)	1.375(4)	C(22)-C(23)	1.371(4)
C(3)-H(2)	0.9500	C(22)-H(15)	0.9500
C(4)-C(5)	1.404(4)	C(23)-H(16)	0.9500
C(4)-H(3)	0.9500	C(24)-C(31)	1.442(4)
C(5)-C(6)	1.413(4)	C(24)-C(25)	1.447(4)
C(5)-C(10)	1.428(4)	C(25)-C(26)	1.406(4)
C(6)-C(7)	1.364(4)	C(25)-C(30)	1.413(4)
C(6)-H(4)	0.9500	C(26)-C(27)	1.382(4)
C(7)-C(8)	1.402(4)	C(26)-H(17)	0.9500
C(7)-H(5)	0.9500	C(27)-C(28)	1.384(5)
C(8)-C(9)	1.386(4)	C(27)-H(18)	0.9500
C(8)-H(6)	0.9500	C(28)-C(29)	1.385(5)
C(9)-C(10)	1.447(4)	C(28)-H(19)	0.9500
C(9)-C(24)	1.471(4)	C(29)-C(30)	1.376(4)
C(11)-C(18)	1.436(4)	C(29)-H(20)	0.9500
C(11)-C(12)	1.437(4)	C(30)-H(21)	0.9500
C(12)-C(13)	1.414(4)	C(31)-C(36)	1.407(4)
C(12)-C(17)	1.415(4)	C(31)-C(32)	1.425(4)
C(13)-C(14)	1.381(4)	C(32)-C(33)	1.382(4)
C(13)-H(7)	0.9500	C(32)-H(22)	0.9500
C(14)-C(15)	1.392(4)	C(33)-C(34)	1.389(4)
C(14)-H(8)	0.9500	C(33)-H(23)	0.9500
C(15)-C(16)	1.395(5)	C(34)-C(35)	1.394(4)
C(15)-H(9)	0.9500	C(34)-H(24)	0.9500
C(16)-C(17)	1.384(4)	C(35)-C(36)	1.382(4)
C(16)-H(10)	0.9500	C(35)-H(25)	0.9500
C(17)-H(11)	0.9500	C(36)-H(26)	0.9500
C(18)-C(19)	1.414(4)	Cl(1)-O(10)	1.269(16)
C(18)-C(23)	1.421(4)	Cl(1)-O(9)	1.399(10)
C(19)-C(20)	1.373(4)	Cl(1)-O(7)	1.420(12)

Cl(1)-O(6)	1.432(3)	C(18)-C(11)-C(12)	123.1(2)
Cl(1)-O(5)	1.456(3)	C(18)-C(11)-C(1)	119.5(2)
Cl(1)-O(8)	1.489(11)	C(12)-C(11)-C(1)	117.2(2)
Cl(2)-O(4)	1.428(2)	C(13)-C(12)-C(17)	119.0(3)
Cl(2)-O(1)	1.438(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.6(3)
Cl(2)-O(3)	1.438(2)	C(17)-C(12)-C(11)	119.3(3)
Cl(2)-O(2)	1.440(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.9(3)
		C(14)-C(13)-H(7)	120.1
C(2)-C(1)-C(10)	119.8(2)	C(12)-C(13)-H(7)	120.1
C(2)-C(1)-C(11)	113.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.5(3)
C(10)-C(1)-C(11)	126.0(2)	C(13)-C(14)-H(8)	119.8
C(3)-C(2)-C(1)	121.8(3)	C(15)-C(14)-H(8)	119.8
C(3)-C(2)-H(1)	119.1	C(14)-C(15)-C(16)	120.5(3)
C(1)-C(2)-H(1)	119.1	C(14)-C(15)-H(9)	119.8
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)	C(16)-C(15)-H(9)	119.8
C(4)-C(3)-H(2)	120.5	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(3)
C(2)-C(3)-H(2)	120.5	C(17)-C(16)-H(10)	120.1
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(3)	C(15)-C(16)-H(10)	120.1
C(3)-C(4)-H(3)	119.2	C(16)-C(17)-C(12)	120.3(3)
C(5)-C(4)-H(3)	119.2	C(16)-C(17)-H(11)	119.9
C(4)-C(5)-C(6)	119.1(3)	C(12)-C(17)-H(11)	119.9
C(4)-C(5)-C(10)	120.4(3)	C(19)-C(18)-C(23)	118.7(2)
C(6)-C(5)-C(10)	120.5(3)	C(19)-C(18)-C(11)	122.0(2)
C(7)-C(6)-C(5)	121.5(3)	C(23)-C(18)-C(11)	119.2(2)
C(7)-C(6)-H(4)	119.2	C(20)-C(19)-C(18)	120.3(3)
C(5)-C(6)-H(4)	119.2	C(20)-C(19)-H(12)	119.8
C(6)-C(7)-C(8)	118.7(3)	C(18)-C(19)-H(12)	119.8
C(6)-C(7)-H(5)	120.7	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)
C(8)-C(7)-H(5)	120.7	C(19)-C(20)-H(13)	119.9
C(9)-C(8)-C(7)	122.4(3)	C(21)-C(20)-H(13)	119.9
C(9)-C(8)-H(6)	118.8	C(20)-C(21)-C(22)	120.5(3)
C(7)-C(8)-H(6)	118.8	C(20)-C(21)-H(14)	119.7
C(8)-C(9)-C(10)	119.2(2)	C(22)-C(21)-H(14)	119.7
C(8)-C(9)-C(24)	114.5(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(3)
C(10)-C(9)-C(24)	125.6(2)	C(23)-C(22)-H(15)	120.1
C(5)-C(10)-C(1)	117.3(2)	C(21)-C(22)-H(15)	120.1
C(5)-C(10)-C(9)	116.9(2)	C(22)-C(23)-C(18)	120.4(3)
C(1)-C(10)-C(9)	125.7(2)	C(22)-C(23)-H(16)	119.8

C(18)-C(23)-H(16)	119.8	C(33)-C(34)-C(35)	120.7(3)
C(31)-C(24)-C(25)	120.6(2)	C(33)-C(34)-H(24)	119.7
C(31)-C(24)-C(9)	119.6(2)	C(35)-C(34)-H(24)	119.7
C(25)-C(24)-C(9)	119.3(2)	C(36)-C(35)-C(34)	120.0(3)
C(26)-C(25)-C(30)	119.2(3)	C(36)-C(35)-H(25)	120.0
C(26)-C(25)-C(24)	119.4(2)	C(34)-C(35)-H(25)	120.0
C(30)-C(25)-C(24)	121.2(2)	C(35)-C(36)-C(31)	120.1(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.9(3)	C(35)-C(36)-H(26)	120.0
C(27)-C(26)-H(17)	120.0	C(31)-C(36)-H(26)	120.0
C(25)-C(26)-H(17)	120.0	O(10)-Cl(1)-O(9)	113.4(9)
C(26)-C(27)-C(28)	120.0(3)	O(10)-Cl(1)-O(7)	125.6(9)
C(26)-C(27)-H(18)	120.0	O(9)-Cl(1)-O(7)	12.2(10)
C(28)-C(27)-H(18)	120.0	O(10)-Cl(1)-O(6)	104.0(7)
C(27)-C(28)-C(29)	120.7(3)	O(9)-Cl(1)-O(6)	109.6(6)
C(27)-C(28)-H(19)	119.6	O(7)-Cl(1)-O(6)	103.4(7)
C(29)-C(28)-H(19)	119.6	O(10)-Cl(1)-O(5)	112.3(7)
C(30)-C(29)-C(28)	120.2(3)	O(9)-Cl(1)-O(5)	108.8(6)
C(30)-C(29)-H(20)	119.9	O(7)-Cl(1)-O(5)	102.0(7)
C(28)-C(29)-H(20)	119.9	O(6)-Cl(1)-O(5)	108.48(19)
C(29)-C(30)-C(25)	119.8(3)	O(10)-Cl(1)-O(8)	24.4(9)
C(29)-C(30)-H(21)	120.1	O(9)-Cl(1)-O(8)	96.3(7)
C(25)-C(30)-H(21)	120.1	O(7)-Cl(1)-O(8)	108.1(8)
C(36)-C(31)-C(32)	119.3(3)	O(6)-Cl(1)-O(8)	127.7(12)
C(36)-C(31)-C(24)	120.0(2)	O(5)-Cl(1)-O(8)	104.5(7)
C(32)-C(31)-C(24)	120.7(3)	O(4)-Cl(2)-O(1)	108.96(15)
C(33)-C(32)-C(31)	119.5(3)	O(4)-Cl(2)-O(3)	111.18(18)
C(33)-C(32)-H(22)	120.2	O(1)-Cl(2)-O(3)	109.43(14)
C(31)-C(32)-H(22)	120.2	O(4)-Cl(2)-O(2)	108.59(17)
C(32)-C(33)-C(34)	120.3(3)	O(1)-Cl(2)-O(2)	109.88(15)
C(32)-C(33)-H(23)	119.8	O(3)-Cl(2)-O(2)	108.78(15)
C(34)-C(33)-H(23)	119.8		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ichi0130. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	19(1)	19(1)	14(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
C(2)	18(1)	23(1)	22(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
C(3)	21(1)	28(2)	21(1)	1(1)	2(1)	-6(1)
C(4)	30(2)	22(1)	19(1)	-4(1)	5(1)	-10(1)
C(5)	24(2)	19(1)	17(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
C(6)	35(2)	17(1)	20(1)	-2(1)	9(1)	1(1)
C(7)	28(2)	20(1)	26(2)	0(1)	10(1)	9(1)
C(8)	20(1)	23(1)	20(1)	1(1)	7(1)	2(1)
C(9)	17(1)	17(1)	15(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(10)	18(1)	17(1)	15(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(11)	17(1)	20(1)	12(1)	2(1)	1(1)	3(1)
C(12)	16(1)	25(1)	16(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(13)	21(1)	23(2)	24(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(14)	23(2)	30(2)	29(2)	-5(1)	7(1)	6(1)
C(15)	22(2)	42(2)	23(2)	-9(1)	9(1)	-3(1)
C(16)	23(2)	34(2)	22(1)	-3(1)	9(1)	-6(1)
C(17)	19(1)	25(2)	20(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(18)	16(1)	16(1)	18(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(19)	19(1)	20(1)	19(1)	0(1)	6(1)	3(1)
C(20)	22(1)	19(1)	29(2)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(21)	24(2)	21(1)	31(2)	5(1)	11(1)	1(1)
C(22)	26(2)	23(1)	21(1)	3(1)	12(1)	4(1)
C(23)	21(1)	18(1)	19(1)	0(1)	6(1)	3(1)
C(24)	20(1)	16(1)	16(1)	3(1)	2(1)	5(1)
C(25)	17(1)	23(1)	15(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(26)	25(2)	24(2)	20(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(27)	32(2)	31(2)	22(2)	9(1)	8(1)	-4(1)
C(28)	32(2)	44(2)	18(1)	3(1)	10(1)	-3(1)
C(29)	29(2)	31(2)	19(1)	-3(1)	5(1)	-2(1)
C(30)	22(1)	22(1)	18(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(31)	17(1)	17(1)	21(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(32)	25(2)	24(2)	21(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(33)	23(2)	26(2)	31(2)	-4(1)	1(1)	-2(1)

C(34)	24(2)	23(2)	42(2)	0(1)	11(1)	-5(1)
C(35)	27(2)	21(1)	29(2)	1(1)	11(1)	1(1)
C(36)	22(1)	20(1)	23(1)	1(1)	6(1)	4(1)
Cl(1)	42(1)	35(1)	30(1)	-4(1)	9(1)	-3(1)
Cl(2)	24(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
O(1)	26(1)	33(1)	39(1)	-1(1)	5(1)	9(1)
O(2)	44(2)	37(1)	42(1)	11(1)	12(1)	-10(1)
O(3)	25(1)	33(1)	57(2)	-1(1)	-7(1)	-2(1)
O(4)	84(2)	45(2)	35(1)	0(1)	35(1)	19(2)
O(5)	74(2)	46(2)	50(2)	-13(1)	25(2)	-1(1)
O(6)	91(2)	55(2)	63(2)	0(2)	44(2)	-14(2)
O(7)	28(5)	111(11)	38(5)	-28(5)	8(4)	-17(5)
O(8)	81(9)	80(8)	57(7)	-16(6)	-39(6)	52(6)
O(9)	165(12)	19(4)	77(7)	-23(3)	91(8)	-40(5)
O(10)	75(6)	194(13)	107(8)	78(10)	52(7)	60(8)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for ichi0130.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6541	1552	8670	25
H(2)	6855	3369	9441	29
H(3)	5766	4792	9477	28
H(4)	4290	5418	9143	29
H(5)	2852	4960	8635	29
H(6)	2470	3132	7881	25
H(7)	5853	-1675	7727	27
H(8)	6771	-2113	6940	33
H(9)	7112	-535	6150	34
H(10)	6533	1506	6140	31
H(11)	5710	2016	7002	26
H(12)	4379	-1548	7260	23
H(13)	3505	-2970	7695	28
H(14)	3183	-2646	8886	30
H(15)	3779	-924	9671	27
H(16)	4633	531	9238	23
H(17)	4053	3620	6717	28
H(18)	4518	3778	5586	34
H(19)	4543	1986	4831	37
H(20)	4092	29	5186	32
H(21)	3506	-123	6247	25
H(22)	2135	913	6011	28
H(23)	897	-266	5969	33
H(24)	594	-959	7111	35
H(25)	1530	-497	8309	30
H(26)	2729	782	8376	26

Table 6. Torsion angles [°] for ichi0130.

C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	2.5(4)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	2.8(4)
C(11)-C(1)-C(2)-C(3)	-170.2(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-4.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.0(4)	C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	2.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(4)	C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-179.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	176.3(3)	C(12)-C(11)-C(18)-C(19)	-27.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-1.7(4)	C(1)-C(11)-C(18)-C(19)	158.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-173.4(3)	C(12)-C(11)-C(18)-C(23)	151.8(2)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	4.6(4)	C(1)-C(11)-C(18)-C(23)	-22.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-4.4(4)	C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	0.4(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-2.6(4)	C(11)-C(18)-C(19)-C(20)	179.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	9.1(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(24)	-162.0(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-1.1(4)
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	2.1(4)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.7(4)
C(6)-C(5)-C(10)-C(1)	-175.9(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	-1.3(4)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	179.9(2)	C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	0.2(4)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	2.0(4)	C(11)-C(18)-C(23)-C(22)	-178.8(2)
C(2)-C(1)-C(10)-C(5)	-2.4(4)	C(8)-C(9)-C(24)-C(31)	-49.9(3)
C(11)-C(1)-C(10)-C(5)	169.2(2)	C(10)-C(9)-C(24)-C(31)	139.6(3)
C(2)-C(1)-C(10)-C(9)	179.9(2)	C(8)-C(9)-C(24)-C(25)	121.9(3)
C(11)-C(1)-C(10)-C(9)	-8.4(4)	C(10)-C(9)-C(24)-C(25)	-48.7(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-8.5(4)	C(31)-C(24)-C(25)-C(26)	138.7(3)
C(24)-C(9)-C(10)-C(5)	161.6(2)	C(9)-C(24)-C(25)-C(26)	-32.9(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(1)	169.1(3)	C(31)-C(24)-C(25)-C(30)	-36.8(4)
C(24)-C(9)-C(10)-C(1)	-20.8(4)	C(9)-C(24)-C(25)-C(30)	151.6(2)
C(2)-C(1)-C(11)-C(18)	117.9(3)	C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	1.8(4)
C(10)-C(1)-C(11)-C(18)	-54.2(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-173.8(3)
C(2)-C(1)-C(11)-C(12)	-56.5(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-2.7(4)
C(10)-C(1)-C(11)-C(12)	131.4(3)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.5(5)
C(18)-C(11)-C(12)-C(13)	-29.0(4)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	2.7(5)
C(1)-C(11)-C(12)-C(13)	145.1(3)	C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	-3.5(4)
C(18)-C(11)-C(12)-C(17)	153.0(3)	C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	1.3(4)
C(1)-C(11)-C(12)-C(17)	-32.8(3)	C(24)-C(25)-C(30)-C(29)	176.8(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	0.7(4)	C(25)-C(24)-C(31)-C(36)	158.5(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-177.3(3)	C(9)-C(24)-C(31)-C(36)	-29.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.9(4)	C(25)-C(24)-C(31)-C(32)	-22.4(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.2(4)	C(9)-C(24)-C(31)-C(32)	149.3(3)

C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.7(4)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	2.0(5)
C(24)-C(31)-C(32)-C(33)	-179.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-3.4(4)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.7(4)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	2.8(4)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.0(5)	C(24)-C(31)-C(36)-C(35)	-178.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

総括

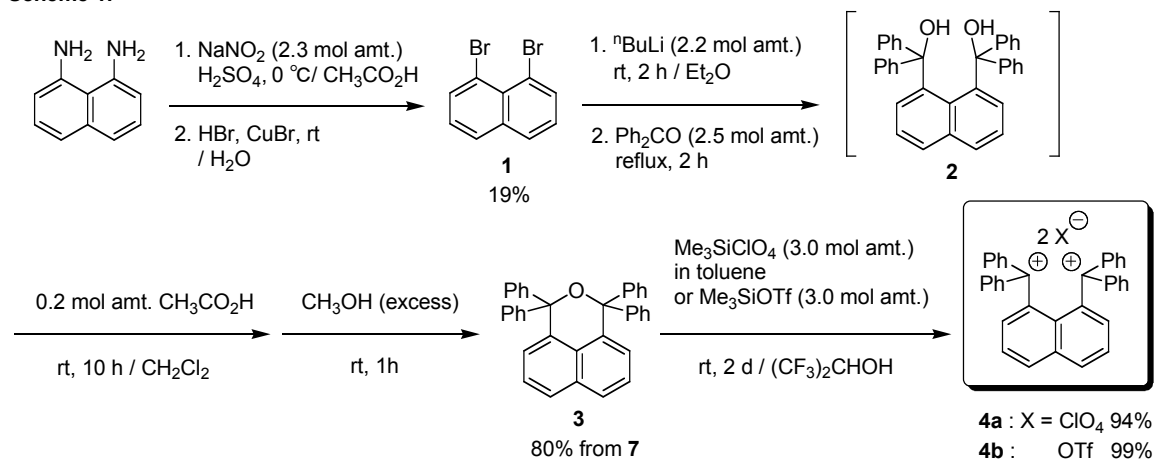
本論文は、電子移動酸化に有効な新しい有機酸化剤の開発とアニリン類およびエナミン類の酸化的カップリング反応への応用について述べたものである。

第一章では、2種のビス(トリアリールメチリウム)の創製について述べた。

強い電子移動酸化剤になるものと期待して、2つのトリアリールメチリウム部位をナフタレンの1,8位で架橋したジカチオン化合物**4**を設計した。すなわち、ジカチオン化合物**4**は、2つのトリアリールメチリウム部位を近接した位置に有しており、不安定な化合物であるため、強い酸化力が期待できる。さらに、2電子受け取ってカチオン中心間で結合を生成すれば安定な中性分子となるため、水素引き抜きなどを伴わずに電子移動のみを行う酸化剤になると考えた。また、カチオン中心付近を立体化学的に非常に込み入った構造にして、求核剤がカチオン中心へ付加するのを防いだ。

ジカチオン化合物**4**の合成には前駆体としてエーテル**3**を選び、1,8-ジブロモナフタレン(**1**)から誘導するジオール**2**をトリフルオロ酢酸で脱水して合成した。このエーテル**3**にヘキサフルオロイソプロピルアルコール中、過塩素酸トリメチルシリルを作用することによりエーテル酸素をヘキサメチルジシロキサンとして脱離させ、目的とするジカチオン化合物の過塩素酸塩**4a**の合成と単離に成功した。同様の手法で、過塩素酸トリメチルシリルの代わりにトリメチルシリルトリフレートを用い、ジカチオン化合物のトリフレート塩**4b**も合成できた (Scheme 1)。

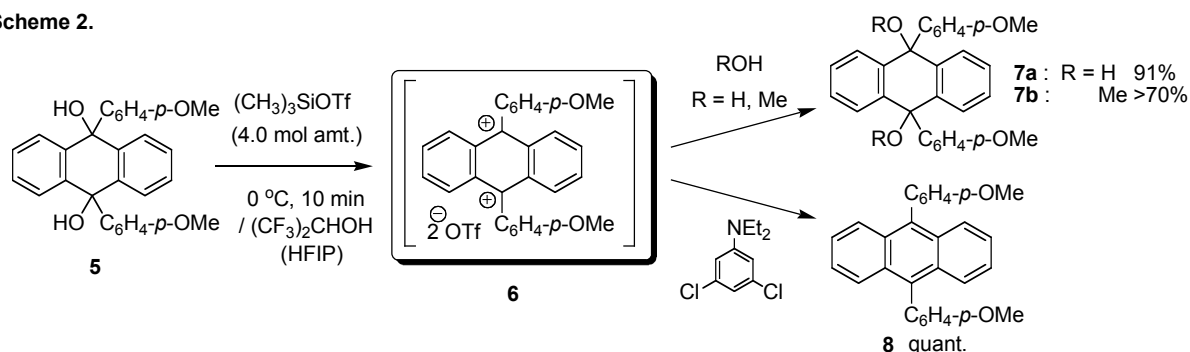
Scheme 1.



もう一種のビス(トリアリールメチリウム)として、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **6** を設計した。ジカチオン化合物 **6** は、2 つのトリアリールメチリウム部位を 2 つのベンゼン環で直接架橋している。2 つのトリチルカチオンが、カチオンを安定化する芳香環 2 つを共有する構造をしており、さらに、近い位置に 2 つのカチオン中心を持つため、ジカチオン化合物 **6** は不安定である。これが 2 電子還元されると安定なアントラセン **8** となるため、ジカチオン化合物 **6** は酸化力の強い電子移動酸化剤になる期待した。

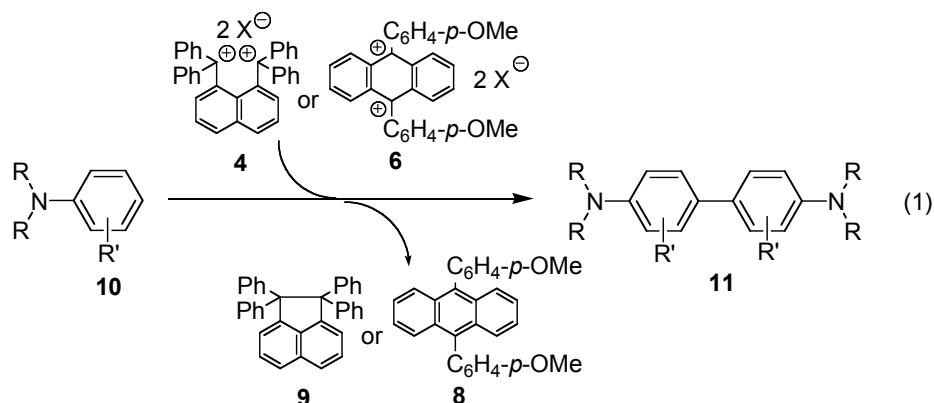
ジオール **5** を前駆体として、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール中、トリメチルシリルトリフラートを 4 倍モル量作用させると、反応液は濃赤色となった。この反応液を水やメタノールで処理すると、ジオール **7a** やジメトキシ体 **7b** を与え、また 3,5-ジクロロ-*N,N*-ジエチルアニリンを加えると、2 電子還元されてアントラセン **8** が得られたことから、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **6** が調製できたことが確かめられた (Scheme 2)。

Scheme 2.

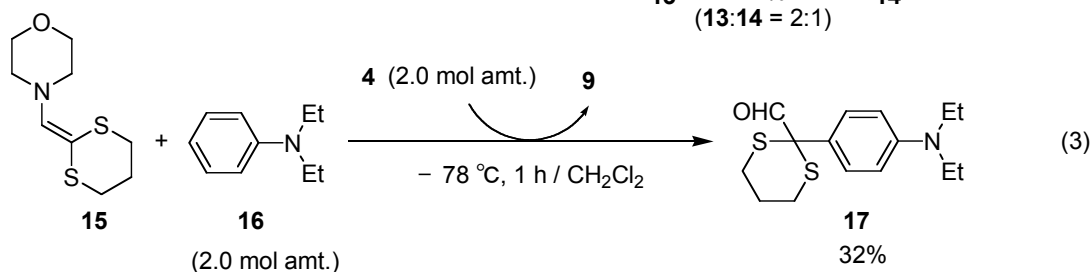
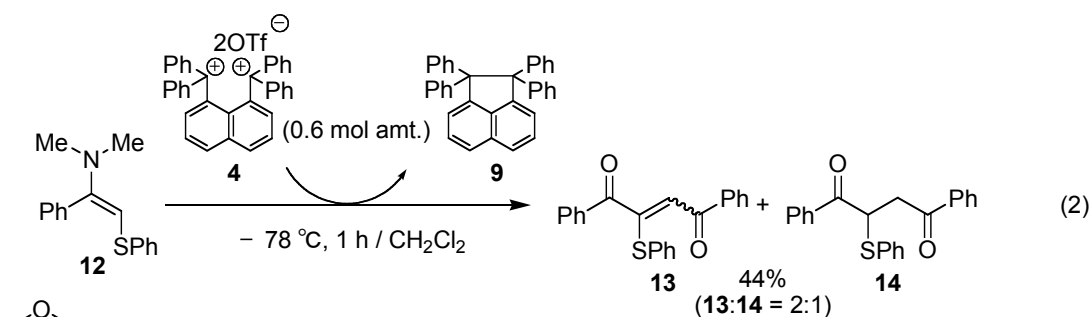


第二章では、ジカチオン化合物 **4**, **6** を用いたアニリン類およびエナミン類の酸化的カップリング反応について述べた。第一節では、*N,N*-ジアルキルアニリン **10** の酸化的カップリングによる、ベンジジン合成について述べた。*N,N*-ジアルキルアニリン **10** にナフタレンジイルビス(メチルカチオン) **4** を作用させると、アニリン **10** のパラ位同士で酸化的カップリングしたベンジジン **11** が収率良く得られた。特に、メタ位にメチル基や電子求引基を持つアニリンの場合に収率良くカップリングが進行し、対応するベンジジンを与えた。同様の反応は、ジヒドロアントラセンジイルジカチオン **6** を用いても進行した。特に 3,5 位に置換基を有するアニリンの場合、高収率でベンジジンが得られた。これまで、アニリン類の酸化的カップリングには優れた酸化剤は少ないが、ジカチオン化合物 **4**, **6** は極めて

有効であることがわかった。



第二節では、第一節で述べたアニリン類の酸化的二量化反応を拡張した、エナミン **12**, **15** の酸化的カップリング反応について述べた。通常、エナミンは求核的な化合物であるが、エナミンを酸化すれば求電子的反応剤として働くものと考えられる。エナミン **12** にジカチオン化合物 **4** を作用させると、炭素—炭素結合生成が進行し、エナミン **12** が二量化した 1,4-ジケトン **13**, **14** が得られた (式 2)。また、エナミン **15** とアニリン **16** にジカチオン化合物 **4** を作用させた場合には、低収率ではあるがクロスカップリング体 **17** を得ることもできた (式 3)。以上のように、ジカチオン化合物を酸化剤とすれば、アニリン類だけでなく、エナミン類も炭素—炭素結合生成反応に利用できることが明らかになった。



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. C. R. H. I. Jonge, H. M. v. Dort, and L. Vollbracht, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 1881.
5. (a) L. Eberson, *J. Mol. Catal.*, **20**, 27 (1983). (b) A. Pross, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 212 (1985).
6. V. Nair, S. B. Panicker, L. G. Nair, T. G. George, and A. Augustine, *Synlett*, **2003**, 156.
7. (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).
8. (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).
9. (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).
10. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **96**, 877 (1996).
11. M. Schmittel and A. Burghart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2550 (1997).
12. D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, and I. D. Menzies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 2055.
13. E. Steckhan, *Top Curr. Chem.*, **1**, 142 (1987).
14. W. Schmidt, and Eberhard Steckhan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 673 (1978).
15. L. Eberson and B. Larsson, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **41**, 367 (1987).
16. Georg Pohnert, *J. Pract. Chem.*, **342**, 731 (2000).
17. (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).
18. Y. Kita, H. Tohma, K. Hatanaka, T. Takeda, S. Fujita, S. Mitoh, H. Sakurai, and S. Oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3684 (1994).
19. D. F. Duxbury, *Chem. Rev.*, **93**, 381 (1993).
20. E. J. Corey and S. W. Walinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8932 (1972).
21. (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).
22. T. Suzuki, J. Nishida, T. Tsuji, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1329 (1997).
23. J. Phelps, K. S. V. Santhanam, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1752 (1967).

第一章

1. (a) H. J. Dauben Jr., L. R. Honnen, and K. M. Harmon, *J. Org. Chem.*, **25**, 1442 (1960). (b) K. Fukui, K. Okubo, and T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 312 (1969). (c) G. A. Olah, J. J. Svoboda, and J. A. Olah, *Synthesis*, **1972**, 544. (d) J. B. Lambert, W. J. Schulz, J. A. McConnell, and W. J. Schilf, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2201 (1988).
2. R. I. Letsinger, J. A. Gilpin, and W. J. Vullo, *J. Org. Chem.*, **27**, 672 (1962).
3. F. L. Schadt and P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2335.
4. H. Jona, H. Mandai, W. Chavasiri, K. Takeuchi, and T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 291 (2002).
5. H. Wang, C. E. Webster, L. M. Perez, M. B. Hall, and F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8189 (2004).
6. H. Wang and F. P. Gabbaï, *Org. Lett.*, **6**, 4563 (2005).

第二章

1. C. Combellas, Y. Lu, and A. Thiebault, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 841 (1993).
2. G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 977 (1990).
3. M. Sainsbury, *Tetrahedron*, **36**, 3327 (1980).
4. F. Toda, K. Tanaka, and S. Iwata, *J. Org. Chem.*, **54**, 3007 (1989).
5. A. Inoue, K. Kitagawa, H. Shinokubo, and K. Oshima, *Tetrahedron*, **56**, 9601 (2000).
6. T. Takada, M. Arisawa, M. Gyoten, R. Hamada, H. Tohma, and Y. Kita, *J. Org. Chem.*, **63**, 7698 (1998).
7. (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).
8. M. Kurihara and N. Yoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2429 (1967).
9. M. Periasamy, K. N. Jayakumar, and P. Bharathi, *J. Org. Chem.*, **65**, 3548 (2000).
10. (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).
11. J.-H. Li, L. Serdyuk, D. V. Ferraris, G. Xiao, K. L. Tays, P. W. Kletzly, W. Li, S. Lautar, J. Zhang, and V. Kalish, *Bioorg., Med. Chem. Lett.*, **11**, 1687 (2001).
12. 齋藤輝伸、博士論文、東京大学 (2004)
13. H.-D. Becker, *J. Org. Chem.*, **30**, 982 (1965).
14. C. Xi, Y. Jiang, and X. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3909 (2005).
15. Y. Jiang, C. Xi, and X. Yang, *Synlett*, **2005**, 1381.

16. D. H. Hunter, D. H. R. Barton, and W. J. Motherwell, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 603 (1984).
17. (a) K. Narasaka, T. Okauchi, K. Tanaka, and M. Murakami, *Chem. Lett.*, **1992**, 2099. (b) N. Arai and K. Narasaka, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **54**, 964 (1996).
18. T. Agawa, M. Ishikawa, M. Komatsu, and Y. Oshiro, *Chem., Lett.*, **1980**, 335.
19. D. Seebach, B. Th. Groebel, A. K. Beck, M. Braun, and K. H. Geiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 443 (1972).

実験の部

1. T. Agawa, M. Ishikawa, M. Komatsu, and Y. Oshiro, *Chem., Lett.*, **1980**, 335.
2. D. Seebach, B. Th. Groebel, A. K. Beck, M. Braun, and K. H. Geiss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 443 (1972).

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、齋藤輝伸博士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氏に感謝致します。

本研究の枢軸である X 線結晶構造解析をして下さいました本学教授川島隆幸先生、本学助手狩野直和博士に深く御礼申し上げます。

また、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。

研究生生活の楽しさ、厳しさを共に分かち合った須賀貴裕氏、丹羽節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、研究生生活を経済的、精神的に支えてくださった、父 彰宏、母 恵子、弟 朋、弟 直に心より感謝致します。

2006 年 2 月 3 日