

ÉCHANGE DE SUBSTITUANTS EN SÉRIE ANTHRACÉNIQUE PAR CYCLO-ADDITIONS SUIVIES D'ÉLIMINATIONS SPONTANÉES

APPLICATION À LA SYNTHÈSE D'UN CAPTEUR HYDROSOLUBLE D'OXYGÈNE SINGULET

J. M. AUBRY*, C. SCHMITZ, J. RIGAUDY et NGUYEN KIM CUONG

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E. S. P. C. I., ERA No. 170, 10, rue Vauquelin F-75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 29 March 1982)

Résumé—La condensation en milieu acide du benzaldéhyde et du vétratole donne en une étape le tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diphenyl-9, 10 anthracène **1f**. L'addition diénique de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur **1f** ne fournit pas l'adduit attendu mais conduit directement au diphenyl-9, 10 anthracènetétracarboxylate-2, 3, 6, 7 de méthyle **9b** à côté d'autres produits. Cette transformation s'effectue par une succession d'additions diéniques suivies d'éliminations spontanées de diméthoxyacétylène ou de méthoxycarbyne.

Abstract—Condensation of benzaldehyde with veratrole in acidic media affords a one-pot synthesis of 2, 3, 6, 7-tetramethoxy-9, 10-diphenylanthracene **1f**. The reaction of **1f** with dimethyl acetylenedicarboxylate does not yield the expected adduct but leads directly to the tetramethyl 9, 10-diphenylanthracene-2, 3, 6, 7-tetracarboxylate **9b** and other products, through successive cyclo-additions followed by spontaneous eliminations of dimethoxyacetylene or methoxycarbyne.

Dans le cadre de nos recherches sur la détection de l'oxygène singulet 1O_2 ($^1\Delta_g$) en solution aqueuse,¹ il est apparu nécessaire de synthétiser le diphenyl-9, 10 anthracènetétracarboxylate-2, 3, 6, 7 de potassium **9a**. Ce capteur hydrosoluble de 1O_2 est moins réactif vis-à-vis de 1O_2 que le rubrènetétracarboxylate-2, 3, 8, 9 de potassium² mais possède une structure plus simple et absorbe peu dans le visible, ce qui peut constituer, dans certains cas, un avantage.

Trois synthèses du diphenyl-9, 10 anthracènetétracarboxylate-2, 3, 6, 7 de méthyle **9b**, précurseur de **9a** par saponification, ont déjà été publiées.³⁻⁵ La dernière en date⁵ est bien adaptée à la préparation de **9b** en quantités importantes (quelques grammes) car elle s'effectue en plusieurs étapes à hauts rendements sans aucune séparation chromatographique. Dans cette synthèse, le squelette anthracénique est élaboré par condensation d'un diphenyl-1, 3 isobenzofuranne sur l'oxa-7 bicyclo[2.2.1] heptène-5 dicarboxylate-2, 3 de méthyle.³ Les deux autres synthèses décrites, dont le principe repose sur l'échange des carbones non substitués 2, 3, 6, 7 du diphenyl-9, 10 anthracène par des carbones porteurs de fonctions CO_2CH_3 ou CN, sont d'un intérêt plus limité du point de vue préparatif.

Ainsi dans un cas, l'acétylènedicarboxylate de méthyle est condensé sur le diphenyl-9, 10 anthracène **1c**; le monoadduit **1, 4** résultant **2i** est hydrogéné sélectivement en **3i** et ce dernier composé subit ensuite une décomposition rétrodiénique avec départ d'éthylène et formation du diester anthracénique **9d**. La même série d'opérations est ensuite répétée sur le diester **9d** pour aboutir finalement au tétraester recherché **9b**.³

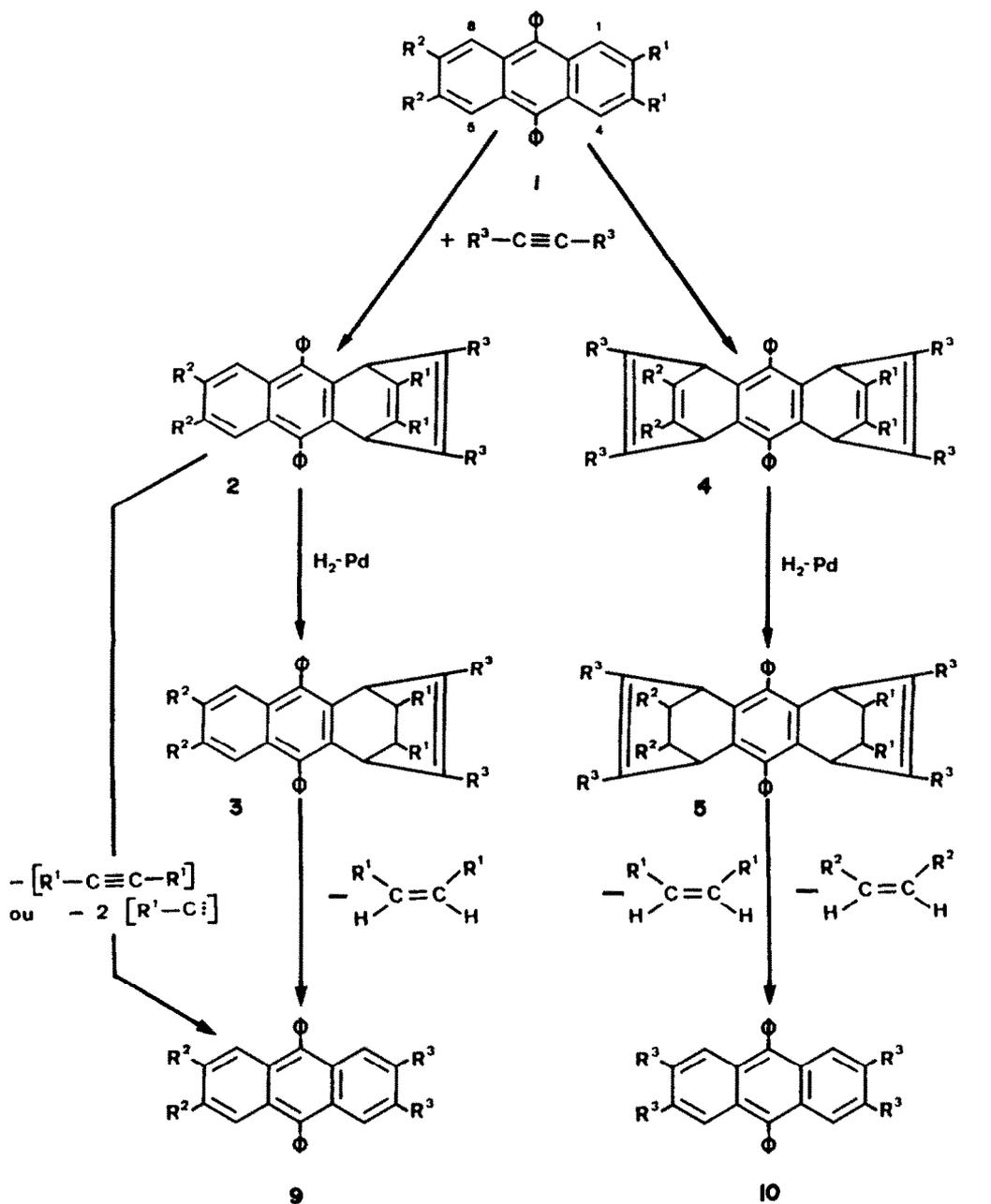
Par la suite, une amélioration a été apportée à ce schéma de synthèse en utilisant le dicyanoacétylène qui est un philodiène plus réactif que l'acétylènedicarboxylate de méthyle; il devient ainsi possible d'obtenir directement le diadduit **4j** lequel, après hydrogénation en **5j** et

clivage rétrodiénique donne le tétranitrile **10e**. Celui-ci est transformé aisément en tétraester **9b** par hydrolyse et estérification.⁴ Malheureusement, le dicyanoacétylène est peu stable et n'est pas commercial; sa synthèse multistade⁶⁻⁷ doit donc être entreprise peu avant son utilisation, ce qui limite l'intérêt de cette voie d'accès.

Plutôt que d'accroître la réactivité du philodiène, nous avons envisagé d'accéder également à un double adduit **4** en augmentant la réactivité du diène **1** par introduction de substituants électrodonneurs OCH_3 sur les carbones 2, 3, 6, 7 susceptibles d'être éliminés au cours de la réaction rétrodiénique finale (**5** → **10**). La synthèse du tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diphenyl-9, 10 anthracène **1f**, non décrit jusqu'ici, et les résultats inattendus observés lors de la condensation diénique de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur ce composé anthracénique **1f** font l'objet de cette publication.

Accès au tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diphenyl-9, 10 anthracène 1f (Fig. 2)

Les synthèses de plusieurs tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 dialkyl-9, 10 anthracènes sont décrites depuis fort longtemps;^{8,9} elles s'effectuent par condensation en milieu acide (H_2SO_4 ⁸ ou $HClO_4$ ⁹) des aldéhydes aliphatiques sur le vétratole. Leurs analogues arylés n'ont jamais été préparés de cette manière, sans doute en raison de la moindre réactivité des aldéhydes aromatiques et des dégradations qui peuvent intervenir dans des conditions plus vigoureuses.¹⁰ Ainsi lorsqu'on essaie de condenser le benzaldéhyde sur le vétratole dans les conditions utilisées avec l'acétaldéhyde pour préparer le tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diméthyl-9, 10 anthracène,^{8,9} on n'obtient pas de produit défini. En revanche, nous sommes parvenus à effectuer cette réaction en opérant avec un mélange biphasique de chlorure de méthylène et d'acide sulfurique agité à température ambiante. Lorsque le benzaldéhyde est condensé sur le vétratole en large



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R^1	—	—	H	—	—	OCH_3	—	CO_2CH_3	H	H	OCH_3	CO_2CH_3
R^2	CO_2K	CO_2CH_3	H	H	—	OCH_3	OCH_3	CO_2CH_3	H	H	OCH_3	OCH_3
R^3	CO_2K	CO_2CH_3	—	CO_2CH_3	CN	—	CO_2CH_3	CO_2CH_3	CO_2CH_3	CN	CO_2CH_3	CO_2CH_3

Fig. 1.

excès (en moles: 1/10), la réaction de Baeyer^{11,24} s'effectue et conduit au bis(diméthoxy-3,4phényl)phénylméthane 6; si, par contre, c'est le benzaldéhyde qui est en excès (en moles: 1, 5/1), la condensation se poursuit pour aboutir finalement à l'anthracène tétraméthoxylé 1f avec un rendement voisin de 45%.

Ces résultats peuvent s'expliquer par un mécanisme de condensation par carbocations impliquant successivement la forme "protonée" du benzaldéhyde et le cation diarylméthyle formé à l'issue d'une première condensation. Il est clair qu'en fonction des proportions relatives de réactifs, la condensation s'arrête au niveau du

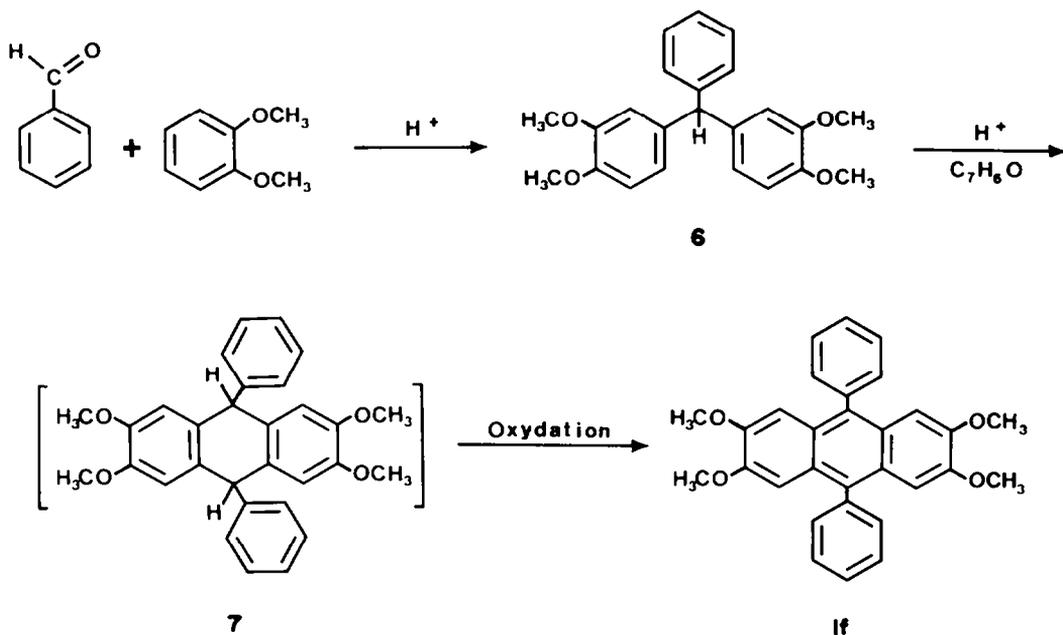


Fig. 2.

triarylméthane ou se poursuit jusqu'au dihydroanthracène 7; celui-ci subit ensuite, sel on les conditions opératoires, une oxydation partielle ou totale en anthracène recherché 1f (Tableau 1).

Il semble probable que cette oxydation résulte essentiellement de l'arrachement d'un ion hydrure par les différents carbocations présents dans le milieu réactionnel puisqu'elle s'effectue même en l'absence d'oxygène et qu'un excès de benzaldéhyde la favorise (Tableau 1). Elle s'apparente donc à la déshydrogénation du dihydroanthracène par le carbocation triphénylméthyle décrite par Bonthronne.¹²

Condensation avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle (Fig. 1)

Contrairement à l'effet d'activation attendu avec l'anthracène tétraméthoxylé 1f, les premiers essais de

condensation réalisés dans les conditions habituelles^{1,4} (dans le xylène à 130° pendant 10 heures ou en l'absence de solvant à 180° pendant quelques minutes), ont mis en évidence une réactivité réduite par rapport à celle du diphenyl-9, 10 anthracène 1c. Celle-ci est peut-être le fait d'un encombrement stérique accru au niveau des sommets benzo de 1f provoqué par la présence des groupes méthoxyles.

Cependant, une transformation partielle du produit de départ 1f a lieu lorsqu'on opère dans l'o-dichlorobenzène à 180° pendant 4 jours (Tableau 2); dans ces conditions on n'obtient ni le mono, ni le diadduit attendus, respectivement 2k et 4k mais, par contre, on isole comme produit majoritaire (56%) le diester anthracénique diméthoxylé 9g qui provient probablement de la décomposition thermique de l'adduit 2k.

On pouvait supposer *a priori* qu'il s'agissait d'un

Tableau 1. Influences des proportions relatives du benzaldéhyde, du diméthoxy-1, 2 benzène et de l'oxygène sur l'oxydation du dihydroanthracène 7 en anthracène 1f

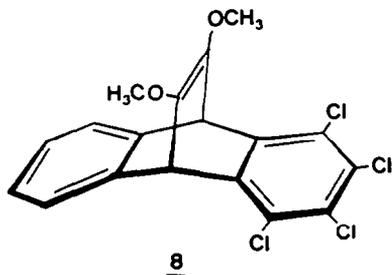
$\frac{[\text{benzaldéhyde}]}{[\text{diméthoxy-1,2 benzène}]}$	Atmosphère	Rdt 7*	Rdt 1f
1	O ₂	5 %	25 %
1,5	O ₂	0 %	43 %
1,5	Argon	8 %	32 %

* Déterminé par RMN

Tableau 2. Addition de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur le tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diphenyl-9, 10 anthracène 1f

Conditions opératoires	Rendements				
	1f	9g	2k	9b	2h
1 fraction du phylodiène à 180°C - 4 jours	17 %	56 %	-	8 %	-
2 fractions du phylodiène à 180°C - 8 jours	11 %	13 %	19 %	19 %	13 %

clivage rétrodiénique¹³ avec départ de diméthoxyacétylène; toutefois Serratosa et al., en étudiant la thermolyse du composé 8,¹⁴⁻¹⁶ qui peut être considéré comme l'adduit 9, 10 du diméthoxyacétylène sur le tétrachloro-1, 2, 3, 4 anthracène, ont présenté des arguments en faveur du départ successif de deux groupes méthoxycarbonyles H₃C-O-C: relativement stables.¹⁷



Les conclusions de cet auteur ne sont pas nécessairement applicables au cas présent car on s'attend à ce que la dissociation rétrodiénique soit plus favorisée ici puisque le composé intermédiaire 2k est un adduit anthracénique de type 1, 4. En effet l'énergie récupérée lors de la formation du noyau anthracénique est plus élevée lorsqu'on part d'une structure dihydro-1, 4 que lorsqu'on part d'une structure dihydro-9, 10 anthracénique; ainsi, une différence de stabilité considérable est effectivement observée entre les endoperoxydes anthracéniques 1, 4 et 9, 10.¹⁸⁻²⁰

Néanmoins ce seul facteur ne pourrait expliquer le clivage rétrodiénique spontané de l'adduit 2k puisque l'adduit 2l issu de la réaction de l'acétylènedicarboxylate de méthyle avec le diphenyl-9, 10 anthracène peut être sublimé sans décomposition à 450°.²¹ S'il s'agissait effectivement d'un clivage rétrodiénique il faudrait alors conclure que l'effet électrodonneur des groupes méthoxyles font du diméthoxyacétylène un bien meilleur motif partant que l'acétylène lui-même dans les réactions rétrodiéniques.

Indépendamment de son attrait mécanistique, cette réaction ouvre des perspectives intéressantes d'un point de vue synthétique. En effet, la décomposition de l'adduit 2k dans les conditions réactionnelles utilisées permet de supprimer les étapes d'hydrogénation (2→3) et de réaromatisation (3→9); de plus, il devient possible d'obtenir directement le tétraester recherché 9b en une seule étape puisque le diester intermédiaire 9g peut lui-même subir une addition diénique sur les sommets 5, 8 suivie d'une décomposition thermique en 9b. Toutefois, dans les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de 9b il se forme également les composés 2l et 2h qui correspondent pour le premier à l'autre adduit que peut donner 9g et pour le second à une condensation diénique du philodène sur le tétraester 9b (Tableau 2).

Ces condensations secondaires traduisent une influence faible des substituants OCH₃ et CO₂CH₃ sur la régiosélectivité de la cycloaddition. Il est probable que les effets activants des OCH₃, ou désactivants des CO₂CH₃, se trouvent "nivelés" aux températures élevées auxquelles s'effectuent ces réactions.

CONCLUSION

Cette nouvelle synthèse du tétraester anthracénique 9b s'effectue en deux étapes à partir du benzaldéhyde, du vétratole et de l'acétylènedicarboxylate de méthyle.

Contrairement à la voie d'accès plus longue précédemment décrite, les rendements observés sont faibles et la deuxième étape nécessite une séparation chromatographique. Cependant, cette dernière méthode peut se révéler intéressante pour la préparation rapide de petits échantillons de matière (<300 mg).

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes générales. Spectres: Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 297; les spectres de résonance magnétique nucléaire ¹H sont déterminés avec un spectromètre Varian EM 390 et les spectres ¹³C avec un spectromètre Varian FT 80 en utilisant CDCl₃ comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne sauf spécification contraire. Les spectres UV sont réalisés avec un spectrophotomètre Cary 15. Constantes physiques: Les points de fusion ne sont pas corrigés et sont mesurés par projection sur un bloc Maquenne simple jusqu'à 300° et sur un bloc à feuille d'or au-delà. Séparations: Les mélanges réactionnels sont séparés par chromatographie sur couche mince préparative de gel de silice.

Bis(diméthoxy-3, 4 phényl)phénylméthane 6

De l'acide sulfurique concentré d = 1.83 (1 ml) est ajouté lentement et en agitant à un mélange de vétratole (6.4 ml; 6.9 g; 50 mmol) et de benzaldéhyde (0.5 ml; 0.53 g; 5 mmol) dans du dichlorométhane (7.5 ml) refroidi à 0°. Le mélange biphasique est agité pendant 15 h à température ambiante. Le solvant et l'excès de vétratole sont évaporés sous vide. Le résidu est trituré avec du méthanol et recristallisé dans le même solvant pour donner 18 g (4.9 mmol, Rdt: 99%) de bis(diméthoxy-3, 4 phényl)phénylméthane 6.

F_{inst} = 124° (litt. 124°²²) Analyse: Tr C75.81 H6.66 Calc pour C₂₃H₂₄O₄: 75.80 6.64 IR(KBr) ν_{max}: 1508, 1260, 1135, 1020, 740 cm⁻¹ RMN ¹H δ: 3.73 (s, 6 H, OCH₃); 3.83 (s, 6 H, OCH₃); 5.43 (s, 1 H, Ar₃CH); 6.50-7.40 (m, 11 H aromatiques) RMN ¹³C δ: 55.8, 55.9, 110.9, 112.8, 121.4, 126.3, 128.3, 129.3, 136.7, 144.3, 147.5, 148.8 UV (CHCl₃) λ_{max} nm (log ε): 283(3.88); 288(3.85)

Diphényl-9, 10 tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 anthracène 1f

De l'acide sulfurique concentré d = 1.83 (3 ml) est ajouté lentement et en agitant à un mélange de vétratole (2 ml; 2.2 g; 16 mmol) et de benzaldéhyde (2.4 ml; 2.55 g; 24 mmol) dans du dichlorométhane (15 ml) refroidi à 0°. Le mélange biphasique est agité pendant 15 h à température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est trituré plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'éther. Le produit 1f obtenu 1.55 g (3.4 mmol, Rdt: 43%) est suffisamment pur pour être utilisé tel quel dans la suite de la synthèse. Un échantillon analytique est préparé par CCM préparative du produit précédent en éluant avec un mélange CH₂Cl₂-Et₂O(9.5/0.5).

F_{inst} = 322° Analyse: Tr C80.08 H5.90 Calc pour C₃₀H₂₆O₄: 79.98 5.82 IR(KBr) ν_{max}: 1430, 1233, 1200, 1120, 842, 733 cm⁻¹ RMN ¹H δ: 3.72 (s, 12 H, OCH₃); 6.82 (s, 4 H, aromatiques); 7.52 (m, 10 H, aromatiques) RMN ¹³C δ: 55.5, 104.0, 125.9, 127.4, 128.7, 131.1, 133.0, 139.9, 148.9 UV (CHCl₃) λ_{max} nm(log ε): 278(4.95); 366(4.05); 375(4.06).

Diméthoxy-6, 7 diphényl-9, 10 anthracènedicarboxylate-2, 3 de méthyle 9g

Un ballon contenant 235 mg (0.52 mmol) de tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diphényl-9, 10 anthracène 1f, 2 mg d'hydroquinone, 2 ml de dichloro-1, 2 benzène et 0,75 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle, est porté à 180° sous agitation pendant 4 jours. Le solvant est alors évaporé sous vide et le résidu est traité par deux chromatographies successives. La première séparation est grossière "flash chromatography";²³ elle vise à séparer les fractions fluorescentes du reste du mélange constitué essentiellement de polymères de l'acétylènedicarboxylate de méthyle. On opère en déposant de la silice fine (10 μm) en suspension dans le dichlorométhane sur une plaque frittée (φ 5 cm), après aspiration du solvant et tassement de la silice il subsiste un lit de silice haut d'environ 5 cm, au-dessus duquel est déposée une solution concentrée du mélange réactionnel dans le dichlorométhane. L'élu-tion par ce même solvant s'effectue en aspirant sous vide jusqu'à

ce que le filtrat cesse de fluorescer. Cette fraction est ensuite séparée par CCM préparative (éluant CH_2Cl_2), dans la première bande on retrouve 40 mg (0.09 mmol; 17%) de produit de départ **1f**, la seconde bande contient 147 mg (0.29 mmol; 56%) du diester **9g** et la troisième 22 mg (0.04 mmol; 8%) du tétraester **9b**.

9g: Cristaux jaunes; $F_{\text{inst}} = 240^\circ$ Analyse: Tr C75.60 H5.31 Calc pour $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_6$ 75.88 5.17 IR(KBr) ν_{max} : 2940, 2920, 1720, 1490, 1270, 1250 cm^{-1} RMN ^1H δ : 8.1 (s, 2 H, sur carbones 1, 4); 7.3–7.7 (m, 10 H, aromatiques); 6.9 (s, 2 H, sur les carbones 5, 8); 3.85 (s, 6 H, CO_2CH_3); 3.75 (s, 6 H, OCH_3).

Diphényl-9, 10 anthracènetétracarboxylate-2, 3, 6, 7 de méthyle 9b:

Un ballon contenant 235 mg (0.52 mmol) de tétraméthoxy-2, 3, 6, 7 diphényl-9, 10 anthracène **1f**, 2 mg d'hydroquinone, 2 ml de dichloro-1, 2 benzène et 0.75 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle, est porté à 180° sous agitation pendant 4 jours. A ce moment une deuxième fraction de 0.75 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle est rajoutée et le chauffage est poursuivi 4 jours supplémentaires. Le mélange réactionnel est traité comme précédemment par "flash chromatography"²³ en récupérant une deuxième fraction (éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$, 9.5/0.5). Après séparation par CCM des deux fractions, on obtient successivement 26 mg (0.06 mmol; 11%) de produit de départ **1f**, 34 mg (0.07 mmol; 13%) de **9g**, 56 mg (0.10 mmol; 19%) de **9b**, 63 mg (0.10 mmol; 19%) de **2l** et 48 mg (0.07 mmol; 13%) de **2h**.

9b: $F_{\text{inst}} = 361^\circ$ (le mélange avec un échantillon authentique n'abaisse pas le point de fusion).³⁻⁵

2l: $F_{\text{inst}} = 268^\circ$ Analyse: Tr C70.40 H5.02 Calc pour $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ 70.36 4.98 IR(KBr) ν_{max} : 2950, 1725, 1430, 1315, 1255, 1120, 1050, 740, 700 cm^{-1} RMN ^1H δ : 7.3–7.6 (m, 10 H, aromatiques); 6.8 (s, 2 H, en α des OCH_3); 5.35 (s, 2 H, protons en tête de pont); 3.75 (s, 12 H, CO_2CH_3); 3.70 (s, 6 H, OCH_3).

2h: $F_{\text{inst}} = 241^\circ$ Analyse: Tr C68.12 H4.31 Calc pour $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$ 68.18 4.58 IR (KBr) ν_{max} : 2950, 1720, 1625, 1435, 1280, 1265, 1125, 1050, 700 cm^{-1} RMN ^1H δ : 7.90 (s, 2 H en α des CO_2CH_3); 7.3–7.7 (m, 10 H, aromatiques); 5.43 (s, 2 H, protons en tête de pont); 3.80 (s, 6 H, CO_2CH_3); 3.72 (s, 12 H, CO_2CH_3).

REFERENCES

- ¹J. M. Aubry, Capture de l'oxygène singulet en solution aqueuse. Thèse de Doctorat es-Sciences, Université de Paris VI, 1982.
- ²J. M. Aubry, J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong, *Photochem. Photobiol.* **33**, 149 (1981).
- ³J. Rigaudy, J. Guillaume et Nguyen Kim Cuong, *C. R. Acad. Sci. Paris* **259**, 4729 (1964).
- ⁴J. Rigaudy et M. Ricard, *Tetrahedron* **24**, 3241 (1968).
- ⁵C. Schmitz, J. M. Aubry et J. Rigaudy, *Tetrahedron*, **38**, 1425 (1982).
- ⁶C. Moureu et J. C. Bongrand, *Ann. Chim.* **14**, 5 (1920).
- ⁷A. T. Blomquist et E. C. Winslow, *J. Org. Chem.* **10**, 149 (1945).
- ⁸A. Müller, M. Raltschewa et M. Papp, *Ber.* **75**, 692 (1942).
- ⁹P. Boldt, *Ber.* **100**, 1270 (1967).
- ¹⁰H. Ellison et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1847 (1938).
- ¹¹A. Baeyer, *Ber.* **5**, 25, 280, 1094 (1872).
- ¹²W. Bonthrone et D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* 2773 (1959).
- ¹³H. Kwart et K. King, *Chem. Rev.* **68**, 415 (1968).
- ¹⁴J. Font, F. Serratosa et L. Vilarrasa, *Tetrahedron Letters* **54**, 4743 (1969).
- ¹⁵L. Vilarrasa, Contribution à l'étude des acétyléniques diéthers. Thèse de Doctorat, Université de Barcelone, 1972.
- ¹⁶F. Serratosa, P. Solá, L. Vilarrasa et J. Font, *Tetrahedron* **31**, 1315 (1975).
- ¹⁷F. Serratosa, *J. Chem. Educ.* **50**, 402 (1973).
- ¹⁸J. Rigaudy, J. Guillaume et D. Maurette, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 144 (1971).
- ¹⁹M. Balci, *Chem. Rev.* **81**, 91 (1981).
- ²⁰N. J. Turro, M. F. Chow et J. Rigaudy, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7218 (1981).
- ²¹J. Rigaudy et N. K. Cuong *C. R. Acad. Sci. Paris* **253**, 1705 (1961).
- ²²J. N. Graves, G. K. Hughes et F. Lions, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* **71**, 318 (1938).
- ²³W. C. Still, M. Kahn et A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- ²⁴J. March, *Advanced Organic Chemistry*, p. 498 McGraw-Hill, Kogakusha, Tokyo (1977).