新しい 10 π 電子系環状硫黄イリド類 8-Alkyl-1, 3-diphenyl-2 H-dibenzo[b, f]cyclopenta[d]thiepinio-2-ides の合成と熱反応¹⁾

(1986 年 10 月 31 日 受理)

堀 幹夫*・興津光人・片岡 貞・清水 洋

1, 3-Diphenyl-2 H-dibenzo[b, f]cyclopenta[d]thiepin-2-one (チアアズレノシクロン) [5] を還元して得られる 2 H-dibenzo[b, f]cyclopenta[d]thiepin [6] のヨウ化アルキル-過塩素酸銀によるアルキル化は容易に進行し, スルホニウム塩 [7] を与えた。S-メチルスルホニウム塩 [7 a] を水素化ナトリウムで処理すると, イリドカルボアニオンがシクロペンタジエニドアニオンとして安定化を受けた新しい環状硫黄イリド, 8-methyl-1, 3-diphenyldibenzo[b, f]cyclopenta[d]thiepinio-2-ide [8 a] が橙色結晶として単離できた。他の S-アルキル誘導体については, *in situ* でイリドを発生させ, そのまま熱反応に用いた。[8 a] の熱転位では, 3 a-C へ 1, 4-転位した生成物 [11 a] が得られるが, S-エチル [8 b] や S-プロピル誘導体 [8 c] からは, 1, 4-転位体 [11 b], [11 c] のほかに 7 a-C へ 1, 2-転位した生成物 [12 b], [12 c] も得られた。転位生成物の構造は, 1, 3-diphenyldibenzo[b, f]cyclopenta[d]thiepinide アニオン [10] のメチル化によって得られた 2-メチル化体 [13], 3 a-メチル化体 [11 a], 2, 3 a-ジメチル化体 [14] のスペクトルデータと転位生成物のスペクトルデータの比較により決定した。

1 緒 言

アズレノの 1 個の炭素原子を陽荷電した硫黄原子に置換したチアアズレニリウムイオンは, 10 π 電子系芳香族化合物と考えられている。その研究は, 1963 年 Pettit らにより合成された 1-チアアズレニリウム塩 [1] の研究が最初である²⁾。その後, 異性体

である 2-チアアズレニリウム塩 [2] の合成ならびにそれらの反応について, El'tsov ら³⁾の精力的な研究に加えて, Bordwell ら⁴⁾および著者ら⁵⁾の研究がある。七員環部に硫黄を含む 6-チアアズレニリウム塩 [3] の合成は Hafner らにより検討されたが, 成功していない⁶⁾。Zahradnik らは多数の含硫黄環状化合物に関する

Hückel 分子軌道計算を行ない, 興味深い計算結果を報告している⁷⁾。その中で [3] は閉殻構造をもつため不安定であり, むしろ対応するアズレニルアニオンが閉殻構造となって安定化を受けると述べている。一方, 著者らはチアベンゼンの研究から出発して種々の環状硫黄イリドの合成と反応に関する研究を報告してきた⁸⁾。

そこで, 6-チアアズレニリウム塩 [3] に環状硫黄イリドを組

- 3) A. V. El'tsov, A. A. Ginesina, *Zh. Org. Khim.*, **3**, 191(1967); A. V. El'tsov, L. N. Kivokurtseva, A. A. Ginesina, *ibid.*, **4**, 907(1968); A. A. Ginesina, A. V. El'tsov, *ibid.*, **4**, 1096(1968); A. V. El'tsov, A. A. Ginesina, L. N. Kivokurtseva, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 735; A. V. El'tsov, A. A. Ginesina, L. N. Kivokurtseva, *Zh. Org. Chem.*, **5**, 2072(1969).
- 4) M. Winn, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.*, **32**, 1610(1967).
- 5) 堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 吉村昌治, 薬誌, **94**, 1429, 1445, 1452(1974).
- 6) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm, K. H. Vopel, *Angew. Chem.*, **75**, 35(1963).
- 7) R. Zahradnik, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Vol. 5, p. 1 (1965); R. Zahradnik, C. Parkanyi, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 3016(1965).
- 8) M. Hori, "Organic Sulfur Chemistry", Pergamon Press, New York, N. Y., p. 81; 堀 幹夫, 片岡 貞, 有合化, **45**, 232(1987).

岐阜薬科大学 502 岐阜市三田洞東

- 1) 速報: M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Okitsu, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4282(1980).
- 2) R. Sullivan, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 401; R. G. Turnbo, D. L. Sullivan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5630(1964).

み込むと、七員環部をスルホニウム塩として電子不足の環に、五員環部をシクロペンタジエニドアニオンとして電子過剰の環とした6-チアアズレン〔4〕が分子設計できる。〔4〕はアズレンと同様の分極構造をとることから、合成が可能であろうと考えた。本論文では、〔4〕の七員環部に2個のベンゼン環を縮合したジベンゾ[*b,f*]シクロペンタ[*d*]チエピン誘導体の合成とそれらの熱反応について述べる。

2 結果および考察

1,3-Diphenyl-2-*H*-dibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]thiepin〔6〕はアズレノシクロン〔5〕を水素化リチウムアルミニウム-塩化アルミニウムを用いて還元して得られた。〔6〕の IR スペクトルでは、カルボニル基の吸収が見られないこと、また、¹H-NMR スペクトルにおいて、 δ 3.92(ABq, $J=24.0$ Hz, $\Delta\nu=61.0$ Hz) に2-位メチレン吸収が現われ、二重結合の異性化によるオレフィン水素の吸収が見られないことから、2-位カルボニル基がメチレン基に還元された〔6〕の構造を決定した。〔6〕をジクロロメタン中室温でヨウ化アルキル-過塩素酸銀で処理すると、チアアズレニウム塩類〔7〕が高収率で得られた。〔7a〕の ¹H-NMR スペクトルでは、*S*-メチル基による2本の重線が δ 3.70, 3.83 に1:3の比で観測されることから、異性体の存在が確認された。他のより大きな置換基を有する〔7b〕,〔7c〕では、エチル基、プロピル基の吸収は1種類であり、異性体の存在は確認できなかった。スルホニウム塩〔7a〕を窒素気流中室温で水素化ナトリウムで処理すると、新規な環状イリド8-methyl-1,3-diphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]thiepinio-2-ide〔8a〕が橙色板状晶、mp 135°C として収率 88% で得られた。〔8a〕の ¹H-NMR スペクトルでは、*S*-メチル基の吸収は δ 3.10 に現われ、〔7a〕のそれより 0.6~0.73 ppm 高磁場シフトしている。また、2-H の吸収は δ 6.57(CDCl₃), 6.18(DMSO-*d*₆) に現われ、ジメチルスルホニウムシクロペンタジエニド〔9〕の五員環部の水素吸収 δ 6.20(CDCl₃)⁹⁾ とかなりよく一致するが、1,3-diphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]thiepinide〔10〕の2-H δ 5.73(DMSO-*d*₆) よりも 0.45 ppm 低磁場シフトしていることは、〔8〕の極限構造式として A, B のみでなく、フルベン型極限構造式 C や D の寄与があることを示唆している。

イリド〔8a〕をテトラヒドロフラン中で加熱すると、1,4-転位

Scheme 1

9) Z. Yoshida, S. Yoneda, M. Hazama, *J. Org. Chem.*, **37**, 1364(1972).

Scheme 2

Scheme 3

10) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Kataoka, A. Tomoto, M. Kishida, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3733 (1983); M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, O. Komatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 883.

転位生成物の構造を決定するため、アニオン [10] のメチル化による [11a] の標品合成を行なった (図式 3)。 $[6]$ を水素化ナトリウムで処理して生成するアニオン [10] に当モルのヨウ化メチルを加えると、2-メチル化体 [13] (81%) と 3a-メチル-3aH-体 [11a] (13%) が得られた。過剰の水素化ナトリウム、ヨウ化メチルで処理すると、[11b] (4%) の生成をともなつて 2, 3a-ジメチル-3aH-体 [14] (62%) が得られた。

モノメチル化体 [11a] の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、2-H がオレフィン水素として δ 6.50 に一重線で現われ、またメチル基は δ 1.65 に一重線として現われることから、その構造を 3a-methyl-1, 3-diphenyl-3aH-dibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepin と決定した。異性体 [13] では、3a-H は δ 4.78 に一重線として [11a] の 2-H より高磁場に現われ、メチル基は δ 1.86 に一重線として [11a] のメチル基より低磁場に現われることから、2-メチル化体と決定した。ジメチル化体 [14] では、2-および 3a-メチル基は δ 1.70 および 1.53 にそれぞれ一重線として現われた。また、これら 3 種の化合物の UV スペクトルは、214, 250, 320 nm 付近に吸収極大を示し、非常によく類似していた¹⁾。イリド [7a] の熱転位生成物は、モノメチル化物 [11a] と IR, $^1\text{H-NMR}$, UV スペクトルが完全に一致したことから、3a-メチル体と決定した。[11b], [11c] の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、エチル基やプロピル基の回転障害のため、それらの吸収は複雑な多重線として観測されたが、2-H の吸収の存在や UV スペクトルの類似性から、それらの構造も同様に 3a-アルキル体と決定した。1, 2-転位体 [12b], [12c] の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは、2-H が低磁場シフトして芳香族領域と重なっていること、UV スペクトル¹⁾で 280 nm 付近にフルベンに見られる吸収極大¹⁾を示すことから、構造を 7a-ethyl- または 7a-propyl-1, 3-diphenyl-7aH-dibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepin と決定した。

3 実 験

3.1 1, 3-diphenyl-2 H-dibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepin [6] の合成

チアアズレノシクロン [5]¹²⁾ (5.0 g) の無水エーテル (240 ml) 溶液に、水素化リチウムアルミニウム (0.9 g)、無水塩化アルミニウム (3.2 g) を加え、6 時間加熱還流した。反応混合物を氷冷下、飽和塩化アンモニウム溶液で分解し、エーテル抽出した。抽出液を水洗後、乾燥 (硫酸マグネシウム) した。溶媒を留去して得られる残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ベンゼン) により精製し、[6] (1.7 g, 36%)、無色針状晶 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 203~204°C を得た。

分析値 C 86.72%, H 4.96%

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{S}$ としての

計算値 C 86.96%, H 5.03%

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 3.92 (AB_q , $J=24.0$ Hz, $\Delta\nu=61.0$ Hz, 2-H), 6.75~7.30 (16 H, m, ArH), 7.48~7.75 (2 H, m, ArH)

11) 6, 6-ジメチルフルベンは $\lambda_{\text{max}}^{\text{isooctane}}$ 265 nm ($\log \epsilon$ 3.9) に吸収極大をもつ。M. T. Murphy, A. C. Duggan, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3347 (1949)。

12) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Okitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, 29, 1244 (1981)。

3.2 8-alkyl-1, 3-diphenyldibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepinium 塩類 [7] の合成

[6] (0.5 g) のジクロロメタン (20 ml) 溶液に 10 当量のヨウ化アルキル、過塩素酸銀 (0.2 g) を加え、室温で 12 時間かきまぜた。析出したヨウ化銀を濾取し、母液を濃縮した。エーテルを加えて析出した結晶を濾取し、ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶し、無色プリズム晶を得た。

[7a]: 収率 87%, mp 169~171°C。

IR(KBr 錠剤) (cm^{-1}): 1100 (ClO_4^-)

$^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$ δ : 3.70, 3.80 (3 H, s, S- CH_3), 4.22 (2 H, AB_q , $J=24.0$ Hz, $\Delta\nu=61.0$ Hz, 2-H), 7.10~8.20 (18 H, m, ArH)

分析値 C 70.09%, H 4.66%

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClO}_4\text{S}$ としての

計算値 C 69.96%, H 4.50%

[7b]: 収率 79%, mp 216°C。

IR(KBr 錠剤) (cm^{-1}): 1090 (ClO_4^-)

$^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$ δ : 1.70 (3 H, t, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.19 (2 H, AB_q , $J=24.0$ Hz, $\Delta\nu=63.0$ Hz, 2-H), 4.32 (2 H, q, $J=7.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.10~7.65 (16 H, m, ArH), 7.80~8.10 (2 H, m, 7, 9-H)

分析値 C 70.16%, H 4.66%

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ClO}_4\text{S}$ としての

計算値 C 70.38%, H 4.76%

[7c]: 収率 50%, mp 214°C。

IR(KBr 錠剤) (cm^{-1}): 1090 (ClO_4^-)

$^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$ δ : 1.24 (3 H, t, $J=7.0$ Hz, CH_2-CH_3), 2.09 (2 H, sex, $J=7.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4.20 (2 H, AB_q , $J=24.0$ Hz, $\Delta\nu=67.0$ Hz, 2-H), 7.10~7.71 (16 H, m, ArH), 7.85~8.15 (2 H, m, 7, 9-H)

分析値 C 70.91%, H 4.92%

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{ClO}_4\text{S}$ としての

計算値 C 70.77%, H 5.01%

3.3 8-methyl-1, 3-diphenyldibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepinio-2-ide [8a] の合成

[7a] (500 mg) の無水テトラヒドロフラン (25 ml) 懸濁液に、窒素気流下かきまぜながら、50% 水素化ナトリウム (93 mg) を加え、室温で 2 時間かきまぜた。生成した赤色溶液を濾過し、母液を濃縮した。ヘキサンを加えて析出した結晶をエーテルから再結晶すると、橙色板状晶 (354 mg, 88%), mp 130~135°C (分解) を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 3.10 (3 H, s, S- CH_3), 6.56 (1 H, s, 2-H), 6.82~7.68 (18 H, m, ArH)。($\text{DMSO}-d_6$): 3.30, 6.18, 6.76~8.00

3.4 8-alkyl-1, 3-diphenyldibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepinio-2-ide [8] の熱転位反応

[7] (300 mg) の無水テトラヒドロフラン (15 ml) 懸濁液に窒素気流下かきまぜながら、50% 水素化ナトリウム (50 mg) を加えて、6 時間還流した。放冷後、反応混合物に水を加えて分解し、ジクロロメタンで抽出した。抽出液を水洗したのち、乾燥 (硫酸マグネシウム) し、溶媒を留去した。得られた残留物をシリカゲル-分取 TLC (展開溶媒: ヘキサン) で分離精製した。

[7a] からの反応生成物:

[6]: 収率 12%. 本物質は標品との混融試験, IR ならびに $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの比較によって同定した。

[11a]: 収率 64%. 無色プリズム晶 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 176°C.

分析値 C 87.18%, H 5.41%

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{S}$ としての

計算値 C 86.92%, H 5.35%

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (log ϵ): 320(3.80), 240(4.57), 214(4.72)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.65(3H, s, CH_3), 6.50(1H, s, 2-H), 6.41~7.65(18H, m, ArH)

[7b] からの反応生成物:

[6]: 収率 4%

[11b]: 収率 34%. 無色粉末 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 70~71°C.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 0.45~0.95(3H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.92~2.60(2H, m, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 6.42(1H, s, 2-H), 6.55~7.62(18H, m, ArH)

分析値 C 86.89%, H 5.55%

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{S}$ としての

計算値 C 86.87%, H 5.64%

[12b]: 収率 29%. 無色プリズム晶 (エーテル-ヘキサン), mp 174°C.

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (log ϵ): 350(3.89), 335(4.06), 280(4.26), 255(4.46), 235(4.58)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 0.61(3H, t, $J=8.0$ Hz, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.34(2H, q, $J=8.0$ Hz, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 6.65~7.60(19H, m, ArH, 2-H)

[7c] からの反応生成物:

[6]: 収率 10%

[11c]: 収率 14%. 無色粉末 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 60~63°C.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 0.40~2.42(7H, m, $n\text{-C}_3\text{H}_7$), 6.50(1H, s, 2-H), 6.55~7.75(18H, m, ArH)

分析値 C 87.11%, H 5.92%

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{S}$ としての

計算値 C 86.84%, H 5.92%

[12c]: 収率 47%. 無色プリズム晶 (エーテル-ヘキサン), mp 136°C.

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (log ϵ): 352(3.82), 335(4.01), 280(4.21), 255(4.39), 235(4.52)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 0.40~2.35(7H, m, $n\text{-C}_3\text{H}_7$), 6.65~7.70(19H, m, ArH, 2-H)

分析値 C 86.70%, H 5.81%

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{S}$ としての

計算値 C 86.84%, H 5.92%

3.5 1,3-diphenyldibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepinide アニオン [10] のメチル化反応

(a) [6] (300 mg) の無水テトラヒドロフラン (15 ml) 溶液に, 窒素気流下室温で 50% 水素化ナトリウム (36 mg) を加え, 1 時間かきまぜた。生成したアニオン [10] 溶液にヨウ化メチル (1 ml) を滴下し, 15 分間かきまぜたのち, 水で希釈しテトラヒドロフランを減圧で除去した。ジクロロメタンで抽出し, 乾燥 (硫酸マグネシウム) したのち, 溶媒を除去した。残留物をシリカゲル-TCL (展開溶媒: ヘキサン) を用いて分離精製し, つぎの 2 種の生成物を得た。

3 a-methyl-1, 3-diphenyl-3 aH-dibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepin [11a] (40 mg, 13%), 無色プリズム晶 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 176°C。本品は [8a] の熱反応により得られた生成物と IR, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの比較により同定した。

2-methyl-1, 3-diphenyl-3 aH-dibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepin [13] (250 mg, 81%), 無色プリズム晶 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 168~172°C。

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (log ϵ): 330(3.18), 253(4.67), 215(4.79)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.86(3H, s, CH_3), 4.78(1H, s, 3 a-H), 6.47~7.73(18H, m, ArH)

分析値 C 86.92%, H 5.28%

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{S}$ としての

計算値 C 86.92%, H 5.35%

(b) [6] (300 mg) の無水テトラヒドロフラン (15 ml) 溶液に窒素気流下室温で 50% 水素化ナトリウム (43 mg) を加え, 1 時間かきまぜた。生成したアニオン溶液にヨウ化メチル (2 ml) を加え, さらに室温で 1 時間かきまぜたのち, (a) と同様の処理により 2, 3 a-dimethyl-1, 3-diphenyl-3 aH-dibenzo[*b, f*]cyclopenta[*d*]thiepin [14] (198 mg, 62%) および未反応原料 [11a] (12 mg, 4%) を得た。

[14]: 無色針状晶 (ジクロロメタン-ヘキサン), mp 195°C。

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm) (log ϵ): 325(3.63), 246(4.36), 214(4.49)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 1.53(3H, s, 3 a- CH_3), 1.70(3H, s, 2- CH_3), 6.33~7.61(18H, m, ArH)

分析値 C 86.82%, H 5.65%

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{S}$ としての

計算値 C 86.87%, H 5.64%

3.6 [13] のメチル化反応

[13] (100 mg) の無水テトラヒドロフラン (10 ml) 溶液に, 窒素気流下室温で 50% 水素化ナトリウム (18 mg) を加え, つづいてヨウ化メチル (0.5 ml) を加えて, 1 時間かきまぜた。反応混合物を水で分解し, テトラヒドロフランを減圧で留去したのち, ジクロロメタンで抽出した。抽出液は乾燥 (硫酸マグネシウム) し溶媒留去した。残留物をシリカゲル-TLC (展開溶媒: ヘキサン) で分離精製し, [14] (90 mg, 87%) を得た。本品は上記で得た化合物 [14] と IR, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの比較により同定した。

Special Articles on
Organic Chemistry of Heteroatoms

Synthesis and Thermal Reactions of New Cyclic Sulfur Ylides
possessing 10π Electrons, 8-Alkyl-1,3-diphenyl-2 *H*-
dibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]thiepinio-2-ides

Mikio Hori*, Mitsuhiro Okitsu, Tadashi Kataoka
and Hiroshi Shimizu

Gifu Pharmaceutical University; Mitahora-higashi,
Gifu-shi 502 Japan

A new cyclic sulfur ylide, 8-methyl-1,3-diphenyldibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]thiepinio-2-ides [8a] was synthesized by deprotonation of the thiaazulenium salt [7a] with sodium hydride. Other 8-alkyl derivatives were generated *in situ* and subjected to thermal reactions. The ylide [8a] underwent 1,4-rearrangement to give 3a-methyl-1,3-diphenyl-3a*H*-dibenzo[*b,f*]cyclopenta[*d*]thiepin [11a] (64%) together with the demethylated product [6] (12%), whereas *S*-ethyl [8b] and *S*-propyl derivative [8c] afforded the 1,4-rearranged product [11b] (34%), [11c] (14%) and the 1,2-rearranged product [12b] (29%), [12c] (47%), respectively.

This 1,2-rearrangement is unique and interesting because it proceeds at a cost of the benzenoid stabilization of a condensed benzene ring.

~~~~~