小中員環状アヌレノンおよび関連化合物の化学

海老根誠治*・恒次丈介*・佐藤 勝*

The Chemistry of Small- and Medium-Ring Annulenones and Related Compounds

Seiji EBINE*, Josuke TSUNETSUGU* and Masaru SATO*

はじめに

平面単環状の共役不飽和炭化水素をアヌレンといい、対応するケトンをアヌレノン(1)という(Sondheimer)¹⁾。カルボニル酸素の電子吸引性のために $(4n+3)$ 員環アヌレノンは芳香族的 $(4n+2)$ π 電子系となり、 $(4n+1)$

員環アヌレノンは非芳香族的 $4n\pi$ 電子系となる(Sondheimerは“非芳香族”といい、“反芳香族”という言葉は使っていない)。

従来芳香族化合物とはベンゼンのように化学反応上安定な環状共役不飽和分子、芳香族性とは基底状態の熱力学的安定性(低いエンタルピー)と定義されてきた²⁾(この2つの定義は芳香族性の有無大小について必ずしも同一の結果を与えるものではない)が、近年 Dewar ら^{3a)}は分子軌道理論(SCF-LCAO-MO)の立場から非局在化エネルギーを定量的目安として芳香族性を論じ、これが有機化学者に受け入れられ易いところから広く使われるようになった。しかし芳香族性の定義は厳密にすればするほど包含できる範囲が狭くなり、共鳴エネルギー、スペクトルの性質、化学反応性の3つを簡単な芳香族性の定義で同時にかつ広く統一的に説明することはますます

すむずかしくなるように思われる⁴⁾。ここでは Dewar³⁾や Breslow^{3a)}にしたがって次のように定義することにする。

- 1) 共鳴エネルギーが比較的大きい正の値の化合物は芳香族
- 2) 共鳴エネルギーがゼロに近い化合物は非芳香族
- 3) 共鳴エネルギーが負の値になる化合物は反芳香族(“反芳香族”については批判もある⁵⁾)

第二次大戦中から戦後にかけて、Dewar ら、野副鉄男教授一門、Doering らが、従来の芳香族理論に対して見事な実験的根拠を与えたので、これが契機となって非ベンゼン系芳香族化学の分野が開け、今ではシクロプロペニウムカチオンから20数員環アヌレンにいたるまでの種々の π 電子系について、芳香族、擬芳香族、反芳香族、ホモ芳香族、超芳香族など多様の芳香族性が議論されるようになった。これらの芳香族化学は理論と実験が緊密に作用しあって発展した顕著な例であって、化学の中でも特に魅力ある分野と考えられる。以下には非ベンゼン系芳香族化学の一部分である小、中員環状アヌレノンおよび関連化合物の化学を紹介する(10員環以上の大環状アヌレノンについては別に綜説がある^{1,6)})。

I. シクロプロペノン⁷⁾

シクロプロペニウムカチオン(2a)は $(4n+2)\pi$ 則の $n=0$ の場合に当るもっとも簡単な芳香族化合物である。Breslow らにより初めトリフェニルシクロプロペニウムカチオン(2b)が合成され、後で母体(2a)が合成されて性質が検討された。(2b)のDE(非局在化エネルギー)は 9.19β であって、3個のベンゼンのDE 6β より 3.19β 大であり、またトリフェニルメチルカチオン

* 埼玉大学理工学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saitama University ()

(3) の DE 7.80β より 1.39β 大である。(2b) と (3) の性質の比較を 表 1 に掲げたが、表の数値は (2b) の安定性を示している。シクロプロペニウムカチオンの NMR (アセトニトリル中) は δ 11.1~11.2 の極めて低磁場に鋭い一重線を示すので、正電荷が3つの炭素に均等に非局在化していることがわかる。

a, X=H; b, X=Ph
Y⁻=SbCl₆⁻, AlCl₄⁻, BF₄⁻

表 1^{a)} トリフェニルトリボリウムカチオンとトリフェニルメチルカチオンの性質比較

DE	9.19β	7.80β
一電子還元電位	$-1.15V$	$-0.09V$
pK_R^{+50e}	$+3.1$	-6.6

シクロプロペノン (4a) はもっとも簡単なアヌレノンであり、大きい環歪みを持つにもかかわらず、シクロプロペニウムカチオン類似の双極イオン構造 (4'a) の寄与による π 共役安定化 ($DE=1.36\beta$) が期待される化合物である。Breslow らは初めジフェニルシクロプロペノン (4b) を合成し、後に (4a) 自身を溶液として合成し、さらに 1972 年に (4a) を純粋に単離した^{9c)}。(4a) は融点 (mp $-29\sim-28^\circ C$) 以下で数週間安定、IR (CH_2Cl_2) $1870, 1835; (H_2O) 1850 cm^{-1}$, NMR ($CDCl_3$) δ 9.08, 硫酸を加えると (4'a) となり、 δ 9.61 となる。

$CDCl_3$ 中で $J_{13C-H}=217$, $J_{HH}=3.9 Hz$ (2 個の H は等価であるが ^{13}C サテライトシグナルから J_{HH} が求まる), 硫酸中では $J_{13C-H} 250$, $J_{HH}=1.3 Hz$ である。 J_{13C-H} の値はオレフィンとしては異常に大きな値であり、ことに硫酸中の値は (2a) の $J_{13C-H}=265$, $J_{HH}\leq 0.25 Hz$ に近い。したがってシクロプロペノンの構造はことに硫酸中ではシクロプロペニウムカチオンに類する。(シクロプロペニウムカチオンは J_{13C-H} の値から C-H 結合がアセチレン類似の sp 軌道であり、C-C 結合は sp^3 軌道による bent s 結合と p 軌道による π 結合とからできていると考えられている)。シクロプロペノン類の IR は一般に $1870\sim 1800 cm^{-1}$ と $1660\sim 1600 cm^{-1}$ の 2 本の強い特徴的な吸収を示す (表 2, 3)。MO 計算による電子構造、双極子モーメントなどを表 4, 図 1 に示した。シクロプロペノン類は 2 量化しやすく、ジクロル

図 1 ジフェニルシクロプロペノン、ジフェニルシクロプロペニウムカチオンの計算結合距離 (Å, カッコなし数字, MO)^{9b)} π 電子密度 (カッコ内数字), 双極子能率 (SCF-MO)¹¹⁾

表 2 ジ置換シクロプロペノン (4)^{9b)}

X	IR(CCl_4 , cm^{-1})	$\mu(D)$	pK_a
Me	1866, 1848, 1657	—	-1.5
<i>n</i> -Pr	1840, 1630	4.78	-1.9
Ph	1852, 1639	5.14	-2.5, -3.2

表 3 シクロプロペノン類の振動の位置エネルギー分布¹²⁾

	C=O	C=C	C-C(環)
$1850 cm^{-1}$ (IR)	40~50%	10~20%	30~35%
$1640 cm^{-1}$ (IR)	20~30	55~60	0
$880 cm^{-1}$ (Raman)	15~20	15	55~65

表 4 シクロプロペノンの電子構造

	形式電荷	結 合	$\mu(D)$
SCF-MO ¹³⁾	O -0.5509	結合距離	4.428
	C(1) +0.3738		
	C(2) +0.0866		
CND0/2 ^{50b)}	O -0.344	結合次数	5.09
	C(1) +0.399		
	C(2) +0.101		
	H +0.066		

(表4の続き)

14) LCAO-SCF-MO	電 子 密 度			3.58
		(σ)	(π)	
	O	7.019	1.363	
	C(1)	4.710	0.815	
	C(2)	5.451	0.911	6.362
	H	0.684	—	
		0.684	—	

表 5 環状エノロンの pK_a ¹⁵⁾

体は常温で二量体 (6a) になる¹⁰⁾。(4a) は臭素と反応すると付加しないでシクロプロペニウム塩 (5) を与える。(4b) は塩基性が強く 安定な臭化水素酸塩および Lewis 酸 (BF_3 , $SbCl_5$) 塩を与え, (4b) の双極子モーメント 5.08 D はベンゾフェノンの 2.97 D より大きく^{8a)}, 熱的に安定で 120°C まで変化しない。ただしトルエン中長く加熱すると二量体 (6b) になり, また 130~140°C で分解してジフェニルアセチレンと一酸化炭素になる。これらの性質はシクロプロペノン類が特殊な安定構造をもつことを示している。フェニルシクロプロペノロン (4c) はカルボン酸ビニログであって単なるエノロンより酸性が強い (表 5)。(4c) とそのメチルエーテルは UV がほとんど同じであるから, (4c) はジケトン型でなくエノロン型で存在していることがわかる。これはシクロプロペノン構造の安定性を示すものである。

比較としてシクロプロパノン (7) は μ (ASMO-SCF 計算) 2.16 D¹⁶⁾, 不安定な化合物で室温でただちに重合する¹⁷⁾。

ベンゾシクロプロペノン (8) は (8') のような $(4n+2)\pi$ 系 7 員環状芳香族的構造が考えられる。ベンゾシクロプロペン (9) よりも環の歪みが大きい π 電子共役安

定化が期待される。その存在は下記のように認められているがまだ単離されていない。(9) は単離された¹⁸⁾, 室温で数週間安定。

環状ケトン, キノン, その他の化合物の MS におけるフラグメントイオンとしてシクロプロペノンカチオン (4e), ベンゾシクロプロペノンカチオン (8a), ベンゾシクロプロペニルカチオン (9a), の生成が報告されている。

* シクロプロペノン類の主な合成反応

りも $X=O$ の方が DE が大きい。これはシクロプロペノン (4a) と (14) が $(4n+2)\pi$ 系の安定性をもつことを示すものである^{27b)}。まずフェニルシクロブタジエノキノン (15)^{27a, b)} が合成され、次にジフェニルシクロブタジエノキノン (16)²⁸⁾ が合成された。

シクロブタジエノキノン自身 (14) は最近合成された。NMR (CCl_4) 0.27 τ で、異常に低い τ 値は極性構造 (14'', 14''') の寄与を示す²⁹⁾。四角酸 (17) はオキソカーボン的一种であって特に安定である。

フェニルシクロブタジエノキノン (15) は、ハロゲン

と付加せず置換体 (15a) を与え、その他次ページの反応式で示した通り種々の芳香族的置換反応を起こす^{27, 32b)}。かつフェニルシクロブタジエノキノンのオキシ誘導体 (15c) はカルボン酸ビニログ ($pK_a=6.37$)^{27b)}、メトキシ誘導体 (15d) はエステル、クロロ誘導体 (15a) は酸クロリド、アミノ誘導体 (15b) はアミドである。シクロブタジエノキノンのカルボニルは単なるケトンと異なるからケトン試薬と異常な反応も起こす。たとえば *o*-フェニレンジアミンと反応すると正規のキノキサリンを与えず、(19a, b, c) を生じる。

シクロブタジエン(12)と同様にベンゾシクロブタジエン(20)(次ページ)も不安定で反応中間体としてだけ存在が認められ、鉄カルボニル錯体(20a)は安定に合成された。これに反してベンゾシクロブタジエノキノン (21)^{33a, b)} は安定で、100°C, 0.2 mmHg で分解せずに昇華し、正常のキノキサリン (22) を与える。光反応で各種の二量体 (23b+23b $\rightarrow$ 24a, b; 23a+23a $\rightarrow$ 24c, 23a+23b $\rightarrow$ 24d) を与える³⁴⁾。無水マレイン酸、ジフェニルアセチレンの共存下に (21) の光反応を行なうと、それぞれ中間体 (23a, 23b) に対応する生成物 (25) (26) がえられる。ベンゾシクロブタジエノキノンはブタジエノキノン誘導体というよりは、むしろベンゼンの側鎖に歪みのかかっ

表 7 非局在化エネルギー (HMO) (β)^{27b)}

	$X=CH_2$	$X=O$
$X=-=X$	0.47	0.20
$X=-=-=X$	0.99	0.89
	0.96	1.36
	1.42	1.99
	1.95	1.58

注 シクロブタジエノキノンの合成反応

た α -ジケトンがある化合物と見なす方が妥当である。

III. シクロペンタジエノン

1. シクロペンタジエノンの構造 シクロペンタジエノン (27) に相当するアニオン (27a) は 6π 電子系芳香族的構造, カチオン (27b) は 4π 電子系反芳香族的構造をもつ。したがってシクロペンタジエンはプロトンを放出してアニオンになる傾向があり, 酸性 ($\text{p}K_a=16$,

表 12) を示し金属塩を与えるが, 一方においてハロゲン化シクロペンタジエン誘導体 (28, 29) はハライドイオンを放出すると不安定なカチオン (27b) 型になるので, きわめてイオン化しにくい。たとえば 9-クロロ-9-フェニルフルオレン (29) のイオン化解離定数は塩化トリフェニルメタン (3a) の $1/10,000$ であり, (29) とトリフェニルメチルカチオン (3) からフェニルフルオレンカチオン (29a) と (3a) ができる平衡はいちぢる

しく左に片寄っている^{8b)}。フルベン (30) においてもその極性構造のうち 6π 構造 (30') の方が 4π 構造 (30'') より安定であるから双極子モーメント (1.2 D, 実測値) は5員環の方を向いていることが知られている^{8c)}。双極イオン (30') 型化合物であるジアゾシクロペンタジエン (31), シクロペンタジエノンヒドラゾン (32), シクロペンタジエニリド (33, 34) は安定で, (31) は種々の芳香族的置換反応をする³⁵⁾。一方潜在的に双極イオン (30'') 型化合物であるシクロペンタジエノン (35) は不安定で単量体は得られず二量体 (36) だけが知られていた^{36b)}。またシクロペンタジエノン (37) はエノル化としないことが知られている^{36a)}。

2 個以上のフェニル基と大きなアルキル基をもつ四置換シクロペンタジエノンは安定であるか^{37a)}, それ以外はすべて単量体は不安定でとり出せなく, 二量体としてだけ存在する (表 8)。ことにテトラサイクロン (38) は古くから知られていて安定で, 350°C まで変化しないが, 一方ジエン反応を起こしやすいので不安定中間体 (ペンザインなど) を捕捉するのに使われている。その後モノ-*t*-Bu 置換体 (39a, b) が液体窒素の温度 (-196°C) で単離され, ジ-*t*-Bu 置換体 (40a, b, c) は室温で単離され (ただし徐々に二量化), トリ-*t*-Bu 置換体 (41a, b) は室温で十分安定 (二量化しない) なことがわかった^{38, 39)}。さらに最近 *o*-ベンゾキノン, *o*-フェニレンカ

表 8 シクロペンタジエノン誘導体^{37a)}

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
二量体として存在			
Cl	Cl	Cl	Cl
"	"	"	Me
Me	"	Me	Cl
H	Ph	Ph	H
"	"	"	Me
"	"	"	Ph
解離する二量体			
Me	Ph	Ph	Me
Ph	"	H	Ph
安定な単量体			
Me	Ph	Ph	Ph
Et	"	"	Et
Ph	"	"	Ph

ルボナートまたは *o*-フェニレンサルファイトの熱分解で母体シクロペンタジエノン (35) を発生し, 液体窒素の温度で塩化ナトリウム板上に単離して IR が測定された。

(35) はその温度で安定, -80°C で二量化する。

注 シクロペンタジエノン類の合成反応

シクロペンタジエノン類の NMR はビニルプロトンが異常に高磁場になる。これは5員環部の電子密度が高いことを示している。その理由は次の通り。表9から、シクロペンテンがシクロペンタジエン(27)になるとビニルプロトンの τ 値が0.82 ppm 低くなる。このことを t -Bu-シクロペンテン(42a, b) およびジ- t -Bu-シクロペンタジエノン(40a)に適用すると(40a)では α -H 3.35 τ , β -H 1.96 τ (予想値)となる。実測値は表9の通りで予想値より約1.5 ppm 高い。この異常性は(40a)の 4π 系常磁性環電流のためか、それとも環の電子密度が高いためである。 t -Bu-シクロペンテンと t -Bu-ベン

ゼンの t -Buの τ 値を較べると後者の方がベンゼン核の反磁性環電流のために0.29 ppm 低磁場シフトしていることがわかる。一方(42a, b, 40a)の t -Buの τ 値はほぼ等しい。故に(40a)には著しい環電流がないといえる。とすると(40a)のビニルプロトンの異常性は(35'')の寄与によって環の電子密度が高いためと考えられるのである。ただしテトラサイクロン(38)の双極子モーメントは酸素の方を向いていることがわかっているの、(35')の方が(35'')よりもより多くシクロペンタジエノンの基底状態に寄与していると考えられる³⁸⁾。

CNDO/2法の計算(表10)によるとジビニルケトン

表9 不飽和の5員環, 5員環ケトンの NMR (τ)^{38b)}

ビニルH	4.40	3.58	4.17	2.78	α 5.07, β 3.50	—	—
t -Bu	—	—	8.79	8.83	8.83, 8.82	8.68	8.97

表10 CNDO/2法による計算値⁵⁹⁾

	形 式 電 荷				結 合 次 数		μ (D)
	O	-0.244			O—C(1)	0.900	2.65
	C(1)	+0.237			C(1)—C(2)	0.287	
	C(2)	-0.035	H(2)	+0.018	C(2)—C(3)	0.956	
	C(3)	-0.015	H(3)	+0.016			
	O	-0.196			O—C(1)	0.912	2.37
	C(1)	+0.245			C(1)—C(2)	0.274	
	C(2)	-0.077	H(2)	+0.023	C(2)—C(3)	0.917	
	C(3)	+0.028	H(3)	+0.001	C(3)—C(4)	0.286

表 11 シクロペンタジエノンアニオンラジカルの ESR⁴¹⁾

位 置	分離定数	不対電子密度 (計算)	
		Hückel	McLachlan
C(1)	—	0.2355	0.2515
C(2)	2.91	0.1164	0.0905
C(3)	5.27	0.1770	0.2022
O	—	0.1779	0.1630

(43) が環を結んでシクロペンタジエノン (35) になると電子分布が環の方に移動し双極子モーメントが少し小さくなる。これはシクロペンタジエノンが双極イオン (35') の他に (35'') の寄与をもつことを示している。またシクロペンタジエノンのアニオンラジカルの ESR (表 11) とトロポン (77) のアニオンラジカルの ESR (表 23) を比較すると前者の $\Sigma a = 16.4 <$ 後者の $\Sigma a = 27.6$ となっている。これはシクロペンタジエノンアニオンラジカルでは (35a) よりも (35b) の構造の寄与が大きく、トロポンアニオンラジカルでは逆に (77a) の方が (77b) よりも寄与が大きいかを示している。

2. シクロペンタジエノンのベンゾログ シクロペンタジエン (27) に対するベンゼン核のアネレーション効果は表 12 に見られる。ベンゼン核が数多く縮環するほど pK_a , pK_R 共に大になる, すなわちシクロペンタジエニドアニオンの 6π 電子芳香族の特徴が順次減少するし, またシクロペンタジエニルカチオンの反芳香族性も順次減少して安定になる。同様にシクロペンタジエノン類もベンゼンが縮環するとシクロペンタジエノン特有の反芳香族性が失われて正常のケトンに近くなる。

インドン (インデノン) (44) は安定であって単離でき (二量化する), シクロペンタジエノンのベンゾログであると同時にベンゼンの単なるエノン誘導体でもある。前出のシクロペンタジエノン (37) と異なりインダン-1,3-ジオン (46) はエノル化して酸性を示しアルカリ溶液はアゾカップリングをする (下記反応式)。シクロペンタジエノンが Diels-Alder 反応のジェンとして反応するのに対してインドン (44) はジェノフィルとして反応する。インドンのシクロペンタジエノンベンゾログとしての性質は表 13 に見られる。インドン (44) とインダノンの NMR を較べると, 前者の方がベンゼン核プ

ロトンの τ 値が高い。これはインドンの 5 員環部がシクロペンタジエノン同様の常磁性環電流をもつかまたは電子密度が高い (前述) ためである。またシクロペンテンとインデンのビニルプロトンと較べると α -H, β -H とともに後者の τ 値が低い。ところがシクロペンテンとインドンを較べると α -H, β -H とともに後者の τ 値が高い。したがってインドンの 5 員環部はシクロペンタジエノンの特性を保持していることがわかる (すなわち双極イオン (35') 型の主たる寄与の他に (35'') 型の寄与が若干ある)。フルオレン (45) には最早シクロペンタジエノンの性質はない (2量化も Diels-Alder 付加もしない)。

表 12 シクロペンタジエノン類の pK_a と pK_R ⁺

$pK_a^{8d)}$				
	16	21	25	<35
$pK_R^{+9a)}$				
	$\lesssim -16$	-12.6	-10.8	

表 13 シクロペンテン, インデンおよびその対応ケトン類の NMR (τ)⁴²⁾

インドンの異性体であるイソインドノン (47a) はまだ知られていない。1,3-ジフェニルイソインドノン (47b) は 2 量体 (47e) として得られ, 単量体は反応中間体としてのみ存在が確かめられた。2 量体 (47e) の生成は外見上 ($\pi 4_s + \pi 4_s$) 環状付加に見えるが, それは対称禁制 (Woodward-Hoffmann 則) であるから, イソインドン型 (47b, $\pi 4$ 成分) とオキシアリル型 (47c, $\pi 2$ 成分) の間の ($\pi 4_s + \pi 2_s$) 環状付加であるかまたはジラ

ええられる⁴³⁾。(47a)の類似体でありそれぞれアセナフテンキノン、フェナントラキノンの骨核をもつアセサイクロン(48)、フェンサイクロン(49)は安定で古くから知られていて、前記テトラサイクロン(38)と同様に不安定中間体の捕捉に利用される。

ベンゾペンタレノキノンを得る試みが二三報告されている。インダノサイクロン(50)(ベンゾペンタレノキノンの一種)は合成された⁴²⁾。ジベンゾペンタレノキノン(51, 52)を得る試みは二量体(53a)、四量体誘導体(53b)を与えた。(中間に(52)を生じることは(54)の生成によって確かめられた。)

2つの反芳香族環(4n π 系)が縮環すると新しい芳香族環(4n+2) π 系ができると期待される^{9e)}。たとえば周辺10 π 系の2,3-シクロオクタテトラエノ-4-メチルシクロペンタジエノン(54)である。(54)^{9f)}はクロホルム溶液として得られ(溶媒を除去すると重合する)、ビニルプロトンの化学シフトは δ 5.50~6.50でシクロオクタテトラエンと同じであり、芳香族的安定性は認められなかった。ただし塩基性が強く $pK_a = -2.3$ でシクロプロベノン類(表2)に匹敵する。シクロペンタジエ

ノン誘導体でフェナレノンに関係ある化合物として(72), (73)がある(995ページ)。

IV. フェナレノン⁴⁸⁾

六員環状の共役不飽和ケトンとしてベンゾキノン類がよく知られているが、ここではフェナレノン類についてだけ述べる。フェナレン(ペリナフテン)(55)から水素1個を取り除いたフェナレニル(ペリナフテニル)(55a)は奇交互炭化水素で1個のNBMOがあり、カチオン、ラジカル、アニオンはこのNBMOにそれぞれ0, 1, 2個の電子を入れているから3者とも等しい $DE = 5.83 \beta$ ($\beta = 20 \text{ kcal}$)を持つ(LCAO-MO)^{48, 49)}。この値はかなり大きいので、(55)が電子吸引基をもつ場合はカチオンとして、電子供与基をもつ場合はアニオンとして安定化する。

フェナレノン(ペリナフテノン)(56)は周辺12 π 共役系(56')であるにもかかわらず上記の理由により芳香族的安定性を示す。IR $\nu_{C=O}$ 1637 cm^{-1} と低く、双極子モーメントは3.89Dと大きく塩基性も強い($pK_b = 0.4$)。濃塩酸、60% 硫酸に塩(56a)を形成して溶け水でうすめると回収する。フェナレノンのカルボニルと2,3-二重結合は単なるエノンの性質を示さない。たとえばフェナレノンは親ジエン体と付加反応しない。グリニャール試薬と1,4-付加して(57)になり、蒸留すると脱水素して9-フェニルフェナレノンになる。3-オキシフェナレノンはフェニルヒドラジンと反応して正規のヒドラゾンとならずに2-アミノ体(58)とアニリンになるなどである。また2-プロモフェナレノン(59)はアミンと反応して2-アミノ体(60a)(正常置換)と3-アミノ体(60b)(異常置換)の両方を生じる。これらの性質は後述のトロポンに類似し、フェナレノンの π 電子が3つの環に非局在化していることを示している。また表14の通りフェナレノンは芳香族的反磁性環電流が認められる。

村田ら⁵⁰⁾は数種のフェナレノン類似体を合成しその性質を検討した。すなわち5H-シクロペンタ[cd]フェナレン-5-オン(62)と7H-シクロヘプタ[cd]フェナレン-7-オン(65)を合成し、そのNMRを検討した結果、(62)は12 π 周辺共役の[13]アスレノン(62')であ

り、(65) は 14π 周辺共役の〔15〕アヌレノン (65') でともに内部のビニル基による振動をうけた構造をもつことがわかった。その理由は次の通り。表 14 に示した通りジヒドロ体 (61) に較べて (62) はフェナレン部が $0.48\sim 0.19$ ppm だけ高磁場シフトし、テトラヒドロ体 (64) に較べて (65) のフェナレン部は最大 0.32 ppm まで低磁場シフトしている。また (62) の NMR は重クロロホルム中でもトリフルオロ酢酸中でも大差ない ($\Delta = 0.29\sim 0.27$) が、それは 12π 周辺共役による高磁場シフトと陽電荷による反遮蔽効果が打ち消し合って重クロロホルム中の値とほぼ等しくなるのである。(65) の NMR はフェナレノン (56) の場合と同じく、重クロロホルム中に較べてトリフルオロ酢酸中では明瞭に低磁場シフト ($\Delta = 1.2\sim 2.2$ ppm) している。それは芳香族的 14π 周辺共役系の反磁性環電流のためである。(65) の構造は中性で (65')、酸性でそれにプロトン化したものであることも考えられるが、もしそうなら結合定数が構造の部分によって異なるはずであるが、実際は表 15 の通り大体平均しているから、(65'') の構造はとっていないといえる。(65) の七員環部プロトンの δ 値は 12π 周辺共役のアセプレイアジエン (67) (δ 5.05, 5.73) より大きく、 14π 周辺共役のアセプレイアジレン (68) (δ 6.79, 6.85 ppm) に近い。これも (65) における反磁性環電流のためである。また (67) の七員環部のジエンは無水マ

レイン酸と付加するが (65) は付加しない。なお (62) の δ 値はフェナレノン (56)、類似体 (65) よりも高磁場で (62) が反芳香族であることを示している。最近 (62) と同様にその異性体 (63) も常磁性的であること、および (65) の異性体 (66) は周辺共役系ではなくエノン鎖をもつフェナントレンの性質を示すことが報告された。(56) の異性体である $6H$ -ベンズ〔 cd 〕アズレン-6-オン (70a)、 $8H$ -ベンズ〔 cd 〕アズレン-8-オン (70b) は強酸に溶けてフェナレニウム型、たとえば (70') になる。 $3H$ -ベンズ〔 cd 〕アズレン-3-オン誘導体 (71) は合成されたが性質は検討されていない。(65) の異性体 $2H$ -ベンズ〔 cd 〕アズレン-2-オン (72) はまた知られていない。そのベンズログ (73) は IR $\nu_{C=O}$ 1685cm^{-1} で酸にとけ水でうすめると回収されるなど、フェナレノン (56) に類する性質がある。 $7H$ -ナフト〔3,2,1- cd 〕アズレン-7-オン (74) は中性溶媒中で NMR, UV を見るとアズレン構造をもつが、強酸中ではアズレニウム型ではなくフェナレニウム型である。 $1H$ -シクロヘキサ〔4,5,6- de 〕メタノ〔10〕アヌレン-1-オン (75) は橋かけフェナレノン構造 (75'') が期待されるがその性質はなく、エノン鎖をもつ1,6-メタノ〔10〕アヌレン構造 (75') であることがわかっている。6員環共役不飽和ケトンとして他に (111~115) がある (1004ページ)。上記の種々のフェナレノン類似体をその製法と共に以下にあげる。

表 14 フェナレノンおよび類似体の NMR (δ ppm)^{50b,c)}

化合物	溶 媒	H (2)	H (3)	H (4)	H (5)	H(6,6')	H(7,7')	H (8)	H (9)
(56)	CDCl ₃	6.66	7.63	7.63	7.48	7.91	8.08	7.67	8.52
	CF ₃ COOH	7.76	8.88	8.78	8.20	8.86	9.01	8.30	9.46
(J 0.7~1.2)									
(62)	CDCl ₃	6.17	7.17	7.14	7.10	6.65	6.60	7.32	7.94
	CF ₃ COOH	6.42	7.46	7.27	6.99	6.41	6.33	7.15	8.05
(J 0.29~-0.27)									
(65)	CDCl ₃	6.95	7.80	7.64	7.17	6.9	6.3	7.34	8.58
	CF ₃ COOH	8.31	9.11	9.15	8.71	9.0	8.5	8.74	9.74
(J 1.2~2.2)									
(61)	CDCl ₃	6.63	7.63	7.43	7.29	(3.36)	3.36	7.61	8.42
(J (61)-(62)=0.48~0.19)									
(64)	CDCl ₃	6.63	7.61	7.51	7.27	(3.25)	2.0	7.46	8.46
(J (64)-(65)=0.10~-0.32)									

表 15^{50c)} フェナレノン類似体 (65) の NMR 結合定数 (Hz)

溶 媒	J _{2,3}	J _{4,5}	J _{8,9}
CDCl ₃	9.2	7.9	8.2
CF ₃ COOH	8.7	8.4	8.9

V. トロポノイド^{55~57)}

1. トロポンとトロポロン トロピリウムカチオン (76) は典型的な非ベンゼン系芳香族化合物であり, IR, ラマン, NMR, UV, X線解析などから平面正7角形芳香族構造が証明されている。トロポン (77) はトロピリウムカチオン類似の芳香族的双極イオン構造 (77') の寄与をもつと考えられる化合物である。トロポンは双極子モーメントと塩基性が異常に大きくカルボニルの赤外吸収は低波数部にあり (表 16), かつある種の芳香族の化学反応を示すので (77') の寄与が大きいと考えられてい

た。しかしその後の研究の結果, トロポンの芳香族性は必ずしも大きくないことがわかってきた。

磁化率のエギザルテーションはベンゼン, アズレンなどの芳香族では炭素1原子当り 3.0 (単位 -10^6 g) 以上あるのに, トロポンは 1.0~1.8 で, トロピリデンと同程度である (表 17)。共鳴エネルギーもトロポンはトロピリデン, ヘプタフルベンと同程度である (表 18)。電子線およびX線回折研究によるとトロポンはトロピリデンに類する結合交替が見られる (図 2)。ただしトロポンおよび2-クロロトロポン (78) は平面構造でありトロピリデンは折れ曲った構造 (表 21) である。トロポンの HMO 計算も結合交替があることを示している (表 19)。CNDO/2 計算も同様である (表 20)。すなわちトロポンが平面で結合の長さが正規のポリエノン (単結合 1.52, 二重結合 1.34Å) であるとして双極子モーメントを計算すると $\mu=3.88\text{D}$ の値がえられ, これは実測値 4.30D に近い。もしトロポンが結合の長さ 1.41Å (ベンゼンの値) の正七角形とすると $\mu=5.49\text{D}$ の計算値となり実測値に合わない^{59b)}。トロポロンメチルエーテル (80) についてもポリエノンとして計算すると $\mu=4.76\text{D}$ となり実測値 4.72D と一致する^{59b)}。以上のことからトロポンはポリエノンの性質が大きいと考えられる。トロポンがポリエノンでありながら平面構造をとる理由はヘプタフルベンの歪みエネルギー (7 kcal) よりもトロポンの平面ポリエノン構造の DE の方が大きいためである^{59b)}。従来トロポンの NMR は巾広い単一線しかえられなかったが, 最近 220 MHz で解析が行なわれた。それによると, NMR の結合定数 (形式単結合部分) のからもトロポンの平面性 (表 21) および結合交

替 (表 22) が示される^{59c)}。すなわちトロポンと他の7員環化合物の形式単結合の NMR 結合定数 (表 21 の $J_{3,4}$) を較べるとトロポンの値が大きくて平面性が高いことを示しているし, トロポンの各結合の NMR 結合定数の差 (表 22 の $\Delta=J_{2,3}-J_{3,4}$) をフェノールの場合と較べるとトロポンでは差が大きく結合交替がいちぢるしいことがわかる。トロポン類のX線, 電子線解析の結果を図 2 に示した。トロポン (-60°C) は2種の結晶 (図 2 の a, a') があり結合交替がいちぢるしく, かつほとんど平面構造である。2-クロロトロポン (図 2 の c) もほぼ平面構造で, 7員環の平均平面からのずれは C が 0.014, H が 0.21, O が 0.07Å, Cl は平面内にある。また C (1)-C (2) の距離は一般の $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 1.48~1.50Å に近いからこの結合は π 電子の非局在化に関係ない。すなわち図 2 (e) の構造をとっている。トリカルボニルトロポнокロミウム (図 2 の b, b') も同じく (e) の構造をとっている。かつこの場合は平面からのずれが大きい。なおトロポンを DMF 中電解還元して生じるアニオンラジカルの ESR 測定は McLachlan

表 16 スベロン, トロポンの物理定数の比較^{55a, c)}

	$\mu(\text{D})$	IR, $\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	pK_a
	3.04	1699	-6.6
	4.30	{ 1635 1582 }	{ -1.02 ⁴⁷⁾ -0.6±0.3 }
	3.53	{ 1618 ^{63c)} 1555 }	{ CO-0.86 ⁴⁷⁾ OH+6.92 }

表 17^{56a)} トロポンおよび類似体の磁化率 (-10^6 g)

	実 測 値	Pascal	Δ/C
	55.6	36.9	3.1
	91.0	55.7	3.5
	59.8	47.8	1.7
	{ 54 47.4 ^{59c)} }	41.2	{ 1.8 1.0 }
	61	{ 45.8 52.6 ^{59c)} }	{ 2.2 1.2 }

法計算値とよく一致する実測値を与え、不對電子が7員環の方に主として分布している構造(77a)を示している(表23)(シクロペンタジエノンアニオンラジカル(35b)と対照的)。トロポンの¹³C-NMRの濃度依存性が調べられた(図3)。四塩化炭素中ではトロポンの濃度が減少するにつれて¹³Cのケミカルシフトは、C(1), C(2, 7), C(4, 5)は高磁場シフトし、C(3, 6)は低磁場シフトする。酢酸中では逆に、濃度が減少するとC(1),

表 18^{56b)} トロポンおよび類似体の共鳴エネルギー
(Kcal/mol) (水素化熱から)(*燃焼熱から)

9.0	13.2 ^{50c)}	11.9 ^{50e)} *29 ^{56c)}	21.0 ^{56b)} *36 ^{56c)}	28.3 ^{50e)} *31 ^{56b)}

表 19 トロポンの電子密度とπ結合次数(HMO法)⁵⁸⁾

	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	電子密度	π結合次数	NMR, ケミカルシフト(τ)
1582	O 1.735 C(1) 0.830 C(2) 0.926 C(3) 0.889 C(4) 0.903	O-C(1) 0.534 C(1)-C(2) 0.540 C(2)-C(3) 0.705 C(3)-C(4) 0.599 C(4)-C(5) 0.688	H(3) 3.05
1590	O 1.696 C(1) 0.804 C(2) 0.978 C(3) 0.865 C(4) 0.960	O-C(1) 0.569 C(1)-C(2) 0.515 C(2)-C(3) 0.749 C(3)-C(4) 0.507 C(4)-C(5) 0.517	H(2) 3.35 H(3) 2.73

表 20 トロポンの双極子モーメント(μ), 形式電荷, π結合次数(CNDO/2法)^{59b, 67)}

	μ	形式電荷	π結合次数
4.30D (実測) 3.88D (計算)	O -0.298 C(1) +0.246 C(2) -0.038 C(3) +0.039 C(4) +0.015 H(2) +0.018 H(3) -0.005 H(4) -0.002	O-C(1) 0.865 C(1)-C(2) 0.324 C(2)-C(3) 0.883 C(3)-C(4) 0.369 C(4)-C(5) 0.874

表 21 トロポンおよび類似体の NMR 結合定数と平面性^{61, 59c)}

α°	40.5±2	22.8	—	0
β°	36.5±2	44.6	—	0
J _{3,4} (Hz)	5.6	6.96	7.4	(Y=H)8.3 (Y=Cl)9.5

C(2, 7), C(4, 5)は低磁場シフトし、C(3, 6)は高磁場シフトする。この相違はトロポンのカルボニルが酢酸と水素結合して極性構造(77')の寄与が大きくなるためである。トロポンと臭素の反応は、四塩化炭素中ではヘキサブromo付加体を与え、酢酸中ではトリブromo置換体を与える。¹³C-NMR測定の結果から、トロポンは酢酸中ではπ電子の非局在化により安定化が増大するために置換反応が起こるものと考えられる^{66d)}。

トロポロン(88)はトロポンに較べて6π電子構造の特徴が顕著である。それは分子内水素結合(79')をふくむ互変異性によって強い安定化を受けるためである。トロポンの計算値(表19)とトロポンの計算(表24)を較べると、後者の方が結合交替が少ない。X線回折

表 22 トロポンおよび類似体の NMR 結合定数の比較^{59c)}

	溶媒	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	Δ(J _{2,3} -J _{3,4})
C ₆ D ₆	12.0	8.3	11.0	3.7
ClO ₄ ⁻	11.5	9.1	10.2	2.4
CCl ₄	8.2	7.4	—	0.8

表 23 トロポンアニオンラジカルの ESR^{65a)}

(77a)	分離定数 (a _i ガウス) 実測値	不對電子密度(ρ _i)			
		実測値	計算値		
			Hückel	McLachlan	
				(1)	(2)
C(1)	—	—	0	-0.0562	-0.0571
C(2,7) (2H)	8.578	0.3619	0.27157	0.3741	0.3726
C(3,6) (2H)	0.10	0.004	0.05379	-0.0186	-0.0200
C(4,5) (2H)	5.050	0.2131	0.17464	0.1861	0.1849
O	—	—	0	-0.0270	-0.0179

a) トロポロン, X線 (-60°C)^{62a)} b) トリカルボニルトロポロン
クロミウム, X線^{62b)}

(a')

(b')

c) 2-クロロトロポロン,
X線^{63a)} d) トロピリデン,
電子線⁶¹⁾

e)

図2 トロポロン類 (およびトロピリデン) のX線, 電子線解析図 (環外数字は結合距離 Å, 環内数字は結合角)

図3 トロポンの ^{13}C -NMR の濃度依存性^{60d)} (ベンゼン基準)

(図4)によるとトロポロンは平面で結合交替が少なく炭素炭素間距離の平均値は 1.407Å だ芳香族化合物の平均値 1.392Å にきわめて近い^{66a)}。トロポロンのカルボニルの塩基性 ($\text{pK}_a = -0.86$) はトロポロンのそれ ($\text{pK}_a = -1.02$) より強い (表16)。トロポロンの共鳴エネルギーは比較的大きい (表18)。しかし磁化率 (表17) のエギザルテーションはあまり大きくない。ことに改良Pascal和とのずれはトロピリデンと同程度であって、トロポロンがポリエチレンの性質をもつことを示している^{59c)}。

トロポロンはカルボン酸のビニログであり酸の強さ (表16) は (酢酸 $\text{pK}_a 4.75$) とフェノール ($\text{pK}_a 9.95$) の中間である。トロポロンはカルボン酸と同様にケトン試薬と反応せず, ジアゾメタンでメチルエーテル (80), 塩化チオニルで 2-クロロトロポロン (78) になり, (80) と (78) はそれぞれエステル, 酸クロリドの性質を示し, 加水分解してトロポロンに戻る。トロポロンは互変異性混合物 $(79) \rightleftharpoons (79a)$ として存在する。このことは, 3-ブロモトロポロン (81) をメチル化すると 2 種のメチルエーテル (82a, b) になること, トロポロンの NMR が AA'BB'C 型であり, さらに $J_{3,4}$ (10.9Hz) はトロポロンメチルエーテル (80) の $J_{3,4}$ (10.1Hz) と $J_{6,7}$ (12.0Hz) の平均であること, トロポロンの $J_{4,5}$ (9.9Hz) は (80) の $J_{4,5}$ (11.0Hz) と $J_{5,6}$ (8.4Hz) の平均であること (表26), トロポロンの ^{13}C -NMR は単純な 4 本のシングレットであること (表27, 帰属は π 電子密度の計算値に基づく。 δ は最低磁場の吸収を基準とした相対値) などから示される。3-および 4-イソプロピルトロポロンのラマンスペクトルにおける振動の帰属からこれらがそれぞれ互変異性混合物であることが示された^{65c)}。またいわゆる 3-ブロモトロポロン (81) の NMR (CDCl_3) で $J_{4,5} = 10.2$, $J_{6,7} = 10.6\text{Hz}$ であるが, $J_{5,6} = 9.6\text{Hz}$ と小さいから 3-ブロモ体 (81) と 7-ブロモ体 (81a) の平衡は (81) の方に傾いていることがわかってくる (次ページの式^{70b)})。トロポロンは平面構造で結合交替が小さいが, 置換基がたくさんつく様子が変わってくる。3,5,7-トリプロモヒノキチオール (83) のX線解析 (図5) によると 7員環は結合交替を示し, 約 1.35Å と 1.44Å の二種の結合があり, 環は舟型で $\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_6\text{C}_7$ の面に対して $\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_5\text{C}_6$ の面は 18.5° 傾き, $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_7$ の面は 17.3° 傾いている。5-Br, 6-*i*Pr, 7-Br の3者の反撓のために $\angle\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7$ は最も小さい。この化合物は通称 4-イソプロピル

体であるが、結合交替からいうと(83a)または図5の番号の通り6-イソプロピル体ということになる^{70a)}。また別に(83a)のジケトン型(83b)が単離されている^{54b)}。一般にトロポロン類はいわゆるトロポロン型で存在しジケトン型で単離されることは希である。トリブプロミノキチオールの場合はトロポロン型(83a)が平面性を失っているのでジケトン型(83b)と較べて両者の

表24 トロポロンの電子密度, 結合次数, 結合距離 (SCF-MO 計算)⁶⁷⁾

電子密度		結合次数	結合距離 (Å)
O(1) 1.5160	O(1)—C(1)	0.74618	1.276
O(2) 1.7901	O(2)—C(2)	0.46670	1.326
C(1) 0.7719	C(1)—C(2)	0.35158	1.454
C(2) 0.9259	C(2)—C(3)	0.70691	1.390
C(3) 1.0772	C(3)—C(4)	0.54374	1.419
C(4) 0.9541	C(4)—C(5)	0.75370	1.381
C(5) 1.0230	C(5)—C(6)	0.52411	1.423
C(6) 0.9441	C(6)—C(7)	0.78470	1.376
C(7) 0.9978	C(7)—C(1)	0.42933	1.440

図4 トロポロンのX線解析 (左側数字は結合距離 Å, 右側数字は結合角)^{66a)}

図5 3,5,7-トリブプロミノキチオールのX線解析^{70a)} (環外数字結合距離 Å, 環内数字結合角°)

表25 トロポロン類の $^{\infty}\text{p}K_a$ ^{55b,c)}

	X=H	6.92
	Me	7.92
	Br	5.92
3-オキシトロポロン		5.40
4-オキシトロポロン		5.65

表26 トロポロン類のNMR 結合定数 (Hz)^{59c)}

	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{6,7}$
	10.9	9.9	9.9	10.9
	10.1	11.0	8.4	12.0

表27 トロポロンの π 電子密度⁶⁷⁾と ^{13}C -NMR^{68,69d)}

C 番号	δ (ppm)	π 電子密度
1,2	0	0.8489
4,6	34.6	0.9491
5	44.0	1.0230
3,7	48.2	1.0375

るという特徴がある^{64b)}。この開環反応は分子内環状脱離反応ではなくイオ的な協奏反応と思われる。

2. トロポン, トロポロンのベンゾロゲ 正7角形の6 π 電子系芳香族構造をもつトロピリウムイオン(76)にベンゼンが縮環するとベンゼン環の数が多い程七員環部の芳香族的安定性が失われることが表28に示してある。これと同様にトロポノイドの場合もベンゼンアネレーションによってトロポノイドの特性が減少する傾向がある。X線回折によると5-クロロ-2,3-ベンゾトロポン(95)(表29, 図6), 4,5-ベンゾトロポン(96)(図7)の構造はほとんど平面(ごくわずかにずれている)だが結合交替はいちぢるしい。ジベンゾ[*b, f*]トロポン(97)(図8)はカルボニル酸素とペリ位の水素の立体的相互作用のため七員環部は舟型となり, 2つのベンゼン環は39°に傾いている。それ故最早トロポン誘導体ではなく双極イオン構造(97')の寄与はない。表19のHMO計算によると, トロポンと4,5-ベンゾトロポン(96)を較べて, (96)の方が, 酸素の電子密度が低く, カルボニルの結合次数が大きく, C(2)とC(3)の電子密度の差が大きい。

これはトロポンの場合の双極イオン(77')の寄与に較べてベンゾトロポンに対する双極イオン(96')の寄与が少ないことを示している。スペロンに較べてトロポンの塩基性は大きい(表16の pK_a)がジベンゾスペロンとジベンゾトロポンの塩基性はほぼ等しい(表30)。表31のトロポン類のカルボニルの赤外吸収と π 結合次数はトロポンとベンゾトロポンは大差ないが, ジおよびトリベンゾトロポンになるとベンゾフェノンにほぼ等しくなる。表19と表31を通して見て, トロポン, ベンゾトロポン, ジベンゾトロポンの順にカルボニル酸素の電子密度が減少している。これもこの順に双極イオン(77')型の寄与が少ないことを示している。表32のトリベンゾ[*b, d, f*]トロポン誘導体(98)のカルボニル基の赤外吸収は, R_2 に置換基があっても影響ないが, R_1, R_4 に置換基がありかつそれが大きいとカルボニル吸収が高波数にずれるから七員環部がいちぢるしく舟型になるこ

とがわかる。一方ジインデノベンゾトロポン(99)はカルボニル吸収が低波数を示すから, 構造が平面で π 電子非局在化がよいことがわかる。表33のNMR結合定数を見ると初めの3つの化合物, すなわち7-メチル-1,2-ベンゾシクロヘプタトリエン, 1,2-ベンゾヘプタフルベン, 2,3-ベンゾトロポンを較べると形式二重結合の $J_{a,b}$ および $J_{c,d}$ は3つの化合物についてほぼ同じであるが, 形式単結合 $J_{b,c}$ は3つの化合物についてこの順に大きくなる。このことは3つの化合物の π 電子非局在化はほぼ同程度であるが, 形式単結合の二面体角がこの順に小さくなる(平面性が大になる)ことを示している^{59a)}。ベンゾトロピリウムイオンは平面性がもっとも大きい。以上からわかるように, トロポン, トロポロン環にベンゼンが縮環するとトロポノイドの特性が失われる。なお表34のベンゾトロポンの架橋化合物(101)は $n \leq 6$ のとき $\nu_{C=O} > 1650 \text{ cm}^{-1}$ で非平面, $n \geq 7$ のとき $\nu_{C=O} < 1610 \text{ cm}^{-1}$ で平面である。HaのNMR(δ)および半波電位も同じ結論を与える。表35のビス架橋化合物(102)では $n \geq 4$ が平面構造である。2,7-ノナメチレントロポン(100)は平面でIR $\nu_{C=O}$ 1624, 1588 cm^{-1} でト

表28^{78a)} トロピリウムイオンの pK_{R+}

4.7	1.7	-1.9
	-2.9	-7.4

表29^{66b)} 5-クロロ-2,3-ベンゾトロポンの結合距離($\text{\AA}$, X線)

	O—C(1) 1.254	C(4)—C(5) 1.354
	C(1)—C(2) 1.490	C(5)—C(6) 1.444
	C(2)—C(3) 1.391	C(6)—C(7) 1.347
	C(3)—C(4) 1.468	C(7)—C(1) 1.471

図6 5-クロロ-2,3-ベンゾトロポン (X線)^{66b)} 図7 4,5-ベンゾトロポンの結合距離 (Å, X線)^{66c)}表32 トリベンゾトロポンのカルボニル基の赤外吸収(cm^{-1})⁷⁶⁾

(98)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	$\nu_{\text{C=O}}$
	H	H	H	H	1670
	"	CO ₂ H	"	"	"
	Me	H	"	Me	1690
	Ph	Ph	Ph	Ph	1695

表33 ベンゾトロポンおよび類似体の NMR 結合定数 (Hz)^{59a)}

$J_{a,b}$	10.0	11.5	11.5	12.8	10.2	9.8
$J_{b,c}$	5.5	6.8	8.3	—	9.8	11.9
$J_{c,d}$	11.5	11.5	11.3	—	9.8	—

図8 ジベンゾ[b, f]トロポンの結合距離 (Å, X線)^{66c)}表30 ジベンゾスベロン, ジベンゾトロポンの $\text{p}K_a$ ⁷⁴⁾ 表31a カルボニル酸素の電子密度 (HMO)⁷⁵⁾

(100)

(101)

表34 ポリメチレン 4,5-ベンゾトロポン^{55d)}

n	$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$ (Nujol)	Ha の NMR (CDCl ₃ , δ)	$-E_{1/2}$
0	1590	—	0.631
4	1724	—	1.142
5	1679	6.78	1.124
6	1651	—	0.977
7	1609	7.2	—
8	1604	—	0.883
10	1610	7.27	—
12	1590	7.52	0.828

表31 トロポン類のカルボニル基の赤外吸収と π 結合次数 (HMO)^{78b)}

$\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$	1580	1588	1590	1590	1650	1660	1670	1664
$\rho_{\text{C=O}}$	0.534	—	0.569	0.580	0.613	0.635	—	0.696

表 35 ビスポリメチレンビスベンゾトロポンの⁷⁸⁾

(102)

n	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹) (Nujol)	Ha の NMR (CDCl ₃ , δ)
4	1595	7.0
5	"	7.1
6	"	—
8	1605	7.4

表 36 ベンゾトロポノン類の pK_a⁷⁹⁾

9.5 10.0 6.40

リフルオロ酢酸中でトロピリウムイオンとなる。

次に単環トロポノイドとベンゾトロポノイドの化学性を比較検討して見る。トロポン (77), トロポノン (79) はそれぞれ双極イオン (77') と (79') の寄与があるが, 2,3-ベンゾトロポン (94), 3,4-ベンゾトロポノン (103) はベンゼン型双極イオン (94', 103') の寄与を主に受け, 不安定な *o*-キノン型双極イオン (94'', 103'') の寄与はほとんどない。同様に 4,5-ベンゾトロポン (96), 4,5-ベンゾトロポノン (104) もベンゼン型双極イオンの寄与を受け *o*-キノン型双極イオンの寄与を受けない。これが単環性トロポノイドとベンゾトロポノイドの化学性が

若干異なる原因である。

たとえばトロポンはカルボン酸ビニログであるが, 3,4-ベンゾトロポン (103) は *o*-キノン型の (103'') の寄与がないからカルボン酸ビニログでない。そのため酸性が弱い(表 36)。4,5-ベンゾトロポンも同様な理由で酸性が弱い。なお, 表 36 において 4-オキシ-2,3-ベンゾトロポンの酸性が特に強いのはカルボニルと水酸基が共役の位置にあるためである。トロポンはカルボン酸と類似して容易にメチルエーテル (80), 2-クロロトロポン (78) になり, これらを加水分解するとトロポンに戻ることを前に述べたが, (103), (104) はカルボン酸ビニログでないからジアゾメタンでメチル化困難であり, 塩化チオニルで水酸基を塩素置換することができない。トロポンは互変異性混合物 (79) $\rightleftharpoons$ (79a) (998 ページ) として存在するが, (103) は互変異性体 (103a) が不安定な *o*-キノン型であるため互変異性はなく, 専ら (103) の型で存在する。同様にして (104) も互変異性がない。表 33 の 3,4-ベンゾトロポノンの NMR で J_{a,b} (9.8 Hz), J_{b,c} (11.9 Hz) が表 26 のトロポンメチルエーテルの J_{3,4} (10.1 Hz), J_{4,5} (11.0 Hz) のそれぞれにほぼ等しいことからベンゾトロポンに互変異性がないことがわかる。3,4:5,6-ジベンゾトロポン (105) はトロポン誘導体よりもむしろエノロン $\rightleftharpoons$ α -ジケトン互変異性体であってアセタートを与える(エノル性)一方, ジオキシム, キノキサリンを与える(α -ジケトン性)。(単環トロポン, ベンゾトロポンはケトン試薬と反応しない。)(105) はアルカリに溶けない。アルカリと温めると容易にベンジル酸転位(α -ジケトン性)を

起こしてフェナントレン-9-カルボン酸になる。照射によりトロポンは二量化しメトキシトロポンは分子内環化することを前に述べたが、2,3-ベンゾトロポンは照射では二量化の他に分子内環化(106)も起こる。それはベンゼン核の存在のために、ベンジル位が励起されたもの(94a)が安定となり、これを通して反応が進むためであろう。その他、ベンゾトロポノイドの詳細な化学反応⁸⁹⁾、光反応^{83b, 90)}については文献を参照。

3. その他のトロポノイド シクロプタジエン縮環トロポンの最初の例としてシクロプタジエノトロポン鉄トリカルボニル(107a)が合成された。NMR (δ)はH(5)(5.78), H(6)(6.73), H(7)(6.02), $J_{5,6}=9.5$ Hz, $J_{6,7}=13.0$ Hzで単環トロポン(表19, 22)に類する。IR (CHCl_3)は2060, 1995, 1620, 1592, 1520 cm^{-1} で金属カルボニル、トロポノイドカルボニルおよびオレフィン二重結合の吸収を示す。(107a)を加水分解するとトロポロン(107b)になり、また(107a)はトリエチルオキシニウムフルオロボレートと安定な塩(107c)を作る。

ジベンゾ $[b, e]$ トロポン(108)は1つのベンゼン核が *o*-キノン型に固定されるから不安定な化合物と考えられる。オキシケトン(109)を濃硫酸に溶かすと共役酸(108a)になり(NMRで確認)低温で中和すると二量体になる。二量体を無水マレイン酸と加熱すると(108)の付加体(110)を与える。(108)のフェニル誘導体も単離できないが溶液中で赤外が測定された($\nu_{\text{C=O}}$ 1623

cm^{-1})。 (108) のフェニル置換体の合成も試みられたが単離されていない。

ベンゾシクロヘプタトリエン-4'-オン(111)はトロポン核を持たないが、ベンゾトロポン(94, 96)の異性体であって、ベンゾトロポンと類似の性質が期待される。Proctor ら⁸³⁾はこの系統の化合物を研究した。(111)自身は不安定で溶液でのみ存在が認められたに過ぎないが、その塩(111a)は安定である。その5'-オキシ誘導体(112a)(ベンゾトロポロン(103, 104)の異性体)は安定で、IR(クロロホルム)1629, 1603, 1582 cm^{-1} ($>\text{C=O}$, $>\text{C=C}<$), NMR(重ピリジン)1.7~3.0 τ (核の7H)で、ベンゾトロポロン類似の芳香族性がある。5'-メトキシ体(112b)も同様である。ジベンゾ $[b, f]$ アゼピン-2-オン(113a)は(111)のヘテロアナログであるが安定で、IR(ヌジオール)1640, 1590, 1550 ($>\text{C=O}$, $>\text{C=C}<$), NMR 2.0~3.5 τ で、臭素化、ニトロ化すると臭素置換体(113b), ニトロ置換体(113c)を生じる。(112)のベンゾログ(114)も合成された。また(113)の類似体(115)も知られている。

トロポキノン(116)に関しては誘導体(モノ, ジ, トリオキシム, キノザトロポロン)^{55e)}、シベンゾトロポキノン(117)^{55g)}が以前から知られているが、母体(116)

はごく最近合成された^{85a)}。IR はベンゾキノンに類し、MS は分子イオンピークを与えず、*p*-ベンゾキノンが基準ピークとなる。ベンゾインドロトロポキノンも合成された⁸⁶⁾。ヘプタトリアフルバレン-3,4-ジオン (118), 1,2-ジオン (119) が合成され、詳しく研究された^{85b, 88a)}。(118, X=Ph) の IR, $\nu_{C=O}$ 1600 cm^{-1} , フェニル基のオルト位プロトンとメタパラ位プロト

注 トロポノイドの合成法 (いろいろある) のうち、比較的最近の方法数例を付記する。

ンの NMR δ 値の差は (118, X=Ph) で 0.51 ppm, (118a, X=Ph) で 0.58 ppm で大差がないこと, (118, X=H) の双極子モーメントの MO 計算値は大きく 13.13D であることなどから, (118') の寄与が大きいことが示された。(119) も UV, IR の検討から (118) と類似構造であることが結論されている。ヘプタフルバレン-3,4-ジオン (121)^{64a} も合成された。他にキノントロピド (1-オキサ [1,6,7] キナレン) (122)^{88b}, セスキフルバレンジオン (123)^{60a}, ジフルベニルケトン (125)^{60b} も詳しく研究され, 芳香族的構造が示されている。なお, 母体化合物ヘプタトリアフルバレン (120)⁹¹, セスキフルバレン (124)⁹² は不安定であって, 前者は, まだ合成されていない, 後者は合成されている。

VI. シクロオクタトリエンジオン (シクロオクタテトラエノキノ) と [9] アヌレノン

シクロオクタテトラエニルジアニオン (126) は合成され, NMR, UV などから平面芳香族であることが知られている。8員環ジカチオン型化合物としてはジシクロペンタ [d, e] シクロオクテン (127) (6 π 系双極イオン (127') または周辺 14 π 共役系 (127'') の寄与が考えられる) の合成が試みられたが, えられなかった^{88d}。シクロオクタトリエン-1,4-ジオン (シクロオクタテトラエノ-1,4-キノ) (128) はホモトロポニ型 1 価双極イオン (128') または 2 価双極イオン (128'') の寄与のため

6 π 芳香族性が考えられる。1,2-ジオン (129) も同様である。しかしこれらのジオンはまだ合成されていない。

シクロオクタトリエンジオン誘導体の合成を試みたが成功しなかったという報告がいくつかある。一例をあげると, ジベンゾシクロオクタジエンジオンを酸化してトリオン (130) (エノル型は (130a)) にしようとしたところ 3 種の生成物 (131, 132, 53b) をえた。(131) は目的のトリオン (130) の水和物であるが, 脱水困難で, 昇華しても分解せず, 高温に熱すると (130) の分子内アルドール縮合体 (133) になり, 目的のトリオン (130) はえられなかった。次にシクロオクタトリエンジオン誘導体が合成された例をあげると, まずジベンゾ [b, e] シクロオクタトリエン-1,4-ジオン (134) が合成された。芳香族性の検討はなされなかったが, IR, $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1} で普通の共役ケトンの値であるから芳香族性はないようである。次にジベンゾ [c, g] シクロオクタトリエン-1,2-ジオン (136) (IR, $\nu_{C=O}$ 1715, 1667 cm^{-1} , NMR オレフィンプロトン δ 6.83, J_{HH} 12.8, J_{13C-H} 160 Hz) が合成された。これは対応するモノケトン (135) (IR, $\nu_{C=O}$ 1672 cm^{-1} , NMR オレフィンプロトン δ 6.88, J_{HH} 12.6, J_{13C-H} 155, 160 Hz) と較べて, IR, NMR 共にほとんど同じであるから, (136) の 8 員環はオレフィンであり 2 つのカルボニル振動のカップリングの値から (136a) のような王冠構造をしているものと考えられる。最近置換基をもつ 2,3-ベンゾシクロオクタトリエン-1,4-ジオン (137) と 3,4-ベンゾシクロオクタトリエン-1,2-ジオン

ン (138) が合成された⁹⁷⁾。(137) のカルボニルの IR は 1702 cm^{-1} , 8 員環プロトンの NMR は $\delta\ 6.39$ で共に高く, (138) もほぼ同様な値を示す。ともに 8 員環部が非平面オレフィンであることを示している。

シクロノナテトラエニルアニオン (137) は 10π 電子系で大きい非局在化エネルギー ($DE=3.5\beta$) をもつが, 結合角の歪みや原子価互変異性も考えられる。実際に合成され, $^1\text{H-NMR}$ $\delta\ 6.82$ (半値巾 0.6 Hz 以下) の一重線, $^{13}\text{C-NMR}$ はベンゼンよりわずかに 19 ppm 高磁場の

二重線 ($J_{^{13}\text{C-H}}=137\text{ Hz}$) であることから反磁性環電流をもつ芳香族と結論された。シクロノナテトラエノンすなわち [9] アヌレノン (138) はもし平面共役系ならば 8π 系反芳香族である。この化合物の合成は試みられたがまだえられていない^{69a)}。ケトン (139) をケタール (140) にし, オゾン分解してジケトン (141), フェニルリチウムでジオール (142), 次に脱水と加水分解をしてジフェニルジベンゾ [9] アヌレノン (143) が合成された。この化合物は IR (CHCl_3) $\nu_{\text{C=O}}\ 1605\text{ cm}^{-1}$, NMR

(CDCl_3) δ 6.63 (2H, s, カルボニルの α 位のH) であり, シクロノナジエン, シクロノナトリエン ($\text{IR } \nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1610~1620 cm^{-1} , ビニルプロトンの NMR それぞれ δ 6.83, 6.46)^{9a)} とほぼ同じ値を示すから, このアヌレノンは常磁性環電流は認められず非平面ポリエンである。前述のシクロペンタジエンホスホニウムイリド (34) (ページ) の高級同族体にあたるシクロノナテトラエンホスホニウムイリド誘導体 (144)^{9b)} も合成された。この化合物はアルゴン気流中室温で安定, 空気中ではすみやかに酸化されてケトン (143) になる。UV の長波長部吸収は極性溶媒で短波長シフトするから基底状態で極性イリド構造 (144') の寄与がある。ただしその程度はシクロペンタジエンイリド (34) の場合より少ない。構造的にはホスホラン (144) とイリド (144') の中間と考えられる。

以上において小中員環状アヌレノンの構造と反応性について概説した。読者が非ベンゼン系芳香族化学の一端を理解するためにいくらかでも役立てば幸いである。この表題のもとに取り扱うべき化合物は上記の他にホモ芳香族アヌレノン (ホモトロポンなど), ヘテロ原子をもつアヌレノン (トロポチオン, ヘテロ環縮合トロポノイドなど) があるが省略した。

(昭和48年7月2日受理)

文 献

- 1) F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* **5** 81 (1972)
- 2) 中島威, 分子科学講座 3, 分子軌道論 p. 324, 共立出版 (1966)
- 3a) M.J.S. Dewar, "Molecular Orbital Theory for Org. Chem." McGraw-Hill, N.Y. (1969)
- b) M.J.S. Dewar, T. Morita, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 802 (1969)
- 4) R. Zahradnik, J.P. Snyder's "Non-Benzenoid Aromatics" p.1, Academic Press (1971)
- 5) 黒田晴雄, 有合成 **28** 414 (1970)
- 6) 小川晴, 伊比井信広, 化学 **28** (No. 5), 15 (1973)
- 7a) A. Krebs, *Angew. Chem.* **77** 10 (1965)
- b) 吉田善一, 宮原英毅, 化学 **27** 765 (1972)
- 8) A. Streitwieser (都野雄甫訳), "分子軌道法" 広川書店 (1970)
- a) p. 257-9. b) p. 269. c) p. 137 d) p. 416.
- 9a) R. Breslow, *Chem. Eng. News.* **43** (26), 90 (1965)
- b) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R.A. Peterson, J. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 1320, 1326 (1965)
- c) R. Breslow, M. Oda, *ibid.* **94** 4787 (1972)
- d) R. Breslow, M. Oda, J. Pecararo, *Tetrahedron Lett.* **1972** 4415
- e) R. Breslow, *Angew. Chem.* **80** 573 (1968)
- f) R. Breslow, W. Vitale, K. Wendel, *Tetrahedron Lett.* **1965** 365
- 10) R. West, J. Chickos, E. Osawa, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 3887 (1968)
- 11) Z. Yoshida, H. Miyahara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** 1919 (1972)
- 12) A. Krebs, B. Schrader, H. Höfler, *Tetrahedron Lett.* **1968** 5935
- 13) A. Watanabe, H. Yamaguchi, Y. Amako, H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 2196 (1968)
- 14) D.T. Clark, D.M. Jilley, *Chem. Commun.* **1970** 147
- 15) D.G. Farnum, P.E. Thurston, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 4206 (1964); D.G. Farnum, J. Chickos, P.E. Thurston, *ibid.* **88** 3075 (1966)
- 16) 清水滯, 宮道一夫, 加藤博史, 米沢貞次, 日化 **91** 206 (1970)
- 17) N. Turro, W.B. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 3672 (1966)
- 18) E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* **1965** 3625
- 19a) J.H. Bowie, D.W. Cameron, R.G.F. Giles, D.H. Williams, *J. Chem. Soc. (B)* **1966** 335
- b) J.H. Bowie, D.W. Cameron, D.H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 5094 (1965)
- 20) J. Zabicky "The Chem. of the Carbonyl Group" Vol. 2, p. 320, Interscience Publishers (1970)
- 21) B. Willhalm, A.F. Thomas, F. Gautschi, *Tetrahedron* **20** 1185 (1964)
- 22) M.S. Ao, E.M. Burgess, A. Schauer, E.A. Taylor, *Chem. Commun.* **1969** 220
- 23) J. Adamson, D.L. Forster, T.L. Gilchrist, C.W. Rees, *ibid.* **1969** 221
- 24) S. Masamune, M. Suda, H. One, L.M. Leichter, *ibid.* **1972** 1268
- 25) G.F. Emerson, L. Watts R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 131 (1965)
- 26) H.H. Freeman, A.E. Young, *ibid.* **86** 734 (1964)
- 27a) E.J. Smutny, J.D. Roberts, *ibid.* **77** 3420 (1955)
- b) E.J. Smutny, M.C. Caserio, J.D. Roberts, *ibid.* **82** 1793 (1960)
- 28) A.T. Blomquist, E.A. LaLancette, *ibid.* **83** 1387 (1961); **84** 220 (1962)
- 29) J.C. Hinshow, *Chem. Commun.* **1971** 630
- 30) A. Roedig, P. Bernemann, *Ann. Chem.* **600** 1 (1956)
- 31) G. Maahs, *ibid.* **686** 55 (1965)
- 32a) W. Ried, D. Freitag, *Chem. Ber.* **99** (8) 2675 (1966)
- b) W. Ried, A.H. Schmidt, *Angew. Chem.* **84** 1048 (1972)
- 33a) M.P. Cava, D.R. Napier, *J. Amer. Chem. Soc.* **79** 3606 (1957)
- b) M.P. Cava, R.J. Pohl, M.J. Mitchell, *ibid.* 2076, 2080 (1963)
- c) M.P. Cava, K.W. Ratts, *J. Org. Chem.* **27** 752

- (1962)
- d) M.P. Cava, M.J. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** 5409 (1959)
- 34) H.A. Staab, J. Ipaktschi, *Tetrahedron Lett.* **1966** 583; *Chem. Ber.* **101** 1457 (1968)
- 35) D.J. Cram, R.D. Partos, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 1273 (1963)
- 36a) C.H. DePuy, E.F. Zaweski, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** 4920 (1959)
- b) C.H. DePuy, M. Isaks, K.L. Eilers, G.F. Morris, *J. Org. Chem.* **29** 3503 (1964)
- 37a) C.F.H. Allen, J.A. Van Allen, *J. Amer. Chem. Soc.* **72** 5165 (1950)
- b) K. Alder in Forest's "Newer Method of Prep. Org. Chem." Vol. 1, p. 462~3 (1948) Interscience Publ.
- 38) E.W. Garbisch, R.F. Sprecher, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 3433 (1966); **91** 6785 (1969)
- 39a) G. Maier, G. Fritschi, B. Hoppe, *Angew. Chem.* **82** 551 (1970)
- b) G. Maier, F. Bosslet, *Tetrahedron Lett.* **1972** 1025
- 40) K. Hafner, K. Wagner, *Angew. Chem.* **75** 1104 (1963)
- 41) G.A. Russell, R.L. Blankespoor, *Tetrahedron Lett.* **1971** 4573
- 42) P.H. Lacy, D.C.C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1971** 41
- 43) J.M. Holland, D.W. Jones, *ibid.* **1971** 608
- 44) K. Blatt, R.W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** 623 (1969)
- 45) Rodd's, "Chem. of Carbon Comp." III B, p. 1267 (1956), Elsevier Publ. Co.
- 46) E. LeGoff, R.B. Lacount, *J. Org. Chem.* **33** 2529 (1968)
- 47) H. Hosoya, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 1414 (1966)
- 48) D.H. Reid, *Quart. Rev.* **19** 274 (1965)
- 49) R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** 1972 (1960)
- 50a) I. Murata, T. Nakazawa, T. Tatsuoka, *Tetrahedron Lett.* **1971** 1789
- b) I. Murata, K. Yamamoto, T. Hirotsu, M. Morioka, *ibid.* **1972** 331
- c) I. Murata, K. Yamamoto, T. Hirotsu, *ibid.* **1972** 3389
- d) I. Murata, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1973** 413
- e) 村田一郎, 化学の領域 **23** (No. 6) p. 21 (1969)
- 51) V. Boekelheide, C.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 3950 (1966)
- 52) W.K. Gibson, D. Leaver, J.E. Roff, C.W. Cumming, *Chem. Commun.* **1967** 214
- 53) E. Galantay, H. Agahigian, N. Paolella, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 3875 (1966)
- 54a) 阿部憲孝, 守田忠義, 高瀬嘉平, 第4回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集 (昭46) p. 96
- b) M. Yasunami, K. Takase, T. Nozoe, *Tetrahedron Lett.* **1970** 4327
- 55) 野副鉄男編, "非ベンゼン系芳香族化合物" 大有機化学13巻 (昭45,6版) 朝倉書店, a) p.75. b) p. 111. c) p. 138. d) p. 82. e) p. 274, 277, 600. f) p. 182. g) p. 414
- 56) D. Ginsberg's, "Non-Benzenoid Arom. Compds." (1959) Interscience Publishers, a) p. 27; b) p. 22; c) p. 380
- 57) T. Nozoe in "International Symposium on the Chem. of Non-Benzenoid Arom. Compds., Specially Invited. Lectures." (Sendai, 1970), p. 239~280
- 58) D.R. Burnham, M.J. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1968** 3771
- 59a) D.J. Bertelli, J.T. Gerig, J.M. Herbelin, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 107 (1968)
- b) D.J. Bertelli, T.G. Andrews, *ibid.* **91** 5280 (1969)
- c) D.J. Bertelli, T.G. Andrews, P.O. Crews, *ibid.* **91** 5286 (1969)
- 60a) Y. Kitahara, I. Murata, T. Asao, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 589 (1961), **37** 924 (1964)
- b) M. Yagihara, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* **1972** 653
- c) T. Asao, T. Machiguchi, T. Kitamura, Y. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 2662 (1970)
- d) 蛭田恵子, 今成司, 後藤興日, 上原忠夫, 北原喜男, 第10回 NMR 討論会講演予稿集, p. 51 (1971)
- e) Y. Kitahara, I. Murata, S. Katagiri, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1399 (1964)
- 61) M. Traetteberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 4265 (1964)
- 62a) M.J. Barrow, O.S. Mills, *Chem. Commun.* **1973** 66
- b) M.J. Barrow, O.S. Mills, *ibid.* **1971** 119
- 63a) E.J. Forbes, M.J. Gregory, T.A. Hamar, D.J. Watkin, *ibid.* **1966** 114
- b) E.J. Forbes, J. Griffiths, R.A. Ripley, *J. Chem. Soc. (C)* **1968** 572, 575, 1149
- 64) International Symposium on the Chem. of Non-Benzenoid Arom. Compds, Preprints (Sendai, 1970)
- a) K. Takahashi, T. Goto, K. Moue, S. Kagabu, K. Takase, p. 13
- b) T. Nozoe, T. Hirai, T. Kobayashi, J. Tsunetsugu, p. 227
- 65a) Y. Ikegami, S. Seto, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **41** 2225 (1968); Y. Ikegami, H. Watanabe, S. Seto, *ibid.* **45** 1976 (1972); Y. Ikegami, H. Watanabe, S. Seto, *Chem. Lett.* **1972** 877
- b) Y. Ikegami, S. Seto, *ibid.* **1973** 155
- c) Y. Ikegami, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 1118 (1963)
- 66a) H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Tetrahedron*

- Lett.* **1970** 2421
- b) K. Ibata, T. Hata, H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Chem. Commun.* **1972** 339
- c) H. Shimanouchi, T. Hata, Y. Sasada, *Tetrahedron Lett.* **1968** 3573; **1969** 753
- 67) H. Kuroda, T. Kuni, *Theoret. Chim. Acta.* **7** 220 (1967)
- 68) L. Weiler, *Can. J. Chem.* **50** 1975 (1972)
- 69a) O.L. Chapman, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **23** 62 (1958)
- b) O.L. Chapman, C.L. McIntosh, *Chem. Commun.* **1971** 770
- c) O.L. Chapman, T.H. Kinstle, M.T. Sung, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 2618 (1966)
- d) O.L. Chapman, J.D. Lassila, *ibid.* **90** 2449 (1968)
- e) D.K. Koch, S.L. Smith, O.L. Chapman, *ibid.* **85** 2616 (1963)
- f) O.L. Chapman, D.J. Pasto, *ibid.* **82** 3642 (1960)
- 70a) S. Ito, Y. Fukazawa, *Tetrahedron. Lett.* **1972** 741, 745
- b) H. Sugiyama, S. Ito, T. Nozoe, *ibid.* **1965** 179
- 71a) 向井利夫, 有機光化学 (化学の領域増刊 93 号, 昭 45) 南江堂, p. 61
- b) T. Mukai, T. Nakazawa, T. Shishido, *Tetrahedron Lett.* **1967** 2465
- 72) A.S. Kende, Z. Goldschmidt, P.I. Izzo, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 6856, 6858 (1969)
- 73) ヒュッケル分子軌道法 (桜井, 竹内訳), 広川書店 (昭 48) a) p. 354, b) p. 262
- 74) R. Steward, M.K. Ganger, R.B. Moodie, L.J. Muenster, *Can. J. Chem.* **41** 1065 (1963)
- 75) N.L. Bauld, Y.S. Rim, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** 179 (1967)
- 76) W. Tochtermann, C. Degel, G.H. Schmidt, *Chem. Ber.* **105** 1431 (1972)
- 77) T. Hiyama, Y. Ozaki, H. Nozaki, *Chem. Lett.* **1972** 963
- 78) R.E. Harmon, R. Suder, S.K. Gupta, *J. Chem. Soc. (Perkin Trans.)* **1972** 1746
- 79) P.L. Pauson, *Chem. Rev.* **55** 15 (1955)
- 80) T. Sakan, M. Nakazaki, *J. Inst. Polytechnic Osaka City Univ.* **1** 1123 (1950)
- 81a) E.W. Collington, G. Jones, *Chem. Commun.* **1968** 958
- b) E.W. Collington, G. Jones, *J. Chem. Soc. (C)* **1969** 2656
- 82) W. Roberts, A. Wissner, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 6382 (1970)
- 83a) A.M. Khan, G.R. Proctor, L. Rees, *J. Chem. Soc. (C)* **1966** 990
- b) G.R. Proctor, A.H. Renfrew, *ibid.* **1968** 1187
- c) K.E. Haque, K.M. Hardie, G.R. Proctor, *J. Chem. Soc. (Perkin Trans.)* **1972** 539
- d) D. McIntyre, G.R. Proctor, L. Rees, *J. Chem. Soc.* **1966** 985
- e) G.R. Proctor, A.H. Renfrew, J. Savage, *ibid.* **1969** 1000
- 84) A. Butenandt, E. Biekert, G.N. Neubert, *Ann.* **603** 200 (1957)
- 85) 第5回非ベンゼン系芳香族化学討論会講演予稿集 (1972)
- a) 東海林美和, 阿部直道, 竹下斉, 伊東椒, p. 81
- b) 森田和良, 高橋かず子, 高瀬嘉平 p. 120.
- c) 佐藤勝, 恒次丈介, 海老根誠治, p. 112.
- d) 村田一郎, 山本景祚, 広津敏博, p. 133.
- 86) 藤森邦秀, 山根亀治, 日化 28 春季年会予稿集 III, p. 1169 (1973)
- 87) A.C. Day, M.A. Ledlie, *Chem. Commun.* **1970** 1265
- 88a) K. Takahashi, T. Fujita, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* **1971** 4507, **1972** 2227
- b) K. Takahashi, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1462, 1473 (1967)
- 89) S. Ebine, *ibid.* **35** 114, 117, 122, 1101 (1962), **38** 2029 (1965); M. Hoshino, S. Ebine, *ibid.* **41** 2942, 2949 (1968), **43** 1778 (1970), **44** 3480 (1971)
- 90) M. Yoshioka, I. Saito, M. Hoshino, S. Ebine, *Chem. Commun.* **1970** 782; M. Yoshioka, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **1971** 2413
- 91) H. Yamaguchi, T. Nakajima, *Theoret. Chim. Acta.* **12** 349 (1968)
- 92) H. Prinzbach, W. Rosswog, *Angew. Chem.* **73** 169, 543 (1961)
- 93) P.D. Bartlett, *USP* 3,448,155 (1969); P.D. Bartlett, T. Ando, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 7518 (1970); H.C. Stevens, D.A. Reich, D.R. Brandt, K.R. Fountain, E.J. Gaughan, *ibid.* **87** 5257 (1965)
- 94) R. Noyori, S. Makino, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1973** 1745
- 95) T.J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.* **82** 3784, 3785 (1960)
- 96a) P. Yates, E.G. Lewars, P.H. McCabe, *Can. J. Chem.* **48** 788 (1970)
- b) P. Yates, E.G. Lewars, *ibid.* **48** 796 (1970)
- 97) J. Tsunetsugu, M. Sato, S. Ebine, *Chem. Commun.* **1973** 363
- 98) J. Ciabattini, G.H. Berchthold, *J. Org. Chem.* **31** 1336 (1966)
- 99a) M. Rabinovitz, F.D. Bergmann, A. Gazit, *Tetrahedron Lett.* **1971** 267
- b) M. Rabinovitz, A. Gazit, *ibid.* **1972** 3361
- 100) M. Sato, J. Tsunetsugu, S. Ebine, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** 638 (1972)