環状共役系化合物の原子価異性体

杉原 美一*・杉村 高志*

Valence Isomers of Cyclic Conjugated Compounds.

Yoshikazu SUGIHARA* and Takashi SUGIMURA*

Studies on valence isomers of cyclic conjugated systems, which are confined to valene-type and Dewar-type isomers of simple aromatic compounds, are reviewed. Synthesis and properties of tropovalene, azulvalene and Dewar azulene are described in detail.

1. はじめに

環状共役系化合物の原子価異性体は、 $(CH)_n$ 炭化水素の静的な物性および相互変換の potential surface の検討を目的とし、数多く合成がなされ、構造化学に新しい知見をもたらした。そのうち $(CH)_{10}$ および $(CH)_8$ 炭化水素は形式的に考えられる異性体の数が多く、有機化学者の合成意欲をそそる一方、物性に対する理論的解釈も多い¹⁾。 $(CH)_4$ 炭化水素に相当するシクロブタジエン、テトラヘドランに対する化学者の理論的および合成的挑戦はよく知られている処である²⁾。一方 $(CH)_6$ 炭化水素はベンゼン 1 の原子価異性体に相当する^{1,3)}。この化合物群には他の $(CH)_n$ 炭化水素群と同様、構造上の興味が持たれる以外に際だった特徴がある。ベンゼン 1 が大きな共鳴エネルギーを持つ極めて安定な典型的芳香族化合物であることである。このように環状共役系化合物が芳香族化合物の範ちゅうに入るものの場合、その原子価異性体は摂動により容易に芳香族化する。仮に芳香族化し難い場合、原子価異性体の基底または励起状態の電子状態の特殊性を反映し、速度論的に安定化している結果と考えられる。他の特異な性質は、芳香族化に際し、原子価異性体の歪みエネルギーと環状共役系化合物の共鳴エネルギーにより、多大の熱が放出されることである。このように異性化反応の potential surface が急勾配であることは他の $(CH)_n$ 炭化水素に比べて異常であり、新奇な物性の発現が期待できる所以である。さらに、容易に入手できる安定な芳香族化合物の異性体を研究対象とする実際の利点は、芳香族化合物の諸性質を別個に検

討できることである。このように新奇な物性が期待できる上に実際の利点を持つ化合物群でありながら、合成の難しさから、芳香族化合物の範ちゅうに入る化合物の異性体の合成例は極めて少ない³⁾。従って構造、物性に関する研究例も限られた化合物を対象としてなされたものである。

われわれは最近、トロポンのバレン型原子価異性体 7 の合成⁴⁾から出発し、典型的芳香族化合物のひとつであるアズレン 4a の誘導体、4-メトキシアズレン 4b のバレン型 5b およびシクロブテン型(デュワー型)原子価異性体 6b の合成を完了した⁵⁾。本稿ではベンゼンおよび縮環ベンゼン系芳香族化合物のバレン型とデュワー型異性体を中心として、合成および異性化反応についてふれ、次いでわれわれの合成の詳細を述べることにする(図 1)。

Fig. 1

2. ベンゼンおよび縮環ベンゼン系芳香族化合物の原子価異性体の合成

ベンゼン 1 は炭素 6 個から形成される分子の中に約 36 kcal/mol の共鳴エネルギーを持つ。異性体の合成に際しては、この共鳴エネルギーに由来する芳香族化の問題(BEP 原理)が常に生じてくる。また実質的な共鳴エネルギーの値との相関は別にして、芳香族化という言葉

* 大阪大学理学部化学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University ()

からわかるように、旧来芳香族化合物に分類された化合物は、その系に復し易い傾向を持つ。常温以上で起るトロポンの見掛け上の臭素置換反応はよい例である⁶⁾。さらに合成の中間段階で分子に歪みをかけた後は、歪みによってエネルギーの上昇した σ 結合への試薬の付加、反応中心へこれらの σ 結合が関与して生ずる骨格変化が問題としてあげられる。これらの芳香族化合物の異性体合成に特有の問題をベンゼン系芳香族化合物の異性体合成を中心として考えてみることにする。

2.1. デュワー型原子価異性体 デュワーベンゼン 3は、当初 8a をピリジン中で四酢酸鉛によって酸化し、収率 20% で得られた⁷⁾。その後図 2 に示すように 8 を加水分解後、電解酸化を行い合成されている⁸⁾(図 2)。

Fig. 2

デュワーベンゼン類の芳香族化の際の活性化エネルギーはいずれも 25 kcal/mol 程度であり、これらの化合物は熱的に安定であるとはいえない。たとえば 3b の異性化反応の活性化エネルギーは 19 kcal/mol である。従って前駆体を含水ピリジンで処理後、 -25°C で電解酸化によって二重結合を導入しなければならない。この際古い Pt 電極を使用すると、クロロベンゼンに異性化することがあわせて報告されている。12⁹⁾、15¹⁰⁾ および 17¹¹⁾ も次に示す方法で合成がなされている。17 は室温では極めて不安定で半減期 2.5 分でピリジンに異性化する ($E_a \sim 16$ kcal/mol)(図 3)。芳香族化合物のアルキル置換体の

Fig. 3

場合は、光反応によって異性体に変換する方法が有効⁸⁾であるが本稿では割愛する。

2.2. バレン型原子価異性体 これまで知られているバレン型原子価異性体は総て Katz 法^{12,13)}によって合成されている。2 の合成を例として反応スキームを描くと次のようになる¹³⁾(図 4)。反応溶媒としては THF よ

Fig. 4

りエーテルがよい。この反応はある程度の一般性を持つが、どのようなアニオンに対しても有効であるわけではない。これまでに合成された化合物を図 5 にまとめた。22¹⁴⁾、23¹⁵⁾、24¹⁶⁾ および 25¹⁷⁾ は、ベンゼン環をバレン型異性体の形に変換したものではないが、Katz 法の適応範囲を知る上で重要であるので記載した(図 5)。Katz

Fig. 5

法は、金属、酸および求電子試薬に対して活性なビシクロブタン骨格を、合成の最終段階で組み立てる点がすぐれている。しかしながら、この方法以外でバレン型異性体が合成されていない理由として、ビシクロブタン骨格が活性なために段階的合成分法が必要以上に敬遠されたことがあげられる。

2.3. プリズマン この化合物の前駆体であるアゾ体 28 の合成は、2 グループによってなされた。ひとつの方法¹⁸⁾は 2 の反応性検討によって見いだされたものであり、他法¹⁹⁾は求源思考に基づいた方法である(図 6)。イソブテンを溶媒として、28 を封管中 35°C で光照射し、ガスクロマトグラフィーにより精製すると、収率 1.8% で 29 が得られた。後にアゾアルカンの反応性に対する

Fig. 6

興味から、この反応に対して詳細な検討がなされた²⁰⁾。28の脱窒素反応は、直接照射と増感反応の場合で生成物の比率が顕著に異なる上に、直接照射の条件では温度および溶媒に対する依存性が見られる(表1)。温度および溶媒依存性は、28の S_1 状態から29を生ずる際に活性化エネルギー(無極性溶媒中 ~ 6 kcal/mol)が必要とされるためであると解釈された。

ここまで述べた合成法は、いずれも段取りを踏んだ

Table 1

Direct Photolysis					
product	1	3	2	29	34
solvent					
C_6H_{12}	30	45	6	11	8
CCl_4	39	42	5	6	8
$CDCl_3$	23	27	—	—	50
CD_3CN	29	18	—	—	52
$(CD_3)_2CO$	34	20	—	—	41
$(CD_3)_2SO$	25	13	—	—	62
product	1	3	2	29	34
temperature					
22	30	45	6	11	8
0	30	34	3	5	31
-35	20	5	—	—	75
-78	10	—	—	—	90
-194	10	—	—	—	90
Sensitized Photolysis (benzophenone)					
product	1	3	2	29	34
temperature					
50	25	—	—	—	75
21	20	—	—	—	80
5	22	—	—	—	78
-60	20	—	—	—	80

straightforwardな合成に見うけられる。しかしながら構造有機化学の研究対象となる分子が、静的な物性とともに、反応に対しても特異的な性質を現わすべく設計されていると考えるならば、すでに述べた合成法はこれらの化合物の合成法として最も適確なものであるといえる。ベンゼンの異性体ではないが、対称性がよい上に比較的高いエネルギーの σ 結合を持つ化合物の合成例として、ペンタプリズマン37の合成²¹⁾は興味深い。37の有望な前駆体として考えられた35および36から、37を得ることはできず、最終的には38のFavorski・反応の成功を待たねばならなかった。これはキュバン39合成²²⁾の場合とまったく同じである。36および41の場合に、光化学的な $(2\pi+2\pi)$ 付加反応によって目的物を生成しない理由として、エネルギーの高い σ 結合を介した2個の π 結合の相互作用の存在があげられている^{23,24)}。この例からわかるように、中間体に対して、定性的にせよMOをはじめとする物理化学的配慮が必要となる(図7)。

Fig. 7

3. 熱異性化反応

ベンゼンの異性体はいずれも高収率で芳香族化する。母体もしくはアルキル置換体の異性化反応の活性化エネルギーと発熱量(ΔH_f)をまとめて表2に示した²⁵⁾。 E_a の値は ΔH_f が大きくなるにもかかわらず、大きな値を示し、相関は見られない。芳香族化するためには、個々の分子によって切断される結合の数が同じではない上に、 σ 結合を含めた各結合の非局在化が大きいこれらの分子に対し、定性的な相関を見出すことはなかなか難しい

Table 2

	3	2	29	42
E_a (kcal/mol)	23.0	25.9	27.0	37.0
ΔH_f (kcal/mol)	49.5	67.5	90.0	120.0

と思われる(表2)。

3.1. デュワーベンゼン類 3のC₁-C₄結合はシクロブテンのC₃-C₄結合(1.568 Å)より若干長い²⁶⁾。INDO計算ではsp^{4.47}の混成状態であることが示される²⁷⁾。PEスペクトルの形は、ビシクロ[2.2.n]系列の範ちゅうには入らない²⁸⁾。低エネルギー側に2本の近接したバンド(9.4, 9.7 eV)が現われ、それぞれ5b₂および8a₁軌道に由来すると解釈されている²⁹⁾。この軌道はいずれも、π軌道以外にσ軌道の寄与が本質的なものとなってきた。たとえば、8a₁軌道には中心および周辺のσ軌道の寄与がかなり大きい(図8)。赤外線スペクトルには、

Fig. 8

C=C結合の伸縮振動に帰属される吸収が1,536 cm⁻¹および1,541 cm⁻¹に現われ、シクロブテン(1,566 cm⁻¹)の場合よりかなり低波数移動している。これはπ軌道とσ軌道の混合の結果と解釈されている³⁰⁾。

デュワーベンゼン類は加熱により、C₁-C₄結合の開裂を起し、形式上反芳香族遷移状態を経てベンゼン類に異性化する。重水素化体を使用した場合、回収原料およびベンゼン中の重水素のスクランブルはほとんど観測されない(図9)。二次同位体効果(k_{D_0}/k_{D_3})の値は1.25±0.03

Fig. 9

(146 Torr), 1.37±0.6 (0.46 Torr) と報告され、この値がC-D(H)結合に挟まれたC-C結合の値として矛盾しないこと、通常の化合物の場合と同様に圧力依存性がほとんど見いだされないことが指摘された³¹⁾。誘導体に関する速度論パラメーターとして表3の値が報告されている⁸⁾(表3)。2.1. で述べたように1, 4位に非対称に置換基が導入された場合、異性化が促進される。この事実

Table 3

	$k(24.3^\circ\text{C}) \times 10^6$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	
3 a	5.18	23.0	-5.0	
b	464	19.1	-9.4	a: x=Y=H b: x=Cl Y=H
c	0.0084	30.5	12.0	c: x=Y=Cl d: x=F Y=H
d	1,860			

Table 4

	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)	ϕ %	$k_q \tau_T$	
3 a	21.5	0.8	0.02	140	
b	20.0	-4.2	0.07	340	a: x=Y=H b: x=Cl Y=H
c	30.2	14.0	0.1		c: x=Y=Cl d: x=F Y=H
43	24.8		0.1~0.3		

ϕ % ; yield of benzene triplet

は、反芳香族遷移状態がpush-pull効果により安定化されるためと解釈された。この熱反応の際に見いだされ注目を集めた現象が化学励起である。デュワーベンゼン類を熱異性化する際に、9,10-ジプロモアントラセン(DBA)を混在させると、DBAからのけい光が観測される。この発光は、熱分解によりベンゼン類の三重項が生じ、次いでDBAにT→S型のエネルギー移動が起ったためと結論された³²⁾(表4)。同様にアセトフェノンのデュワー体43からは、 $n\pi^*$ 三重項が生ずることが報告されている³³⁾。どの化合物の場合にも、ベンゼン類の励起状態が生成する収率はよくない。原因のひとつに、この過程がスピン禁制であることがあげられている。分子内の重原子の数と ϕ の間に相関が見られることは、この推論を支持する。実際 $n\pi^*$ 配置をもつ43の場合、化学反応の位置(デュワーベンゼン環)と化学励起の中心の位置(カルボニル基)が異なっているにもかかわらず、化学励起の効率は若干よい。12³⁴⁾および15¹⁰⁾(E_a ; 25.6 kcal/mol)の場合にはこの現象は見いだされていない。デュワーベンゼン類の熱分解の際に見いだされた化学励起は、単分子の化学励起の例として興味深いものであるが、効率が良

くない。新たな系での実験が必要と考えられる。デュワーベンゼンの骨格に架橋した化合物は、 C_1-C_4 結合の開裂による芳香族化だけでなく、種々の転位を起こす。44の熱転位³⁵⁾に関しては、デュワーベンゼン骨格の HOMO にかんがりの割合で周辺の σ 軌道が寄与していることを考慮すると、($\sigma 2a + \sigma 2s$) 型の反応であるとする解釈もなり立つ³¹⁾(図 10)。局在軌道の混合の程度と反応の位置の

Fig. 10

問題は今後重要な課題になると思われる。46 はまったく新しい型の骨格転位反応をすることが報告されている³⁶⁾。

3.2. ベンズバレン類 2 の C_1-C_2 結合および C_1-C_6 結合はそれぞれ 1.529 Å, 1.45 Å と報告されている^{27, 37)}。48, 49 の対応する結合は、1.51 Å, 1.49 Å³⁸⁾ および 1.53 Å, 1.44 Å である³⁹⁾(図 11)。赤外線スペクトルには、二

Fig. 11

重結合の伸縮振動に帰属される吸収が 1,556 cm^{-1} に現われる。この位置はシクロヘキセン(1,649 cm^{-1}), シクロペンテン(1,611 cm^{-1}), シクロブテン(1,566 cm^{-1}) の場合より、低波数側である。この低波数移動はビスシクロブタン骨格と二重結合の相互作用の結果と解釈された³⁰⁾。PE スペクトル⁷⁴⁾の第一バンド(8.54 eV)は π 結合に由来するものと帰属されているが、実際幅広く振動構造を持たない。第二バンド(9.60 eV)は C_1-C_6 結合に由来すると帰属されている。なおホモベンズバレン 50 の PE スペクトルの場合では、第一バンドと第二バンドに関して逆の帰属がなされ⁴⁰⁾、チルラジカルの付加反応の位置と相関させた報告がある⁴¹⁾。19 については、PE スペクトルの結果から、各軌道に対するベンゼン環およびビスシクロブタン環の軌道の寄与の程度を示した相関図が作成されている(CNDO 計算)⁴²⁾(図 12)。

2 の熱分解は C_1-C_2 結合の開裂から始まる。重水素化体を使用した場合、回収原料および生成物には重水素のスクランブルは見られない^{25b)}(図 13)。一般に、ビスシク

(); predicted bicyclobutane character of the orbital of 19

計算によると、21の生成熱は200.8 kcal/molである。熱異性化反応に際しては、中間体として53が存在することが確められている。半減期を比較すると21は19および20より不安定化していることがわかる。2個のビシクロブタン環を形式上分離した位置に持つ化合物が、熱反応に対してどれだけ不安定化されるかという問題は、はなはだ興味深い。

4. 光異性化反応

芳香族化合物の原子価異性体が光を吸収すると、本来持っている歪みエネルギーに励起エネルギーが加わり、高いエネルギーを持った化学種になる。この化学種が芳香族化すると、開放される歪みと新たに得られる共鳴エネルギーのために多大の熱が分子外に放出される。仮に異性化反応の際に芳香族化合物の励起状態が生成する場合でさえ⁴⁷⁾、原子価異性体と芳香族化合物の紫外線吸収位置を比較すれば、その異性化反応はかなりの発熱を伴うことがわかる。

4.1. デュワーベンゼン類 3は紫外線スペクトルに、重なった2種類の吸収帯を示す^{48,49)}。低エネルギーの吸収帯は、振動構造を示さない上に幅広く、205 nmに極大を持つ。他の吸収帯は200 nmから始まり振動構造を持つが、185 nm付近で振動構造は消失する。低エネルギーの吸収帯は、 $^1A_2 \leftarrow ^1A_1 (\pi\pi^*)$ 遷移に帰属されている。

Fig. 15

3の希薄溶液(10^{-2} M以下)を直接励起(254 nm)すると、ベンゼンと29を生じる⁵⁰⁾。溶液の濃度を 10^{-2} M以上にするとベンゼンだけが得られる。この濃度依存性は、生成したベンゼンが光を吸収後、三重項となって増感剤として3に作用するのが原因であると説明された。この直接励起の条件下では、断熱過程によるベンゼン励起状態の生成は観測されない。一方増感反応の際にベンゼン三重項を生ずる断熱過程が見い出された。生じたベンゼン三重項は3を励起し、ベンゼンへの異性化反応を再び誘発する(quantum chain process)。この過程によるベンゼン生成の量子収率(ϕ_{lim})は10程度になると報告された(図15)。300 Kで12の発光スペクトルを測定

Fig. 16

すると、12および56のけい光が観測される³⁴⁾。量子収率は0.001および0.095である。一方77 Kでは新たに56のりん光が観測される。発光の量子収率はそれぞれ0.11, 0.14および0.04と報告されている。この56からの発光は12の断熱的異性化によって生じた56の一重項および三重項に由来すると結論された。12の一重項から56の

Fig. 17

一重項、および、12の三重項から56の三重項への効率は49% (300 K) および~100% (77 K) と推定されている。なお12の一重項断熱過程の際に、励起波長を275 nmから255 nmに変化させると、この過程の効率が上昇する。15の異性化反応では、一重項間の断熱過程が見い出された¹⁰⁾。この経路の効率は10%程度と報告されている。58の異性化反応ではこの過程は見い出されていない⁵¹⁾。理由として、生ずる59の励起状態が58の基底状態の方向に進む余分な経路を持っていること、および1,8-ジ- π -ブチル基の反発(37~38 kcal/mol)による59の不安定化のため反応経路の勾配が減少していることがあげられる。

これが原因の総てではないが断熱過程発現のモデル化合物合成の指針になり得ると思われる。

4.2. ベンズバレン類 2の紫外線スペクトルは、重なった2種類の吸収帯を200 nm以上に示す($\lambda_{\max}$ 217 nm)。長波長側の吸収は幅広く振動構造を示さず、260 nmまで達する。第二の吸収帯は226 nmから217 nmに振動構造を示している。前者は ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ ($\pi\pi^*$) 遷移と帰属されている^{49,52}(図18)。2を直接照射(254 nm)すると

ベンゼンに異性化する⁵³($\phi \sim 0.1$)。その芳香族化とともに、縮退[1.3]転位($\phi \sim 0.2$)を起すことが重水素化実験により見出された。増感反応では T_1 および T_2 をへる2種類の反応がある。 T_1 からは縮退転位を起し、 T_2 からはベンゼン三重項を生ずる。従って2の T_2 を生ずる条件では、ベンゼンの生成量は2の濃度に依存する($\phi_{lim} \sim 4$)。このquantum chain processは、現象が興味深いばかりでなく、ベンゼン三重項の常温での検出手段となっていることになる。このように増感反応では励起状態間の反応経路が見い出されたが、一方2を直接励起した場合、ベンゼンのけい光およびりん光は観測されていない

い。2の光反応で注目し値するのは、2の T_2 および T_1 から別個の反応経路が見い出された上に、 T_2 からベンゼン三重項が生成していることである。このことは断熱過程を探索するモデル化合物合成に際し、重要な指針となると考えられる。反応の原系のエネルギーを歪みによって上昇させ、反応経路に勾配を持たせることには、合成

Fig. 20

上限界があると考えられるからである(図19)。19の場合には、19の一重項から56の三重項への断熱過程が見い出されている⁵⁵。スピン反転を伴う過程でありながら、効率がよいことは注目に値する。

このような環状共役系化合物の熱および光異性化反応に関する研究の一環として、60の異性体24および61についても研究がなされている⁴³(図21)。24を加熱する

Fig. 21

と、通常の架橋ビシクロブタン類と同様、デュワー体61をまず生じ($E_a \sim 32$ kcal/mol)、次いで60に変化する($E_a \sim 39$ kcal/mol)。この活性化エネルギーの値は妥当なものであり、2の場合のような異常性は見い出されない。光照射を行うと24は直ちに60に変化する。一方60および61は比較的安定であるが、61の場合2光子吸収過程の条件下で効率よく60に異性化することが見い出された。化学励起および断熱過程の発現も注目されることであるが、この系はこのような過程を探索するモデル化合物として、ひとつの欠点を持つ。生成した60の励起状態を検出するのが難しいことである。一般に共役がのびるにつれ $\Delta E_{S_1-S_0}$ および $\Delta E_{T_1-S_0}$ が減少する。一方、相対的に無輻射失活過程の速度が増加し、 S_1 および T_1 の検出が難しくなる。縮環系芳香族化合物の原子価異性体をモデル化合物として、すでに述べた過程を探索する場合、生じた縮環系芳香族化合物の励起状態をどのようにして検出するかを考慮して、合成すべき化合物を設計できれば好ましいと思われる。

ここまで述べたように芳香族化合物の原子価異性体は、静的にも動的にも興味ある物性を示している。しかしながら、すでに合成された化合物はほとんどベンゼンおよびその縮環した化合物の異性体に限られている。考え易いように2および3をそれぞれ、ビシクロブタンおよびシクロブテンに歪みのかかったエチレンが相互作用した系とみなしてみる(図22)。次にどのような物性を

Fig. 22

示すか期待される系は、エチレン架橋をブタジエン架橋に置き換えた 107 および 108 であろう。108 はすでに合成され、許容反応によって容易にシクロオクタテトラエンに異性化することが報告されている⁵⁶⁾。すなわち 3 と予想通りの対照をなしている。一方 107 は未知化合物であるため、2 の諸性質を 107 と対照させて理解することはできない。ある分子を形式的に各部分において諸性質を理解するこのような方法が、静的な問題および基底状態の反応を理解する上で有効なことはよく知られている。一方化学励起および断熱過程の問題に関しては、理解はなかなか難しいと考えられる。スピン反転や反応座標の各点からの失活過程の問題が関連してくるからである。しかしこのような難点を認めながら、化学励起および断熱過程の発現に関する定性的な条件が論議されている^{47, 57)}。従って新たなモデル化合物の合成は極めて重要であると考えられた。

5. トロポン類の原子価異性体

トロポンの原子価異性体はすでに知られているものが多い⁵⁸⁾。バレン型異性体(トロポバレン) 7 の合成と性質に関する検討は、アズレン 4a のバレン型異性体合成の基礎となるため、本稿ではそれについて述べ、他の異性体に関しては割愛する。

5.1. トロポバレン類の合成 7 に関しては、われわれの合成に若干先だて、62 の熱反応による合成の報告がなされた⁵⁹⁾。この熱分解法にはある程度の一般性が見られ、65 の合成報告もなされている⁶⁰⁾。しかし、置換基が導入された 63 では収率は極端に低下する⁶¹⁾(図 23)。

Fig. 23

従ってこの方法は 5 の合成には適さない。一般に β, γ -不飽和ケトンに光増感反応を行うと、シクロプロピルケトンを生ずることは良く知られている⁷⁵⁾。仮にこの転位をビシクロ [3.2.0] の系 66 に適用すると 67 を与えることになる。実際の転位は収率よく進行することが報告された⁶²⁾。68 に関しては研究例が豊富であるにもかかわらず、7 の生成の報告はない⁵⁸⁾。従って当初われわれは Norrish-I 型の反応をおさえることを考え、free rotor 則に反する化合物として見出した⁶³⁾ 69 と同じ発色団を

持つ 70 に光反応を試みたが、二量体が得られるだけで転位生成物はまったく生成しなかった⁶⁴⁾(図 24)。そこで 71

Fig. 24

に、100 W 水銀灯を用いてアセチレンを付加させビシクロ [3.2.0] の系とし、次いで 450 W 水銀灯を用いてアセトン中で光照射を行い 73 に転位させた。73 を含水アルミナ処理し脱酢酸を行うと 71 から総収率 35% で 7 を得ることができる^{4a)}(図 25)。同様な方法により 74⁶⁵⁾、75^{4b)}

Fig. 25

および 76⁶⁵⁾を容易に合成することができる。67 から 7 の誘導体へ導くことも可能である^{4d)}。下に例をあげる(図 26)。77 を酸化し 7 に導くことは可能であるが収率は悪い。79 および 81 からトロポロンの異性体 80 に導くことは、いまだ成功していない。

Fig. 26

5.2. トロポバレン類の性質と反応 7 は bp. 30 °C (1 mmHg) の油状物質である。2 の場合と同様、赤外線スペクトル (C=O 伸縮運動, 1,670 cm⁻¹), 紫外線スペク

Table 5

	22		24	7	5b
PMR	2.02	1.90	2.48	1.98	3.35	3.46
CMR	-2.0	-3.6	9.86	3.5	29.9	—

トル (253 nm (ϵ 4,300), 341 nm (ϵ 75)) ともにエノン部とビシクロブタン骨格の相互作用の存在を示唆している。PMR および CMR スペクトルにおいては、ビシクロブタン骨格の橋頭位の水素および炭素は低磁場側に現われ、この相互作用の存在を支持している (表 5)。7 をアセトン中光照射するとトロポンに異性化する⁵⁹⁾。一方ピリジン中熱分解を行うと 68 に転位⁶⁰⁾する ($E_a \sim 30$ kcal/mol)⁶⁰⁾。重水素化体 7-D を用いて熱転位反応を行うと 68-D と 68-D' がほぼ 1:1 の割合で得られる⁶⁰⁾。このことはカルボニル基をメチレン基で置き換えた 50 の場合と明らかな対照をなしている⁶⁸⁾ (図 27)。

Fig. 27

6. アズレンの原子価異性体

アズレン 4a とナフタレンとの生成エンタルピーの差は 31.9 kcal/mol である。共鳴エネルギーは 30 kcal/mol で、ほぼベンゼン 1 個分の共鳴エネルギーに相当する。従ってアズレンの原子価異性体がアズレン 4a に異性化する際には、かなりの発熱を伴うことになる。さらにベンゼンの異性体が爆発的に芳香族化するにもかかわらず、速度論的に安定に合成されていることを考慮すると、歪みエネルギーの程度によっては、29 のように σ 結合だけで構成される異性体も合成可能であると考えることができる。またアズレン特有の好ましい点は、この化合物が低エネルギーの S_1 および T_1 準位 (それぞれ、40.6 kcal/mol, 30.9 kcal/mol) を持っているにもかかわらず、Kasha 則に反する化合物として S_2 準位 (82 kcal/mol) から効率よく ($\phi = 0.031$) 発光することである^{54, 69)}。さらにアズレンの異性体を形式的に描いて見ると、二重結合部分はいずれも、ポリオレフィンまたはそれと同様にペリ環状反応を容易に起すことが知られている構造となる。このこと

は、明らかにすでに合成された 56, 57 および 60 の異性体とは異なっている。化学励起および断熱過程発現の定性的論議に、軌道対称性許容または禁制のペリ環状反応との相関が指摘されている^{25b, 44, 45, 57)}ことからみて上の事実は重要である。われわれが合成した 5b および 6b は分子内にフルベン骨格を持つ。フルベンは 11 kcal/mol の共鳴エネルギーを持ち、1, 6 位でペリ環状反応を起す。従って 5b および 6b では、フルベンの活性な部位にビシクロブタンおよびシクロブテンが接合していることになる。下にフルベンの HOMO および LUMO の形を引用しておく⁷⁰⁾。1, 6 位について見ると、HOMO の係数は小さく、LUMO の係数は比較的大きく異符号となっている。従って 2 および 3 のエチレン部位と、HOMO では異なり、LUMO では似た形であることになる (図 28)。

Fig. 28⁷⁰⁾

6.1. 4-メトキシアズレンのバレン型原子価異性体の合成 アズレンのバレン型異性体の合成はこれまで報告がない。この化合物を合成する際の問題点は、Katz 法を適用する前駆体が考えられないことである。従って、初めての試みとして、合成の比較的初期の段階でビシクロブタン骨格を組み立て、この骨格を保持したまま官能基の導入と変換を行い、バレン型異性体に導かなければならない。われわれの方法を図 29 に示した (図 29)。こ

Fig. 29

の際留意した実験例は次の(A)⁷¹⁾, (B)⁷²⁾, (C)^{4d)}および(D)⁷³⁾の反応である。いずれの反応もビシクロブタン骨格が隣接したカチオンおよびアニオン中心に関与し、協奏的に環開裂が起っているものである。(A)の反応では2の誘導体にならず芳香族化する。(B)の場合には、単なるエノール化に止まらないで開環する。(C)の例では触媒量の酸により、定量的に骨格変化する。塩基性の条件下では多数の分解物を生ずる。101の加溶媒分解の隣接基関与因子は10²¹と報告されている(図30)。(A),(B)

Fig. 30

および(D)の例は、MINDO/3計算によって得られたビシクロブタン骨格の周辺結合の角度依存性からうなづけるものである⁷⁴⁾(図31)。5b合成の中間体の場合には、

Fig. 31⁷⁴⁾

この角度依存性および系全体の歪みを考慮すれば、ビシクロブタン骨格の隣接基関与はさほど大きくはないことが予想できる。(C)の例は官能基特有の結果であると考えられ、これは別個の問題として処理できる。(B)の例と比較すると95から生じるアニオンは安定である上に、軌道の角度依存性をあわせて考慮すると、開環反応はおさえられることになる。他の合成計画上の問題点は5員環部の二重結合の位置の問題である。位置が異なると、光化学的に活性な β, γ -不飽和ケトン基が新たに生ずる⁷⁵⁾ことになり、ビシクロブタン体への光変換効率を減ずる

と考えられる。合成の各段階について言及すると、フェニルチオ基の導入反応⁷⁷⁾は極めて微妙である。光転位自体の収率は良好と思われるが、フェニルチオ基の導入を収率よく行うために93の精製を繰り返さなければならない。その結果この2段階の収率は15%程度まで低下する。94を酸化すると2種類のジアステレオマーが得られる。分別再結晶によって得られる結晶性のよい異性体は、ビシクロブタン骨格の分解をとまわずに、比較的低温で95に変化する。脱離したスルフェン酸は反応系内で不均化を起すが、その際中間に生ずると考えられる活性種によるビシクロブタン骨格の分解は見られない。この段階は硫黄をセレンに変え、95に変換する温度を低下させることは可能である⁷⁹⁾。しかしフェニルチオ基導入反応が微妙であることを考慮すると、系内に発生する化学種を限られたものにするほうが好ましい。従ってセレン系の試薬より硫黄系の試薬のほうが実験の再現性にはよい。最終段階のエノール固定はいわゆるハードに属する試薬を中心に検討を行った。条件は、

LDA/THF/TMSiCl

LDA/THF/Me₃SO₄

LDA/THF/CH₃COCl

Bu₄N⁺F⁻/Me₃SiCH₂COOCH₃/THF

LDA/THF/MeOFSO₂

をまず試みた。これらの方法ではエノールを固定した生成物はまったく得られなかったが、最後の条件下で、C-アルキル化体が生成する。従ってこの反応条件のうち、塩基をカリウム塩に、また溶媒をHMPAに変え⁷⁸⁾5bを得ることができた。この最終段階では、溶媒および試薬は反応直前にアルゴン中で精製し、抽出溶媒および水洗用の蒸留水はアルゴン置換したものをを用いないと5bを得ることはできない。

6.2. アズレンのデュー型原子価異性体の合成

アズレン類のデュー型異性体は、ペンタレン類の付加反応により合成がなされている⁸⁰⁾。われわれの方法では、91を臭素化し、次いで脱臭化水素とエノール化を逐次起させ、最終的にエノール固定を行う(図32)。エノール固

Fig. 32

定の段階は5bの場合と同様の実験的配慮が必要である。

6.3. 4-メトキアズレンの原子価異性体の性質と反

応 5b は酸および酸素に鋭敏であるが、アルゴン雰囲気下では安定な黄色板状晶である (mp 71~73°C)⁵⁾。一方 6b は黄色の油状物質で、濃縮状態では 5b より酸素および酸に鋭敏である。nmr スペクトルにおいては 5b のビスクロブタン骨格の橋頭位の水素は比較的低磁場側 (δ 3.46) に現われる。このことは 7 の場合と同じであり、5b と同様な炭化水素である 24 の場合、低磁場シフトしていない (δ 2.48)¹⁶⁾ ことと対照的である。紫外線スペクトルにおいては、5b は 300 nm (ϵ 12,000) および 367 nm (ϵ 689) に吸収帯を示し、各吸収帯とも 6b の場合 (289 nm (ϵ 12,000) 357 nm (ϵ 950))⁸¹⁾ よりも長波長移動している。フルベン骨格に対する歪みは 6b の方が大きいと考えられるため、この長波長移動は 5b におけるビスクロブタン骨格とフルベン骨格の相互作用によるものとみなすことができる。5b を pyrex フィルターを用いて、*n*-ヘキサン中、100 W 高圧水銀灯で光照射を行うと、6 個の等吸収点 (図 33) を示しながら容易に 4b を生じる。

Spectra A-K correspond to 0.5, 10.5, 16.5, 23.0, 30.5, 39.5, 50.5, 65.5, 85.5, and 235.0-min irradiations.

Fig. 33

一方 6b は光照射に対しては 5b より安定であるが、長時間光照射を行うと、徐々に分解する。直接照射、増感反応 (アセトン)、常温および低温マトリクス (メチルシクロヘキサン: イソペンタン/1: 5) など条件を変化させても 4b への異性化は認められない⁸¹⁾。5b を脱気デカリン溶液とし、110°C から 140°C の温度範囲で熱分解を行うと、70~90% の変化率で 4b に異性化する。5b の減少速度から、反応の活性化エネルギーを求めると約 31 kcal/mol となる。110°C および 120°C での半減期はそれぞれ

81.6 時間および 21.7 時間である。一方 6b をベンゼン中、155°C から 182°C の温度範囲で熱分解を行うと定量的に 4b に変化する (E_a ; 36.7 kcal/mol, $\Delta S^\ddagger$; 2 eu)。120°C では 48 時間異性化は認められない⁸¹⁾。従って 5b は 6b をへて 4b に異性化したのではないことがわかる (図 34)。この 5b, 6b および 4b の熱反応における相

Fig. 34

互関係は見掛け上、2, 3 および 1 の関係と同じである。2 のベンゾログである 19 の場合 56 を与えずに 30% の低収率でフルベン誘導体 51 に変化する事、および 5b が酸、酸素に鋭敏であるにもかかわらず、熱反応のような苛酷な条件下で高収率で 4b に異性化することは、あわせて考えると大変興味深い。5b が協奏的なペリ環状反応を起していることは十分に考えられる。一方活性化エネルギーの値は、5b および 6b の場合ともに、2 および 3 の値よりは、通常の allylic stabilization 効果を受けているビスクロブタン類の値に近い (表 6)。しかしながら、その中では最も値が小さいことは注目に値する。なお 6b の熱分解反応において、形式的に [3,7] 転位から生ずると考えられる 103 が見い出されていないの

104	105	82	61	6b OMe	3
E_a 45.9	43.2	39.5	39.3	36.7	23.0
(kcal/mol)					
106	50	7	24	5b OMe	2
E_a 38.8	32.4	-30	32.9	-31	25.9
(kcal/mol)					
104	82	68	61	4b	1

Table 6

は、3の熱分解反応の際[3.3]転位が観測されていないことに対応する。以上の実験結果では、5bおよび6bはすでに合成された化合物の中では、最も2および3に類似した挙動を示している。従って今後の母体合成とともに、種々の測定の結果が期待されると考えている。

7. 終りに

すでに述べたように芳香族化合物の原子価異性体に関する研究は、分子の構造を理解する上で、重要な位置を占めているばかりでなく、この化合物群の特殊性から、励起状態を含めた反応性に関して旧来見い出せなかった現象を顕わにしつつある。従って今後共、新しい系の合成はそれぞれの問題の理解に寄与する重要な課題である。

終りに臨み終始ご指導ご鞭撻頂いた村田一郎大阪大学教授に厚く感謝の意を表します。

(昭和57年2月27日受理)

文 献

- 1a) E. E. van Tamelen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 738 (1965)
- b) L. T. Scott, M. Jones, Jr., *Chem. Rev.*, **72**, 181 (1972)
- c) 中島 威, 岩村 秀, 米田茂夫, “分子軌道論からみた有機化学反応” 化学総説 No 1, p. 55 (1973) 東京大学出版会
- 2a) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron*, **36**, 343 (1980)
- b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schaefer, R. Matusch, *Angew. Chem.*, **90**, 552 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 520 (1978)
- 3) 吉田善一, 三木定雄, *化学の領域*, **32**, 775 (1978)
- 4a) Y. Sugihara, N. Morokoshi, I. Murata, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3887
- b) *Chem. Lett.*, **1979**, 745
- c) Y. Sugihara, T. Sugimura, I. Murata, *ibid.*, **1980**, 1103
- d) Y. Sugihara, A. Yamato, I. Murata, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 3257
- 5) Y. Sugihara, T. Sugimura, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6738 (1981)
- 6) (故)北原喜男, 浅尾豊信, 小田雅司, “新しい芳香族系の化学” 化学総説 No. 15, p. 82 (1977) 東京大学出版会
- 7) E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3297 (1963)
- 8) R. Breslow, J. Napierski, A. H. Schmidt, *ibid.*, **94**, 5906 (1972)
- 9) R. N. McDonald, D. G. Frickey, *ibid.*, **90**, 5315 (1968)
- 10) N. C. Yang, R. V. Carr, E. Li, J. J. McVey, S. A. Rice, *ibid.*, **96**, 2297 (1974)
- 11) K. E. Wilzbach, D. J. Rausch, *ibid.*, **92**, 2178 (1970)
- 12) U. Burger, *Chimia*, **33**, 147 (1979)
- 13) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3782 (1971)
- 14) I. Murata, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4261
- 15) U. Burger, F. Dreier, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 540 (1979)
- 16a) I. Murata, K. Nakasuji, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 47
- b) R. M. Pagni, C. R. Watson, *ibid.*, **1973**, 59
- 17) R. M. Pagni, K. Burnett, A. C. Hasell, *ibid.*, **1977**, 163; *J. Org. Chem.*, **43**, 2750 (1978)
- 18) T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2738 (1973)
- 19) B. M. Trost, R. M. Cory, (in part) P. H. Scudder, H. B. Neubold, *ibid.*, **95**, 7813 (1973)
- 20) N. J. Turro, V. Ramamurthy, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **98**, 173 (1979)
- 21) P. E. Eaton, Y. S. Or, S. J. Branca, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2134 (1981)
- 22) P. E. Eaton, T. W. Cole, *ibid.*, **86**, 3157 (1964)
- 23) W. Schmidt, B. T. Wilkins, *Tetrahedron*, **28**, 5649 (1972)
- 24) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, H. D. Martin, *Chem. Ber.*, **106**, 28 (1973)
- 25a) N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 352 (1969)
- b) N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg, H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4133
- 26) N. L. Allinger, Y. Yuh, J. T. Sprague, *J. Comput. Chem.*, **1**, 30 (1980)
- 27) M. D. Newton, J. M. Schulman, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 17 (1974)
- 28) P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach, H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1072 (1971)
- 29) G. Bieri, E. Heilbronner, T. Kobayashi, A. Schmelzer, M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, *ibid.*, **59**, 2657 (1976)
- 30) D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, *Aust. J. Chem.*, **28**, 1397 (1975)
- 31) M. J. Goldstein, R. S. Leight, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8112 (1977)
- 32) P. Lechtken, R. Breslow, A. H. Schmidt, N. J. Turro, *ibid.*, **95**, 3025 (1973)
- 33) N. J. Turro, G. Schuster, J. Pouliquen, R. Pettit, C. Mauldin, *ibid.*, **96**, 6797 (1974)
- 34) R. V. Carr, B. Kim, J. K. McVey, N. C. Yang, W. Gerhartz, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.*, **39**,

- 57 (1976)
- 35) J. W. van Straten, I. J. Landheer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4499
- 36a) T. Tsuji, Z. Komiya, S. Nishida, *ibid.*, **1980**, 3583
- b) 辻 孝, 西田進也, 第13回構造有機化学討論会要旨集, p. 116 (1980)
- 37) R. D. Suenram, M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4506 (1973)
- 38) M. D. Harmony, K. Cox, *ibid.*, **88**, 5049 (1966)
- 39) J. Trotter, C. S. Gibbons, N. Nakatsuka, S. Masamune, *ibid.*, **89**, 2792 (1967)
- 40) P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.*, **43**, 2391 (1978)
- 41) M. Christl, R. Lang, R. Herbert, G. Freitag, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 457 (1980)
- 42) R. Gleiter, K. Gubernator, M. Eckert-Maksic, J. Spanget-Larsen, B. Bianco, G. Gandillon, U. Burger, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 1312 (1981)
- 43) N. J. Turro, V. Ramamurthy, R. M. Pagni, J. A. Butcher, Jr., *J. Org. Chem.*, **42**, 92 (1977)
- 44) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2932 (1975)
- 45) M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar, *ibid.*, **96**, 7579 (1974)
- 46) G. Gandillon, B. Bianco, U. Burger, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 51
- 47) N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy, P. Lechtken, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 572 (1979)
- 48) D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, *J. Mol. Spectrosc.*, **58**, 436 (1975)
- 49) P. J. Harman, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, M. H. Smith, *Aust. J. Chem.*, **32**, 2579 (1979)
- 50) N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 363 (1977)
- 51) R. W. Franck, W. L. Mandella, K. J. Falci, *J. Org. Chem.*, **40**, 327 (1975)
- 52) D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, *J. Mol. Spectrosc.*, **58**, 427 (1975)
- 53) C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro, W. H. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2568 (1975)
- 54) N. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth, *Chem. Rev.*, **78**, 125 (1978)
- 55) N. J. Turro, P. Lechtken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2035 (1973)
- 56a) E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 754 (1970)
- b) R. Askani, *Chem. Ber.*, **102**, 3304 (1969)
- 57a) Th. Förster, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 443 (1970); **34**, 225 (1973)
- b) L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, R. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 479 (1975)
- c) A. Devaquet, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 455 (1975)
- d) J. Michl, *ibid.*, **41**, 507 (1975)
- e) R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7187 (1971)
- 58) 向井利夫, "有機光化学" 化学の領域増刊 p. 53 (1970)
- 59) H. Prinzbach, H. Babsh, H. Fitz, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2129
- 60) F. Toda, K. Tanaka, *Chem. Commun.*, **1976**, 1010
- 61) H. P. Figeys, M. Destrebecq, G. van Lommen, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 2369
- 62) J. Ipakschi, *Chem. Ber.*, **105**, 1996 (1972)
- 63) I. Murata, Y. Sugihara, *Chem. Lett.*, **1972**, 625
- 64) Y. Sugihara, I. Takemoto, I. Murata, unpublished
- 65) Y. Sugihara, N. Saito, I. Murata, unpublished
- 66) M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara, I. Murata, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4473
- 67) I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *ibid.*, **1975**, 1647
- 68) M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2299 (1975)
- 69) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecule" Wiley Interscience (1970)
- 70) T. Sasaki, K. Kanematsu, T. Kataoka, *J. Org. Chem.*, **40**, 1201 (1975)
- 71) S. Masamune, K. Fukumoto, Y. Yasunari, D. Darwish, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 193
- 72) A. M. Small, *Chem. Commun.*, **1965**, 243
- 73) S. Masamune, M. Sakai, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8955 (1972)
- 74) P. Bischof, R. Gleiter, *Tetrahedron*, **32**, 2769 (1976)
- 75) K. N. Houk, *Chem. Rev.*, **76**, 1 (1976)
- 76) R. M. Coates, H. D. Pigott, *Synthesis*, **1975**, 319
- 77) B. M. Trost, T. N. Salzman, K. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4887 (1976)
- 78) J. B. Press, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 2677
- 79) H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5434 (1975)
- 80a) K. Hafner, H. Diehl, H. U. Süss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**, 451 (1967)
- b) M. Suda, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2453
- c) 須田 稔, 有合化, **36**, 657 (1978)
- 81) Y. Sugihara, T. Sugimura, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.