ノルカラジエン化学の進歩

竹 内 賢 一*

Progress in Norcaradiene Chemistry.

Ken'ichi TAKEUCHI*

Interest in the structural dependence of the tautomerism between cycloheptatriene derivatives and their norcaradiene tautomers dates back to the proposal of the norcaradiene structure for "Buchner's ester". Today, the tautomerism is recognized as a typical example of electrocyclic reactions. Very recently, the spectroscopic detection of the elusive parent norcaradiene (C_7H_8) has been reported. In the meantime, various factors have been found to affect the equilibrium between the cycloheptatriene and the norcaradiene form. The stabilization of the norcaradiene form by a π -acceptor group on C(7) is well recognized, both experimentally and theoretically, but there still remains the possibility that a π -donor group might also stabilize the norcaradiene form. Recently, steric factors have been shown to shift the equilibrium to the norcaradiene side. So far, thirteen systems have been subjected to structural analysis by X-ray, microwave, or electron-diffraction method; however, the prediction of the structure - norcaradiene or cycloheptatriene - in crystal appears difficult for the equilibrating systems in solution. As reactions of interest the endoperoxide formation from cycloheptatriene-norcaradiene systems and singlet oxygen, stereochemistry of the Berson-Willcott rearrangement, and solvolytic reactions are reviewed.

1. はじめに

“ノルカラジエン”の呼称は、モノテルペン系炭化水素である“カラシ”の骨格化合物“ノルカラシ”に由来しており bicyclo [4.1.0] hepta-2,4-diene の慣用名である。ノルカラジエン構造が初めて登場したのは1901年

のことであったが、不安定な母体化合物(1)が合成されたのはごく最近(1981年)のことであり、その間に80年が経過したことになる。

3員環に二個の二重結合が結合した構造要素はホモト

* 京都大学工学部石油化学教室 ()

* Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

ロピリデン、セミブルバレン、バーバララン、ジヒドロブルバレン等の炭化水素化合物の中に、またベンゼンイミジ、ベンゼンオキシド、チアノルカラジエンなどの複素環構造の中に見いだされる。それゆえノルカラジエン系化合物の化学はこれらの系と密接につながっている。

またノルカラジエン(1)の7位をパイ電子受容基で置換したときに見られる安定化効果は、種々のシクロプロパン誘導体の化学的性質を理解する上に大変役立っている。たとえば太陽光エネルギーの貯蔵システムになりうるノルボルナジエン〜クアドリシクレン系に対する置換基効果が最近活発に研究されているが、この問題とも関連している。

ノルカラジエン類の化学についてはすでに Maier¹⁾,

Vogel²³⁾, *1, 戸田³⁾らによって優れた総説が書かれているが, 先に述べた母体ノルカラジエン(1)が合成されたのを機会に, 主に1970年以降の進歩について紹介したい。なお前述の総説¹⁻²⁾との重複はできるだけ避けるつもりであるが, 研究の流れを解説する関係で一部重なることをお断りしておく。

2. ノルカラジエン化学の歴史と発展経過*2

1901年にBuchner⁴⁾は, いわゆる“Buchner's ester”の一成分に対してノルカラジエン構造(2)を提案した。その約半世紀後Doeringは2の構造よりもむしろ平面のpseudo aromatic 構造3をとっている可能性を指摘し⁵⁾, Winsteinもこれを支持した⁶⁾。3の構造は後で否定されたが, これを契機としてノルカラジエン構造の化

合物への興味が喚起された。今日では2は溶液中でそのvalence isomer (結合異性体)*3である7-エトキシカルボニル-1,3,5-シクロヘプタトリエン(4)と速い結合異性化平衡(valence tautomerism)にあり, その平衡は4の側に大きく偏っていることは広く認められている。

さて, 1960年代にノルカラジエン型化合物が次々と合成され, シクロヘプタトリエン型との平衡をノルカラジエン型へ移動させる構造因子はこの時期にほぼ出そろったと言ってよい。化合物5~9はそのような構造因子を含む代表的なものである。5⁷⁾はノルカラジエン骨格の

二重結合をベンゼン環に組み込むことによって安定化している。6⁸⁾では5員環の導入によって, 強制的に3員環構造をとり易くしている。7⁹⁾では7位に強い電子求引基(パイ電子受容基)が導入されている。8¹⁰⁾では7位のフェニル基(パイ電子受容基)に加えて, 2,5の位置にもフェニル基が導入され, ジエン系の共役が延長されている。9¹¹⁾は上の4化合物とは性格が異なる。すな

わち9の結合異性体であるシクロヘプタトリエン型ではメチル基とフルオレニリデン基の水素原子との反発が増大するために9の構造で安定化している。

このような効果のうちで最も注目されたのは化合物7に見られるような7位の置換基効果であった。さらに, 温度可変高分解能NMRの発達により, 7位にさまざまな置換基を持つシクロヘプタトリエン~ノルカラジエン系の平衡が観測された。理論面では1965年のWoodward-Hoffmann 則¹²⁾の発表により, この結合異性が熱的に容易に起るdisrotatory electrocyclic reactionの典型例であることが認識された。

1970年にHoffmann¹³⁾とGünther¹⁴⁾は7位の置換基効果の理論的解釈を提出した。彼らはシクロプロパン環がWalsh軌道で構成されていると考え, その非対称被占軌道から置換基(パイ電子受容基)の低順位空軌道へ電子供与が起ると仮定した。ここでC(1)-C(6)結合は反結合性であるので, 3員環上の電子密度が低下するとの結合は強くなり(結合距離は短くなり), そのた

めにノルカラジエン構造をとり易くなると説明された。

7位以外の位置の置換基効果については, 1974年にKlärnerは2位または3位にメチル基, 臭素原子などを導入すると平衡がノルカラジエン型にかたよる例を見いだした¹⁵⁾。1981年にRubinは母体のノルカラジエンの合成に初めて成功し¹⁶⁾, 同年Grimmeらは母体ノルカラジエンを鉄カルボニル錯体として固定することに成功した¹⁷⁾。

以上簡単に述べたように, ノルカラジエン化合物の化学は過去30年間に目覚ましい発展を遂げたが未解決の問題も少くない。以下ではノルカラジエン類の合成, valence tautomerism, 構造, 反応について筆者らの研究も含めて解説する。

3. ノルカラジエン類の合成

液体あるいは溶液中でノルカラジエン類は多かれ少なかれシクロヘプタトリエン型とvalence tautomerismの関係にある。従って100%純粋なノルカラジエン型化合物とは, (1) シクロヘプタトリエン型に異性化する以前に, 短寿命ながらノルカラジエン型で存在する場合, (2) 固体の場合はX線解析などの手段でノルカラ

*1 特に1,6-ポリメチレン誘導体に関する総説。

*2 1970年以前の経過についてはMaier¹⁾, 戸田³⁾の総説に詳しく紹介されている。

*3 本稿では中川(中川正澄, 化学, 25, 735 (1970)), 戸田³⁾の提案に従い, valence isomerを結合異性体と呼ぶことにする。

ジェン型と断定された場合、(3) 遷移金属錯体の形でノルカラジエン構造が固定されている場合、のいずれかに分類されよう。これら以外の場合で、液体または溶液中でNMR、ラマンスペクトルなどの分光学的データからノルカラジエン構造が示される場合でも、0.5%以下の濃度で存在するシクロヘプタトリエン型を検出することは極めて困難である。その上、両者間の平衡は温度によって変る。従ってそのような場合には「ほとんどノルカラジエン型で存在する」と表現すべきである。

3.1. 母体ノルカラジエン(C_7H_8)の合成 Rubin¹⁶⁾は α -ジケトン(10)をhydrocarbon glass中、 -196°C で光照射し、UVスペクトルを観察したところ、10の吸収(λ_{max} 250 nm)は消失し、新たに別の吸収(λ_{max} 265 nm, $\epsilon \sim 2,500$)が現れた。つづいて温度を -163°C に上げるとこの吸収は消失し、シクロヘプタトリエン(11)(λ_{max} 261 nm)が定量的に生成した。この結果と、7,7-ジシアノノルカラジエン(7)の λ_{max} 値(271 nm, $\epsilon 2,900$)¹⁸⁾を参考にして、中間に生成した不安定な物質はノルカラジエン(1)であると結論された。低温での1 $\rightarrow$ 11の異性化速度から $\Delta S^\ddagger_{-173^\circ\text{C}} = -2.5 \text{ e. u.}$, $\Delta G^\ddagger_{-173^\circ\text{C}} = 6,100 \text{ cal mol}^{-1}$ が得られ、 25°C での $k_{(1 \rightarrow 11)}$ は $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と計算された。なお、この異性化反応は -170°C で

も非常に速いため(半減期 63 秒), NMR による 1 の同定は行われていない。

3.2. ノルカラジエン類の遷移金属錯体の合成 シクロヘプタトリエン(11)と金属カルボニル類との反応では一般にシクロヘプタトリエン錯体だけが得られる¹⁹⁾。ノルカラジエン型が約 70% (25°C) 存在する 7-フェニル-7-メトキシカルボニル体(12)と鉄ペンタカルボニルとの反応でも生成物はシクロヘプタトリエン型錯体(13)である²⁰⁾。Grimme らはシクロペンタジエン鉄カルボニル錯体とシクロプロペンとの反応で得られる 14 と

15 に鉄ノナカルボニルを反応させ、シンおよびアンチノルカラジエン鉄カルボニル錯体(16, 17)を得た¹⁷⁾。16 と 17 はいずれも加熱または光によりシクロヘプタトリエン型錯体に異性化する。

Wilke らは 1,6-メタノ[10]アニュレン(18)を $CpCo(C_2H_4)_2$ (Cp =シクロペンタジエニル)と反応させ、シクロペンタジエニルコバルト錯体(19, 20)を得た²¹⁾。

19 は空気中で加熱するとベンゾシクロヘプタトリエン型(21)に異性化する。

以上のようなノルカラジエン類の遷移金属錯体が安定に単離されたことは、今後ノルカラジエン類の新しい反応を開拓していく糸口になるものと期待される。

3.3. 溶液中でほとんどノルカラジエン型で存在する化合物 1970 年以降に合成された常温、溶液中でほとんどノルカラジエン型で存在する化合物のうちの主なものの(22~33)を示す。

溶液中でノルカラジエン構造を判定するには主に H (1) と H (6) の NMR ケミカルシフトが用いられる。たとえば 30 と 31 の H (1) はほとんど同じ環境にあるが、 25°C ではそれぞれ 2.36 ppm と 2.43 ppm に現れる²⁸⁾。このことは 31 では 30 の場合よりもやや多い目のシク

ロヘプタトリエン型と平衡関係にあることを示唆している。 -110°C に冷却しても **30** の H (1) はほぼ定位置 (2.37 ppm) であるので 25°C でもほぼ 100% が **30** の構造で存在すると結論される。一方, **31** の H (1) は -110°C でやや高磁場側 (2.34 ppm) にシフトする。**31** に対応するシクロヘプタトリエン型の H (1) は他の類縁化合物の δ 値から 5.42 ppm に現れると予想されるので, 25°C でのノルカラジエン型 (**31**) の割合は 97% $[\equiv 100 \times (5.42 - 2.43) / (5.42 - 2.34)]^{*4}$ と計算される。22~33 のうちの大部分の化合物は, このような方法でほぼ 100% ノルカラジエン型で存在すると判定されたものである。

32 と **33** は最近 Klärner²⁹⁾ と小田³⁰⁾ によってそれぞれ報告された化合物で, 新しい構造因子を持つノルカラジエン型化合物である。**32** と **33** に対応するシクロヘプタトリエン型 (**34**, **35**) はシクロブタジエン骨格を持ち,

その反芳香族性のために不安定であると考えられている。*ab initio* 計算によると **32** は **34** よりも約 14 kcal mol⁻¹ 不安定であるとされている³¹⁾。

4. シクロヘプタトリエン~ノルカラジエン valence tautomerism

4.1. 発見と観測例 -170°C まで測定可能な温度可変 NMR 装置の開発により, 分子の dynamics の研究は飛躍的に進歩したが, シクロヘプタトリエン~ノルカラジエン valence tautomerism の研究もそれに負うところが大きい。歴史をたどると, 1964 年にシクロヘプタトリエンの環反転が Anet³²⁾ と Jensen³³⁾ により相次いで報告された。彼らはその温度可変 ¹H-NMR (60 MHz) スペクトルを測定し, 室温で融合状態で現れる H_{ax} と H_{eq} のシグナルが -150°C 以下では二本に分裂することを見いだした。また, シグナルの線形解析から, 反転の $\Delta G^{\ddagger}$ は -143°C で 6.1 kcal mol⁻¹³²⁾, -152°C では 5.7 ± 0.1 kcal mol⁻¹³³⁾ と求められた。

*4 厳密には -110°C での δ 値 (2.34 ppm) の代りに, 融合温度以下での δ H (1) の温度依存性を調べ, 25°C に外挿した値を用いることが望ましい。

1965 年には Ciganek は温度可変 ¹H-および ¹⁹F-NMR を用いて, 7-シアノ-7-トリフルオロメチルシクロヘプタトリエン (**36a**) がノルカラジエン型 (**36b**) と平衡関係にあり, -112°C での平衡定数 $\{[36b]/[36a]\}$ は 0.25 であることを見いだした³⁴⁾。

さらに 1970 年 Roberts らは温度可変 ¹⁹F-NMR によって, 7,7-ジシアノ-2,5-ビス (ジフルオロメチル) ノルカラジエン (**27**) が反転することを見だし, この反転の途中にシクロヘプタトリエン型を経由することを提案した²⁵⁾。この経路は (式 1) の一般式で表現される。

その後多くのシクロヘプタトリエン~ノルカラジエン系の valence tautomerism の例が見いだされ, (式 1) の反転経路は定着した。しかし大抵の 7-置換体では置換基 R と C (3)-C (4) 二重結合との立体反発によってシクロヘプタトリエンのアキシャル型 (ax-CHT, 式 1) が不安定で低濃度となるため, これを NMR で観測することが困難である。

低温 ¹H-NMR で (式 1) の四種類の異性体が観測された場合, それぞれを同定するには H (7), H (1), H (6) のケミカルシフトおよび結合定数が用いられ (後述), 濃度はこれらのシグナルの積分から求められる。温度を上げてシグナルが融合した後の平衡定数 $\{K = [\text{NCD}]/[\text{CHT}]\}$ は $K = (\delta_{\text{CHT}} - \delta_{\text{obs}}) / (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{NCD}})$ の関係から求められるが, この方法を使えるのは平衡系が eq-CHT $\rightleftharpoons$ exo-NCD または ax-CHT $\rightleftharpoons$ endo-NCD のいずれか一方で代表されるような, 実際上二成分系として扱える場合に限られる。¹³C-NMR も構造決定と平衡定数の算出に有効に使われているが詳細は省略する。表 1 に valence tautomerism が観測された例をまとめて示した。

4.2. 7 位の置換基の電子的効果 一般に構造論や反応論の研究で適当な位置に置換基を導入し, その効果を調べるという方法は常とう手段である。シクロヘプタトリエン~ノルカラジエン平衡に対する置換基効果の例は過去 20 年間に数多く蓄積されたが, そのうちで理論的にも詳しく取り扱われたのは 7 位のパイ電子受容基の

Table 1 Cycloheptatriene ~ norcaradiene tautomerisms.

X ^{a)}	Y ^{a)}	R ^{a)}	Ref.
H	CHO	H	37
H	CO ₂ H	H	36
H	-C ⁺ (e.g. -C ⁺ _{NH₂} OMe)	H	23
H	CO ₂ Et	2,4-di-CF ₃ ; 2,5-di-Cl	50 a
H	COCl	2-Me	15, 24
H	CONH ₂	2-Me	15, 24
H	CN	2,5-di-Bu ^t	61 a
H	C≡CH	2,5-di-Bu ^t	61 b
H	C≡CPh	2,5-di-Bu ^t	61 b
H	aryl	2,5-di-Bu ^t	42
H	Bu ^t	1,3,5-tri-Bu ^t	51
H	DPT ^{b)}	alkyls	53
H		2,5-di-Ph	44
H	PO (OMe) ₂	2,5-di-Cl; 2,5-di-CF ₃ ; 1,3-di-CF ₃	50 a
CN	alkyl	H	47
CN	Ph	H	22
CN	Me	2-Me; 2-Ph; 2-Br	15, 24
CN	Bu ^t	2-Bu ^t ; 3-Bu ^t ; 2,4-di-Bu ^t	28
CN	CF ₃	H	34
CO ₂ H	Me	H; 2-Me	15, 24
CO ₂ Me	Me	2-Me; 3-Me; 2-Br	15, 24
CO ₂ Me	alkyl	H	48
CO ₂ Me	aryl	H	22
CO ₂ Me	CO ₂ Me	H; 2,5-di-Cl	50
PO (OMe) ₂	Ph	H; 2,5-di-Cl	26
PO (OMe) ₂	CO ₂ Me	H	50 a
PO (OMe) ₂	CONHC ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	H	50 a

a) X and Y are located on C(7) and R on C(1)~C(6).

b) 1,4-Diphenyl-1,2,3-triazol-5-yl.

効果である。1970年に Hoffmann¹³⁾, Günther¹⁴⁾は7位のパイ電子受容基がノルカラジエン型を安定化することに対する理論的解釈(前述)を発表し、翌年 Hoffmann³⁵⁾はシアノ基、カルボキシル基、およびホルミル基のパイ電子受容能がこの順に増大することを拡張ヒュッケル法によって予想した。これに対する実験的検証は Günther らにより行われた。彼らは7位にこれらの置換基を持つシクロヘプタトリエン~ノルカラジエン系の平衡を ¹H および ¹³C-NMR で観測した結果、7-シアノ体ではノルカラジエン型が検出されなかったが、7-カルボキシル体³⁶⁾と7-ホルミル体³⁷⁾の ΔG° 値はそれぞれ 0.91 kcal mol⁻¹ (-150 °C) および 0.55 kcal mol⁻¹ で、Hoffmann らが予想した順序と一致することを見だし

た³⁵⁾。

一方、Hoffmann, Günther らの理論と矛盾する実験結果も報告された。Roberts らは7-アリール-7-メトキシカルボニル体 (37 ⇌ 38) のパラ位の置換基を変えて平衡定数 $[K = [\text{CHT}]/[\text{NCD}]]$ を温度可変 ¹H-NMR で測定した結果、 ΔH° が *p*-H > *p*-NO₂ > *p*-CH₃O の順になると報告した³⁸⁾。電子求引性の順序からは ΔH° は *p*-NO₂ > *p*-H > *p*-CH₃O の順になると予想されること

³⁵⁾ 他の二種類の異性体も観測されるが、 ΔG° 値は置換基がエクアトリアルおよびエキソの位置のものについて測定された。

を安定化させることから、彼らはパイ電子供与基とシクロプロパン環との HOMO-LUMO 相互作用を提案している。Dill, Greenberg, Liebmam らは置換シクロプロパンのひずみエネルギーを *ab initio* (STO-3G) 法で求め、パイ電子供与基であるアミノ基の場合にも 2.9 kcal mol⁻¹ の安定化が見込まれるという計算結果を得ている⁴⁵⁾。このように 7 位の置換基の電子的効果は複雑であり、さらに実験と理論の両面からの検討が望まれる。

4.3. 7 位のアルキル置換基の効果 7-アルキルノルカラジエンが NMR で観測された例はこれまで無く、ほぼ 100% シクロヘプタトリエン型で存在している⁴⁶⁾。しかし、7 位に残る水素をシアノ基⁴⁷⁾ またはメトキシカルボニル基⁴⁸⁾ で置換するとノルカラジエン型との平衡が観測される。その場合、シアノ基はエンド方向にあるが、メトキシカルボニル基はエキソ方向を向いていることが分っている。アルキル基の種類を変えると、ノルカラジエン型の割合 (室温) は 7-シアノ体ではエチル

(12.6%) < *t*-ブチル (21%) < *i*-プロピル (24.6%) となるが、7-メトキシカルボニル体では *i*-プロピル (14%) < エチル (32%) < メチル (44%) となり、結果は単純ではない。7-シアノ体ではアルキル基と 1,6 位の水素との反発によってシクロヘプタトリエン型がより深い舟型に変形し、その不安定化によって平衡がノルカラジエン型に傾くと考えられているが、*t*-ブチル < *i*-プロピルという序列を説明できない。7-メトキシカルボニル体では、シクロヘプタトリエン型でアルキル基と C(3)-C(4) パイ電子雲との反発があると仮定すると、アルキル基がかさ高くなるほど平衡はノルカラジエン型にかたよる (すなわちメチル < エチル < *i*-プロピルの順になる) と予想されるが、実験結果は全く逆であり、説明が難しい系である。シクロプロパンにメチル基を導入するとひずみエネルギーが 2.4 kcal mol⁻¹ 低下するという *ab initio* (STO-3G) 計算もあり⁴⁹⁾、立体効果と電子効果が入り混った複雑な系であると思われる。ヘテロ置換基を持たない系の例として、43 はほとんどシクロヘプタトリエン型で存在するのに対して、7,7-ジメチル-2,5-ジフェニル体 (29) はほとんどノルカラジエン型である²⁷⁾。

4.4. 7 位以外の置換基効果 高速液体クロマトグラフィーをはじめとする分離技術の発達により、種々の置換シクロヘプタトリエン類の位置異性体を分離し、その valence tautomerism を調べることが可能になった。表 1 に示した 7-シアノ-7-メチル体および 7-メトキシカルボニル-7-メチル体の 1,2 または 3 位に置換基を導入した場合、ノルカラジエン型の割合は 1-CH₃ < H < 3-CH₃ < 2-CH₃ ≈ 2-Br < 2-Ph の順になり、1 位のメチル基以外はすべてノルカラジエン型を有利にする^{15,24)}。Schmid らは 2 位と 3 位の置換基はノルカラジエン型の共役ジエン系の安定化に寄与すると説明している⁴⁹⁾。

7,7-ジメトキシカルボニル体 (44 ⇌ 45; R=H) の平衡の ΔH° は -0.16 kcal mol⁻¹ であるが^{50b)}、2 位と 5 位を塩素原子で置換した系では ΔH° は -3.25 kcal mol⁻¹

となり^{50a)}、平衡は大幅にノルカラジエン型にかたよる。Regitz らは 2 位と 5 位の塩素原子は立体的な理由でシクロヘプタトリエン型を不安定化させるとしている^{50a)}。

筆者らは 7-*t*-ブチル-7-シアノ体にて *t*-ブチル基を導入するとノルカラジエン型の割合が著しく増大することを見いだした (表 2)²⁸⁾。特に 2 位と 5 位の効果は大きく、30 や 31 (前述) のようにほぼ 100% ノルカラジエン型で存在する場合もある。また 1,3,5,7-テトラ-*t*-ブチル体 (46) は 25°C で約 11% のノルカラジエン型を含む⁵¹⁾。2 位と 5 位の *t*-ブチル基はシクロヘプタトリエン型をより深い舟型とする結果⁵²⁾、そのひずみエネルギーの増加のために平衡がノルカラジエン型へ移行するものと考えられる。同様な例は種々の 7-(1,4-ジフェ

Table 2 Populations of norcaradienes in equilibrium with *t*-butylated 7-cyanocycloheptatrienes at 25°C²⁸⁾.

Position of Bu ^t groups	7-	2,7-	3,7-	2,4,7-(31)	2,5,7-(30)
Norcaradiene (%) ^{a)}	19.0 ^{b)}	88.6 ^{b)} 87.7 ^{c)}	46 ± 3 ^{b)}	97.7 ^{b)} 97.1 ^{c)}	100 ^{c)}

a) In CS₂-CD₂Cl₂. b) Calculated based on δH (6).

c) Calculated based on δH (1).

ニル-1,2,3-トリアゾール-5-イル) 体 (たとえば 47) についても報告されており, アルキル基の立体効果によるシクロヘプタトリエン型の不安定化によって説明されている⁵³⁾。

4.5. シクロヘプタトリエンとノルカラジエンのエネルギー差 母体のシクロヘプタトリエンとノルカラジエンのエネルギー差を実測した例はなく, この分野で残された興味ある問題の一つであるが, 三種類の計算方法による推定値が報告されている。Doering と Willcott は Franklin の結合エネルギーを用いる生成熱計算法によって, $11 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ という値を得た⁵⁴⁾。Klump と Chesick もこの方法を採用してシクロヘプタトリエンがトルエンに熱異性化する際の活性化熱を評価した⁵⁵⁾。Kollman らは MINDO/3 計算によって $12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ という値を得ている⁵⁶⁾。一方 Cremer らは *ab initio* (6-31 G*) 法により $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ と推定している⁵⁷⁾。種々のシクロヘプタトリエン～ノルカラジエン系のソルボリシス反応 (後述) や Diels-Alder 反応の反応性など, 実験からの推定値としては $3.9 \sim 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ⁵⁸⁾, $4.0 \sim 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ⁵⁹⁾ などが出されているが, NMR による平衡の実測が不可能に近い系だけに一層精度の高い *ab initio* 計算が望まれる。

5. 構造

ノルカラジエン類とシクロヘプタトリエン類の構造研究には NMR スペクトル, X線結晶解析, ラマンスペクトルなどが用いられるが, データが最も蓄積されているのは NMR スペクトルである。最近では *ab initio* SCF MO 法や経験的力場計算法も用いられるようになった。ここではノルカラジエン類とシクロヘプタトリエン類の両方について, 構造論的研究の一端を具体例を交えて紹介する。

5.1. NMR スペクトル 温度可変 NMR スペクトルを測定することによって, シクロヘプタトリエン型とノルカラジエン型との平衡定数が分ることは先述したが, それ以前に重要なことはスペクトルデータを (式 1) のそれぞれの異性体に帰属することである。多数の例が報告されているが, ここでは四つの例について紹介する。

7-*t*-ブチル-1-メチルシクロヘプタトリエンの ¹H-NMR を測定すると二種類のコンホマーの平衡 (48 ⇌

49) が観測され, ノルカラジエン型は検出されない⁶⁰⁾。30°C では H (7) は 2.57 ppm に, *t*-Bu 基の水素は 0.84 ppm に現れるが, -24°C では H (7) は 2.64 ppm と 0.92 ppm に, また *t*-Bu 基は 0.77 ppm と 1.06 ppm にそれぞれ分裂して現れる。0.77 ppm と 1.06 ppm の *t*-Bu 基のシグナルの積分比は -24°C で 77 : 23 である。シクロヘプタトリエン類では一般にアキシアルの H (7) (またはアルキル基水素) は C (3)-C (4) 二重結合によって遮蔽され, エクアトリアル方向にある場合よりも高磁場側に現れる。このことから δ 2.64 ppm の H (7) と δ 0.77 ppm の *t*-Bu 基は 48 に, δ 0.92 ppm の H (7) と δ 1.06 ppm の *t*-Bu 基は 49 にそれぞれ帰属された。

一方, 1-*t*-ブチル-7-メチルシクロヘプタトリエン (50 ⇌ 51) の ¹H-NMR スペクトルは温度依存性をほとんど示さず, 従って平衡はいずれか一方に大きくかたよっている⁶⁰⁾。30°C のスペクトルでは H (7) は δ 3.26 ppm に, Me (7) は δ 0.60 ppm に現れることから大部分は 50 のコンホマーで存在すると結論された。この結果はシクロヘキサン系でも見られるように, 隣接置換基の立体的相互作用がコンホマーに大きな影響を与えるという重要な知見である。

7-フェニル-2,5-ジ-*t*-ブチル体 (52 ⇌ 53) の -120°C の ¹H-NMR スペクトルではシクロヘプタトリエン型 (52) の H (7) は δ 2.49 ppm ($J_{1,7} = J_{6,7} = 5.6 \text{ Hz}$) に現れる。一方フェニル基がエクアトリアル方向にあることが分っている 7-フェニルシクロヘプタトリエン (54) の H (7) もほぼ同じ δ 値 (2.68 ppm) を示すことから 52

のコンホマーが決定された⁴²⁾。ノルカラジエン型の立体配置を決定するには比較の系としてシクロプロピル化合物がよく使われる。シクロプロピルベンゼン (55) のメチン水素は δ 1.71 ppm に現れるが 53 の H (7) は高磁場側 (δ 0.80 ppm) に現れ, ジエン系による遮蔽効果がうかがえる。また結合定数を見ると 53 では $J_{1,7} = J_{6,7} = 4.0 \text{ Hz}$ である。ここで 55 に注目すると $J_{trans} = 6.3 \text{ Hz}$, $J_{cis} = 9.45 \text{ Hz}$ であることから 53 の H (7) が H (6) とトランスの関係にあると結論される⁴²⁾。

7-シアノ-2,5-ジ-*t*-ブチル体 (56) は低温 ^1H -NMR で四種類の異性体がすべて観測される珍しい例である^{61a)}。四種類の H (7) の δ 値, 結合定数, 積分値から

それぞれの立体構造と大よその存在比が分る。さらに精度の高い比率は H (3, 4) の積分から, -120°C で 15.8 % (56-*exo*), 61.1 % (56-*eq*), 2.1 % (56-*ax*), 21.0 % (56-*endo*) と求められた⁶¹⁾。この結果から得られた重要な知見は, シクロヘプタトリエン型では 56-*ax* 型が 56-*eq* に比べて非常に不安定であるが, ノルカラジエン型では 56-*endo* が 56-*exo* よりもわずかではあるが安定であるという結果である。このことは 56-*endo* のシアノ基とジエン系との間の電荷移動相互作用を示唆している。シアノ基が特殊な効果を示す例として $57 \rightleftharpoons 58$, $59 \rightleftharpoons 60$ の例がある。すなわち, $57 \rightleftharpoons 58$ の平衡は 58 の側に, $59 \rightleftharpoons 60$ の場合は 59 の側に平衡がたよって

るがその理由は明らかでなかった^{2,62)}。しかし, 上述の 56 の系を参考にすると 57 は 59 よりも不安定であり, 58 は 60 よりも安定であると推察され, 実験結果を合理的に説明することができる。一方, 7 位にエチニル基, フェニルエチニル基を持つ 2,5-ジ-*t*-ブチルノルカラジエン系ではエンド: エクソ比が極めて小さい (表 3)^{61b)}。この結果からもシアノ基はエチニル基やフェニルエチニル基とは異なり, エンド型ノルカラジエン構造を安定化するという点で特異的である。なお表 3 の平衡定数

Table 3 Populations of *exo*, *eq*, *ax*, and *endo* tautomers of 7-substituted 2,5-di-*t*-butylcycloheptatrienes at -120°C ⁶¹⁾.

7-Substituent	Population (%) ^{a)}				Ratio	
	<i>exo</i>	<i>eq</i>	<i>ax</i>	<i>endo</i>	<i>endo</i> / <i>exo</i>	<i>exo</i> / <i>eq</i>
$\text{C}\equiv\text{CH}$	16.9	79.5	~ 0	3.6	0.21	0.213
$\text{C}\equiv\text{N}$ (56)	15.8	61.1	2.1	21.0	1.33	0.258
$\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	26.4	70.6	~ 0	3.0	0.11	0.374

a) In CS_2 - CD_3Cl_2 .

$\{[exo]/[eq]\}$ がエチニル<シアノ<フェニルエチニルと増大することから, これらの置換基のパイ電子受容能もこの順に増大すると考えられる^{61b)}。

5.2. X線解析などによる構造解析 X線結晶解析によってノルカラジエン型とシクロヘプタトリエン型の化合物の構造を直接調べる試みは 1962 年以來行われてきた。表 4 に従来調べられた化合物と, それらの特に興味ある構造要素を示した。ここで興味深いことは溶液中での構造と結晶状態での構造の対比である。溶液中でノルカラジエン型かシクロヘプタトリエン型のいずれか一方だけが観察される場合には結晶状態でもその形で存在する。しかし, 溶液中で平衡が観察される系の結晶状態での構造を確実に予想することは困難である。

母体シクロヘプタトリエン (11) の構造はマイクロ波スペクトル⁷¹⁾と電子線回折⁷²⁾によって調べられたが, 角度 α, β は両者の方法でかなり異なる (表 4)。他の化合物の値や, *ab initio* (STO-3G) 法 ($\alpha=47.7^\circ$, $\beta=27.3^\circ$)⁷³⁾ や力場計算法 [$\alpha=49.5^\circ$, $\beta=28^\circ$]⁷⁴⁾; ($\alpha=48.6^\circ$, $\beta=24.1^\circ$)⁷⁵⁾ の結果はマイクロ波スペクトル法の結果に近い。

6. 反 応

ノルカラジエン型とシクロヘプタトリエン型の平衡系の反応では, 試薬の種類や反応条件により時には一方が選択的に, 時には両方が競争的に反応する。それら多数の例が先に戸田³⁾によって詳しく解説されているので, 本稿では一重項酸素の環状付加反応, Berson-Willcott 転位反応およびソルボリシス反応について紹介する。

6.1. 一重項酸素の環状付加反応 Adam らは種々の 7 位置換シクロヘプタトリエン~ノルカラジエン系と一重項酸素との [2+4] 型環状付加反応を調べた結果, 原料中のシクロヘプタトリエン型 (C1, C1') とノルカラジエン型 (N1, N1') tautomer に由来する生成物 (C2, C2', N2, N2') が得られ, 生成物分布は置換基のパイ

電子受容能を反映することを見いだした⁷⁶⁾。表 5 に示すように, 出発物の中のノルカラジエン型 tautomer (N1, N1') に由来する生成物 (N2, N2') の割合は CHO~

Table 4 X-ray structures of norcaradienes and cycloheptatrienes.

Structure in crystal	C (1)-C ₆ (6) length (Å) ^{a)}	α (°) ^{a)}	β (°) ^{a)}	Structure in solution	Ref.
61	1.535	68.9	6.4	CHT $\rightleftharpoons$ NCD	63
62	1.501	71.9	4.2	NCD	64
63	1.520	68.5 ^{b,c)}	7.0 ^{b,c)}	CHT $\rightleftharpoons$ NCD	65
64	— ^{c)}	— ^{c)}	— ^{c)}	CHT $\rightleftharpoons$ NCD	66
65	1.542	— ^{c)}	— ^{c)}	annulene $\rightleftharpoons$ NCD	67
19	1.512	— ^{c)}	— ^{c)}	NCD	21
20	1.499	— ^{c)}	— ^{c)}	NCD	21
11	2.51 ^{d)} —	36.5 $\pm$ 2 ^{d)} 50 $\pm$ 5 ^{e)}	40.5 $\pm$ 2 ^{d)} 29.5 $\pm$ 4 ^{e)}	CHT	72 71
66	2.41	52.6	34.3	CHT	68
67 ^{f)}	2.42	47.9	24.4	CHT	69
68	2.47	45.7 ^{b,c)}	29.7	CHT	70
69	2.459	43.5	34.8	CHT	23
70	2.38	28	23	CHT $\rightleftharpoons$ NCD	23

a) C (1)-C (6) length, α , and β are as follows:

b) Quoted from the table in ref. 23. c) Not explicitly given in the reference. d) Electron diffraction method.

e) Microwave method. f) R = *p*-BrC₆H₄COCH₂-.

Table 5 Distributions of endoperoxides in the cycloaddition of $^1\text{O}_2$ to various cycloheptatrienes⁷⁶⁾.

7-Substituent	Product (%)				N2+N2' in product (%)
	C2	C2'	N2	N2'	
CN	~0	~0	42	33	100
CO ₂ CH ₃	~0	~0	84	~0	100
CHO	~0	~0	58	~0	100
di-CH ₃	60		40		40
H	86 ^{a)}		3.5		3.9
OCH ₃	67	~0	~0	~0	0
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	7.5		79.8		91
C ₆ H ₅	13.4		81.3		86
<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	18.6		79.3		81
Me	27.0		10.1		27
Et	46.4		19.3		29
Pr ^t	50.9		40.5		56
Bu ^t	27.3		69.4		73

a) Contains [2+6], [2+4], and [2+2] adducts in a ratio 37:40:9.

CO₂Me~CN>Ph>H>MeO, および *p*-ClC₆H₄->C₆H₅->*p*-MeOC₆H₄- の順であり, 定性的ではあるがこの順に原料中の N1 と N1' の割合が減少することを示している。アルキル置換基の場合には *t*-Bu>*i*-Pr>Et>Me の順になり, 7位の置換基がかさ高いものほどノルカラジエン型(N1, N1')を有利にすると解釈されている。7-シアノ体では N2 型と N2' 型がほぼ同量生成するのに対して他の化合物では N2' 型は全く得られていない。この結果は7-シアノ体の N1 型が N1' 型とほとんど同じ安定性を持っていることを示唆している。これは先に述べた7-シアノ-2,5-ジ-*t*-ブチル体(56)の valence tautomerism で 56-*endo* と 56-*exo* の存在比がほぼ等しいことと定性的に一致している。

6.2. Berson-Willcott 転位の立体化学 1965年 Berson と Willcott は 3,7,7-トリメチルシクロヘプタトリエン-1,5-*d*₂ (71) を 300℃ に加熱すると, 転位生成物として 72 と 73 が得られることを見だし(式

3)⁷⁷⁾, この反応をノルカラジエン型の六員環上に三員環が転位して回る機構(ring-walk rearrangement)(式4)で説明した。Woodward と Hoffmann はこの熱転位反応をスプラ型[1,5]シグマトロピー転位として扱い, 転位の際に7位の立体配置は保持されるであろうと予想した⁷⁸⁾。

Klärner はこの予想を検証するため, 光学活性 2,7-および 3,7-ジメチル-7-メトキシカルボニル体(74, 75)(これらはシクロヘプタトリエン型と平衡で存在する)の熱転位の際に出発物のラセミ化が起きるかどうかを調べた⁷⁹⁾。もし 75 → 75' の段階が7位の炭素での立体配置を保持して進めば 75 のラセミ化は起らないはずである(式5)^{*8}。しかし実際には速いラセミ化が起り, 7位の

炭素の立体配置は反転し, 75'' を与える(式6)ことが分った。同様に 74 の場合には反応の途中で回収した原料は一部ラセミ化していた。74 が鏡像異性体 74' を与えることは 74 → 75 → 75'' → 74' および 74 → 76 → 76' → 74' の二経路の各素反応が反転で進むとして説明された。

さらに Klärner らは 77 → 78 の熱転位も X=CO₂CH₃ の場合に 99% 以上反転, X=CN の場合にも 92% 以上の反転で進むことを明らかにした^{80)*9}。以上の結果は

*8 (式5)で 75 と 75' に対応するシクロヘプタトリエン類の立体配置は同一であるのでラセミ化が起らない。

*9 ベンゾフェノンによる光増感反応でも[1,5]転位が起り, 立体経路は反転である⁸¹⁾。

軌道の対称性保存則から予想されることは逆であり、Klärner らは 74~77 の Berson-Willcott 転位はジラジカル的な遷移状態 (たとえば 79) を経て進むと結論している。79 が遷移状態ではなく、炭素-炭素結合の囲りで

自由回転が可能な中間体であるとする、転位は立体特異的ではなく、実験事実を説明できない。79 は Doering⁸³⁾ が三員環化合物の熱的エビ化に対して提唱したジラジカル的な遷移状態 “continuous diradical” に似ていると考えられている。

Klärner らの結果に反して Baldwin らは光学活性 3,7-ジメチル-7-メトキシメチル-2-d 体 (80) の [1,5] 転位は立体配置保持であると一旦報告した⁸³⁾。これに対して Klärner らは光学活性 2,7-ジメチル-7-メトキシメチル体 (81) を用いた実験を行い、反転であると報告した⁸⁴⁾。結局 Baldwin らは再実験を行った結果 80 の場合にも反転であることを認めた⁸⁵⁾。

以上のように、これまでに行われたノルカラジエン類の [1,5] 転位で Woodward-Hoffmann 則に従う例は見られない*10。7位の置換基が一個だけの場合にはシクロヘプタトリエン型での [1,5] 水素転位が Berson-Willcott 転位に優先して起るため、残念ながら検討の対象にならない。

6.3. ソルボリシス反応 1967年に Sargent らは (7-シクロヘプタトリエンル) メチル-3,5-ジニトロベンゾエート 82 のソルボリシス速度 (60% アセトン-40% 水中) が関連化合物に比べて非常に速いことと、反応生成物中に一部スチレンが存在することを見だし、この反応の真の基質はノルカラジエン型異性体であろうと推定した⁸⁶⁾。しかし、ノルカラジエン型のエキソまたはエ

ンド体のどちらが主に反応するかということは明らかでなく、この問題は Warner⁸⁶⁾ と Paquette⁸⁷⁾ により検討された。

化合物 83, 84 のようにシクロヘプタトリエンの 1,6 位をメチレン鎖で結んだ系では -CH₂X 基の立体配置を固定することができる。CH₂X 基が無い場合、平衡は n=3 ではノルカラジエン型に、n=4 ではシクロヘプタトリエン型にかたよっている。X=3,5-(O₂N)₂C₆H₃CO₂- の化合物の水-アセトン溶媒中での S_N1 型ソルボリシスを Warner らは n=3 (83) について、Paquette らは n=4 (84) について検討した。主生成物として 83 からは

4-ビニルインダンが、84 からは 5-ビニルテトラリンが得られた。このような転位生成物が得られたことから、この反応が炭素陽イオン中間体を経る S_N1 型ソルボリシスであると考えられた。83, 84 のいずれの場合にもアンチ型はシン型より速く反応し、アンチ型対シン型の速度比は 83 では 80 (70% アセトン-30% 水中, 70℃), 84 では 3.4 (80% アセトン-20% 水中, 100℃) であった。83 ではアンチ型とシン型のいずれもほぼ 100% がノルカラジエン型で存在すると考えられるので、80 という速度比はノルカラジエン型異性体の反応速度比に対応すると考えられた。一方 84 の温度可変 ¹³C-NMR では anti-84 はほとんどシクロヘプタトリエン型であるのに対し、syn-84 は一部ノルカラジエン型で存在することが分った。このことを考慮に入れ、Paquette らは 84 の場合でもノルカラジエン型のアンチ/シン速度比は約 200 であろうと推定している。拡張ヒュッケル法計算によると、シン型カルボカチオン 85 ではジエン部分とカチオン中心との相互作用は反結合性であるため、アンチ型カルボカチオン 86 よりも 3.9 kcal mol⁻¹ 不安定であるとされている⁸⁸⁾。ソルボリシスでの高いアンチ対シン速度比はカルボカチオン中間体の安定性の違いに基づく

*10 bicyclo [2.1.0] pent-2-ene 系の [1,3] 転位と bicyclo [6.1.0] nona-2,4,6-triene の [1,7] 転位はともに反転で進む、Woodward-Hoffmann 則で一応説明がつく。

と解釈されている。

7. おわりに

以上ノルカラジエン化学の進歩について1970年以降の研究を中心に紹介した。本来ならば最初に挙げたホモトロピリデンその他の炭化水素化合物のCope転位、アゼピン～ベンゼンイミン、オキセピン～ベンゼンオキシド、チエピン～チアノルカラジエンなどの結合異性についても触れるべきであったが紙面の都合で割愛した。シクロヘプタトリエン～ノルカラジエン系の化合物は一般に合成法が比較的簡単で、構造、反応ともに調べ易いという長所があり、この系で蓄積された知見は必ず他の系の研究に対して波及効果を持つものと考えられる。

(昭和59年6月12日受理)

文 献

- 1) G. Maier, *Angew. Chem.*, **79**, 446 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **6**, 402 (1967)
- 2) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.*, **20**, 237 (1969)
- 3) 戸田 敬, 有合化, **30**, 412 (1972)
- 4) W. Braren, E. Buchner, *Chem. Ber.*, **34**, 982 (1901)
- 5) W. von E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain, R. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5448 (1956)
- 6) S. Winstein, *ibid.*, **81**, 6524 (1959)
- 7) W. von E. Doering, M. J. Goldstein, *Tetrahedron*, **5**, 53 (1969)
- 8) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer, V. F. Harrison, *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 673
- 9) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 652, 1149 (1965)
- 10) T. Mukai, H. Kubota, T. Toda, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3581
- 11) H. Prinzbach, U. Fischer, R. Cruse, *Angew. Chem.*, **78**, 268 (1966); H. Prinzbach, U. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1692 (1967)
- 12) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965)
- 13) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 2907
- 14) H. Günther, *ibid.*, **1970**, 5173
- 15) F.-G. Klärner, *ibid.*, **1974**, 19
- 16) M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7791 (1981)
- 17) W. Grimme, H. G. Köser, *ibid.*, **103**, 5919 (1981)
- 18) E. Ciganek, *ibid.*, **89**, 1454 (1967)
- 19) R. Burdon, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 594; H. J. Dauben, D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 497 (1961)
- 20) K. J. Karel, M. Brookhart, *ibid.*, **100**, 1619 (1978)
- 21) P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.*, **94**, 879 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 868 (1982)
- 22) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2207 (1971)
- 23) W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp, J. J. Stezowski, *Chem. Ber.*, **115**, 99 (1982)
- 24) F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, *ibid.*, **110**, 107 (1977)
- 25) H. J. Reich, E. Ciganek, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5166 (1970)
- 26) H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer, T. Keller, *Angew. Chem.*, **83**, 585 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **10**, 563 (1971)
- 27) L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5128 (1971)
- 28) K. Takeuchi, M. Arima, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3081 (1981)
- 29) F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, 331
- 30) 川瀬 毅, 伊与田正彦, 小田雅司, 日化会第49春季年会講演予稿集, II, p.1450 (1984)
- 31) F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, H. Kollmar, *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, 338
- 32) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 458 (1964)
- 33) F. R. Jensen, L. A. Smith, *ibid.*, **86**, 956 (1964)
- 34) E. Ciganek, *ibid.*, **87**, 1149 (1965)
- 35) R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *ibid.*, **93**, 6941 (1971)
- 36) R. Wehner, H. Günther, *ibid.*, **97**, 923 (1975)
- 37) M. Balci, H. Fischer, H. Günther, *Angew. Chem.*, **92**, 316 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 301 (1980)
- 38) G. E. Hall, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2203 (1971)
- 39) T. H. Lowry, K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", Harper & Row, Publishers, New York, p.654 (1976)
- 40) H. Günther, W. Peters, R. Wehner, *Chem. Ber.*, **106**, 3683 (1973)
- 41) H. G. Richey, Jr., in "Carbonium Ions", Vol. 3, G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Ed., Wiley-Interscience, New York, Ch. 25 (1972)

- 42a) K. Takeuchi, H. Fujimoto, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4981 (1981)
- b) K. Takeuchi, H. Fujimoto, T. Kitagawa, H. Fujii, K. Okamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 461
- 43) K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1989 (1968)
- 44) S. W. Staley, M. A. Fox, A. Cairncross, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4524 (1977)
- 45) J. D. Dill, A. Greenberg, J. F. Liebman, *ibid.*, **101**, 6814 (1979)
- 46) H. Günther, M. Görlitz, H. -H. Hinrichs, *Tetrahedron*, **24**, 5665 (1968)
- 47) K. Takahashi, K. Takase, H. Toda, *Chem. Lett.*, **1981**, 979
- 48) H. Tsuruta, S. Mori, T. Mukai, *ibid.*, **1974**, 1127
- 49) G. M. Mukherjee-Müller, T. Winkler, J. Zsindely, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1763 (1976)
- 50a) G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.*, **109**, 2039 (1976)
- b) M. Görlitz, H. Günther, *Tetrahedron*, **25**, 4467 (1969)
- 51) K. Takeuchi, T. Kitagawa, T. Toyama, K. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 313
- 52) 熊谷 勉, 田中彰治, 佐竹恭介, 向井利夫, 第16回非ベンゼン系芳香族化学討論会予稿集, p.53 (1983)
- 53) C. D. Bedford, P. A. S. Smith, *J. Org. Chem.*, **48**, 4002 (1983); C. D. Bedford, E. M. Bruckmann, P. A. S. Smith, *ibid.*, **46**, 679 (1981)
- 54) W. von E. Doering, M. Willcott, III, cited in ref. 58
- 55) K. N. Klump, J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 130 (1963)
- 56) D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland, P. A. Kollman, *ibid.*, **102**, 1255 (1980)
- 57) D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.*, **94**, 877 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 865 (1982)
- 58a) P. M. Warner, S. -L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5099 (1973); *ibid.*, **102**, 331 (1980)
- b) *Idem*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3455
- 59) T. Tsuji, S. Turatake, H. Tanida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2033 (1969)
- 60) W. E. Heyd, C. A. Cupas, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1559 (1969); **93**, 6086 (1971)
- 61a) K. Takeuchi, T. Kitagawa, Y. Senzaki, H. Fujimoto, K. Okamoto, *Chem. Lett.*, **1983**, 69
- b) K. Takeuchi, Y. Senzaki, K. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 111
- 62) E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **759**, 1 (1972)
- 63) G. Maas, K. Fischer, M. Regitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1140 (1974)
- 64) C. J. Fritchie, Jr., *Acta Crystallogr.*, **20**, 27 (1966)
- 65) W. Dresissig, P. Luger, D. Rewicki, Ch. Tuchscherer, *Cryst. Struct. Commun.*, **2**, 197 (1973)
- 66) Y. Kitahara, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 833 (1975)
- 67) E. Vogel, T. Sholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.*, **94**, 878 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 869 (1982)
- 68) J. Stegemann, H. J. Lindner, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 2161 (1979)
- 69) R. E. Davis, A. Tulinsky, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 839; *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4583 (1966)
- 70) J. E. Weidenborner, R. B. Larrabee, A. L. Bedrowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4140 (1972)
- 71) S. S. Butcher, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1833 (1965)
- 72) M. Traetteberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4265 (1964)
- 73) J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *ibid.*, **104**, 3785 (1982)
- 74) N. L. Allinger, J. T. Sprague, *ibid.*, **95**, 3893 (1973)
- 75) H. J. Lindner, *Tetrahedron*, **37**, 535 (1981)
- 76a) W. Adam, F. Adamsky, F. -G. Klärner, E. -M. Peters, K. Peters, H. Rebollo, W. Rüngeler, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.*, **116**, 1848 (1983)
- b) W. Adam, H. Rebollo, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4907 (1982)
- c) W. Adam, H. Rebollo, H. Dürr, K. -H. Pauly, K. Peters, E. -M. Peters, H. -G. von Schnering, *ibid.*, **23**, 923 (1982)
- d) W. Adam, M. Balci, B. Pietrzak, H. Rebollo, *Synthesis*, **1980**, 820
- e) W. Adam, M. Balci, B. Pietrzak, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6285 (1979)
- f) W. Adam, M. Balci, *J. Org. Chem.*, **44**, 1189 (1979)
- g) W. Adam, M. Balci, J. Rivera, *Synthesis*, 807 (1979)
- h) W. Adam, M. Balci, *Angew. Chem.*, **90**, 1014 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **17**, 954 (1978)
- 77a) J. A. Berson, M. R. Willcott, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2751, 2752 (1965)
- b) *Idem*, *ibid.*, **88**, 2494 (1966)
- c) J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 152 (1968)
- 78) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 781

- (1969)
- 79) F.-G. Klärner, *Angew. Chem.*, **86**, 270 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **13**, 268 (1974)
- 80) F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, *Chem. Ber.*, **112**, 1168 (1979)
- 81) F.-G. Klärner, S. Yaslak, *ibid.*, **112**, 2286 (1979)
- 82) W. von E. Doering, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1168 (1974); *ibid.*, **97**, 5512 (1975)
- 83) J.E. Baldwin, B.M. Broline, *ibid.*, **100**, 4599 (1978)
- 84) F.-G. Klärner, B. Brassel, *ibid.*, **102**, 2469 (1980)
- 85) J.E. Baldwin, B.M. Broline, *ibid.*, **104**, 2857 (1982)
- 86) G.D. Sargent, N. Lowry, S.D. Reich, *ibid.*, **89**, 5985 (1967)
- 87a) L.A. Paquette, G.L. Thompson, *ibid.*, **95**, 2364 (1973)
- b) G.L. Thompson, W.E. Heyd, L.A. Paquette, *ibid.*, **96**, 3177 (1974)
- 88) W.-D. Stohrer, J. Daub, *Angew. Chem.*, **86**, 54 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **13**, 86 (1974)

『有機合成化学協会誌』合本用ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1カ年分(12冊)がとじられるようになっています。
合本ファイル1部 600円 (送料実費下表参照)の上, 前金にてお申込み下さい。

小包料金表

(58. 10. 1改訂)

地域別	地帯別都道府県名	1～8部2kgまで	9～18部4kgまで
第1地帯	東京都23区内	400円	520円
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	500円	660円
第2地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国4県	650円	810円
第3地帯	北海道, 山口, 九州7県, 沖縄	800円	960円

106 東京都港区麻布台2-2-12 三貴ビル 有機合成化学協会 合本用ファイル係