最近のフェナレニル系の化学

中 筋 一 弘*

Recent Development of Phenalenyl Chemistry.

Kazuhiro NAKASUJI*

A feature of phenalenyl system arises from the stability of three redox states, cation, radical, and anion, each of which is characterized by the number of electrons occupied in a NBMO. Although a wide range of phenalenyl chemistry have already been explored, the phenalenyl still plays a unique role in search for theoretically interesting molecules. This review is concerned with the new aspects of phenalenyl chemistry which are related to 1) the properties of the cation and the anion, 2) the utilization in organometallic compounds as a ligand, 3) the design of multistage redox systems, 4) the extension to the heterocycles containing thiadiazine skeleton.

はじめに

対称性の高い (D_{3h}) 奇交代炭化水素フェナレニル(1)*¹はその特性として非結合性軌道 (NBMO, 2) を 1 つ持つ。図 1 にこの NBMO および三重縮退した MO がナフタレンとアリル MO から生成する様子を簡単に軌道相関図として示した。すなわちなフタレンの HOMO ($1a_{1u}$)

およびアリル NBMO (a_2) からフェナレニルの NBMO ($3a_2$)*²が生成する。この軌道に存在する電子の個数に応じて 3 種のレドックス状態カチオン ($1a$), ラジカル ($1b$) およびアニオン ($1c$) となるが、これらは熱力学的に安定と予想される。実際、 $1a^{1+}$, $1c^{2-}$ が合成されているし、 $1b^{3,4)}$ も速度論的不安定性を持ち低温でも容易に二量化するとはいえ、ESR によりその存在が確認されている。このような特性を利用した研究は既に極めて広範に行われてきたが⁵⁻⁷⁾、この単純でユニークな骨格は、現在でも幅広い研究者の研究対象となっている。以下この 5 年間 (1979 ~ 1983) に報告された主要な研究、すな

わち 1) カチオンまたはアニオンの性質に関係した研究、2) 有機金属化合物のリガンドとして用いられた研究、3) 多段階両性レドックス系の開発についての研究および、4) テヘロ原子を導入したチアジアジン系への拡張についての研究といった最近のフェナレニル系の化学に

Fig. 1

* 1 構造式の表記法についての説明 フェナレニル系の表わし方は現在のところ統一されていない。NBMO (2) の特徴に着目すれば、フェナレニルカチオン、ラジカル、アニオンの +, ·, - は 2 に示した周辺の炭素上一つおきに存在し、中心炭素には存在しないことになる。しかし π 電子は全体に分布しているという観点から、ここでは基本的には炭素全体に点線を付した 1 のように表記することにした。

* 2 対応関係を明瞭にするためフェナレニルを C_{2v} とした指標を用いた。

* 大阪大学理学部化学科 ()

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

についてその概略を紹介する。これらの中で、1) はフェナレニルの基本的性質の新たな応用であるが、2) は新しい有機金属化合物の探索につながり、3), 4) は新しい分子性導体の開発につながると期待される。なお本稿では個々の化合物の合成法はその概要を示すのみとし、性質に主眼を置いて述べることを主目的とした。

1. カチオンまたはアニオンの性質に関係した研究

カルボカチオンの親電子反応としては、既に電子供与基を持つシクロプロピルカチオンの親電子芳香族置換反応が報告されている⁸⁾。すなわちビスジイソプロ

ピルアミノ体 (3a) の conc. D₂SO₄ 溶液を D₂O で希釈すると、重水素化体 (3b) が単離された。 σ -錯体 (4) は直接には観測されていないが、この反応はシクロプロピル系上での親電子反応として説明された。このような反応の拡張としてフェナレニルカチオンが用いられた。3-ヒドロキシフェナレノン (5) を SO₂ 中の magic acid に -60°C で溶解すると、プロトン化されたジカチオン (6a) の生成が ¹H-NMR により観測された。-20°C に昇温すると 6a に加えモノカチオン (7a) が生成する。この過程は温度変化に対し可逆的に起こる。すなわち 7a への可逆的なプロトン化である。同様の反応は、

7b, 7c においても観測されたが、電子供与基が一つ以下の 7d, 7e ではジカチオンは生成しなかった。この種の反応はトリチルカチオン (8), セスキザンチルカチオン (9) においても進行することが確認されている。すなわち図に示したカチオン中心からメタ位に相当する水

素が交換する。

Favorskii zwitterion (10)¹¹⁾ の安定な誘導体の単離をめざしてフェナレニルカチオンの安定性を利用しようとした 2-フェナレニウムオキシド (11) の合成が試みられた。フェナレニルカチオンの寄与を考慮するとシクロプロパン体 (12) より開裂型の 11 の安定性が期待されたからである。重要な前駆体 2-フェナラノン (13) から

SCH₃ 誘導体を経て 11 の共役酸 (14) の生成が濃硫酸中で ¹H-NMR により確認された。しかし 14 の単離および 11 への変換には至っていない¹²⁾。一方 13 を臭素と処理すると 13 の二量化を経て生成したフェナフルバレン構造を持つ青色固体 (15) が得られた¹³⁾。

非局在下したカルボアニオンの光閉環反応の研究に 1c が用いられた¹⁴⁾。類似の反応としてアリルグリニャール化合物 (16) の閉環があるが¹⁵⁾、いずれにしても反応例は少ない。またシクロプロピルアニオンの熱開環は conrotatory が許容であることと対応して、18 の開環反応がかなり遅いことが既に報告されており¹⁶⁾、この研究にとって好都合である。塩基として KO^tBu/HO^tBu を用いアニオン (1c) の生成を少量に抑え、且つ 18 が容易にプ

ロトン化される条件を選んで、450 nm 以上の光の照射が行われた。その結果、ベンゾフェノン存在下 (0.012 M), 17 は低濃度 (0.012 M) ではほぼ定量的に 19 に変化した。この反応は 1c の励起状態からの反応と推定されているが、ベンゾフェノンは閉環を促進するというよりは重合

化の抑制剤として機能している。

19 はラジカルアニオンのペリ環状反応の研究に用いられている¹⁷⁾。比較化合物 23⁻ の場合, disrotatory 開環は禁制であり, 25℃までは 23⁻ が安定に存在することが確認されている¹⁸⁾。一方, 19⁻ の同様の開環は環のひずみなど, その活性化エネルギーに及ぼす効果から推定すれば 23⁻, 24⁻^{19a)} などに比べ容易に進行すると考えられる。室温および低温で 19 が Na-K により還元され, その生成物が ESR, NMR により追跡された。ESR による 16, 22⁻, NMR による 19, 1c, 22 の観測およびこの反応がフェナレン (17) 自身の還元^{19b)} と良く類似して

いることなどから次のような反応機構が考えられた。すなわち 19 の 1 電子還元, disrotatory 開環, 1,2-シフトによりそれぞれ中間体として 19⁻, 20, 17⁻ が生成する機構である。しかし反応は低温 (-110℃) でも速く上記 3 種の中間体の直接の検出には成功していない。このような高い反応性は 23⁻ の安定性および 23 のシクロプロパン部分が, 環内, 環外の両方で開裂することと比べても興味深い。

ホモフェナレニルの研究も行われた²⁰⁾。PMO 理論か

らは 27 が 3 種のホモ系の中で最も安定と予測され

た²¹⁾。紙面の都合で詳細は省略するが, 30 からは 31²²⁾, 34 からは 3 種のカチオン 35a~c^{22a)}, 36 からは 37²³⁾ といずれも電荷が十分に非局在下したと考えられるホモフェナレニル系の観測には至っていない。なお, アニオン (38) からメタノメタシクロファン (40) が合成され, 熱および光反応が研究されている^{24, 25)}。

2. 有機金属化合物のリガンドとして用いられた研究

シクロペンタジエニル, インデニル, シクロヘプタトリエニルなど単環および二環性 π 電子化合物は金属と σ または π-結合を形成して金属錯体のリガンドとなる。これらのリガンドと金属との結合は転位が可能であり, いわゆる “fluxional” 性を示す²⁶⁾。三環性のフェナレニルがリガンドとなる場合, その配位様式に多様性がありこれまでに σ および π-型錯体として η¹-σ-アリル型 (49)²⁷⁾, η²-π-アルケン型 (44, 45, 47)²⁸⁾, η³-π-アリル型 (48^{29, 30)}, 51³¹⁾) および η⁶-π-アレーン型 (50)²⁷⁾ などが合成されている。これらの中でフェナレニルが NBMO を持つという特性と直接関係しているのは η³ 型錯体である。51 はこれまでに広範に研究されてきたいわゆるパラジウム-π-アリル錯体と同様の結合様式を持つカチオン型の白金錯体である。

極く最近、母体フェナレニルをリガンドとする中性のパラジウム錯体(48)が、室温の保存ができない程度に不安定ではあるが、フェナレニルパラジウムクロライドダイマー(46)より合成された。 η^3 型フェナレニル錯体の構造としてNBMOのトポロジーを考慮すると基本的には52a~52cが考えられる。特に52a, 52bのエネルギー差は拡張Hückel計算からは比較的小さいことが示された。48の $^1\text{H-NMR}$ は低磁場側にABX, 高磁場側にAB₂のシグナルを示し、その強度比が2:1であることより48は52a型の構造と決定された。48, 51の動的挙動に興味があるが、現在のところ明確な異性化現象は

観測されていない。フェナレニルの3つの6員環上を動くようなfluxional性実現のためおよび52b型構造の検討のためにも、今後より安定な η^3 型錯体合成が必要である。

ケイ素化合物(43)の場合、熱および光による動的挙動が研究されている³²⁾。このような σ 型構造の場合、原理的には幾種類かのメタル基シフト(C-3, 9, 13への1,3-シフトおよびC-2, 11への1,2-シフト)が可能である。53aの熱反応は2-位の $^1\text{H-NMR}$ による時間変化の解析により、比較的めずらしいシリコンの1,3-シフト³³⁾($E_a \approx 27 \text{ kcal/mol}$)であること、およびC-3ではなくC-9

への単一の1,3-シフト機構であることが明らかにされた。1,3-シフトのときシリコンの反転が起こるとすると、このときの立体的要因はC-9へのシフトを優先するであろう。光反応はより複雑であるが、53bを用いた実験も含めて、C-3, C-9への1,3-シフトが競争して起こっていること、およびC-9へのシフトの方が速いことが分った。いずれにしてもフェナレニル骨格上を回るようなfluxional性を実現させるためには、より低い活性化エネルギーでシフトする適当なモデル化合物が必要であり、ウラニウムとかトリウムなど³⁴⁾を用いる今後の展開が待たれる。

3. 多段階両性レドックス系の開発

π 電子系有機化合物の重要な構造特性の一つは比較的容易に2電子以上の授受を段階的に行って酸化または還元を受けることにある³⁵⁾。このような特性を顕著に示す分子がいわゆる多段階レドックス型ドナーまたはアクセプターである³⁶⁾。ところで多電子酸化および多電子還元を共に受ける系は多段階両性(amphoteric)レドックス系と呼ばれる³⁷⁾。このとき両性的な性質すなわち両性度(amphotericity)の便利な実験的尺度としてレドックス電位を採用する。すなわちある分子の酸化電位(E^{ox})と還元電位(E^{red})から E^{sum} ($E^{\text{sum}} = E^{\text{ox}} + (-E^{\text{red}})$)を求め、 E^{sum} が小さいほど両性度が高いと判断する。できるだけ E^{ox} を小さくしてドナー性を強め、できるだけ E^{red} を大きくしてアクセプター性を強めた分子ほど高い両性度を持つということになる。共役 π 電子系の基本となる共役炭化水素は、原理的に多段階の両性的性質を示しうが、このような性質が報告されているのはアントラセ

ン、ピレン、ペリレン等の偶交互炭化水素³⁸⁾と56, 57のような交差共役ポリエン類³⁹⁾に限られていた。因みにグラファイトは形式上 $E^{\text{sum}} = 0$ であり、このようなレドックス系の究極のモデルと考えられる。高い両性度を持つ分子の設計にフェナレニル系の特性がそのまま利用できる。すなわちフェナレニルの3つのレドックス状態の特性を一つの分子に持たせようというわけである。具体的な分子としてビスフェナレニリデンエタン(BPLA, 59)³⁷⁾、エテン(BPLE, 60)⁴⁰⁾およびペンタレノジフェナレン(PDPL, 58)⁴¹⁾が合成された。例えばPDPLは次のよう

な簡単な考えから分子設計された。縮合芳香族化合物ペロピレン (61) から出発して考えると、そのレドックス式から明らかなように酸化および還元側のレドックス状態はいずれもフェナレニルの3つのレドックス状態の寄与による安定化を受けている。両性度を高めるためには、これに加え中性閉殻状態での芳香族安定化を小さくすればよい。このため例えば 61 の中央のベンゼン環を 8π 電子系のペンタレンに置き換えると PDPL となる。すなわち中性状態でペンタレン骨格による不安定化、一方レドックス状態ではペンタレンの寄与がなくなり、2 個のフェナレニルによる安定化の寄与を受ける。すなわち、 E^{sum} の減少が期待される。フェナレノンから容易に導かれる共通の中間体から BPLA, BPLE が、またこれらの酸化的縮環によって PDPL が合成された。この合成ルートは全てフェナレニルの構造特性を利用したものである。

サイクリックボルタンメトリーにより重要な性質であるレドックス電位を測定した。3つの炭化水素は一部非可逆であるとはいえ、いずれも中性分子からみて酸化側2段階、還元側2段階の計4段階のレドックス系として挙動した。さらに比較化合物と比べ酸化も還元も受けやすくなっており、両性度が非常に高い多段階レドックス系であることが明らかになった。特に PDPL の E^{sum} は 0.99 V であり、分子内にドナーおよびアクセプターとしての置換基を持つ TCVDMA (62) の 1.66 V よりもかなり小さくなっていることは特筆に値しよう。さらに PDPL の E^{red} は炭化水素であるにもかかわらず、 -0.43 V であり、キノン系アクセプター 1,4-ベンゾキノン (-0.38 V) および 1,2-ナフトキノン (-0.46 V) に匹敵する値であることも特徴的である。これら3種の化合物から導かれるイオンラジカル種の ESR の研究も行われている⁴²⁾。今後の問題は例えば PDPL が結晶中でどのように配列しているか、固体状態で両性的性質を示すか⁴³⁾、といった固体物性を明らかにすることである。新しい系の分子設計を含め、いずれにしてもこの分野の研究はこれから始まるというよい。

4. フェナレニルに関連したチアアジジン類の研究

硫黄と窒素のみから構成される一次元高分子電導体 (SN)_x (63a) は鎖方向に高い電導度を持ち、異方性のあ

る金属的性質を示す⁴⁴⁾。この (SN)_x はいわゆるパイエルズ転移を起こさず、化学的にも比較的安定であるといった特徴を持つ。前者の特徴は、鎖間相互作用による次元性の増加と対応する。後者は (SN)_x の自己分解がエネルギー的に有利でないことを意味する。すなわち、例えば鎖間に N-N 結合が合成 (63b) して分解するといった可能性が考えられるが、これは熱力学的に好ましくない。このような特性を持つ (SN)_x の部分構造 -NSN- (64a) を共役 π 電子系に組み込んだ中性またはラジカル分子の研究が活発に行われている。64a には 64b~64e

のような極限構造がかかる。究極の研究目標の一つは分子性導体の構成分子として利用することにあると思われるが、現在のところ、分子構造、電子構造および結晶構造の研究が中心である。

ナフトチアアジジン (65) は中性状態で閉殻分子となり、フェナレニルアニオン (1c) と等電子構造となる。65 と 66 の基底状態の電子構造は PE スペクトル、延伸膜法による偏光スペクトルおよび分子軌道計算により考察された⁴⁵⁾。比較化合物トリアジン (68) には 3d 軌道の関与した 64b に対応する構造の寄与がないが、65, 66 のスペクトルデータは 68 のそれと極めて良く一致している。このことはこれらのチアアジジンの電子構造に 64b 型の構造は重要な寄与をしていないことを示唆する。PPP-CI 法による計算もこのことを支持し、65, 66 は構造 64c, 64d で表わされることを示している。一方 66 の MCD の研究も上記の結果と一致した⁴⁶⁾。また 67 の場合には結合次数の計算結果から、64e の寄与の大きいことが示唆されている⁴⁶⁾。

65 のカチオンラジカルは 1b と、65 のアニオンラジカルはフェナレニルのジアニオンと等電子構造となる。

通常のヘテロ原子のパラメーターを用いたHMO計算からは、フロンティア軌道の特徴は次のようになっている。**65**のHOMO(**69a**)はフェナレニルのNBMO(2)に対応づけられ、**65**のLUMO(**69b**)はフェナレニルの縮退したLUMOの一つに対応づけられる。そしてこの場合ヘテロ原子上の係数が大きくなっている点異なる。このような特徴は**66**はもちろんのこと、**67**にもかなりの程度で共通して存在する。ESRによる**65**~**67**のカチオンラジカルおよびアニオンラジカル(**67**[±]は観測されていない)の研究から、上記のようなフロンティア軌道の性質が実験的に証明された⁴⁷⁾。例えば**65**[±]のカップリング定数(*a*)は $a_{H(4,9)}=0.508$, $a_{H(6,7)}=0.674$ および $a_{C(4,9)}=0.75$, $a_{C(6,7)}=0.93$ mT である。因みに**1b**のそれは $a_{H(1,3,4,6,7,9)}=0.629$ および $a_{C(1,3,4,6,7,9)}=0.966$ mT である。

はじめに述べたように奇交代炭化水素の特徴は原理的には安定なカチオン、ラジカルおよびアニオンの3種のレドックス状態が存在すること、およびそれらのレドックス状態のジオメトリーが良く類似していることにある。しかし炭化水素からなる平面中性ラジカル(例えば**1b**)は速度論的には極めて不安定である。中性ラジカルを安定化するための化学修飾としてヘテロ原子の導入が考えられる。チアアジン系とは少し異なるが、ここで多段階レドックス系として挙動する1,2-ジチオール(ジチオフェナレニル(**70**)の研究を紹介する⁴⁸⁾。先ずカチオン(**70a**)が**71**

から安定な橙色固体(黄色溶液)として合成、単離された。**70a**は -0.22 , -0.77 , -1.55 V(非可逆)に3つのレドックス電位を示した。このことは**70a**⇌**70b**→**70c**のレドックス反応に対応し、開裂構造の**70b**からみれば、 E^{sum} は 0.55 Vでありかなり小さな値となっている(フェナレニル(**1b**)の E^{sum} は 1.6 Vである)。すなわちフェナレニルへ2つの硫黄原子を導入した中性ラジカル(**70b**)の酸化および還元状態が相対的に安定化したと解釈できる。カチオン(**70a**)の基底状態での構造については、¹H-, ¹³C-NMRおよびMO計算から、-S-S-部分のフェナレニルカチオン部分への影響は比較的小さいこと、すなわち電荷密度の大きな位置はフェナレニル骨格のいわゆる活性位(C-1,3,4)となっていることが示された。この**70a**は化学的にまたは電気化学的手法により、ラ

ジカル**70b**に還元され室温、溶液中での性質が調べられ、フェナレニル骨格からジスルフィド結合側へのスピン密度の移動は20%程度とそれほど大きくないことが示された。結局、**70b**はジスルフィド結合の安定化効果を受けてはいるが、炭素原子を主体とした安定な平面型フリーラジカルの単量体の最初の例とされている。

フェナレニル骨格に-NSN-結合を導入したカチオン(**72a**)は固体として単離はされていないが、溶液中での性質が調べられた⁴⁹⁾。**72a**の¹H-NMRは**1a**, **73a**, **70a**と同様正電荷が分子の周辺に非局在化していることを示す。一方比較化合物の**74**ではかなりの正電荷が窒素原子に

局在している。**72a**の¹³C-NMRも正電荷が分子全体に非局在化していることを示すので、このカチオンには硫黄の3d軌道が混ざることができるとはいえ、実測のデータが提案されている。**72a**を*n*-Bu₄NBF₄を含むCH₃CN中で電解還元すると**72b**の生成を支持するESRシグナルが得られた。hfcは**1b**, **73b**, **70b**と良く類似しているが、HMO-McLachlan法で計算したスピン密度は**72b**のみが実測と一致しない。このことを計算に際しd軌道を考慮しなかったことと対応づけると、**72b**にも4価硫黄の寄与が無視できないとされている。

形式的にピレンの炭素原子を2組の-NSN-および-NSeN-で置き換えたナフトビスチアアジン系,**75**⁵⁰⁾, **76**⁵¹⁾が**77**から合成された。**75**のレドックス電位は $E^{ox}=0.75$ V, $E^{red}=-0.77$ Vと比較的に容易に酸化および還元を受けることが分る。両性度の目安となる E^{sum} は 1.52 Vである。**75**[±], **75**[±]のESRの*g*値は自由電子のそれとほと

んど等しい。**75**[±]の場合、そのLUMOの対称性から硫黄の3d軌道が混ざることができるとはいえ、実測のデータはこれを否定している。すなわち**75**には**64b**の寄与が小さい。¹H-NMRではナフタレン環が4.45 ppmに現われ、**78**と同様常磁性環電流の存在を示す。**75**のこのような性質、すなわち還元の容易さ、常磁性環電流の存在および低エネルギー電子遷移などは**78**と良く類似している。このことは両者にエネルギーの低い励起状態が存

在することを意味している。しかし基底状態の性質も同じというわけではなく、事実、基底状態の性質にとって重要な HOMO の特徴に着目すると 78 には 78a または 78

b の, 75 には 64e 型の寄与の大きいことが分る。MO 計算でも 78 は芳香族性とオレフィン性を持つことが示されている。78 の化学的不安定性はオレフィン性の存在による速度論的なものである。一方 75 は化学的に安定であるが、これは-NSN-結合鎖の速度論的安定性に由来する。75 のように化学的には安定であるが、励起状態の関与する物理的性質が反芳香族の挙動を示す性質に対して“ambiguous aromatic character”という表現が与えられている⁵⁰⁾。セレン類似体(76)には N-Se 結合と N-S 結合の差が反映されているが基本的には 75 と類似の性質を示す^{51,52)}。

75⁵³⁾, 76⁵⁴⁾については結晶構造が調べられているが次のような興味深い構造が明らかにされた。先ず分子は平面である。結合距離は 64e 型の寄与が最も大きいことを示す。分子は C 軸に積層してカラムを形成している(79)。面間距離は 3.40 Å でありグラファイト (3.35 Å) と類似している。79 に示した分子の重なり様式は菱面体晶系のグラファイトと同じである。一つのカラム内の分子間の S...S 距離は 3.79 Å であり、van der Waals 半径の和 (3.70 Å) より少し長い。カラム間の相互作用に大きな特徴がある。すなわちカラム間の S...N 距離は 3.10 Å と van der Waals 半径の和 (3.35 Å) よりかなり短くなっており、その結果 80 に示したように分子がリボン状に平面配列している。このリボンがさらに C 軸に積層しているわけである。一連の-NSN-結合を持つ環状分子の結晶構造

から、分子内 S-N 結合が長くなるほどカラム間の S...N 距離が短くなるという事実が明らかにされた。以上のような分子構造、結晶構造の特徴は -NSeN- 結合を持つ分子にも保持されていることが分った。なおフェナレニルとは直接関係ないが興味あるヘテロサイクル 81 も合成されている⁵⁵⁾。

5. おわりに

以上、フェナレニルの構造特性が非常に広範な構造および物性研究の対象となっていることの一端を簡単に紹介した。第 3 節で述べたわれわれの研究は Hünig³⁵⁾, Haddon³⁶⁾ および井口⁵⁷⁾ らの研究にヒントを得て開始したものである。本稿では紹介しなかったが Haddon はフェナレニルを基本骨格とする分子が organic metal および superconductor の分子設計に利用できることを理論的に示している。これはあくまで理論であって、彼の考えがそのまま実現するとは考え難い。しかし大胆な仮説はその限界を認識して用いれば、次の新しい“モノ”を生み出すエネルギーを内蔵しているといえる。3, 4 節の内容はある意味ではこれと関連する。例えば私見ではあるが単成分高電導体が系統的に開発されるとすれば、この 3, 4 節の研究の延長線上に一つの答えがあるのではと考える。最後に原稿を通読下さり有益なご助言をいただいた村田一郎教授に感謝いたします。

(昭和 59 年 8 月 2 日受理)

文 献

- 1) R. Pettit, *Chem. Ind. (London)*, **1956**, 1306; *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1972 (1960)
- 2) V. Boekelheide, C. E. Larrabee, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1245 (1950)
- 3) D. H. Reid, *Chem. Ind. (London)*, **1956**, 1504
- 4) F. Gerson, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1463 (1966)
- 5) D. H. Reid, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **19**, 274 (1965)
- 6) S. Hünig, E. Wolff, *Chimia*, **22**, 33 (1968)
- 7) I. Murata, “Topics in Non-Benzenoid Aromatic Chemistry”, T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata, eds., Vol. 1, p 159, Hirokawa, Tokyo (1973)
- 8) R. Weiss, C. Priesner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 445 (1978); R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, *ibid.*, **17**, 446 (1978)
- 9) R. M. Pagni, R. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 506 (1979)
- 10) R. J. Smith, R. M. Pagni, *ibid.*, **101**, 4769 (1979)
- 11) J. G. Aston, J. D. Newkirk, *ibid.*, **73**, 3900 (1951); A. W. Fort, *ibid.*, **84**, 4979 (1962); H. O. House, W. F. Gilmore, *ibid.*, **83**, 3972, 3980 (1961); 理論的考察は例えば, N. Boder, M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, *ibid.*, **92**, 3854 (1970)
- 12) D. Mitchell, J. H. Eilert, N. L. Bauld, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2865
- 13) A. S. Kende, R. Greenhouse, J. A. Hill, *ibid.*, **1979**, 2867
- 14) D. H. Hunter, R. A. Perry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 877

- 15) S. Cohen, A. Yogeve, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2013 (1976)
- 16) G. Wittig, V. Rautenstrauch, F. Wingler, *Tetrahedron, Suppl.*, **7**, 189 (1966); M. Newcomb, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2968 (1974)
- 17) J. R. Dodd, R. M. Pagni, C. R. Watson, Jr., *J. Org. Chem.*, **46**, 1688 (1981)
- 18) R. D. Allendoerfer, L. L. Miller, M. E. Larscheid, P. Chang, *ibid.*, **40**, 97 (1975)
- 19a) N. L. Bauld, C. E. Hudson, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3147
- b) R. L. Shanon, R. H. Cox, *ibid.*, **1973**, 1603
- 20) I. Murata, K. Nakasuji, *Israel J. Chem.*, **20**, 244 (1980)
- 21) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3608 (1975)
- 22a) K. Nakasuji, I. Murata, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2155
- b) I. Murata, K. Nakasuji, *ibid.*, **1973**, 1591
- 23) K. Nakasuji, M. Katada, I. Murata, *ibid.*, **1978**, 2515
- 24) K. Nakasuji, M. Katada, I. Murata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 946 (1979)
- 25) J. Wirz, G. Persy, E. Rommel, I. Murata, K. Nakasuji, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 305 (1984)
- 26) 例えば "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", L. M. Jackman, F. A. Cotton, eds., Academic Press, New York (1975)
- 27) S. Lin, P. Bondjouk, *J. Organometal. Chem.*, **187**, C11 (1980)
- 28) J. B. Woell, P. Boudjouk, *ibid.*, **172**, C43 (1979)
- 29) K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Chemistry Lett.*, **1983**, 1489
- 30) K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Tatsumi, A. Nakamura, *Organometallics*, **1984**, in press
- 31) A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 142
- 32) J. A. Butcher, Jr., R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3998 (1979)
- 33) J. Slutsky, H. Kwart, *ibid.*, **95**, 8678 (1973)
- 34) T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, *ibid.*, **95**, 5529 (1973)
- 35) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 875 (1978)
- 36) 中筋一弘, 中塚正勝, 村田一郎, 有合化, **41**, 204 (1983)
- 37) K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1432 (1982)
- 38) O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.*, **96**, 4289 (1974); B. S. Jensen, V. D. Parker, *ibid.*, **97**, 5211 (1975)
- 39) S. Hünig, M. Horner, P. Schilling, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 556 (1975); S. Hünig, P. Schilling, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 1103; B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, G. Klug, *ibid.*, **1981**, 256
- 40) K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *Chemistry Lett.*, **1982**, 969
- 41) K. Nakasuji, K. Yoshida, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5136 (1983); 解説としては村田一郎, 現代化学, No.160, 30 (1984)
- 42) F. Gerson, J. Knobel, A. Metzger, I. Murata, K. Nakasuji, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, in press
- 43) D. J. Sandman, A. F. Richter, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7079 (1979); Y. Matsunaga, *Nature (London)*, **211**, 182 (1966)
- 44) R. L. Green, P. M. Grant, G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 89 (1975)
- 45) R. Bartetzko, R. Gleiter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 468 (1978)
- 46) B. F. Plummer, J. Michl, *J. Org. Chem.*, **47**, 1233 (1982)
- 47) F. Gerson, G. Plattner, R. Bartetzko, R. Gleiter, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2144 (1980)
- 48) R. C. Haddon, F. Wudl, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 429; R. C. Haddon, F. Wudl, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, R. E. Cais, F. B. Bramwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7629 (1978)
- 49) M. L. Kaplan, R. C. Haddon, A. M. Hirani, F. C. Schilling, J. H. Marshall, *J. Org. Chem.*, **46**, 675 (1981)
- 50) R. C. Haddon, M. L. Kaplan, J. H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1235 (1978)
- 51) M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. C. Schilling, J. H. Marshall, F. B. Bramwell, *ibid.*, **101**, 3306 (1979)
- 52) J. P. Boutique, J. Riga, J. J. Verbist, J. Delhalle, J. G. Fripiat, J. M. Andre, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *ibid.*, **104**, 2691 (1982)
- 53) A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *ibid.*, **101**, 7277 (1979)
- 54) A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *ibid.*, **102**, 5070 (1980)
- 55) I. Ernest, W. Holick, G. Rihs, D. Schomburg, G. Shoham, D. Wenkert, R. B. Woodward, *ibid.*, **103**, 1540 (1981)
- 56) R. C. Haddon, *Nature (London)*, **256**, 394 (1975); R. C. Haddon, *Aust. J. Chem.*, **28**, 2343 (1975)
- 57) H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **24**, 222 (1951); H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *ibid.*, **29**, 213 (1956)