OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	ヘプタレン原子価異性体の合成と物性
Author(s)	若林, 成知
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/52
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

ヘプタレン原子価異性体の合成と物性

1987年

大阪大学理学部

若　林　成　知

目次

第１章　序 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

1.1　共役系炭化水素と原子価異性体 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

1.2　本研究の目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8

文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・14

第２章　Ｄｅｗａｒヘプタレンの合成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17

2.1　合成計画 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

2.2　シアノーＤｅｗａｒヘプタレンの合成 ・・・・・・・・・・・・・・・ 19

2.3　母体およびフェニル誘導体合成の試み ・・・・・・・・・・・・・・・ 29

2.4　実験の部 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32

文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43

第３章　ヘプタールバレンの合成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

3.1　合成計画 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

3.2　シアノヘプタールバレンの合成検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 49

3.3　シアノヘプタールバレンの合成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53

3.4　実験の部 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 59

文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70

第４章　ヘプタレン原子価異性体の性質と異性化反応 ・・・・・・・・・・ 72

4.1　核磁気共鳴および電子スペクトル ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72

4.2　光電子スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー ・・・・ 75

4.3　発光スペクトル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 78

4.3.1　モデル化合物の合成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 80

4.3.2　異常発光 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 82

4.3.3　蛍光量子収率および寿命 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 84

4.4　熱異性化反応 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 86

4.4.1　シアノーＤｅｗａｒヘプタレンの熱異性化反応 ・・・・・・・ 86

4.4.2　シアノヘプタールバレンの熱異性化反応 ・・・・・・・・・・ 89

4.5　光異性化反応 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 94

4.5.1　シアノーＤｅｗａｒヘプタレンの光異性化反応 ・・・・・・・ 95

4.5.2 シアノヘプターールバレンの光異性化反応 ・・・・・・・・・99
4.6 ＰＰＰ－ＳＣＦ－ＣＩ計算 ・・・・・・・・・・・・・・・・・100
4.7 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・102
4.8 実験の部 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・106
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・113
第５章 ヘプタレンの合成と性質 ・・・・・・・・・・・・・・・・・116
5.1 １－シアノヘプタレンの合成 ・・・・・・・・・・・・・・・116
5.2 １－シアノヘプタレンの性質 ・・・・・・・・・・・・・・・119
5.2.1 ^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル ・・・・・・・・・・・・・・・119
5.2.2 電子スペクトル ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・120
5.2.3 光電子スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー ・121
5.2.4 光化学的性質 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・122
5.3 実験の部 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・124
文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・125

List of Publications ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・126
謝辞 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・128

第1章　序

1．1　共役系炭化水素と原子価異性体

すべての環状共役系炭化水素は、Coulson の分類に従うと交互(alternant)、および非交互(nonalternant)炭化水素の二種類に大別することができる(Fig.1)[1]。

環状共役系炭化水素 ┬ 交互炭化水素 (alternant hydrocarbon, AH)
　　　　　　　　　└ 非交互炭化水素 (nonalternant hydrocarbon, nonAH)

Fig.1　環状共役系炭化水素の分類

ここで、交互炭化水素とは、共役系を形成しているすべての炭素原子（sp^2 混成中心）に交互に星印を付ける操作の可能なものであり、この操作が不可能なもの（すなわち、星印または非星印の sp^2 混成中心が隣り合ってしまうもの）が非交互炭化水素である。それらの典型例を Fig.2 に示した[2]。ベンゼン環のみから成る(１)，(２)やシクロブタジエン(３)，シクロオクタテトラエン(４)などの共役分子は交互系に属し、ペンタレン(５)，アズレン(６)，ヘプタレン(７)などの双環系、アセナフチレン(８)，ブライアジエン(９)，アセヘプチレン(１０)などの縮合多環系のように奇数員環を含む共役分子が非交互系に属することは、それらの構造から容易に理解できる。さて、交互炭化水素に分類される分子は、分子軌道法（ＭＯ法）を適用する時、以下に示すような著しい規則性が現れて、取扱いが容易であるという特徴を有している[3]。偶交互炭化水素（共役する炭素原子が偶数個のもの）に限ると、

i）ＭＯのエネルギーは、絶対値が等しく符号が異なる幾つかの対に分けられる（Paring Theorem）

ii）すべての炭素原子のπ電子密度は１であるため、双極子モーメントはπ電子の分布に関する限り零である（Coulson-Rushbrooke Theorem）

iii）２原子ｒ，ｓの相互分極率 $\pi_{s,r}(=\pi_{r,s})$は、ｒとｓとが同一の原子であるか、または星付けの関係で同一の組に属する時には負の値をとるが、異な

る組に属する時には正の値をとる（law of alternating polarity）となる。それに反し、非交互炭化水素では以上の特性がすべて失われる。たとえば、（６）のＭＯレベルには Paring Theorem は適用されず、また炭化水素でありながら 1.0 Ｄの双極子モーメントを有する[4]。このような双極子モーメントの存在は、他の非交互炭化水素でも一般的に認められている。しかしこの双極子モーメント、更には安定性などに関して理論的研究は活発に行われてきたものの、交互炭化水素に見られるような単純な規則性はなかった。最近になってやっと安定性の尺度としてかなり信頼のおける理論が提案され、安定性について理論，実験の間に一致が見られるようになったに過ぎない[5]。

一方、環状共役系炭化水素の分類法としては、他に Hückel の分類法（４n，４n＋２π系）があり、単環性化合物の安定性に関して大きな成功を収めている[6]。４n＋２π系として、例えばベンゼン系炭化水素に関する研究は古くから行われ、その数は有機化学から物理化学の領域に亘り莫大なものとなっているのは周知の通りである。それに反し、４nπ系として、例えば（３）に関する研究は、Hückel 則から予測されるように分子が不安定であるため困難であり、有機化学者の長い間の合成的挑戦はよく知られているところである[2]。

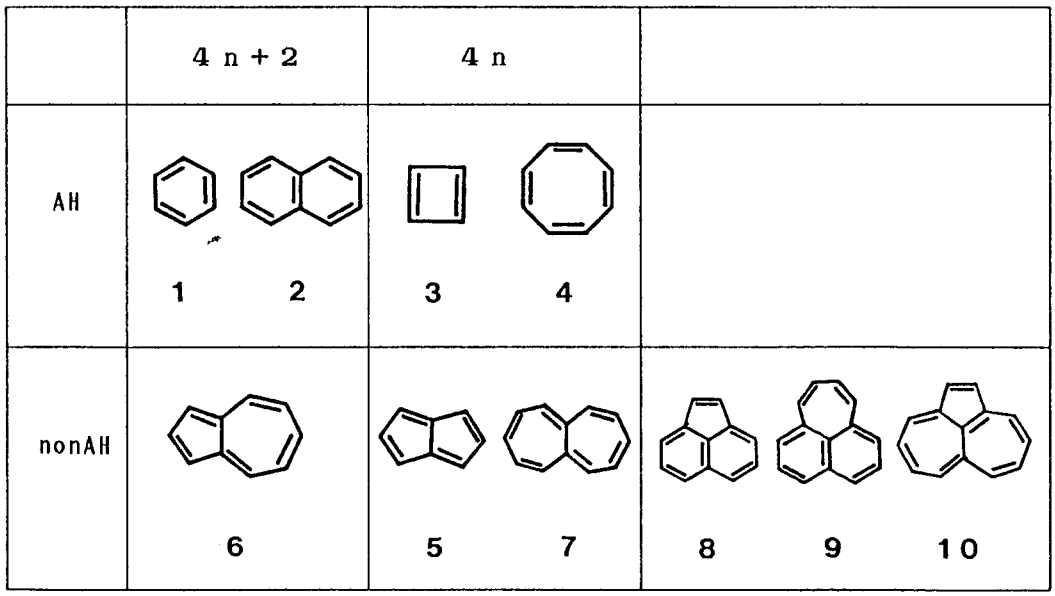


Fig.2 Classification of Cyclic Conjugated Systems

このように、Coulson および Hückel の分類は、何れも基底状態における分子の安定性を予測する上においては有効であった。しかし、最近の測定技術の向上理論の進展に伴い、化合物の詳細な性質が検討されるに至った。その結果、多くの興味ある知見が得られると共に、上の分類上、異なる範疇に入る化合物、例えば(3)と(5),(7)が、ある場合には似た挙動を示すことが指摘されるに至っている。Table-1 に典型的な例を示す。(6)[7],(8)[8]においては Kasha 則に反する蛍光が観測され、そのメカニズムに関しレーザーを用いた詳細な実験が行われた。また、(6)は交互異性体である(2)に比べ $\Delta E(S_1-T_1)$ が小さく[9]、電子スペクトルにおいては、可視部にまで伸びた吸収を示す。基底状態における(3)の電子状態は Kollmar, 正宗らにより spin dynamic polarization (sp) の観点から検討され、Hund 則が成り立たないことが提案されている[10]。これと同様な状況が、中島, 豊田らにより、(5),(7)などの非交互炭化水素の励起状態においても示唆

and nonAH

Table 1. Ground and Excited States Properties of some Representative AH

compound	λ_{max}[a](ε)	dipole moment	fluorescence	$\Delta E(S_1-T_1)$[b]
(2)	312(280)nm	0	$\phi s_1=0.19, \tau s_1=96$ ns[13]	31kcal/mol
(6)	697(152)	1.0 D(GS)[4]		2
		-0.42(S_1)[14]	ϕs_1[c] $\fallingdotseq 10^{-6}$[15], τs_1[d]$=1.9$ ps[16]	
		-0.31(S_2)[14]	$\phi s_2=0.031$, $\tau s_2=1.4$ ns	
(7)	352(4140) long tailing up to 1000	−	−	-10.6[e]
(8)[8]	470	−	$\phi < 10^{-4}$, $\tau s_1=0.9$ ns $\tau s_2=0.2$ ns	−

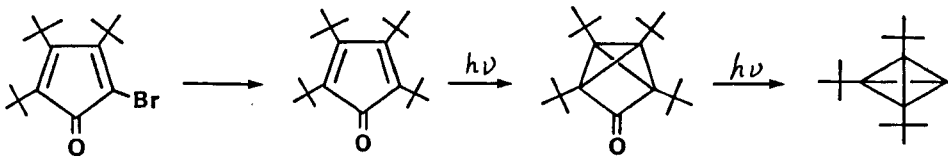
[a] longest wavelength in 1st. absorption band. [b] energy gap between S_1 and T_1. [c] fluorescence quantum yield. [d] fluorescence lifetime. [e] calculated value[11]

されている[11]。更に、(6),(7)の励起状態における幾何学構造も理論的に求められ、上に示した観測結果に対し、一つの理論的根拠を与えるものとして重要な

意味を有しつつある[12]。これらの理論，実験の接点は、今日、有機化学のみならず物理化学の分野において、最も注目されているトピックスの一つとなっている。

このように、非交互炭化水素は基底，励起状態において特異な挙動を示し、或は特異な挙動の発現が期待される炭化水素である。従って、非交互炭化水素に関する研究は、今後、理論，レーザーの発展に伴う新たな展開が十分期待できる分野である。しかし Table-1 からもわかるように、実験の困難さに加え、化合物の合成の困難さや不安定性により、(6)以外の非交互炭化水素に関する実験は、極めて少ない現状である。以上の観点からすると、$4n\pi$ 系の非交互炭化水素(7)が特殊な位置を占めていることは容易に推察できる。

環状共役系炭化水素を組み立てている結合を適当に組み替えることによって、極めて珍しい構造を持つ“原子価異性体”と総称される炭化水素が生まれる。Fig.3 に誘導体としてのみ知られているものをも含め、今日既知の典型的な原子価異性体の幾つかと、合成された年を示す。この中で“夢の化合物”と称され、最も合成困難視されていたテトラヘドラン(16)の誘導体(11)が、式－1に示すように、テトラ－t－ブチルシクロペンタジエノンの光分解反応によって合成されたことは、記憶に新しいところである[17]。



(1)

11

このような原子価異性体は、おもに次に示す(i)－(iv)の観点から興味が持たれ研究されてきた。

(i) 原子価結合法（VB法）における共役炭化水素の極限構造として

(ii) 高歪み化合物の合成戦略として

(iii) 分子構造と結合様式の理解

(iv) 異性化反応のポテンシャルエネルギー面、および基底,励起状態における挙動の解明

中でも、ベンゼン系芳香族化合物の原子価異性体は、これらの観点から詳細な検

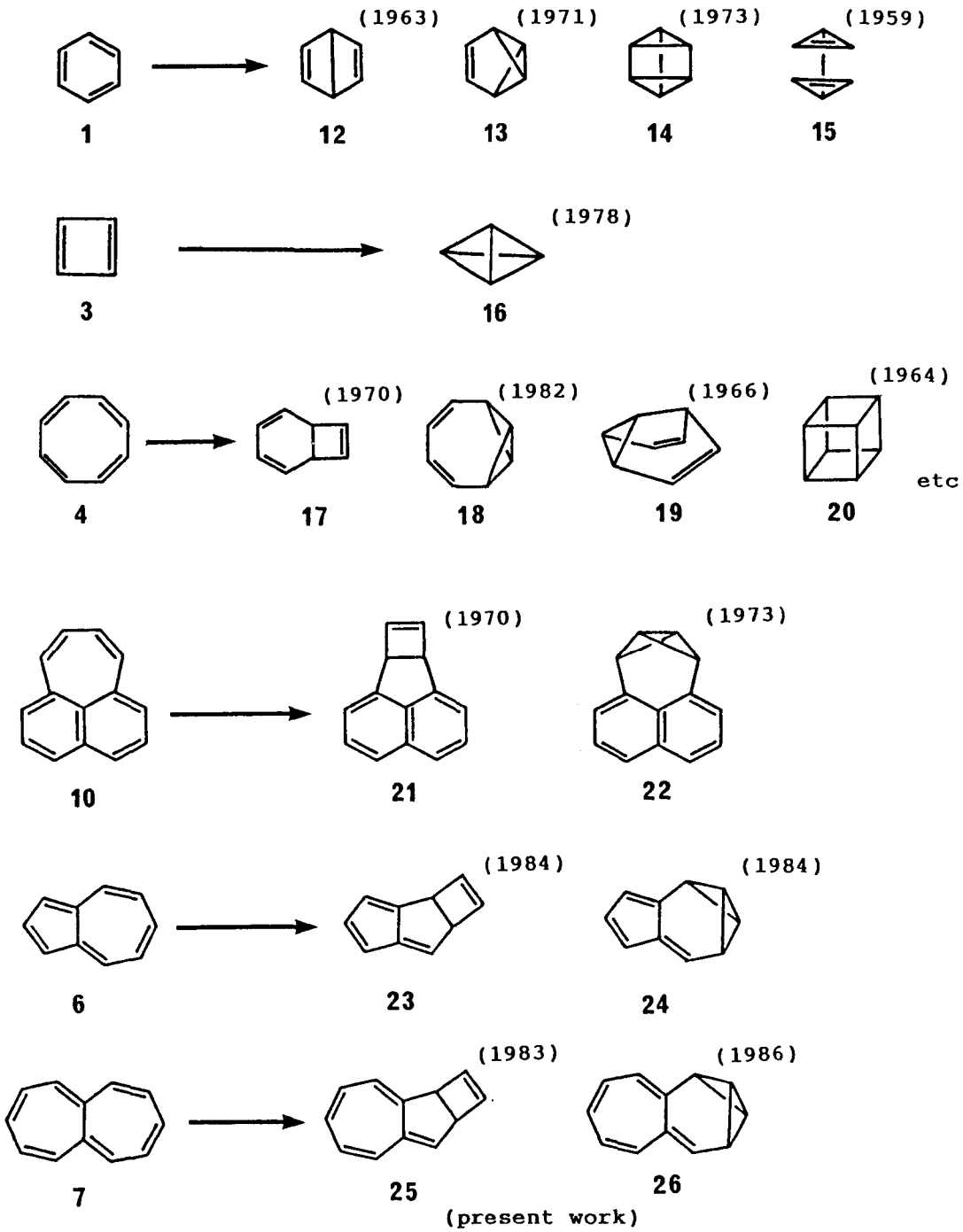
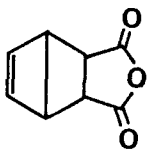


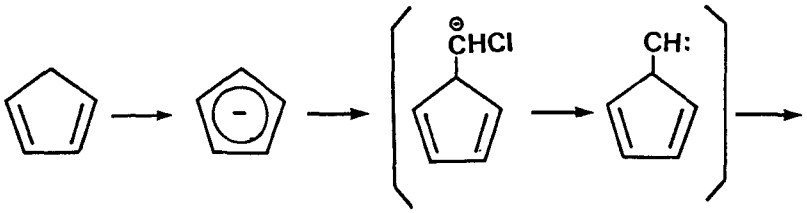
Fig.3 Typical Examples of Valence Isomers

討が加えられた系である。そこで、(1)の原子価異性体を例として、そのたどった歴史を振り返りながら、(i)-(iv)を以下に概観することにする。

(12),(14)は 1860年代にベンゼンの構造式としてそれぞれ Dewar および Ladenburg によって提唱され、後に Pauling のVB法において、ベンゼンの共鳴構造の一つとして、わずかながらその安定化に寄与すると考えられた分子である[4]。また、(13)についても、既に1840年に Hückel によってベンゼンの異性体として考えられることが指摘されている[4]。そして、ベンゼンの構造問題が、古典有機化学構造論としての一応の結論に到達した後は、これらの分子はしばらく注目されない存在となった。しかし、その後、約100年を経た1960年代になって、有機化学者や理論化学者の興味を引きつつあった高歪み化合物の化学と相まって、合成化学者にとってはこれらの原子価異性体は高難度の標的分子として、再び注目を集める存在となった。1963年、(12)の合成が van Tamelen により式-2に従って行われ[18]、引き続いて1971年に(13)[19],1973年に(14)[20]の合成が Katz により、それぞれ式-3,4に



12 (2)



13 (3)

14 (4)

従って達成された。式－２，３，４に示した合成法は、何れも芳香族化合物の原子価異性体合成に際し懸念される「個々の分子に特有な芳香族化」を最小限に抑えるように考え出された方法である。（１２），（１３）はこれまで（１）の光異性化によってわずかながら生成することが認められていたが[21]、式－２，３によって量的な合成が可能となり、次に述べる詳細な物性検討が可能になったわけである。

すなわち合成の完了後は、原子価異性体の化学における第３番目の関心事である歪みと分子構造に関し活発な研究が展開された。そのための研究手段としては、核磁気共鳴，赤外吸収，マイクロ波，光電子分光法などが用いられ、構造と性質に関し興味ある多くの新知見がもたらされた。例えば、（１３）は Fig.4 に示すように通常の分子においては、観測され得ない極めて特異な結合様式を持つ分子であることが明らかにされた[22]。歪んだσ結合とπ結合の間の相互作用（共役）が観測されたのもこの系である。

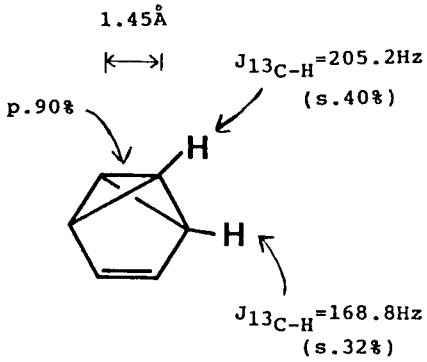
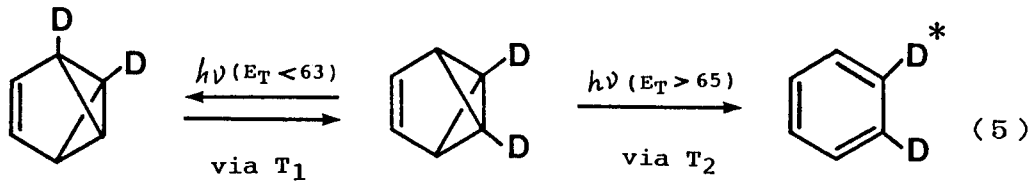


Fig.4 Molecular Structure of（１３）

１９７０年代になると、原子価異性体の化学における第４番目の関心事である（１）との熱，光相互変換が検討されるに至る。ベンゼン異性体から（１）への異性化（芳香族化）に際しては、原系の開放される歪みと、生成系で新たに得られる共鳴エネルギーのため、多大の熱が分子外に放出される。そのため、この系の異性化においては、異性化反応のポテンシャルエネルギー面は急勾配となり、他の$(CH)_n$炭化水素の場合と異なり、安定な中間体が存在しないなどの特徴を有する。その上、原系と生成系の反応座表上の位置が近い事から、相互変換に際しそれらの間の因果関係が明瞭にあらわれる可能性がある。実際、この相互変換のポテンシャルエネルギー面に関する研究は、理論面においては精度の高い計算法の導入により[23]、また実験面においては、レーザーの発展と共に見事な成果を収めた。ここでは詳細は略すが、（１２）の熱反応に際して見い出された化学励起[24]，（１３）の光反応に際し見い出された波長依存性，T_2サーフェスにおける断熱過程（式－５）[25]などは、ベンゼン系芳香族化合物の原子価異性体の化学の産物として、忘れてはならない重要な成果である。しかし、この特異な過程発現のメカニズム

に関しては、定性的な議論はなされているものの[23]、スピン反転や反応座標上の各点からの失活過程の問題が関連するため、理解はなかなか難しい。従って、新たなモデル化合物の合成、及び新たな系における実験が必要と考えられた。



(5)

13

ここまで述べてきたように、近年、合成化学上の興味から再出発したベンゼン異性体の化学は、その後大きな歪みをもつ結合の本性や、(1)への異性化の機構解明へと発展し有機構造論，反応論において多くの実りある知見をもたらしたということができる。

それに対し、非交互炭化水素の原子価異性体の化学は、ベンゼン異性体との対比の点から大きな興味が持たれるが、化合物の合成の難しさのため著者らのグループによって着目される以前は、全く未知の分野であった。非交互炭化水素の原子価異性体には、基底，励起状態において非交互共役系の特異な電子状態を反映して、ベンゼン異性体においては観測されなかったような新奇な物性発現を期待することができ、ベンゼン異性体とは異なった展開も可能であろうと思われる。

このような従来、全く知られていない新しい骨格をもつ有機分子の設計，合成が有機構造論，反応論，更には理論化学など他分野に与える影響の大きなことは、先に述べたベンゼン異性体の化学が雄弁に物語っている。従って、非交互炭化水素の原子価異性体の合成及び物性検討は、魅力的かつ重要な研究課題である。

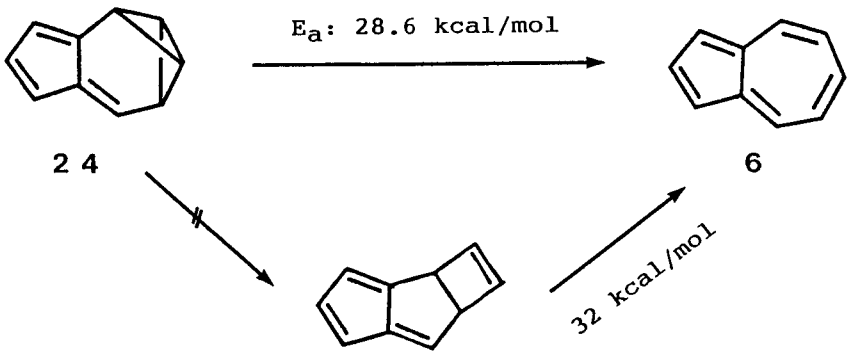
1．2　本研究の目的

既に非交互炭化水素の原子価異性体としては、Fig.3 に示したように(10)，(6)のDewar型異性体(21)[26],(23)[27]及びバレン型異性体(22)[28]，(24)[27]などが知られている。(21)の合成は1970年、Meinwald によって、また(22)の合成は 1973年、Pagni および著者らのグループによって行われ、

全く同時に報告された。

（２３），（２４）の合成は、最近、著者らのグループによって達成され、それらの物性が検討され始めたばかりである[27]。現在、得られている知見は以下のようである。

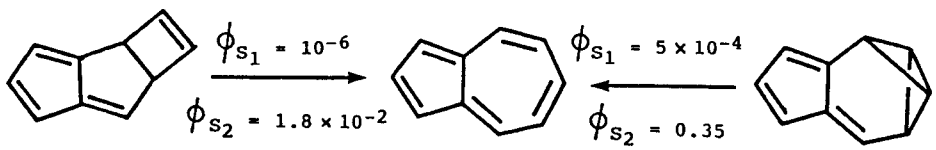
（２３），（２４）を熱分解すると（６）のみが得られ、その際の活性化エネルギー（Ｅａ）は、それぞれ 32 kcal/mol，28.6 kcal/mol である。一般に、環に組みこまれたビシクロブタンは、熱によって対応するシクロブテン型に異性化するのが普通であるが[29]、（６）の異性体の場合にはＥａの比較から、（２４）は（２３）を経



２４　　６　　（６）

２３

由せず、直接（６）に異性化していることが判明した（式－６）。この基底状態における反応挙動は、（２４）のフルベン部が６πとして pericyclic 反応に直接関与したものとして解釈された。一方、（２３），（２４）から（６）への光異性化に際しては、波長依存性が見いだされ（式－７）、これは励起状態におけるフルベン部の寿



（７）

２３　　６　　２４

命を反映したものと考えられている[27]。このように、（２３），（２４）は基底，励

起状態に於て興味ある物性をあらわにしつつある。

ここで考えやすいように、(２３),(２４)をそれぞれシクロブテン，ビシクロブタンに歪みのかかったフルベン（６π）が相互作用した系とみなしてみる。従って(２３),(２４)におけるフルベン架橋をヘプタフルベン架橋（８π）に置き換えた系(２５),(２６)では、どのような物性を示すか期待される。このように、分子を形式的に各部分に分けて 諸物性を理解する方法は、(１),(４)の異性体(１２),(１３)、及び(１７),(１８)においては既に行われており、静的な問題及び基底状態における反応挙動を理解する上で、有効であることはよく知られている。

ヘプタフルベンは、以下の点でフルベンとは対照的な分子である。まず Fig.5 にフルベン[30]およびヘプタフルベン[31]の Hückel MO のエネルギーと係数を示した。これらのフロンティア軌道の対称性は、全く逆転している。また、フルベン

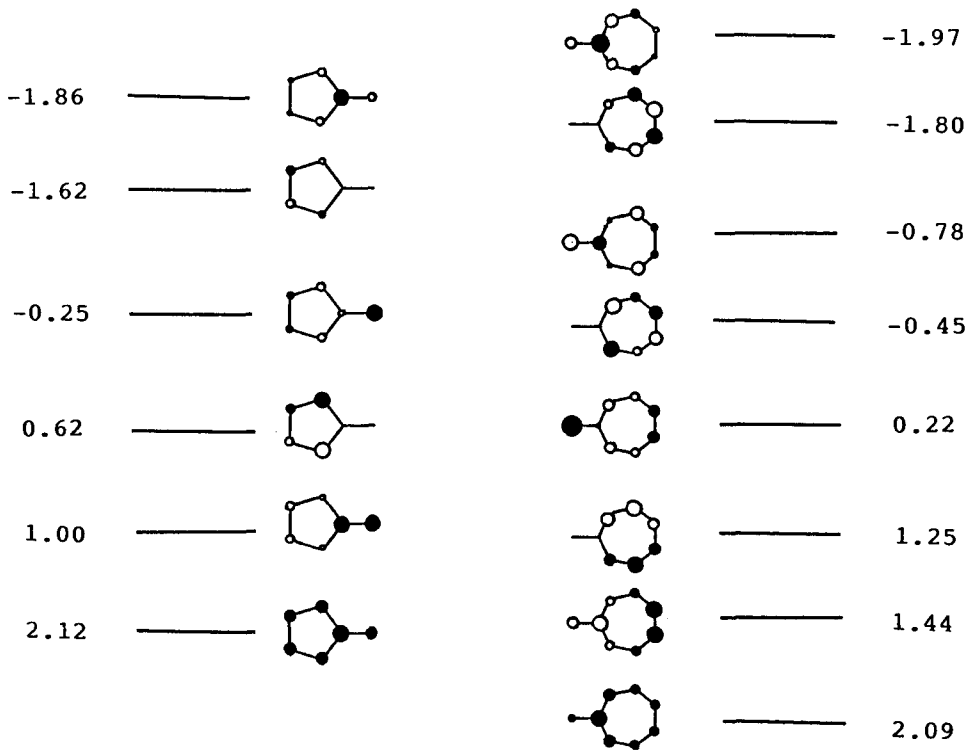


Fig.5 MO's of Fulvene and Heptafulvene (energy in β unit)

の熱反応としては、種々のオレフィンとの付加反応（[6+4], [4+6], [2+4], etc）が数多く報告されているのに対し[30]、ヘプタフルベンの熱反応としては、アセチレン誘導体との [8+2]、および分子内 [8+6] シクロ付加反応の２例[32]が知られているに過ぎない。更に、フルベンはベンゼン異性体の一つとして、その光化学的性質には古くから大きな興味が持たれてきたが[33]、ヘプタフルベンの光化学的性質には殆ど着目されていない。従って、ヘプタフルベンを分子の一部とする(２５),(２６)の熱的及び光化学的性質には大きな興味が持たれる。更に、フルベンを分子の一部とする(２３),(２４)との性質の相違点を明らかにすることは重要と考えられる。

一方、(２５),(２６)の異性化反応の生成物であるヘプタレン(７)は、アズレン(６)の高級同族体に相当し、以下のような特徴を持つ分子である[34]。すなわち、(７)は形式的には２つの Kekule 式で表される共鳴構造を有しているが、周辺１２π電子系を有する反芳香族系の化合物である。事実、この分子は既に NMR スペクトル、および X 線解析データからも非平面構造（C_2対称）を有する atropic な、従って実際には、非芳香族性の分子であることが明かとなっている。そのため、(７)には Fig.6 に示すようにシクロヘプタトリエン環の反転（Ring

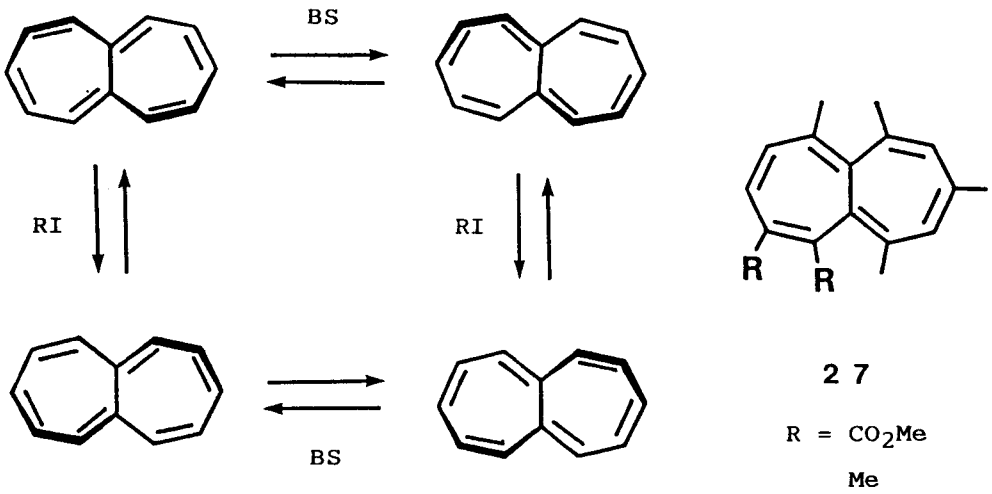
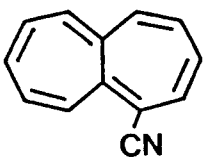


Fig.6 Dynamic Behaviors of Heptalene (７)

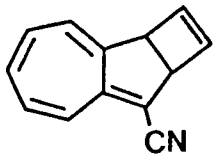
Inversion, RI）と、π結合の移動（Bond Shift, BS）という２つの動的過程が存在することになる。実際、室温において、（７）は分割不可能なラセミ体として存在していることが示されている。最近、Hafner, Hansen らは、各々独立に、（７）のベリ位に置換基を導入することにより、光学活性ヘプタレン（２７）を安定な光学異性体として単離することに成功し注目を集めた[35]。更に、（７）は励起状態において Hund 則に反する可能性が理論的に示唆され[11]、光化学的にも注目されている分子である。

このように、（７）は（６）と顕著に性質が異なるため、（７）の原子価異性体である（２５），（２６）に関する研究は、（６）の原子価異性体（２３），（２４）においては観測され得なかった未知の物性発現を期待できるという利点を有する。その上、ベンゼン異性体－アズレン異性体においては、明らかにされなかったかもしれない交互系異性体－非交互系異性体間の相補関係を、ベンゼン異性体－ヘプタレン異性体において明らかにすることができるかもしれないと思われる。更に、（２５），（２６）の骨格は、最近、Fig.7 に示すように、ヘプタレン誘導体の熱による分解，転位反応の中間体として仮定された[36]ことを考えると、（２５），（２６）は、共役系化合物－共役系化合物相互変換のポテンシャルサーフェス上の一点に存在する分子としても大きな興味が持たれる。

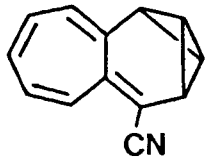
以上、概略した（２５），（２６）の重要性から、著者はこれらの分子の合成および物性検討を目的とし、本研究を開始した。本研究では、母体化合物の合成には至らなかったものの、１－シアノヘプタレン（２８）のＤｅｗａｒ型異性体（Ｄｅｗａｒヘプタレン）（２９）、およびバレン型異性体（ヘプタールバレン）（３０）の合成に成功し、その物性を明らかにすることができた。第２章で（２９）の合成、第３章で（３０）の合成について述べ、第４章で（２９），（３０）の分光学的性質，異性化反応をはじめとする諸物性について述べる。更に、本研究は従来よ



２８



２９



３０

り合成困難視されているヘプタレン誘導体に対し、新合成法を提供するものとしても意義深いので、これを第５章とした。

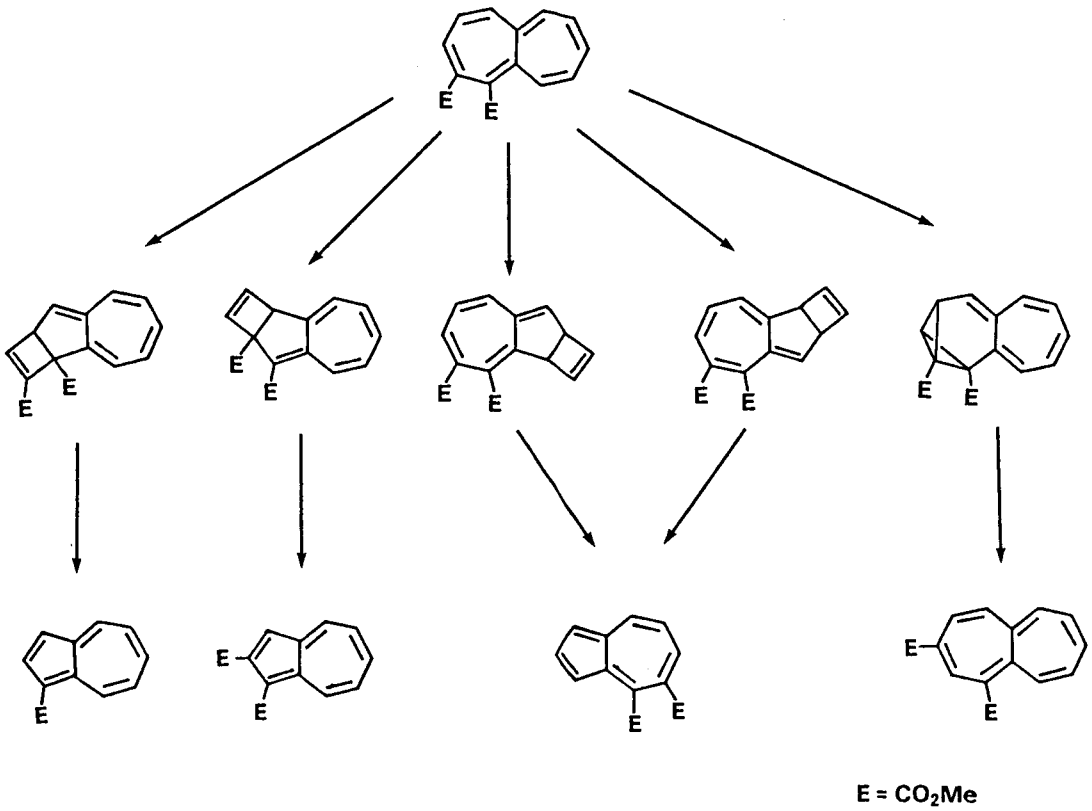


Fig.7 Proposed Mechanism for the Thermal Skeletal Rearrangements of Dimethyl 1,2-Heptalenedicarboxylate

References

1) C.A.Coulson and H.C.Longuet-Higgins, Proc.Roy.Soc., A192, 16 (1947).

2) 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 (1977).

3) 東健一, 馬場宏明, "量子有機化学" 朝倉書店, p 116 (1956).

4) 中島威, "理論有機化学 (構造編)" 化学同人, p 26 (1974).

5) (a) Jun-ichi Aihara, Bull.Chem.Soc.Jpn., 53, 2689 (1980). (b) B.Andes Hess,Jr. and L.J.Schaad, J.Am.Chem.Soc., 93, 305 (1971); 93, 2413 (1971). (c) Idem., J.Org.Chem., 36, 3418 (1971).

6) E.Hückel, Z.Physik, 70, 204 (1931).

7) S.Murata, C.Iwanaga, T.Toda, and H.Kokubun, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 76, 1176 (1972).

8) B.F.Plummer, M.J.Hopkinson, and J.H.Zoeller, J.Am.Chem.Soc., 101, 6779 (1979).

9) A.A.Gorman, I.Hamblett, and R.J.Harrison, J.Am.Chem.Soc., 106, 6952 (1984).

10) (a) H.Kollmar and V.Staemmler, J.Am.Chem.Soc., 99, 3583 (1977). (b) S.Masamune, F.A.Souto-Bachiller, T.Machiguchi, and J.E.Bertie, ibid., 100, 4889 (1978).

11) S.Koseki, T.Nakajima, and A.Toyota, Can.J.Chem., 63, 1572 (1985).

12) (a) Y.Fujimura, H.Yamaguchi, and T.Nakajima, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 384 (1972). (b) T.Nakajima, A.Toyota, and M.Kataoka, J.Am.Chem.Soc., 104, 5610 (1982).

13) S.L.Murov, "Handbook of Photochemistry" Marcel Dekker Inc. p 4 (1973).

14) R.M.Hochstrasser and L.J.Noe, J.Chem.Phys., 50, 1684 (1969).

15) P.M.Rentzepis, Chem.Phys.Lett., 3, 717 (1969).

16) E.P.Ippen, C.V.Shank, and R.L.Woerner, Chem.Phys.Lett., 46, 20 (1977).

17) G.Maier, S.Pfriem, U.Schäfer, and R.Matusch, Angew.Chem., 90, 552 (1978).

18) (a) E.E.van Tamelen and S.P.Pappas, J.Am.Chem.Soc., 85, 3297 (1963). (b) R.Breslow, J.Napierski, and A.H.Schmidt, ibid., 94, 5906 (1972).

19) T.J.Katz, E.J.Wang, and N.Acton, J.Am.Chem.Soc., 93, 3782 (1971).

20) T.J.Katz and N.Acton, J.Am.Chem.Soc., 95, 2738 (1973).

21) (a) K.E.Wilzbach, J.S.Ritscher, and L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc., 89, 1031 (1967). (b) L.Kaplan and K.E.Wilzbach, ibid., 90, 3291 (1968). (c) H.R.Ward and J.S.Wishnok, ibid., 90, 1085 (1968).

22) For a review, see: M.Christl, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 20, 529 (1981).

23) (a) M.J.S.Dewar, S.Kirschner, and H.W.Kollmar, J.Am.Chem.Soc., 96, 7579 (1974). (b) M.J.S.Dewar and S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc., 97, 2932 (1975).

24) P.Lechtken, R.Breslow, A.H.Schmidt, and N.J.Turro, J.Am.Chem.Soc., 95, 3025 (1973).

25) C.A.Renner, T.J.Katz, J.Pouliquen, N.J.Turro, and W.H.Waddell, J.Am.Chem.Soc., 97, 2568 (1975).

26) J.Meinwald, G.E.Samuelson, and M.Ikeda, J.Am.Chem.Soc., 92, 7604 (1970).

27) Y.Sugihara, T.Sugimura, and I.Murata, J.Am.Chem.Soc., 106, 7268 (1984).

28) (a) I.Murata and K.Nakasuji, Tetrahedron Lett., 47 (1973). (b) R.M.Pagni and C.R.Watson,Jr., ibid., 59 (1973).

29) M.Christl, U.Heinemann, and W.Kristof, J.Am.Chem.Soc., 97, 2299 (1975).

30) K.N.Houk, J.K.George, and R.E.Duke,Jr., Tetrahedron, 30, 523 (1974).

31) C.A.Coulson and F.R.S.A.Streitwieser,Jr., "Dictionary of π-electron calculations" Pergamon, San Francisco (1965).

32) (a) M.Oda and Y.Kitahara, Chem.Commun., 352 (1969). (b) W.von E.

Doering and D.W.Wiley, Tetrahedron, 11, 183 (1960). (c) C.-Y Liu, D.A.Smith, and K.N.Houk, Tetrahedron Lett., 27, 4881 (1986).

33) J.E.Kent, P.J.Harman, and M.F.O'Dwyer, J.Phys.Chem., 85, 2726 (1981)

34) For a review, see: L.A.Paquette, Isr.J.Chem., 20, 233 (1980).

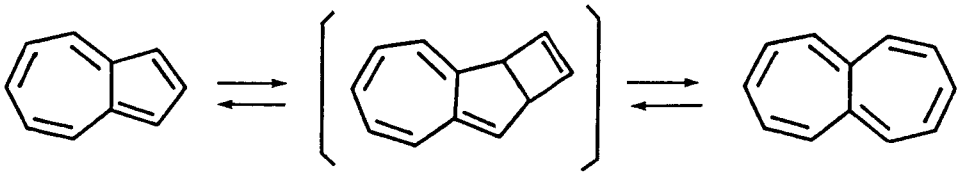
35) (a) K.Hafner, G.L.Knaup, H.J.Lindner, and H.-C.Flöter, Angew.Chem. Int.Ed.Engl., 24, 212 (1985). (b) K.Hafner and G.L.Knaup, Tetrahedron Lett., 27,1665 (1986). (c) W.Bernhard, P.Brügger, J.J.Daly, P.Schönholzer, R.H.Weber, and H.-J.Hansen, Helv.Chim.Acta, 68, 415 (1985).

36) K.Hafner and G.L.Knaup, Tetrahedron Lett., 27, 1673 (1986).

第2章　Ｄｅｗａｒヘプタレンの合成

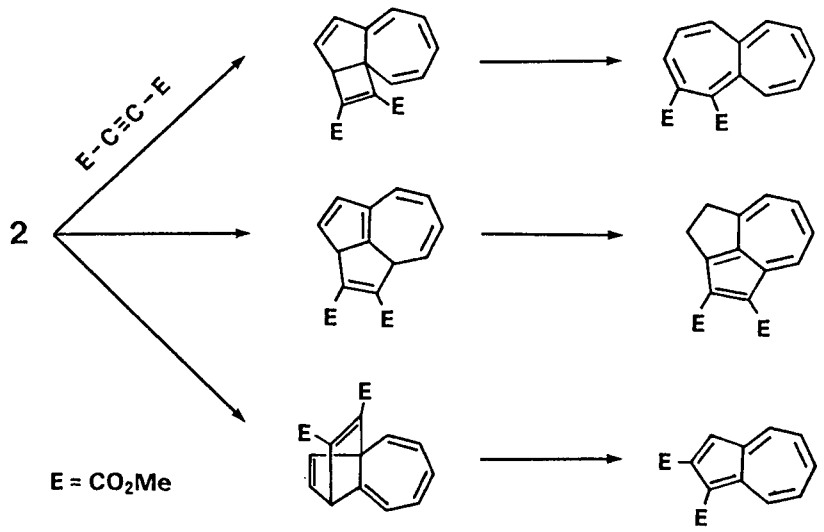
２．１　合成計画

目的の骨格（１）を持つ分子は、アズレン（２）とアセチレン誘導体の付加反応によって、ヘプタレン（３）を合成する際の一次生成物として[1]、またその逆過程に相当する（３）の熱分解における（２）生成の際の中間体として[2]推定されている（式－１）が、何れの場合も単離はされていない。これらの反応は、加熱を必要と



2　　1　　3　　（１）

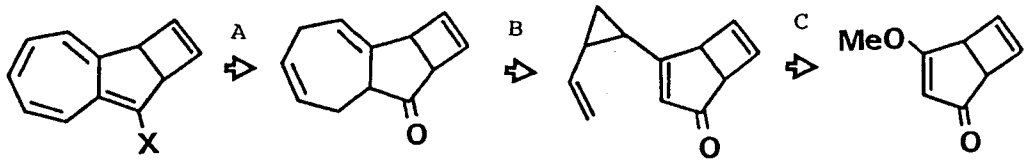
するため、一次生成物であるシクロブテン体（１）は、その条件下では開環、或は脱アセチレンを起こし、（３）或は（２）を与えてしまう。その上、（２）にアセチレンを付加させる場合、アセチレン付加の位置選択性は乏しい（式－２）[1]。更に、（３）がシクロブテン型に閉環する場合にも、その位置選択性に欠ける[2]。従って、これらの方法は（１）の骨格の選択的合成法としては適当でない。



（２）

そこで、(１)の段階的合成経路として Scheme-1 に示した retro-synthesis を考えた。本合成上の問題点は、７員環骨格形成反応の選択と、合成法が限られ、

[Scheme-1]



1a, X = CN　　6　　5　　4

1b, X = H

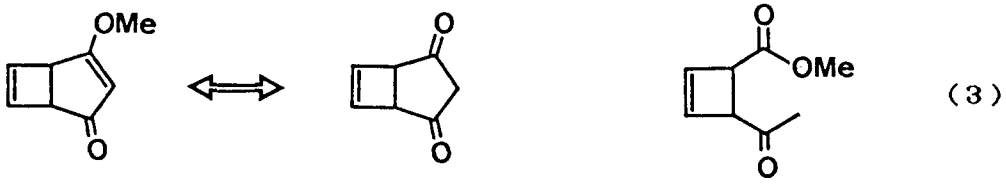
1c, X = Ph

かつ反応性に富むヘプタフルベン共役系[3]の構築にある。７員環骨格の形成には、数多くの方法が知られているが、その一つ、シス－ジビニルシクロプロパンの Cope 転位は室温でも極めて容易に進行して、１,４－シクロヘプタジエンを与えることが知られている[4]。そのため、この Cope 転位はシクロブテン環を保持したまま、７員環を形成する反応条件として、十分に温和なものということができる。そこで tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodecane 骨格(６)の形成には、(４)から得られるであろう(Step-C)ジビニルシクロプロパン体(５)の Cope 転位(Step-B)を利用することにした。また、(６)のカルボニル基を利用した二重結合の導入(Step-A)には種々の方法が考えられる。特に、ヘプタフルベン共役系の８位にシアノ基(１a)やフェニル基(１c)を導入しこの共役系を安定化させることで[3]、実現は十分に可能であろうと考えられる。

このような考え方に立つと、本合成の出発原料として(４)が必要となる。そこで次節で(４)の合成、次いで(１a)の合成の詳細について述べ、第３節で(１b),(１c)の合成の試みを述べることにする。

２．２　シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレンの合成

目的の(１)合成の重要前駆体である(４)は、１，３－ジケトン体(７)と等価である(式－３)から、(７)のエノール固定によって合成できるものと考えられる。(７)の前駆体として cis-3-acetylcyclobutene-4-carboxylate (８)が考えられる



4　　7　　8　　(３)

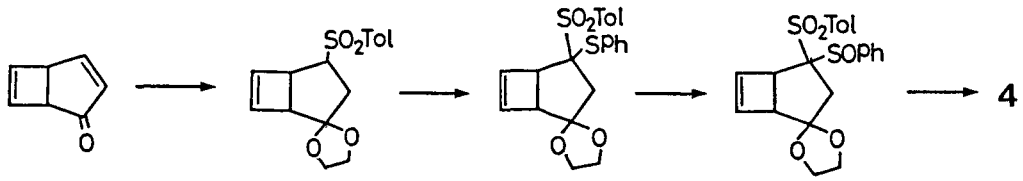
が、(８)は分子内アルドール縮合の条件下、好ましくないトランス体に異性化する可能性が大きいため不適当である。そのため、(４)の合成は次の２通りの方法で検討した。

(Ａ)：ビシクロ[3.2.0]ヘプテン骨格を持つ(９)から出発する方法
(Scheme-2)

(Ｂ)：シクロペンテンジオン類とアセチレンとの光付加を利用する方法
(Scheme-3)

(Ａ)法では Scheme-2 に示した如く、(９)から２段階６５％の収率で得られるスルホン体(１０)[5]を -78 ℃～0 ℃ で n-BuLi、次いで PhSSPh と反応させスルフィド体(１１)に導いた(収率４６％)。得られた(１１)は、ＮＭＲの解析およびＴＬＣから２位のエピマーの混合物と推定される。次いで(１１)を、ジチオアセ

[Scheme-2]

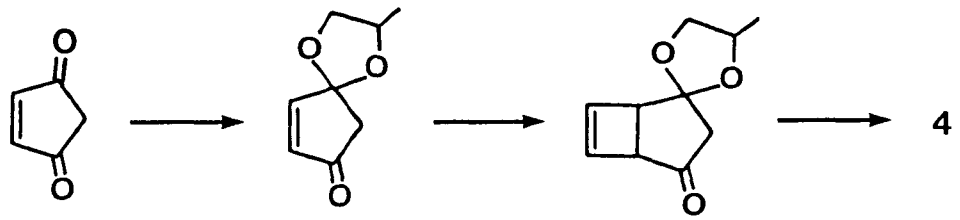


9　　10　　11　　12

ターールを加水分解する通常の条件下（Hg^{2+} ,$CaCO_3$）[6]処理したが、目的物は得られなかった。そこで、（１１）のチオフェニル基を、一旦当量のメタクロロ過安息香酸（mCPBA）で酸化しスルホキシド体（１２）とした後、HCl-MeOH で加水分解して[7]、一挙に（４）に導く方法をとった。収率は、（１１）からの２段階で４７％であった。（４）は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製でき、mp 46-48.5 ℃ の無色結晶として単離することができた。

一方、（Ｂ）法では Scheme-3 に示す如く cyclopent-2-ene-1,4-dione（１３）[8]を出発原料とした。（１３）とアセチレンとの光付加反応（１００Ｗ 高圧水銀灯，Pyrex）は全く進行しなかったが、０.５当量の BF_3-etherate 存在下、プロピレ

[Scheme-3]



13　　14　　15

ンオキシドと ０ ℃ で１時間、撹拌する[9]ことで得られるモノアセタール体（１４）（収率６１％）は、アセチレンと効率良く光付加し（-70 ℃，２ ｈ）、シクロブテン体（１５）を与えた。次いで、（１５）をメタノール中、塩酸で処理して（４）を得た。収率は、（１４）からの２段階で約３０％であった。このようにして得られた（４）は、カラムクロマトグラフィー，蒸留など通常の方法では完全に精製できなかったが、次の反応には用いることができる。この（Ａ），（Ｂ）両方法を比較すると次のようになる。

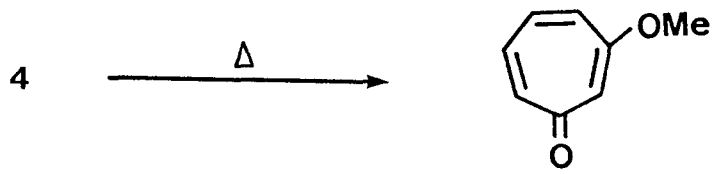
（ｉ）（Ａ）法は５段階の反応を要し、全収率１４％であるのに対し、（Ｂ）法は３段階の反応で済み、全収率は２０％である。

（ii）（Ｂ）法の出発原料（１３）は、容易に入手できる。

（iii）（Ａ）法で得られる（４）の純度は高いのに対して、（Ｂ）法で得られる（４）の純度は低いが、次の反応に支障を来すほどではない。

従って、合成的には（Ｂ）法が有利といえる。（４）の構造は、各種スペクトルデータより支持されたが、減圧下（0.3 mmHg）で（４）を気相熱分解すると、３－メトキ

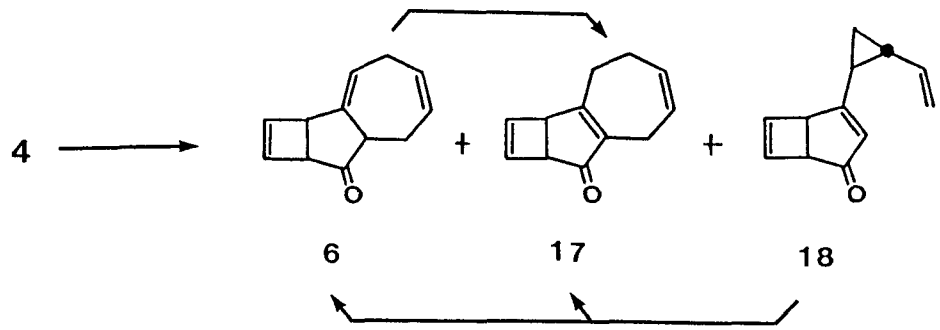
シトロポン(１６)に変化した(式－４)ことから確実である[10]。



(4)

16

次いで、(４)を当量の 1-lithio-2-vinylcyclopropane と反応させた(-78 ℃, 2.5 h)後、塩酸で処理する(室温, 0.5 h)と[4]、β,γ-不飽和ケトン体(６), α,β-不飽和ケトン体(１７), およびトランス体(１８)の異性体混合物が得られた(式－５)。それらは、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより容易に分離

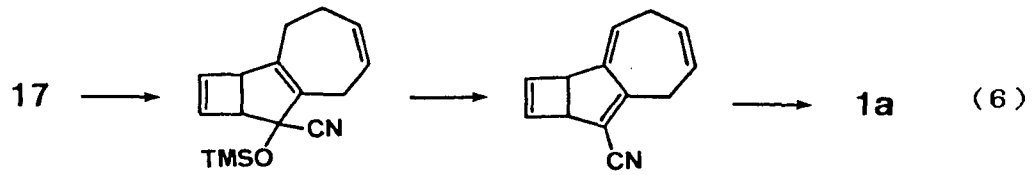


(5)

6　　17　　18

でき、各異性体の単離収率はそれぞれ ２２%, ４１%, ３２%と良好であった。(６)はアルミナを用いた濾過カラムにより[11]合成に必要な(１７)(収率９０%)に、また(１８)はアセトン中,１００W 高圧水銀灯の照射により[12]、(６)(収率６５%)、および(１７)(収率８%)に変換することができた。

置換ヘプタフルベンの合成法は、置換トロピリウムカチオンの脱プロトン反応に限られていたが[3]、後のヘプタールバレン合成(第３章)においては分子内にカチオンを発生させることができないことを考慮し以下の方法をとった。すなわち、式－６に示す如く、小田らがケトンをα,β-不飽和ニトリルに変換するのに用いた方法[13]を、(１７)に適用することによって(２０)に変換した(収率１５%)。この反応後処理中に、(１ａ)が微量(約２%)ではあるが得られた。この事実は適当な酸化剤を用いるならば、(２０)は容易に脱水素され、(１ａ)を与えることを暗



19　　20

示している。そこで、（２０）に対し１.５当量のＤＤＱを作用させたところ(ベンゼン中，60-70 ℃，２ｈ)、期待通り目的物（１ａ）を収率３９％で与えた。こうして得られた（１ａ）は、アルミナカラムクロマトグラフィー及び昇華（50-65 ℃/0.1 mmHg）により精製することができ、mp 99.5-100.5 ℃ の比較的安定な赤色針状晶として単離可能である。（１ａ）の重クロロホルム中の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを Fig.1 に示す。以上の合成法は、（１ａ）の合成達成のみならず、置換ヘプタフルベンの脱水素型合成法を示したものであり、後に述べる(第４章３節)発光のモデル化合物（8-cyano-10,10-dimethylbicyclo[5.3.0]deca-1,3,5,7-tetraene）合成に際しても、成功を収めたものである。

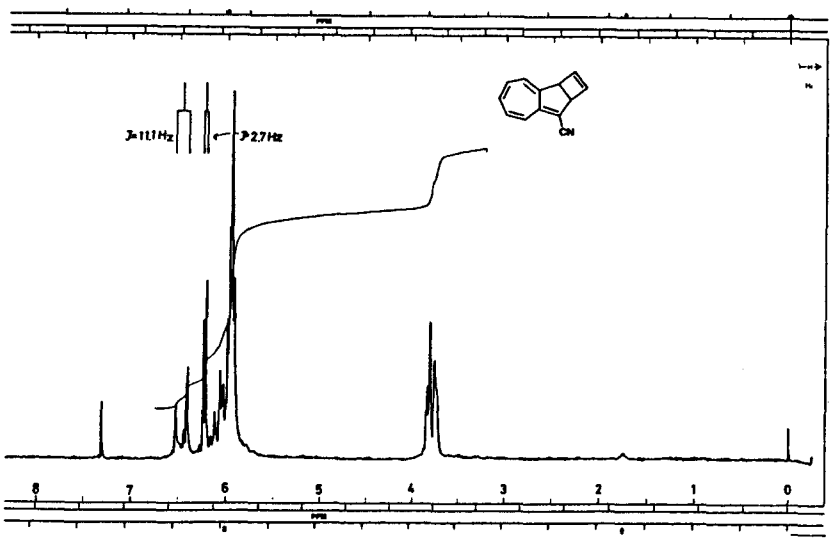


Fig.1　100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of（１ａ）in $CDCl_3$

本合成の最終段階においては微量ではあるが、次のような化合物の生成を確認した。すなわち、（１ａ）を上に述べたようにして精製した際、微量（１％以下）の青色物質を得た。この青色物質を高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）で分析したところ、二種類の混合物であった(Fig.2)ので、更に ＯＤＳ－ＨＰＬＣ [H_2O-MeOH (1:1 v/v), 5 ml/min] により分離して、化合物（２１），（２２）を単離することができた(生成比　約２：１)。（２１）は mp 132-133 ℃ の青色結晶で各種スペクトルデータよりシアノ－Ｄｅｗａｒアセヘプチレンであり、また（２２）（黄緑色結晶，mp 148-150 ℃）は、既知の１－シアノ－２，３－ベンゾアズレン[14]であることが判明した。（２１），（２２）の重塩化メチレン中の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを、それぞれ Fig.3, 4 に示す。更に、（２１）を熱分解(重トルエン中，150 ℃，215 min)すると、ほぼ定量的にシアノアセヘプチレン（２３）（赤褐色針状晶，mp 113-116 ℃）が生成する[15]ことは、（２１）の構造を強く支持している。

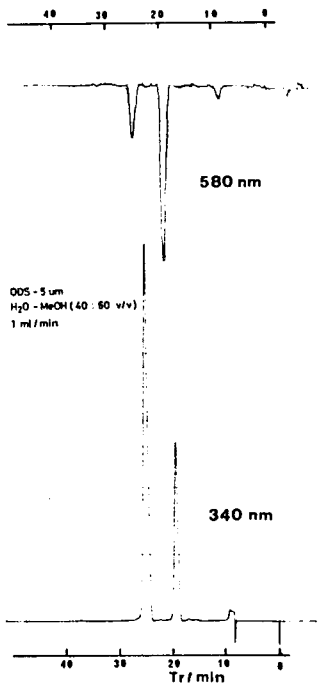


Fig.2　HPLC profile of By-Products

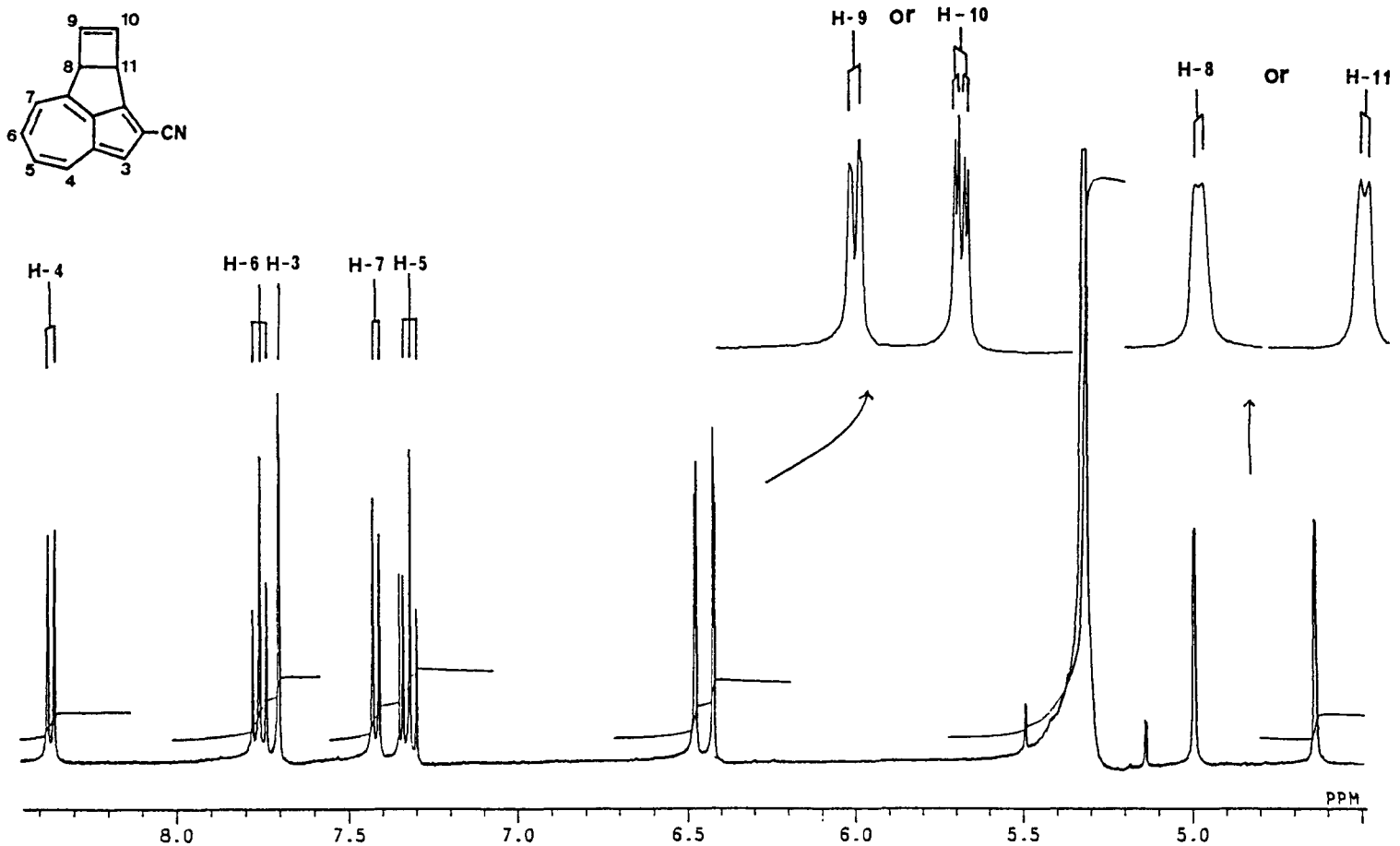


Fig.3 500MHz ^{1}H-NMR Spectrum of **21** in CD_2Cl_2

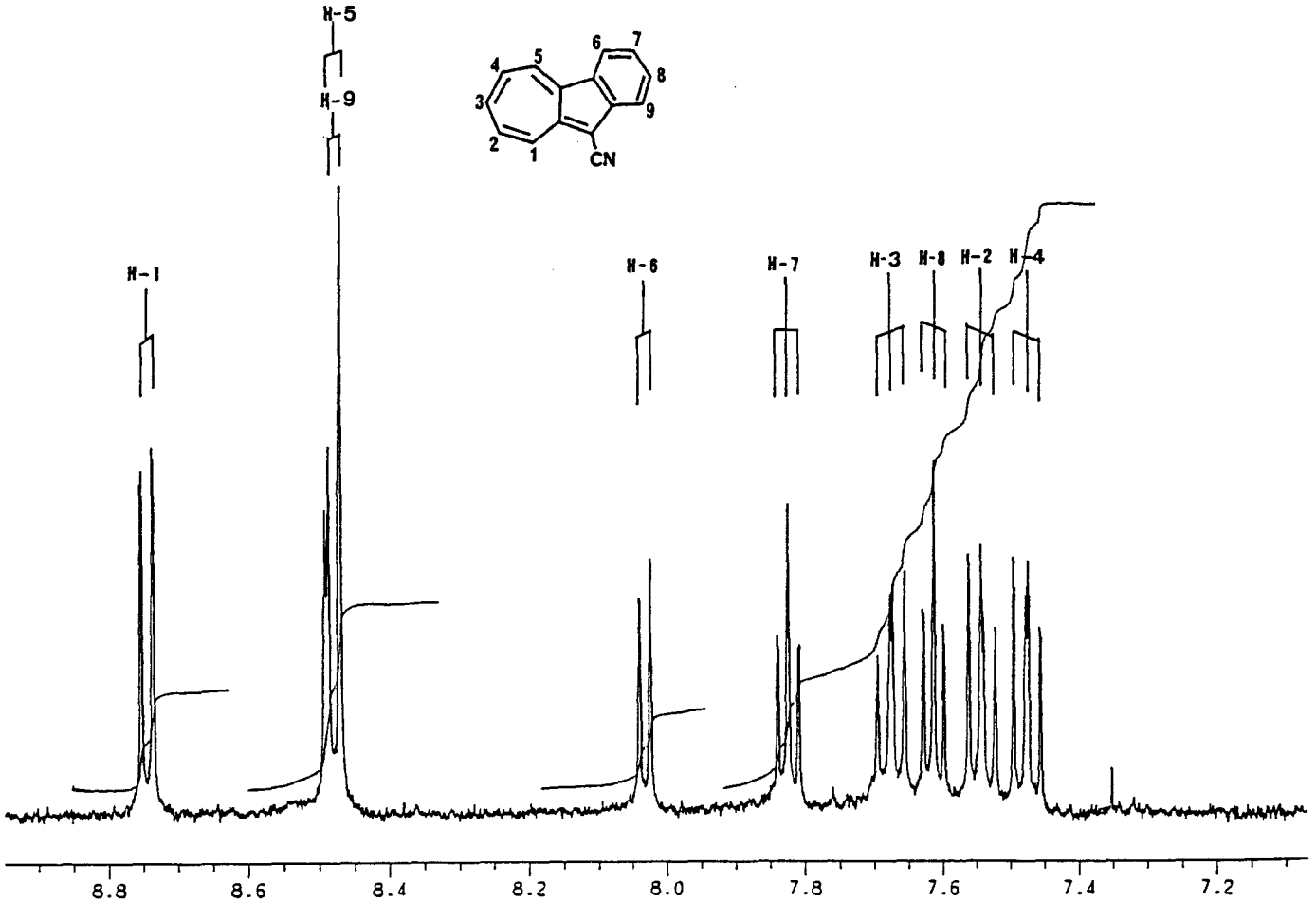
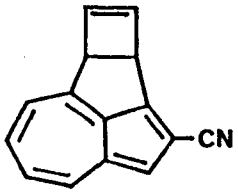
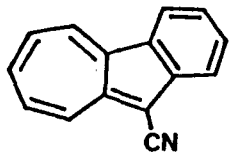


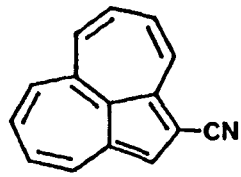
Fig.4 500MHz ^{1}H-NMR Spectrum of **22** in CD_2Cl_2



21

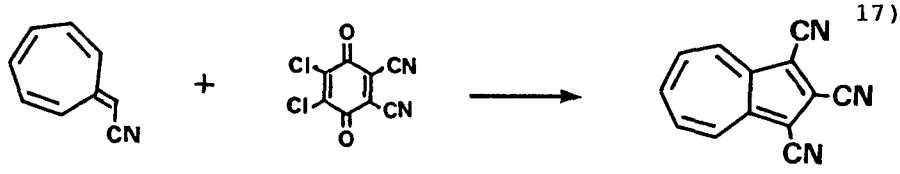


22



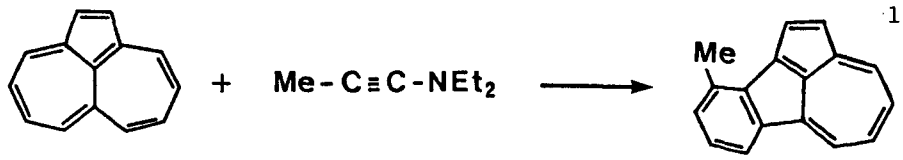
23

（２３）の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ(Fig.5)、およびその特徴的な UV/VIS から確実である[15]。（２１）は、Ｈａｆｎｅｒ型炭化水素アセヘプチレンの Ｄｅｗａｒ型原子価異性体のシアノ体に相当する[16]。次に、（１ａ）をＤＤＱと反応させ（ベンゼン中，60 ℃，12 ｈ）通常の後処理後、分解物をＯＤＳ－ＨＰＬＣで分析したところ、大部分複雑な分解物を与えたが、（１ａ）の回収および若干の（２１），（２２）の生成を確認することができた。従って（２１），（２２）の生成は、（１ａ）とＤＤＱの反応によることが分かる。現在のところ、（２１），（２２）の生成機構は、それぞれ Scheme-4，5 のように推定している。８－シアノヘプタフルベンとＤＤＱとの[8+2]シクロ付加、およびシクロノナテトラエンからビシクロ[4.3.0]ノナトリエンへの熱閉環は、式－７に示したような反応において仮定されていることから、Scheme-4，5 に示した機構は妥当と考えられる。



17)

（７）



18)

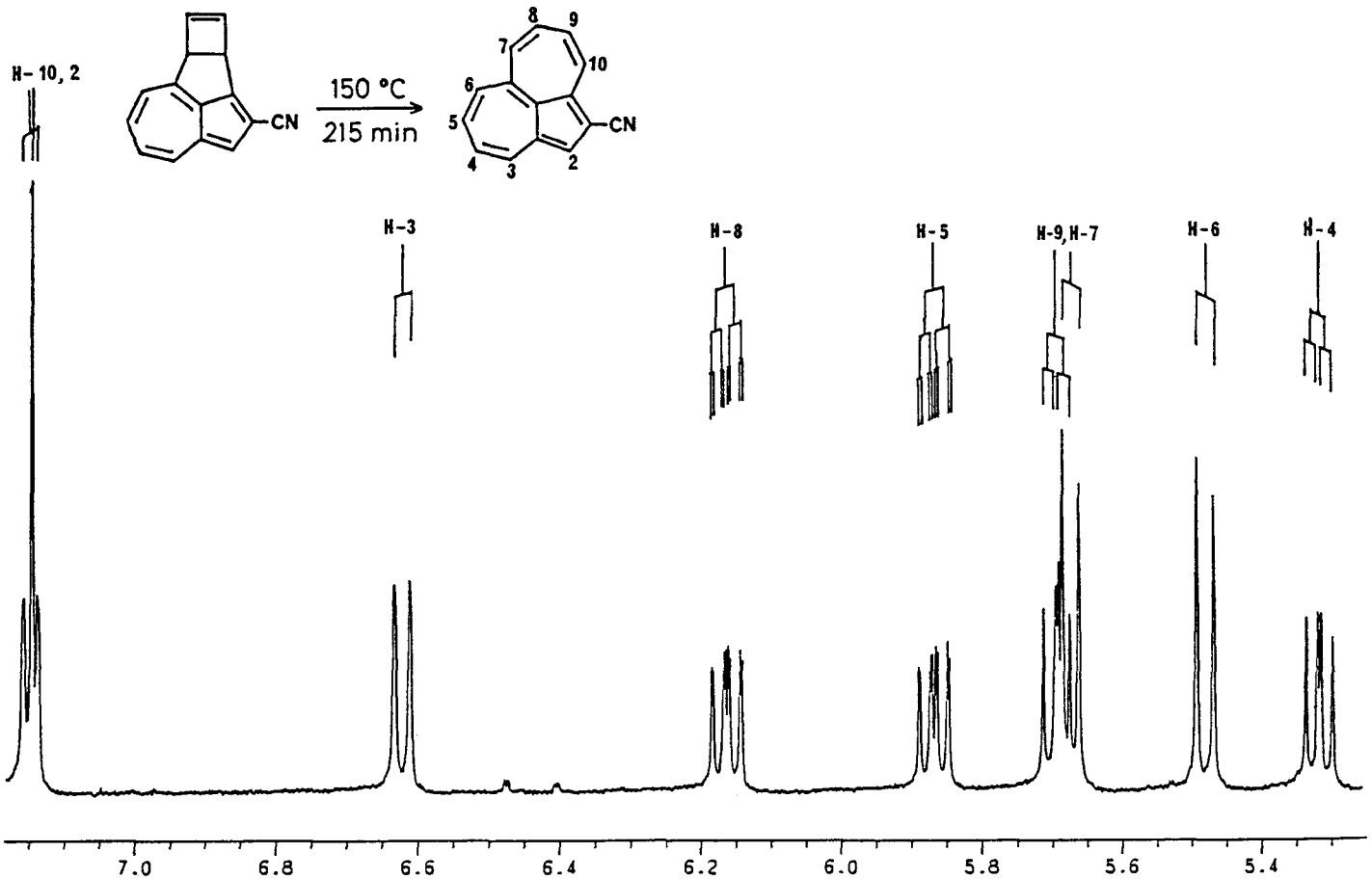
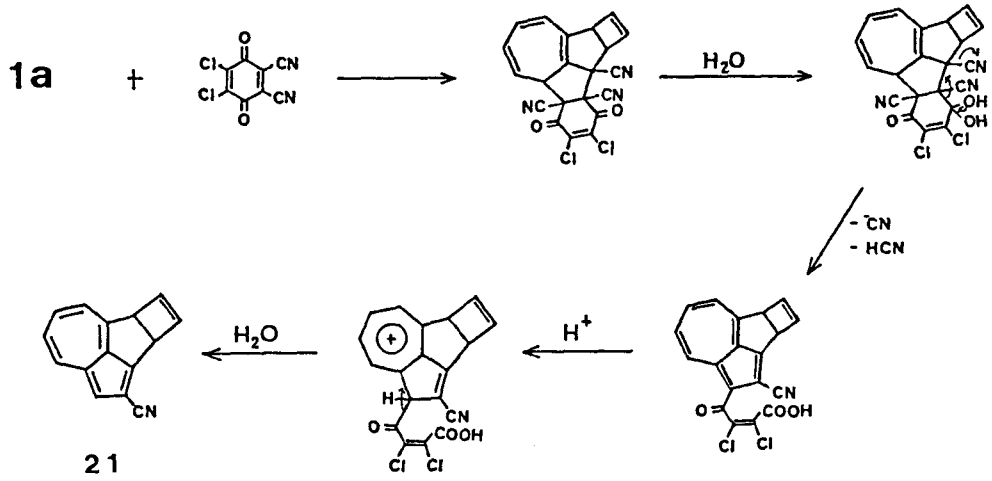
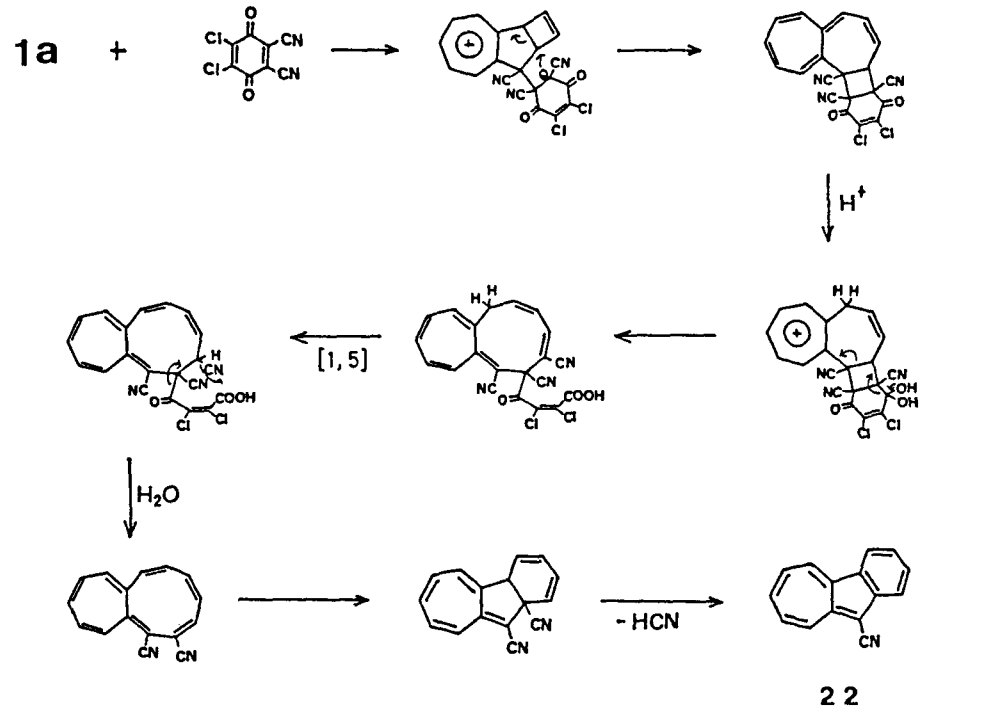


Fig.5 500MHz ^{1}H-NMR Spectrum of **23** in $CDCl_3$

(Scheme-4)



(Scheme-5)

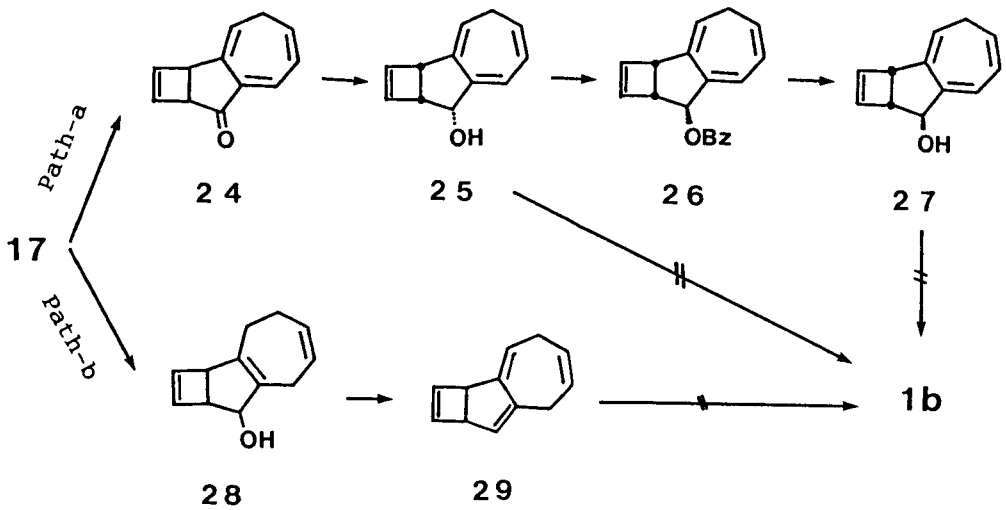


２．３　母体およびフェニル誘導体合成の試み

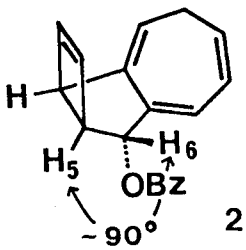
母体Ｄｅｗａｒヘプタレンに対するシアノ基の摂動を除くため、母体(１ｂ)およびフェニル体(１ｃ)の合成を試みたが、現在のところ成功していない。本節では、検討した反応を簡単に紹介する。

まず、(１ｂ)の合成は、Scheme-6 に示す２通りの方法（path-a,b）で検討した。

[Scheme-6]

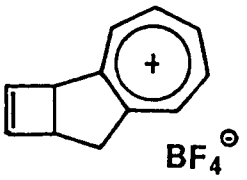


path-a においては、(１７)を、アゾイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）存在下、Ｎ－ブロモコハク酸イミド（ＮＢＳ）と反応させ得られた臭素体を、精製することなく t-BuOK で処理してトリエン体(２４)に変換した(収率１７％)。しかしながら、(２４)の還元体(２５)($NaBH_4$, MeOH, 収率４１％）に温和な条件下、形式的脱水をするため、以下の反応を試みたが(１ｂ)は得られなかった。まず(２５)は Bu_3P-CCl_4 によるクロル化[19]に強く抵抗した。その理由として、(２５)のシクロブテン環が反応部位である水酸基を立体的に遮へいしている可能性が考えられたため、次にこの水酸基の立体配置を反転させることとした。(２５)をジエチルアゾジカルボキシレート－Ph_3P－安息香酸で処理して[20]ベンゾエート体(２６)とした(収率３７％)後、ＫＯＨで加水分解してアルコール体(２７)を得た。(２７)の水酸基は、(２６)の５位プロトンと６位プロトン間のカップリング定数(～０ Hz)、



26

およびＴＬＣ(ベンゼン)における(２５),(２７)の Ｒｆ値の比較から望む立体配置であることを確認した。このようにして得られた(２７)も、上のクロル化条件に強く抵抗し、目的物は全く得られなかった。

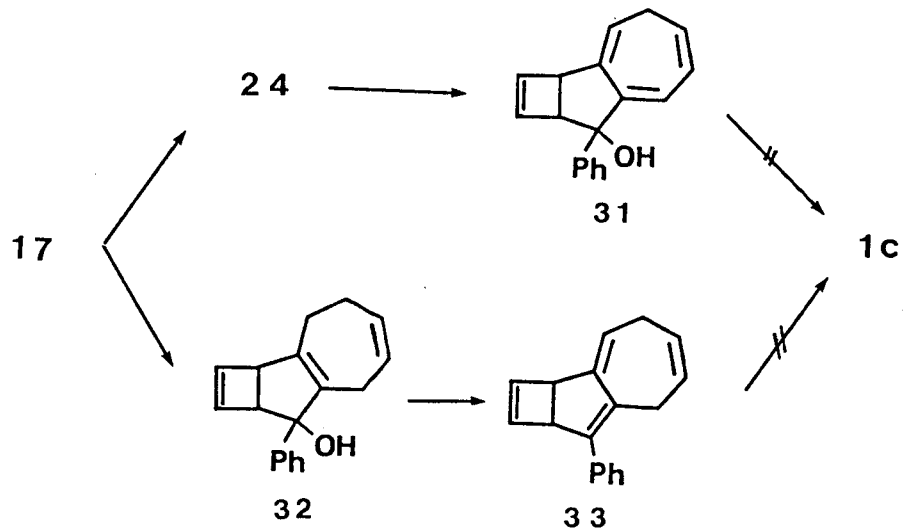


３０

次に path-b を検討した。(１７)の還元体(２８)の水酸基をクロル化する目的で Bu_3P-CCl_4 と反応を行ったところ[19]、一挙に揮発性で、かつ空気に不安定な油状物として(２９)を得ることができた(収率３８％)。この反応は、(２５),(２７)の水酸基の反応性と対照的であり興味深く思われる。次に、以下に述べる脱水素によるフェニル体(１ｃ)合成の失敗を考慮し、(２９)を(１ｂ)に変換する試みとして、(ｉ) Ph_3CBF_4 によるカチオン体(３０)の生成－脱プロトン化[3]，(ii) ＮＢＳ によるアリル位の臭素化－脱臭化水素を選択して試みたが、何れも成功しなかった。

最後に、Scheme-7 に示す如く、フェニル体(１ｃ)の合成に対しても基本的には、(１ｂ)の場合同様の反応を検討した。(１７)または(２４)をフェニルリチウムで処理して、(３２),(３１)をそれぞれ収率７５％，５６％で得た。次いで、これらのアルコール体を Bu_3P-CCl_4 で処理したところ[19]、(３１)は回収されるのみであったが、(３２)からは(３３)を得ることができた(収率８９％)。しかし(３３)を(１ｃ)に変換するのに (ｉ) ＤＤＱ，ベンゼン中，60～70 ℃，２ｈ、

[Scheme-7]



(i) SeO_2, ジオキサン中, 室温→50 ℃、(ii) Ph_3CBF_4 によりカチオン体を生成させた後、脱プロトン化などを試みたが、何れも成功しなかった。

以上述べたように、母体(1b)、及びフェニル体(1c)の合成には至らなかった。重要中間体(17)の大量供給 (5～10g) には時間を要する。更に、(1b)及び(1c)がたとえ得られたとしても、不安定であろうから物性検討の困難さが予想される。今回は、以上の理由から本スキームによる合成を断念した。

２．４　実験の部

融点はすべて未補正である。実験に使用した測定機器は、以下の通りである。

ＮＭＲスペクトル	日本電子	JNM-PMX-60 (^{1}H, 60 MHz)
	日本電子	FX-90Q (^{1}H, 90 MHz; ^{13}C, 22.5 MHz)
	日本電子	GX-500 (^{1}H, 500 MHz)
	Varian	XL-100 (^{1}H, 100 MHz)

（化学シフトは、テトラメチルシランを内部基準としたδ値で表示した）

ＩＲスペクトル	日本分光	A-100（簡易型）
	日本分光	DS-402G
	日本分光	FT/IR-3
電子スペクトル	日立	340 型自記分光光度計
	日立	228 形ダブルビーム分光光度計
蛍光スペクトル	日立	650-60 型分光蛍光光度計
質量分析スペクトル	日本電子	JMS-01SG-2 型
	日本電子	DX-300
サイクリックボルタンメトリー		Yanaco Polarographic Analyzer P1100 XY-Recorder;Watanabe WX-1000

反応溶媒は、適当な乾燥剤の存在下、KOH, $CaCl_2$, P_2O_5 を通した窒素ガス気流下、蒸留したものを用いた。エーテル，ＴＨＦはベンゾフェノンケチル溶液から、窒素気流中で直前蒸留したものを使用した。光反応に用いるアセトンは、過マンガン酸カリウムと一昼夜還流し、炭酸カリウムで乾燥後、窒素気流下蒸留した。光反応には、ウシオ電気 UM-452 (450W), UM-102 (100W) を光源として使用した。反応の追跡には、JEOL PMX-60 (^{1}H-NMR), メルク P254 シリカゲルプレート，同アルミナプレートを用いた。カラムクロマトグラフィーに使用したシリカゲルは、Wako gel C-200、或は Merck Art. 7734 Kiesel gel 60 (70-230 mesh)、アルミナは、和光カラムクロマトグラフィー用活性アルミナ (about 200 mesh) にイオン交換水を加えて、活性を下げて用いた。

2-phenylthio-2-p-toluenesulfonylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-4-one ethylene acetal（１１）

スルホン体（１０）3.64 g (11.9 mmol) のＴＨＦ (60 ml) 溶液に -78 ℃ で 1.23N n-BuLi のヘキサン溶液 11.3 ml (13.9 mmol) を１５分で滴下し、同温度で１時間、更に、０ ℃ に昇温後３０分撹拌した。このようにして得られた赤色溶液に、PhSSPh 3.11 g (14.3 mmol) のＴＨＦ (45 ml) 溶液を ０ ℃ で滴下し (３０分間)、同温度で１時間撹拌した。反応混合物に水 20 ml を加えエーテルで４回抽出し、抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣を１０％含水シリカゲル １５０ｇとヘキサン→ベンゼンを用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、スルフィド体(１１)が 2.28 g (5.5 mmol, 46%)、黄色油状物として得られた。

IR ($CHCl_3$) 1300, 1140 cm^{-1}; ^1H-NMR (CCl_4) δ 7.53-7.86 (m, 4 H), 7.12-7.43 (m, 5 H), 6.30 (d, 1H, J = 2.8 Hz), 5.96 (d, 1 H, J = 2.8 Hz), 3.42-3.93 (m, 4 H), 2.79-3.30 (m, 3 H), 2.43 (s, 3 H), 1.70-2.03 (m, 1 H); MS, m/z 414 (M^+), 305 (M^+-SPh)

2-methoxybicyclo[3.2.0]hept-2,6-dien-4-one（４）(Scheme-2 による)

スルフィド体(１１) 1.76 g (4.25 mmol) の塩化メチレン (70 ml) 溶液に、-78 ℃ で mCPBA 0.917 g (80% 含有、4.24 mmol) の塩化メチレン (30 ml) 溶液を２５分間で滴下した。-78 ℃ で１時間、-50 ℃ で３時間、撹拌した後、反応混合物を５％亜硫酸ナトリウム水溶液の入った分液ロートに移し充分振った。有機層を分け、飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮し得られた粗スルホキシド体(１２) 1.83 g を 1N 塩酸－メタノール 25 ml に溶解し、１.５時間加熱還流した。冷却後、反応混合物に飽和重曹水 10 ml を加え中和後、エーテルで５～６回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和重曹水、水、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣 1.51 g を３％含水シリカゲル ３０ｇとベンゼン－エーテル (8:2 v/v) を用い、カラムクロマトグラフィーで精製すると、メトキシエノン体(４)が 0.271 g (1.99 mmol, 47%)、無色結晶として得られた。

mp 46-48.5 ℃; IR ($CHCl_3$) 1670, 1580 cm^{-1}; ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.39

(dd, 1 H, J = 2.5, 0.8 Hz), 6.34 (dd, 1 H, J = 2.5, 1.0 Hz), 5.48 (s, 1 H), 3.77 (s, 3 H), 3.61 (d, 1 H, J = 2.4 Hz), 3.40 (m, 1 H);
MS, m/z 136 (M^+, 29%), 121 (4), 108 (55), 65 (100)

2-cyclopenten-1,4-dione-monopropylene acetal（１４）

ジケトン体(１３) 3.9 g (41 mmol) とプロピレンオキシド 3.3 ml (49 mmol) の四塩化炭素 (150 ml) 溶液に、0 ℃ で三フッ化ホウ素－エーテラート 2.6 ml (21 mmol) を５分で滴下し、同温度で１時間撹拌した。反応混合物を飽和炭酸カリウムの入ったフラスコに注ぎしばらく撹拌し中和後、有機層を分け、更に水層より四塩化炭素及びクロロホルムで抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮すると、粗アセタール体(１４)が 3.8 g (25 mmol, 61%)、淡黄色油状物として得られた。６%含水アルミナとベンゼンを用いカラムクロマトグラフィー、或は蒸留 (80 ℃/0.3 mmHg) を行うと、無色油状物となった。

IR (neat) 1715 cm^{-1}; ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.21 (dd, 1 H, J = 6.0, 3.6 Hz), 6.16 (dd, 1 H, J = 6.0, 2.4 Hz), 4.00-4.60 (m, 2 H), 3.53 (m, 1 H), 2.60 (d, 2 H, J = 4.8 Hz), 1.33 (d, 3 H, J = 6.0 Hz)

2-methoxybicyclo[3.2.0]hept-2,6-dien-4-one（４）(Scheme-3による)

モノアセタール体(１４) 4.04 g (26 mmol) をアセトン 500 ml に溶解し、-78 ℃ に冷却し窒素ガスを通じた。この際、パイレックスフィルターの内挿管にも冷エタノールを通じ冷却した。この溶液に濃硫酸、水酸化カリウム、および塩化カルシウムのトラップを順に通したアセチレンガスを１時間導入した後、引き続きアセチレンガスを導入しながら１００W 高圧水銀灯を照射した。反応をＮＭＲで追跡すると、２時間後に原料がほぼ消失した。次いで、減圧下、アセトンを留去して得られた黄色油状物を、塩化水素ガスで飽和させたメタノール 50 ml に溶解し、室温で２.５時間撹拌した。減圧下、濃縮し、エーテル、飽和重曹水を加え更に、炭酸カリウムを加えて反応溶液を中和した。有機層を分け、水層よりエーテルで５～６回抽出し、抽出液は合せて水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、１０%含水シリカゲル ４０gとベン

ゼンーエーテル（8:2 v/v）を用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、メトキシエノン体(４)が 1.02 g (7.5 mmol, 30%)、黄色油状物として得られた。この油状物は -25 ℃ で徐々に結晶化した。

3-methoxytropone（１６）

メトキシエノン体(４) 22 mg を入れたナス型フラスコを 50 ℃ に温め、減圧下 (0.3 mmHg) 気化させ、420 ℃ で熱分解を行った。ドライアイスーエタノールでトラップされた分解物をクロロホルムで洗い流し、濃縮後、３％含水シリカゲル ０.５ｇとベンゼン→エーテルを用いカラムクロマトグラフィーをおこなうと、３－メトキシトロポン(１６)が油状物として、ほぼ定量的な収率で得られた。

IR ($CHCl_3$) 1640, 1585, 1555 cm^{-1} ; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.61-6.93 (m, 4 H), 6.40 (brs, 1 H), 3.70 (s, 3 H)

tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,9,12-trien-6-one（６）
tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-1(7),3,9-trien-6-one（１７）
2-trans-(2-vinylcyclopropyl)bicyclo[3.2.0]hept-2,6-dien-4-one（１８）

１－ブロモ－２－ビニルシクロプロパン 372 mg (2.53 mmol) のエーテル (4 ml) 溶液に、-78 ℃ で 0.62N s-BuLi のペンタン溶液 4.47 ml (2.78 mmol) を滴下し、同温度で１.５時間撹拌した。この溶液に、メトキシエノン体(４) 344 mg (2.53 mmol) のエーテル (0.2 ml)－ＴＨＦ (0.2 ml) 溶液を５分で滴下し、-78 ℃ で２.５時間撹拌した。次いで、室温に昇温後、反応混合物に 1N 塩酸 15 ml を加え３０分間撹拌した。有機層を分け、水層よりエーテルで４回、抽出後、抽出液は合せて飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮し、得られた残渣 452 mg を１０％含水シリカゲル ９ｇとベンゼンーヘキサン (1:1 v/v) を用い、カラムクロマトグラフィーで精製すると、β,γ-不飽和ケトン体(６) 102 mg (0.59 mmol, 22%)、α,β-不飽和ケトン体(１７) 181 mg (1.05 mmol, 41%)、およびトランス体(１８) 140 mg (0.81 mmol, 32%) がこの順に溶出し、いずれも黄色油状物として得られた。

(６): IR (neat) 1740 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.27 (d, 1 H, J = 3.0 Hz), 6.08 (d, 1 H, J = 3.0 Hz), 5.26-5.90 (m, 3 H), 3.14-3.70 (m, 3 H), 2.70-

3.03 (brs, 2 H), 1.90-2.63 (m, 2 H)

（１７）: bp 50-65 ℃ /0.3 mmHg; IR (neat) 1688, 1626, 1554 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.61 (d, 1H, J = 2.5 Hz), 6.41 (dd, 1 H, J = 2.5, 1.3 Hz), 5.70-6.04 (m, 2 H), 3.60 (brs, 1 H), 3.46 (dd, 1H, J=2.5, 1.3 Hz), 2.90-3.15 (m, 2 H), 2.26-2.70 (m, 4 H); MS, m/z 172 (M^+, 29%), 144 (M^+-CO, 36), 129 (100), 115 (65); Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}O$: C, 83.69; H, 7.09. Found: C, 83.59; H, 6.95%.

（１８）: bp 80 ℃/0.3 mmHg; IR (neat) 1687, 1637, 1596 cm^{-1} ; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.55 (t like, 1 H, J = 3.0 Hz), 6.41 (m, 1 H), 5.83 (t, 1 H, J = 1.0 Hz), 4.96-5.71 (m, 3 H), 3.70 (dd, 1 H, J = 5.0, 2.0 Hz), 3.51 (brs, 1 H), 1.76-2.00 (m, 2 H), 1.15-1.42 (m, 2 H); MS, m/z 172 (M^+, 28%), 143 (20), 131 (100), 129 (88); Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}O$: C, 83.69; H,7.02. Found: C, 82.87; H, 7.09%

（６）102 mg は、３%含水アルミナ ３.８ｇ（ベンゼン）で濾過カラムを行うと、（１７）92 mg (90.2%) に変化した。

次に、（１８）456 mg のアセトン（500 ml）溶液に、窒素ガスを通じながらパイレックスフィルターを通して、0 ℃ で１時間、１００W 高圧水銀灯を照射した。減圧下、濃縮後、１０%含水シリカゲル ５ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、（６）297 mg (65.1%)、および（１７）37 mg (8.1%) が得られた。

6-cyanotricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,6,9,12-tetraene（２０）

α,β-不飽和ケトン体（１７）715.9 mg (4.16 mmol) と触媒量のヨウ化亜鉛の混合物に、室温でトリメチルシリルシアニド 0.83 ml (6.24 mmol) を３分で滴下し、４０分間撹拌した。反応混合物をクロロホルム、冷水中にあけ充分振った後、有機層を分け、水層よりクロロホルムで３回抽出した。抽出液は合せて水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮して得られた油状物（１９）1.20 g (4.16 mmol) にオキシ塩化リン 1.14 ml (12.5 mmol)、ピリジン 6.7 ml を加え、60 ℃～70 ℃ で３時間、加熱した。放冷後、反応混合物をエーテル、氷水中にあけ充分に振った後、有機層を分け、水層よりエーテルで４回

抽出した。抽出液はあわせて希塩酸、水、飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮し得られた赤色油状物 1.145 g を１０％含水シリカゲル ３３gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、不飽和ニトリル体(２０) 114.5 mg (0.632 mmol, 15.2%)、およびシアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレン(１ａ) 14 mg (1.6%) が得られた。

a pale orange oil, bp 50 ℃/0.3 mmHg; IR (neat) 2210, 1582 cm^{-1} ; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.33 (d, 1 H, J = 2.5 Hz), 6.13 (d, 1 H, J = 2.5 Hz), 5.69-6.05 (m, 3 H), 3.78 (brs, 2 H), 3.28 (d, 2 H, J = 4.3 Hz), 2.95 (t, 2 H, J = 6.0 Hz); MS, m/z 181 (M^+, 76%), 180 (60), 166 (82), 153 (100); Anal. Calcd for $C_{13}H_{11}N$: C, 86.16; H, 6.12; N, 7.73. Found: C, 85.67; H, 6.07; N, 7.69%

6-cyanotricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,6,8,10,12-pentaene (１ａ)

不飽和ニトリル体(２０) 114.5 mg (0.63 mmol)、ＤＤＱ 215 mg (0.95 mmol) のベンゼン (10 ml) 溶液を２時間、60 ℃～70 ℃ に加熱した。放冷後、反応混合物を、ガラスフィルターで濾過し濾液を５％水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。更に、水層よりベンゼンで抽出し、抽出液は同様な処理を行った。減圧下、濃縮して５％含水アルミナ２.２gと窒素置換したヘキサンでカラムクロマトグラフィーを行うと、目的の(１ａ)が 44.5 mg (0.25 mmol, 39%)、赤色針状晶として得られた。更に、(１ａ)の他、微量の青色物質が得られた（１％以下）。これを、ODS-10 μm と水－メタノール (1:1 v/v) を用い高速液体クロマトグラフィー (流速 5 ml/min, 340 nm で検出) で精製すると、シアノ－Ｄｅｗａｒアセヘプチレン(２１)、および１－シアノ－２，３－ベンゾアズレン(２２)が約 ２:１の比で得られた。

(１ａ): mp 99.5-100.5 ℃ (under argon); IR (KBr) 2200, 1596, 1548, 1520 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.41 (dm, 1 H, J = 11.1 Hz), 6.15 (dd, 1 H, J = 2.7, 0.4 Hz), 5.86-6.06 (m, 5 H), 3.78 (d, 1 H, J = 2.9 Hz), 3.69 (brs, 1 H); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ 156.8, 152.2, 141.1, 135.0, 133.4, 133.1, 131.1, 130.1, 125.8, 118.2, 100.9, 52.9, 51.1; UV/VIS (cyclohexane)

λ_{max}(ε) 230·(13500) nm, 270 (6300, sh), 347 (12900), 361 (15500), 380 (9500), 436 (440), 466 (470), 504 (410), 546 (270), 598 (120), 658 (20); MS, m/z 179 (M^+, 13%), 153 (100); Anal. Calcd for $C_{13}H_9N$: C, 87.12; H, 5.06; N, 7.82. Found: C, 86.64; H, 5.04; N, 7.61%

（２１）: blue crystals, mp 132.0-133.0 ℃; IR (KBr) 2200 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2) δ 8.37 (d, 1 H, J = 9.8 Hz), 7.76 (t, 1 H, J=9.8 Hz), 7.70 (s, 1 H), 7.42 (d, 1 H, J = 9.8 Hz), 7.32 (t, 1 H, J = 9.8 Hz), 6.48 (d, 1 H, J = 2.4 Hz), 6.42 (dd, 1 H, J = 2.4, 0.9 Hz), 4.99 (d, 1 H, J = 2.1 Hz), 4.63 (d, 1 H, J = 2.1 Hz); UV/VIS (cyclohexane) λ_{max} (ε) 212 (17900) nm, 245 (19400), 297 (24400), 309 (28200), 342 (sh), 350 (sh), 359 (5100), 378 (6400), 525 (sh), 549 (sh), 572 (400), 585 (sh), 599 (390), 608 (370), 626 (450), 661 (220), 675 (170), 694 (230); MS, m/z 203 (M^+, 100%), 177 (M^+-CN, 91); High-Resolution MS, m/z 203.0734 (M^+). Calcd for $C_{15}H_9N$ 203.0735

（２２）: yellowish green crystals, mp 148.0-150.0 ℃; IR (KBr) 2200 cm^{-1} ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2) δ 8.75 (dd, 1 H, J = 9.8, 1.1 Hz), 8.48 (d, 1 H, J = 9.8 Hz), 8.48 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 8.02 (d, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.82 (t, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.67 (t like, 1 H, J = 9.8 Hz), 7.61 (t, 1 H, J = 8.0 Hz), 7.54 (t like, 1 H, J = 9.8 Hz), 7.47 (t like, 1 H, J = 9.8 Hz); UV/VIS (cyclohexane) λ_{max} (ε) 228 (14400) nm, 235 (sh), 250 (sh), 260 (sh), 308 (18500), 320 (22600), 335 (19200), 360 (2080), 376 (2800), 397 (3800), 422 (4500), 515 (sh), 554 (210), 582 (sh), 600 (220), 643 (150), 665 (160), 721 (60), 749 (60); MS, m/z 203 (M^+, 100%), 177 (M^+-CN, 53); High-Resolution MS, m/z 203.0718 (M^+), Calcd for $C_{15}H_9N$ 203.0735

1-cyanoaceheptylene（２３）

シアノーＤｅｗａｒアセヘプチレン(２１) 1.1 mg を、重トルエン 0.2 ml に溶解し、パイレックス製ＮＭＲチューブに入れ脱気封管した。150 ℃ に設定したシリコンオイルバスに入れ、加熱し２７分、５０分、８０分、１１０分経過時、反応をチェックすると、徐々に(２１)が減少していくことが観測され、１５０分

後には(２１)は、ほぼ消失しアセヘプチレン(２３)に変化した。減圧下、濃縮し得られた結晶(２３)は、１０％含水シリカゲル １.５ｇとベンゼンで濾過カラムを行い、次いで、ヘキサンから再結晶すると赤褐色針状晶となった。

mp 113-116 ℃; IR (KBr) 2205 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.15 (s, 1 H), 7.15 (d, 1 H, J = 10.7 Hz), 6.62 (d, 1 H, J = 10.7 Hz), 6.16 (ddd, 1 H, J = 11.9, 8.5, 1.2 Hz), 5.87 (ddd, 1 H, J = 11.9, 8.2, 1.2 Hz), 5.69 (dd, 1 H, J = 10.7, 8.5 Hz), 5.67 (d, 1 H, J = 11.9 Hz), 5.48 (d, 1 H, J = 11.9 Hz), 5.32 (dd, 1 H, J = 10.7, 8.2 Hz); UV/VIS (cyclohexane) λ_{max} 253 nm, 259, 283, 300 (sh), 370 (sh), 390, 418, 437, 747, 823, 1200; MS, m/z 203 (M^+, 100%), 177 (M^+-CN, 71); High-Resolution MS, m/z 203.0754 (M^+), Calcd for $C_{15}H_9N$ 203.0735

tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,7,9,12-tetraen-6-one (２４)

α,β-不飽和ケトン体(１７) 74 mg (0.43 mmol)、NBS 82 mg (0.46 mmol)、α,α'-アゾイソブチロニトリル (AIBN) 2 mg の四塩化炭素 (5 ml) 溶液を加熱還流すると、反応は１時間後に開始した。反応を促進させるため、１時間毎にNBS, AIBN を加えていくと８時間後に原料は消失した。この間加えた NBS は(１７)に対し３～４当量となる。反応混合物を冷却後、水、希チオ硫酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮し得られたブロム体を、次の反応には精製せずそのまま用いた。

よく乾燥したナスフラスコに、昇華精製した t-BuOK 48 mg (0.43 mmol) を量りとりエーテル 5 mlを加え氷冷した。ブロム体のエーテル (1 ml) 溶液を t-BuOK の溶液に滴下し、１時間、氷冷下撹拌した後室温に昇温した。更に t-BuOK 40 mg を加えると、反応は完結した。反応混合物に水を加え、充分振った後有機層を分け、水層より、更にエーテルで３回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮し、６％含水シリカゲル ２ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、トリエン体(２４)が 12.5 mg (0.074 mmol, 17.1%)、黄色結晶として得られた。

mp 54-65 ℃; IR (CCl_4) 1706, 1616 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.18 (d, 1 H,

J = 7.2 Hz), 6.17-6.50 (m, 2 H), 6.05 (d, 1 H, J = 2.7 Hz), 5.06-5.60 (m, 2 H), 3.86 (d, 1 H, J = 3.0 Hz), 3.55 (d, 1 H, J = 3.0 Hz), 2.77 (dt, 1 H, J = 12.6, 7.8 Hz), 1.86 (m, 1 H)

tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,7,9,12-tetraen-6-ol（２５）

トリエン体(２４) 25.8 mg (0.152 mmol) のメタノール (2 ml) 溶液に、氷冷下 $NaBH_4$ 22 mg (0.57 mmol) をゆっくり加えた。ＴＬＣで原料消失を確認後、水 1 ml を加えエーテルで３回抽出し抽出液は合わせて水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、６％含水シリカゲル １ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、アルコール体(２５)が 10.7 mg (0.062 mmol, 41 %)、無色油状物として得られた。

IR (CCl_4) 3600, 3150-3520 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (CCl_4) δ 6.55 (dm, 1 H, J = 6.0 Hz), 6.07-6.31 (m, 2 H), 5.98 (d, 1 H, J = 2.4 Hz), 4.60-5.50 (m, 3 H), 3.30-3.93 (m, 2 H), 2.80 (dt, 1 H, J = 13.2, 7.2 Hz), 1.75-2.00 (m, 2 H)

tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,7,9,12-tetraenyl 6-benzoate（２６）

アルコール体(２５) 10 mg (0.058 mmol) のＴＨＦ (2 ml) 溶液に、Ph_3P 17 mg (0.116 mmol)、安息香酸 16.7 mg (0.116 mmol)、およびジエチルアゾジカルボキシレート 24 mg (0.116 mmol) を加え室温で撹拌した。更に、安息香酸 20 mg とジエチルアゾジカルボキシレート２滴を加え、室温で５日間、撹拌すると、反応は完結した。減圧下、濃縮後、残渣を６％含水シリカゲル ２ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、ベンゾエート体(２６)が 6.0 mg (0.022 mmol, 37.4%)、無色油状物として得られた。

IR ($CHCl_3$) 1690 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.80-8.00 (m, 2 H), 7.20-7.50 (m, 3 H), 6.86 (d, 1 H, J = 7.2 Hz), 5.96-6.51 (m, 3 H), 5.75 (s, 1 H), 5.12-5.48 (m, 2 H), 3.88 (d, 1 H, J = 3.6 Hz), 3.44 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 2.80 (dt, 1 H, J = 13.5, 8.1 Hz), 1.76 (m, 1 H)

(２６)をメタノール中、水酸化カリウムで加水分解すると、アルコール体(２７)がＴＬＣ上、ほぼ定量的に得られた。アルコール体(２５), (２７)のＴＬＣ

(SiO_2, ベンゼン) 上の R_f 値は、それぞれ 0.20, 0.12であった。

tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,6,9,12-tetraene (２９)

α,β-不飽和ケトン体(１７) 188.5 mg (1.10 mmol) のメタノール (10 ml) 溶液に氷冷下、$NaBH_4$ 490 mg (13 mmol) をゆっくりと加えた。ＴＬＣで原料の消失を確認後、反応混合物に水 2 ml を加えエーテルで４回抽出し、抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、得られたアルコール体(２８) 184 mg (1.05 mmol, 95%) を塩化メチレン(10 ml)－四塩化炭素 (1 ml) 溶液とし、室温で Bu_3P 0.5 ml (2.20 mmol) をゆっくり加えた。１時間、および２時間後に更に四塩化炭素 1 ml、Bu_3P 0.5 ml を加え室温で撹拌したところ、ＴＬＣ上、(２８)は消失した。減圧下、濃縮後、濾過カラムクロマトグラフィー (６%含水シリカゲル ２g, ベンゼン) によって、トリブチルホスフィンオキシドをある程度除去した後、６%含水シリカゲル ２gとヘキサンを用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、テトラエン体(２９)が 66.0 mg (0.423 mmol, 38%)、無色油状物として得られた。

bp 55 ℃/0.3 mmHg; IR (CCl_4) 1630, 1590 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.52 (t like, 1 H, J = 3.5 Hz), 6.28 (d, 1 H, J = 2.5 Hz), 6.13 (d, 1 H, J = 2.5 Hz), 5.42-6.06 (m, 3 H), 3.63 (brs, 2 H), 3.04 (d, 2 H, J = 5.5 Hz), 2.78-3.00 (m, 2 H); MS, m/z 156 (M^+, 54%), 155 (52), 141 (100), 128 (77), 115 (72)

6-phenyltricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-1(7),3,9-trien-6-ol (３２)

α,β-不飽和ケトン体(１７) 101 mg (0.59 mmol) のエーテル (2 ml) 溶液に -78 ℃ で、1.27N PhLi のエーテル溶液 0.9 ml (1.1 mmol) を滴下し、２時間、同温度で撹拌した。室温に昇温後、反応混合物に水を加え、エーテルで３回抽出し、抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮し、１０%含水シリカゲル ２gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、アルコール体(３２)が 109 mg (0.44 mmol, 75%)、黄色油状物として得られた。

IR (neat) 3600-3200 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.05-7.50 (brs, 5 H),

6.75 (d, 1 H, J = 2.4 Hz), 6.30 (d, 1 H, J = 2.4 Hz), 5.50-5.90 (m, 2 H), 3.33-3.60 (brs, 2 H), 2.15-2.85 (m, 6 H), 1.88 (s, 1 H)

6-phenyltricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,6,9,12-tetraene (３３)

アルコール体(３２) 47.0 mg (0.19 mmol) の塩化メチレン (1.5 ml)-四塩化炭素 (0.1 ml) 溶液に室温で、Bu_3P 0.1 ml (0.4 mmol) を加えた。１時間、撹拌後、反応混合物をそのまま濃縮し、１０%含水シリカゲル ３ｇとヘキサンを用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、テトラエン体(３３)が 38.9 mg (0.17 mmol, 89.5%)、黄色油状物として得られた。このカラムクロマトグラフィーの際、フェニルーＤｅｗａｒヘプタレン(１ｃ)と思われる淡澄色バンドをともなったが、(１ｃ)を単離するには至らなかった。

IR (neat) 1598, 1490, 1443 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.18-7.60 (m, 5 H), 6.39 (d, 1 H, J = 2.5 Hz), 6.19 (dd, 1 H, J = 2.5, 0.8 Hz), 5.50-6.08 (m, 3 H), 3.90 (brs, 1 H), 3.65 (brs, 1 H), 3.17 (d, 2 H, J = 6.0 Hz), 2.84-3.04 (m, 2 H)

References and Notes

1) K.Hafner, H.Diehl, and H.U.Süss, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 15, 104 (1976).

2) K.Hafner and G.L.Knaup, Tetrahedron Lett., 27, 1673 (1986).

3) (a) W.von E.Doering and D.W.Wiley, Tetrahedron, 11, 183 (1960). (b) D.J.Bertelli, C.Golino, and D.L.Dreyer, J.Am.Chem.Soc., 86, 3329 (1964). (c) M.Oda and Y.Kitahara, Chem.Commun., 352 (1969).

4) (a) E.Piers and I.Nagakura, Tetrahedron Lett., 3237 (1976). (b) J.P.Marino and L.J.Browne, ibid., 3245 (1976). (c) P.A.Wender and M.P.Filosa, J.Org.Chem., 41, 3490 (1976).

5) A.Yamato, Master Thesis, Osaka Univ. (1981).

6) Y.Nagao, K.Kaneko, K.Kawabata, and E.Fujita, Tetrahedron Lett., 5021 (1978).

7) K.Ogura, J.Watanabe, and H.Iida, Tetrahedron Lett., 22, 4499 (1981).

8) (a) C.H.DePuy and E.F.Zaweski, J.Am.Chem.Soc., 81, 4920 (1959). (b) G.H.Rasmusson, H.O.House, E.F.Zaweski, and C.H.DePuy, Org.Synth., 42, 36 (1962).

9) Z.Yoshida, M.Kimura, and S.Yoneda, Tetrahedron Lett., 1001 (1975).

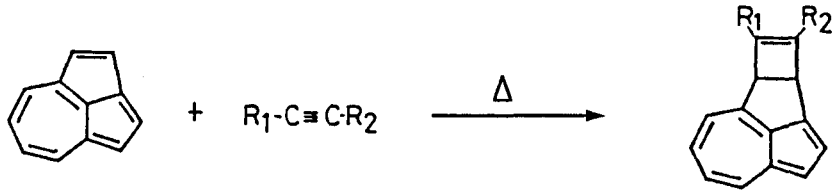
10) (4) is an important compound with a synthetic potential, because it is expected that the transformation of methoxy group of (4) to alkyl group, followed by its thermolysis may afford the selective synthetic method of 3-alkyltropones.

11) L.T.Scott, M.A.Minton, and M.A.Kirms, J.Am.Chem.Soc., 102, 6311 (1980).

12) (a) P.A.Wender, M.A.Eissenstat, and M.P.Filosa, J.Am.Chem.Soc., 101, 2196 (1979). (b) S.Sarel, A.Schlossman, and M.Langbeheim, Tetrahedron Lett., 22, 691 (1981).

13) (a) D.A.Evans, L.K.Truesdale, and G.L.Carrol, Chem.Commun., 55 (1973). (b) D.A.Evans and L.K.Truesdale, Tetrahedron Lett., 4929

(1973). (c) M.Oda, A.Yamamuro, and T.Watabe, Chem.Lett., 1427 (1979).
14) W.Treibs, J.Hiebsch, and H.-J.Neupert, Chem.Ber., 92, 606 (1959).
15) (a) K.Hafner, Pure Appl.Chem., 28, 168 (1971).
(b) H.Diehl and K.Hafner, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 15, 107 (1976).
16) Parent Dewar Aceheptylene is an unknown compound in spite of the fact that much attention from the photochemical point of view has been focused on the opening of the four-membered ring in this molecule. [J.Michl, "Chemical Reactivity and Reaction Paths" Ed. by G.Klopman, Wiley, New York, p 301 (1974)]. Furthermore, the synthetic method of this skeleton has been limited to the cycloaddition of cyclopent[cd]azulene with acetylene derivatives as shown below. [H.Diehl and K.Hafner, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 15, 107 (1976)].



Consequently, the formation of (2 1) in the present reaction is particularly surprising from both synthetic and mechanistic points of view.

17) S.Kuroda, M.Funamizu, and Y.Kitahara, Tetrahedron Lett., 1973 (1975).
18) K.Hafner, H.Diehl and W.Richarz, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 15, 108 (1976).
19) J.Hooz and S.S.H.Gilani, Can.J.Chem., 46, 86 (1968).
20) M.J.Arco, M.H.Trammell, and J.D.White, J.Org.Chem., 41, 2075 (1976).

第3章　ヘプタールバレンの合成

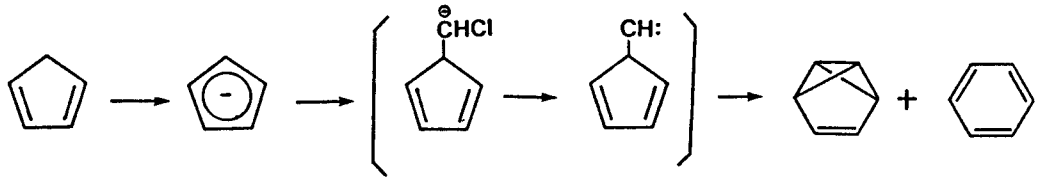
3．1　合成計画

ヘプタールバレン合成に先立ち、おもにビシクロブタン骨格合成の観点から、これまで報告されている環状共役系化合物のバレン型原子価異性体の合成法を概観してみた。

i）ベンズバレン

ベンズバレン(1)の合成は、１９７１年、T.J.Katz によりシクロペンタジエニドを前駆体とする one-step 法で行われた(Scheme-1)[1]。この方法の大きな

[Scheme-1]



1

(29 %)　(6.4 %)

特徴は容易に入手できる前駆体を用い、合成の最終段階に於て反応系にカルベンという高エネルギー種を発生させることにより、活性なビシクロブタン骨格を組み立て一挙に、生成エンタルピーの大きな分子を形成させている点にある。この Katz 法は、ある程度の一般性を持つが[2]、アニオンを発生させる適当な前駆体の考えられない系に対しては用いることができず、適用範囲が限定される。

ii）オクタバレン

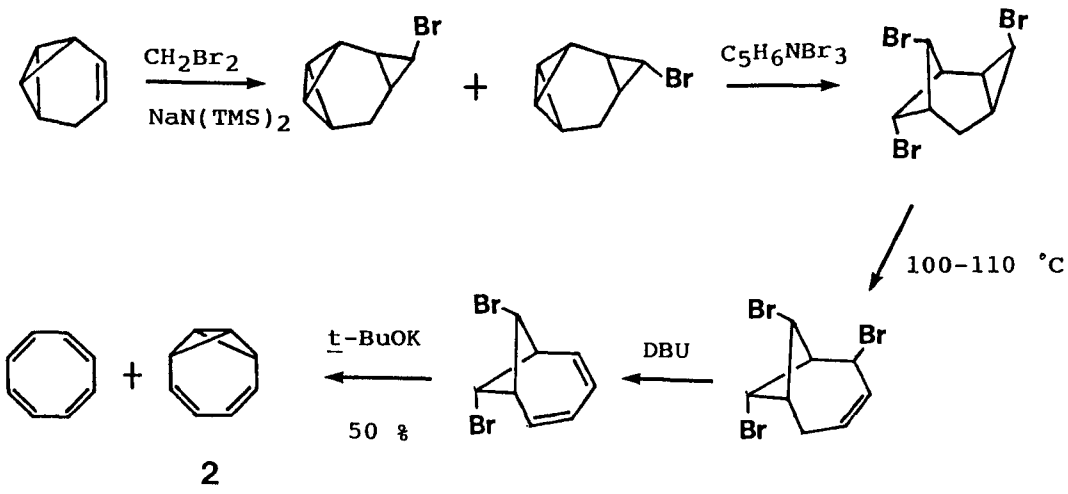
オクタバレン(2)は、(1)の高級同族体として、又($CH)_8$炭化水素の一つとして重要な位置を占めていたにもかかわらず、最近になってやっとその合成が達成され、性質の一部が明らかにされるに至った[3]。成功した合成スキームは Scheme-2 に示すように、ビシクロブタン骨格を加工して合成を進め、最終段階においてこれを再生するというものである。

iii）アズールバレン

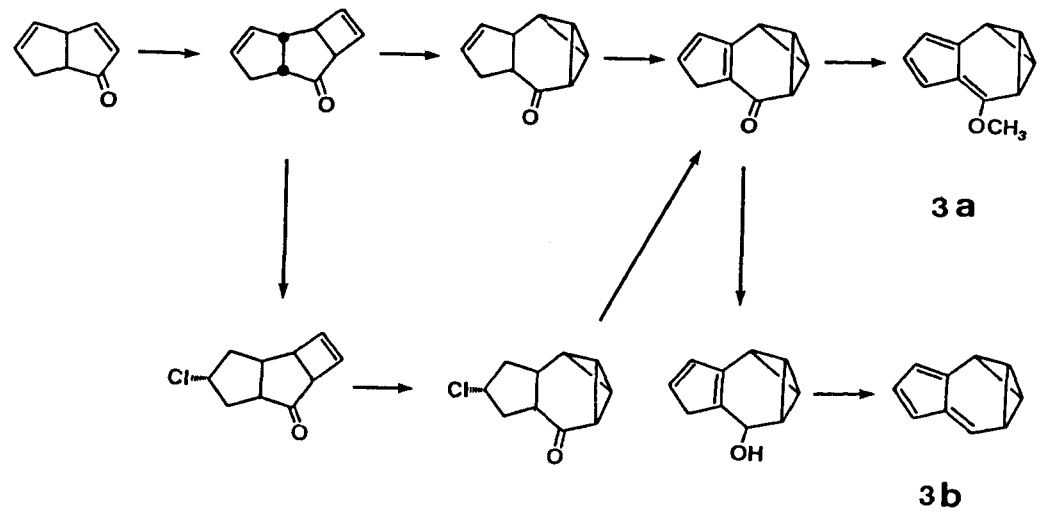
アズールバレン(3)の合成は、著者らの研究室で Scheme-3 に従って行われ

１９８１年、メトキシ体(３ａ),１９８４年、母体(３ｂ)の合成に至った[4]。この合成においては、(２)と同様、段階的方法が取られたが、ビシクロブタン骨格形成後は、この活性な骨格を保持して合成を進め、かつ最終段階に於てアズ

[Scheme-2]



[Scheme-3]



レンを副生することなく、(3)を得ている点が特徴的である。

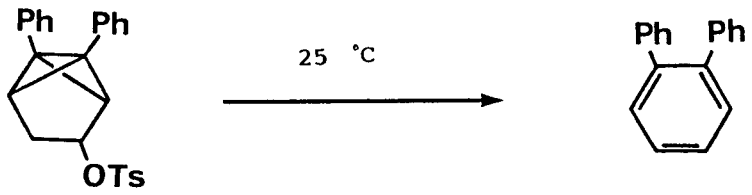
この様に、ビシクロブタン骨格を有する化合物を段階的に合成しようとする場合には、特殊な問題点がいくつかある。

(a) ビシクロブタン骨格を組み立てるための方法と、そのために必要な中間体の設定

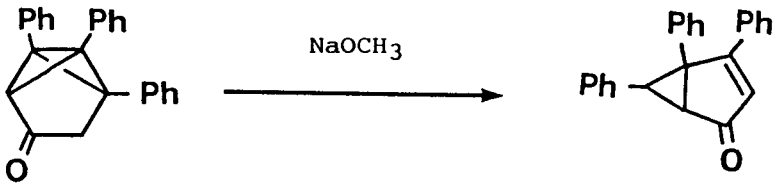
(b) ビシクロブタン骨格と、分子内の他の官能基との関係の設定

(c) ビシクロブタン骨格に対して不活性な反応剤，反応条件の選択

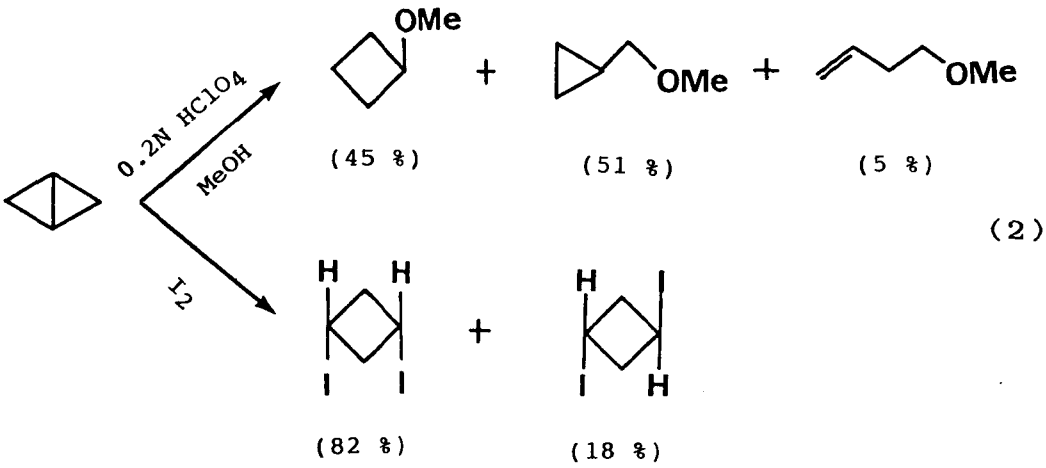
などである。(a)に関しては、ビシクロブタン骨格の形成法として、(3)の合成に於て採用された bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-one 系の oxa-di-π-methane 光転位が、この様な3炭素架橋のビシクロブタン環形成に比較的有効であることは知られているものの[5]、誘導体の場合には分子内の他の置換基の光反応性をはじめ、未知な部分は多いと考えられる。(b)に関しては、ビシクロブタンの周辺結



(1)



合のエネルギーが高いため、例えば式－1に示したように、ビシクロブタンのα位がイオン種になった時起こる転位反応は、非常に速い[6]。この点を考慮し、例えば(3)の合成の最終段階においては、中間に生成したアニオンをシクロペンタジエニルとして安定化させ、ビシクロブタン骨格の転位を抑えるなどの工夫がなされている。(c)に関しても、例えば式－2に示したように、歪みによりエネルギーの上昇したσ結合と酸，金属，求電子試薬，及び酸化剤に対する反応が数多く知られており[7]、このビシクロブタンの高い反応性に対する配慮が必要であると考えられる。



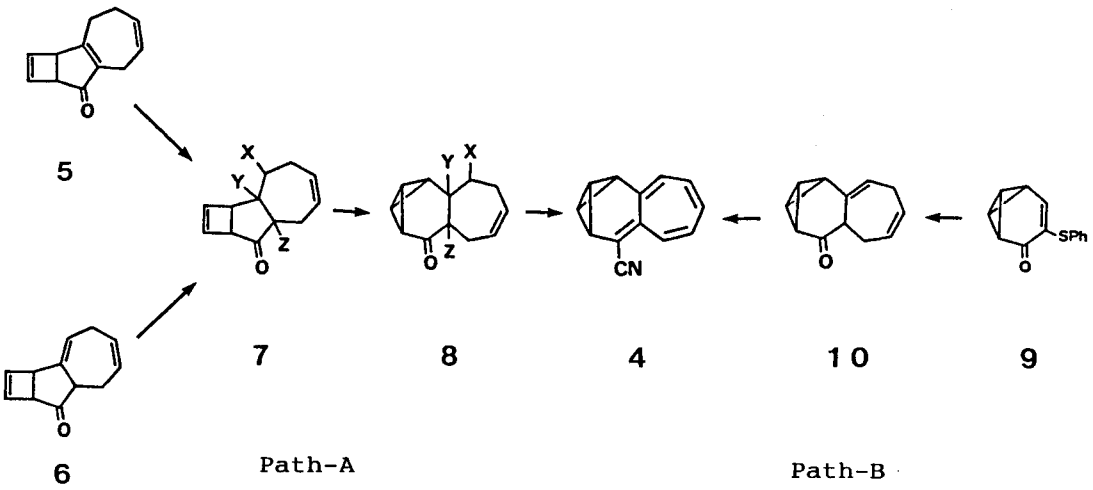
(2)

ヘプタールバレンの段階的合成法を計画するに際しては、上で述べた種々の問題点の他、新たに、活性な分子種と考えられ合成法も限られているヘプタフルベン共役系[8]をどの様に組み立て、かつこの共役系とビシクロブタンを一分子中にどのようにして組み入れるか、という問題点が生じる。しかし、基本的にはＤｅｗａｒ体と同様に、シアノ基の導入によりヘプタフルベン共役系を安定化させ、合成の最終段階における反応条件の選択の自由度を高めることによって、これらの問題点は解決できるものと考えた。以上の理由から、シアノ体(シアノヘプタールバレン)(４)を目標物に設定し、その合成経路として Scheme-4 に示した２つの経路(Path-Ａ，Ｂ)を有力な候補とした。

Path-Ａでは、Ｄｅｗａｒ体合成で用いた(５)または(６)から出発して、中間体(７)の光転位により得られるビシクロブタン体(８)を経由して、(４)に導くという経路である。(５)の部分構造である bicyclo[3.2.0]hept-3,6-dien-2-one が光不活性であることが知られている上[9]、(６)の７員環側のβ,γ-位の二重結合の存在が、望む光化学的ビシクロブタン合成を抑制したり、副反応を引き起こす可能性が考えられるため[10]、(５),(６)を直接、光転位反応の前駆体として用いることはできない。そこで、この経路においては、(５)のエノン部の二重結合、または(６)の７員環側のβ,γ-位の二重結合を保護した(７)を中間体とする必要がある。

一方、Path-Ｂではビシクロブタン体(９)を重要中間体とし、Ｄｅｗａｒ体合成

[Scheme-4]



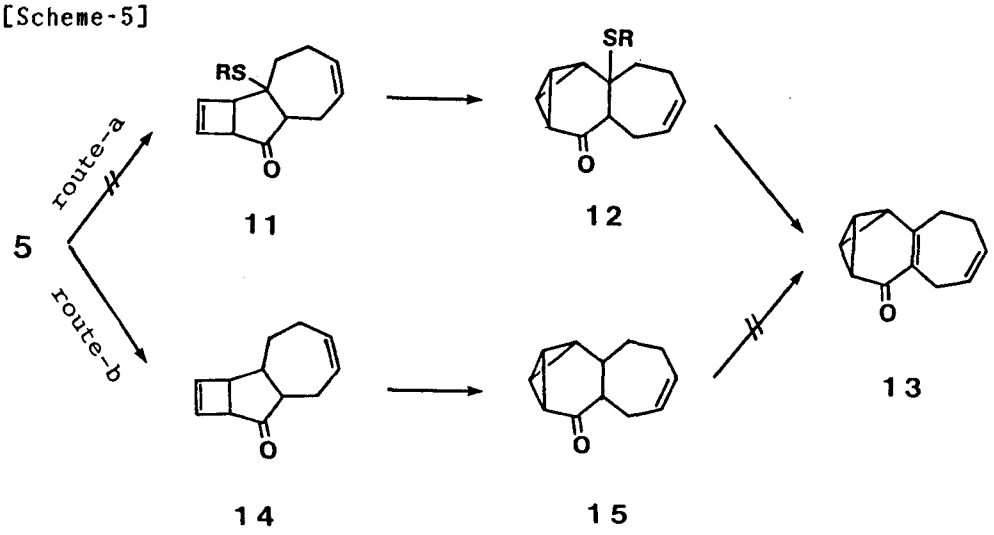
で有効であったジビニルシクロプロパンの Cope 転位反応を用い、７員環骨格を形成し[11]（１０）とした後、順次不飽和度を高めて（４）に導くという経路である。Path-A，Bの何れの場合も、ビシクロブタンの隣接位にカルボニル基を持つ前駆体（８），（１０）が生成し、最終的にはこの位置で形式上シアノ基の導入と脱水を行うことになる。

以上の方針に従って合成を検討したところ、Path-Bによって（４）を合成することができた。また、Path-Aにおいても（４）の合成には至らなかったものの、種々の有効な知見が得られた。そこで、第２節で Path-Aに従い検討した反応を述べ、次いで、第３節で Path-Bによる（４）の合成の詳細を述べることにする。

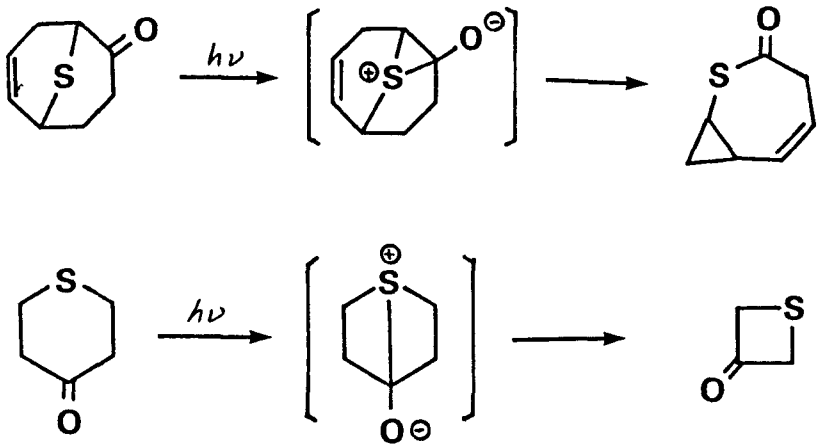
３．２　シアノヘプタールバレンの合成検討

出発原料として（５）を用い検討した反応は、Scheme-5 に示す２通りの経路（route-a，b）に分けられる。何れのルートにおいても、（５）をトロポバレン体（１３）に変換するため、（５）のエノン部の二重結合を光化学的に保護した中間体を経由する必要がある。その保護基として、route-a ではチオエーテル基を用い反応を試みた。通常、分子内にカルボニル基と硫黄原子を持つ化合物は、例えば式－３に示すように、分子内ＣＴ状態を経由して複雑な光反応を起こすことが知

[Scheme-5]



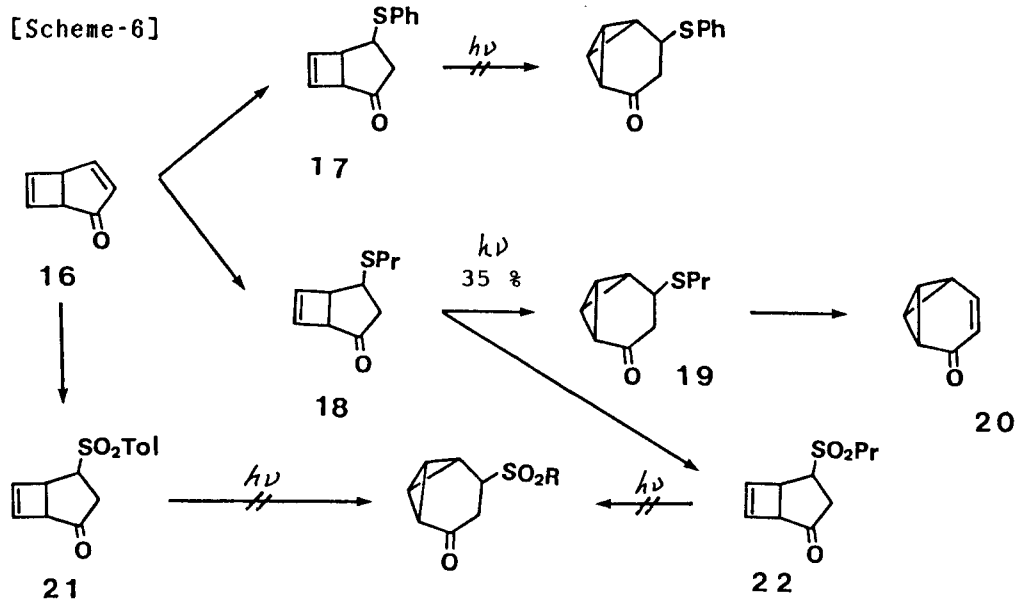
られている[12]。そこで、まずチオエーテル基、或はスルホン基が光化学反応におけるエノン部の二重結合の保護基として有用か否かを、簡単なモデル化合物を用



(3)

いた実験により検討した。その実験結果は Scheme-6 に示す通りである。このスキームから分かるように、フェニルチオ基，スルホン基は望む保護基として利用することができなかった[(１７),(２１),(２２)]が、アルキルチオ基は望む保護基として、一応満足いく結果を与えた[(１８)]。そこで、次に(５)のエノン部のβ位にアルキルチオ基の導入を試みた。

[Scheme-6]



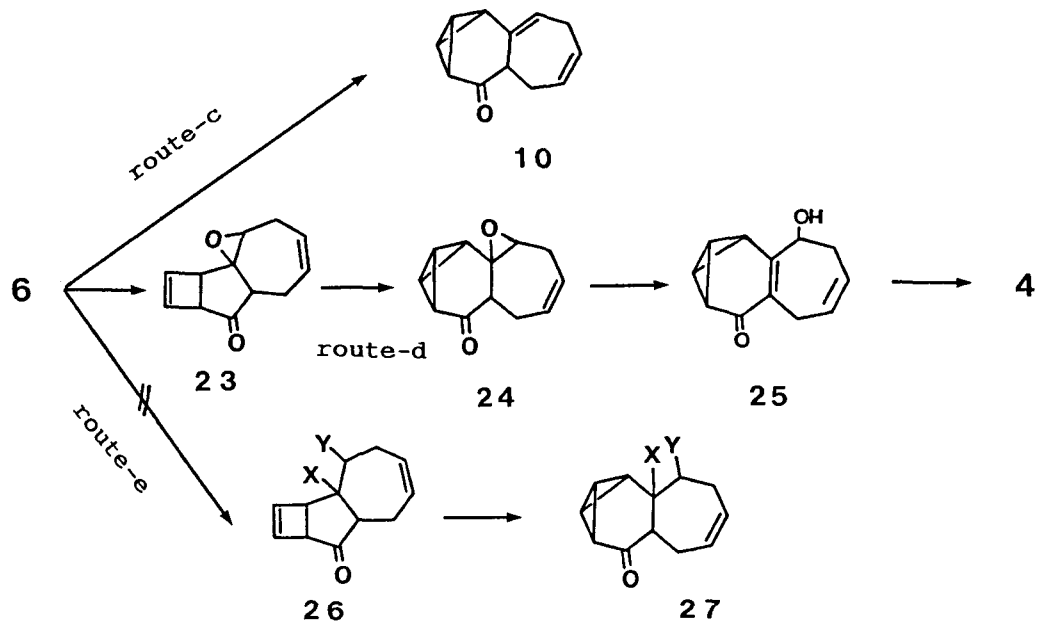
しかし、(５)は種々のチオラート(n-PrSLi, PhSLi, PhSNa, etc)、或は塩基共存下、チオール(n-PrSH)と反応させても、回収されるに過ぎなかった[13]。結局、アルキルチオ基がエノンの保護基として、ある程度有用であることは判明したものの、この方法を(５)に適用するには至らなかった。

次に route-b においては、飽和ケトン体(１４)をビシクロブタン形成の前駆体として用いた。(５)を THF-HMPA 中、$LiAlH_4$-CuI を用い還元すると[14]、望む(１４)が収率４６％で得られた。次いで、(１４)に４５０W 高圧水銀灯で光照射(Pyrex, ０℃, １h)すると、ビシクロブタン体(１５)は生成したものの、収率は２０～４０％と低い上、(１５)は不安定な油状物であった。その上、(１５)に二重結合を導入するため、Trost の方法(スルフィニル化－脱スルフェン酸)[15]を試みたが、成功しなかった。結局、この route-b に従うと (ｉ) 光転位反応の収率が低い、(ii) 飽和ビシクロブタン体(１５)が不安定である、(iii) (１５)を目的の(４)に変換するには、不飽和度を更に２ケあげる必要がある。以上の理由から route-b による合成を断念した。

次に、(６)を出発原料とし検討した反応を Scheme-7 にまとめた。まず、直接(６)に光照射(０℃, ２h)したところ、予期した通り[10]生成物は大部分、複雑な分解物であり、望む(１０)の収率は僅か１％に過ぎなかった(route-c)。従って

この分解物の生成を抑えるためには、(６)の７員環側の二重結合を保護する必要があり、その試みが route-d、および route-e である。route-d においては、

[Scheme-7]

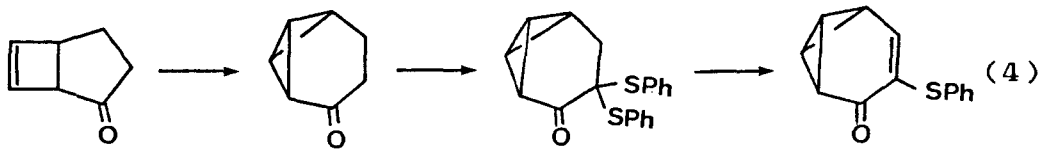


この二重結合の保護基として、エポキシドを用いた。(６)を mCPBA と -78 ℃～-50 ℃ で１０時間、更に室温で２日間、撹拌したところ、望むモノエポキシド体(２３)が、収率５０％で得られた[16]。次いで、(２３)に光照射 (0 ℃, 2 h) すると、ビシクロブタン体(２４)は生成するものの、収率は高々１０％に過ぎなかった。この収率は、温度(-78 ℃), 2,6-di-t-butyl-p-cresol などの添加物によっては改善されなかった。(２４)は t-BuOK との反応によって、アルコール体(２５)を与えた(収率６１％)。しかし、各段階の収率向上が望めないことから、この route-d も(４)の合成には不適当である。しかしながら、ここで得られたエポキシ化反応の条件は、次節で述べる重要中間体(３７)の合成に極めて示唆的であった。

route-e においては、(６)の選択的二重結合の保護法として (ｉ) OsO_4 によるジオール化[17]、(ⅱ) メタノール中、NBS 或は、t-BuOCl によるハロヒドリンメチルエーテル化[18]などを試みたが、何れの方法でも目的とした(２６)は得られなかった。

3．3　シアノヘプタールバレンの合成

Path-Bにおける重要中間体(９)の合成は、既に著者らの研究室で式－４に従って行われていたが[19]、この方法は収率が低く、必ずしも満足できるものではなかった。そこで、まず式－４を再検討した。ビシクロブタン体(２９)は、シクロブ



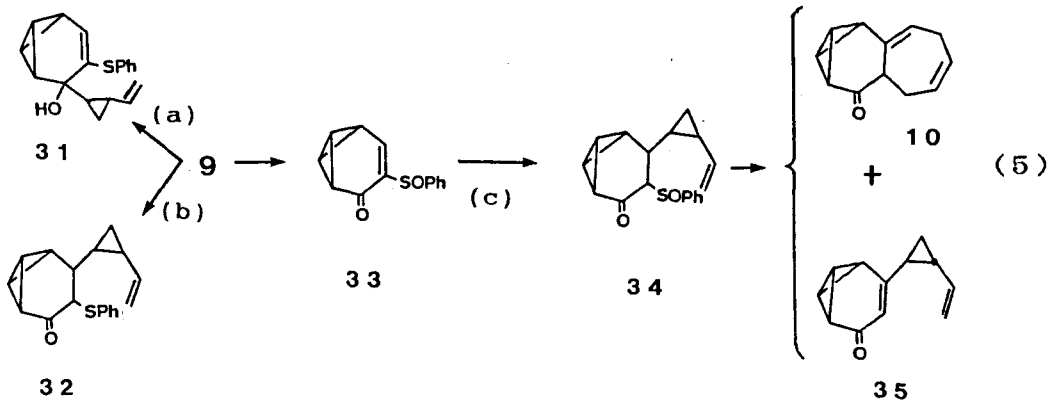
(4)

28　　29　　30　　9

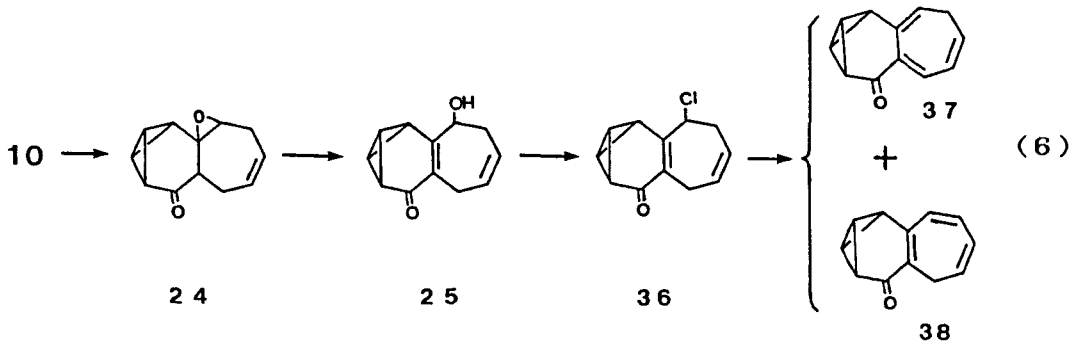
テン体(２８)の光転位によって、収率２０～３０％で得られる[5]。(２９)のビススルフィニル化[15]に際しては、塩基として lithium cyclohexylisopropylamide を用い、スルフィニル化剤として $PhSSO_2Ph$ を用いることによって収率４５％で達成でき、従来法 (LDA/PhSSPh) (収率１７％)[19] に比べ、収率が向上した。このようにして得られた(３０)を、-78 ℃～-30 ℃ にて１当量の mCPBA で酸化すると、既に脱スルフィニル化した(９)を比較的安定な結晶として得ることができた(収率６２％)。

次に、(９)と 1-lithio-2-vinylcyclopropane (LVP) との反応による７員環骨格形成を試みた[11]。しかしこの反応では、式－５に示す如く (a) エーテル－ＴＨＦ中の反応では１,２－付加体(３１)が生成し(収率３０％)、また(b) エーテル－ＴＨＦ－ジメチルスルフィド (8:1:3 v/v) 中、臭化銅存在下の反応では望む１,４－付加体(３２)が得られたものの、収率は僅か４％に過ぎなかった。すなわち、(９)は LVC のマイケル受容体としては不適当であった。そこで、(９)を -78 ℃ にて１当量の mCPBA で酸化し、スルホキシド体(３３)とした (収率８４％)後、この(３３)と LVC との反応を試みた。この場合には、-78 ℃ で望むマイケル付加反応は容易に進行し、(３４)を与えた(収率９６％)。

次に、(３４)をベンゼン中，$(MeO)_3P$ の存在下，70 ℃ に加熱するとベンゼンスルフェン酸が脱離し[15]、次いで Cope 転位[11]により７員環環化体(１０)(収率４７％)、及びトランス体(３５) (収率３０％) が得られた(式－５)。このようにして得られた(１０)を目的の(４)に変換するためには、不飽和度を更に１ケ高



める必要がある。そのためには種々の方法が考えられるが、前節で述べた３置換オレフィンの位置選択的なエポキシ化を経る方法が有効と考えられるため、式－６に示すような方法をとった。（１０）を -78 ℃～0 ℃ にて２日間、mCPBA と反応させると、エポキシド体（２４）が収率６５％で得られた。次いで、（２４）をエーテル中，-78 ℃ で１時間，t-BuOK と反応させアルコール体（２５）とした後、塩化メチレン中，室温で Bu_3P-CCl_4 で処理して[20]クロル体（３６）に導いた。各段階の収率は、それぞれ８０％，８８％と高い上、（２５），（３６）は何れも結晶と



して単離でき、かつ安定性、保存性もあるため合成中間体として優れているということができる。ついで、（３６）をＴＨＦ中、室温で３時間、ＤＢＵと反応させると、トリエン体（３７）と（３８）の混合物（比は約４：１）が得られた。重クロロホルム中のトリエン体の ^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびＩＲスペクトルを、それぞれ Fig.1，2 に示す。これら異性体の分離は行っていないが、minor 成分の（３８）の

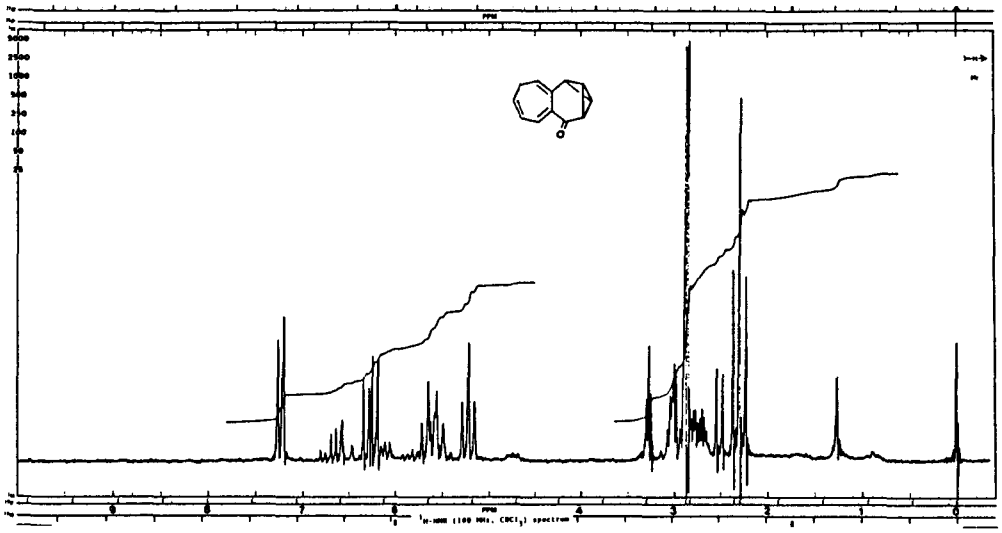


Fig.1 100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of a mixture of (37) and (38) in $CDCl_3$

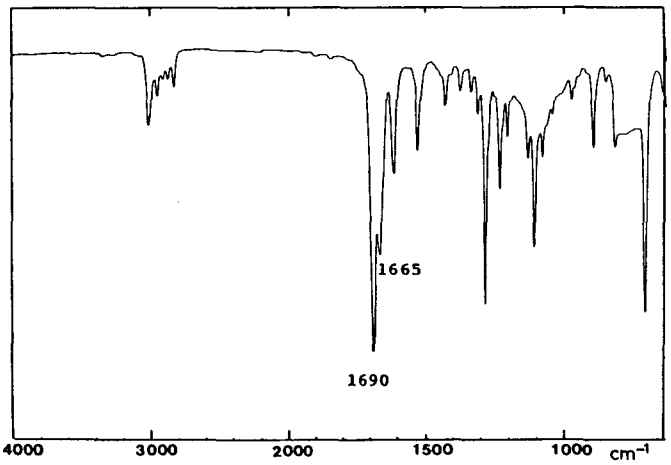
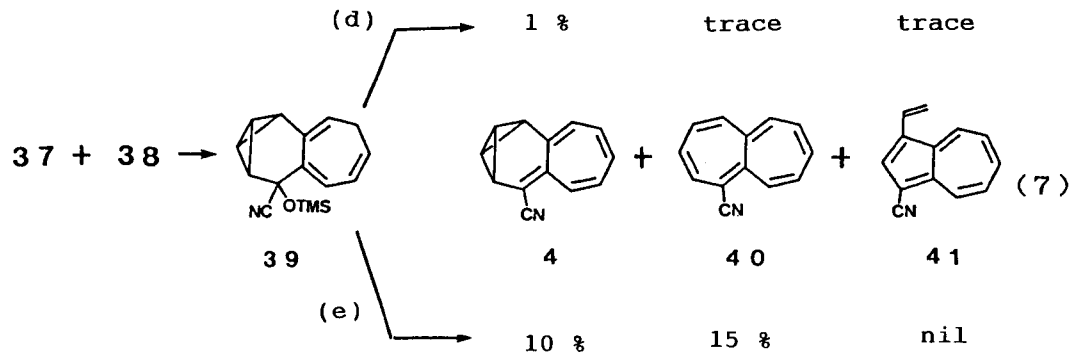


Fig.2 IR Spectrum of a mixture of (37) and (38)

構造に関しては、(i) IR において 1665 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が観測され、(ii) NMRにおいて 3.27 ppm にビシクロブタン橋頭位に特有なプロトンのシグナルが観測されたことから、トロポバレン骨格の存在が支持される。更に、7員環部のメチレンプロトンが 2.50 ppm (d) に観測され、このプロトンは(37)のメチレンプロトン (2.28 ppm, t) に比べ低磁場シフトしている、ことな

どから（３８）の構造を帰属した。

これら異性体を分離することなく、触媒量の KCN, 18-crown-6 錯体の存在下、TMSCN で処理すると[21]、定量的にシアノヒドリンシリルエーテル体（３９）が得られた。（３９）から目的物（４）への変換は、小田らの方法[22]に改良を加えることに



よって成功した。すなわち、ピリジン中、（３９）をオキシ塩化リンと 60 ℃ に加熱した場合には、（４）の収率は１％と低く、その上１－シアノヘプタレン（４０）および１－シアノ－３－ビニルアズレン（４１）が僅かながら副生した[式－７の（ｄ）]。そこで、系内にＤＭＡＰ（4-dimethylaminopyridine）、或はＴＭＥＤＡ（tetramethylethylenediamine）を存在させるならば、反応系内に発生する酸を補足しビシクロブタンの分解が抑えられ、かつ反応は促進されるものと期待した。しかしながら、ＤＭＡＰの存在下では、（４１）の生成を若干抑える事ができたに過ぎず、（４）の収率に向上はみられなかった。その上、ＴＭＥＤＡ存在下の反応においては、（４）は全く得られず、（３９）が回収されるに過ぎなかった。しかし塩基をＤＢＵにかえ、同反応を試みたところ（60 ℃, 2～3 ｈ）、（４）を収率１０％で得ることができた[式－７の（ｅ）]。この条件下、（４０）は１５％の収率で生成したが、（４１）の生成は認められなかった。（４）は１０％含水シリカゲルとベンゼン－ヘキサン（1:1 v/v）を用いた中圧カラムクロマトグラフィーによって容易に精製することができた。こうして得られた（４）は、bp 60-70 ℃/0.3 mmHg の赤色油状物で、濃縮状態では徐々に分解するが、ベンゼン－トリエチルアミン（trace）溶液中では、-25 ℃ で安定に保存できる。（４）の重クロロホルム中の ^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを Fig.3 に示す。（４）は、ビシクロブタン橋頭位プロト

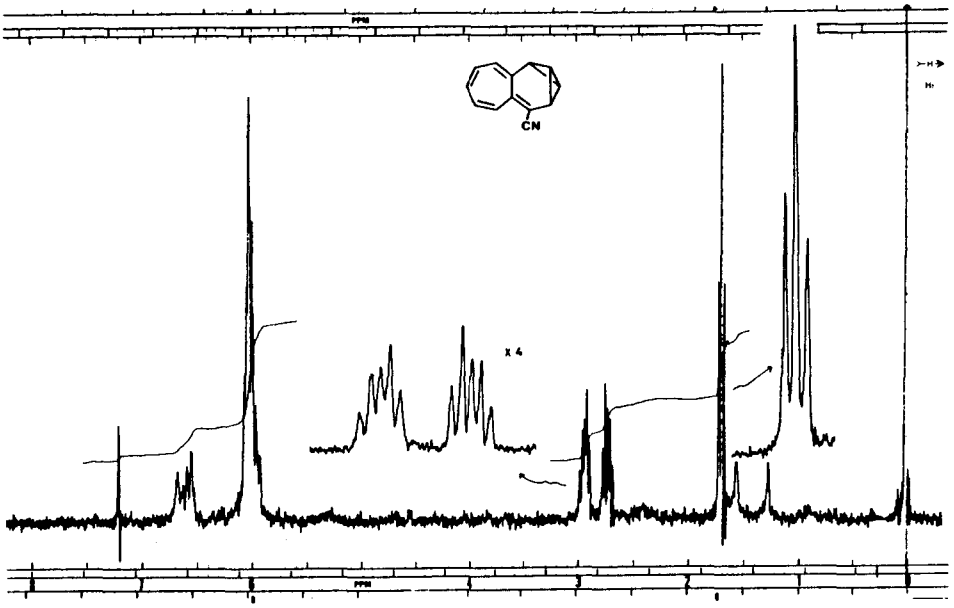
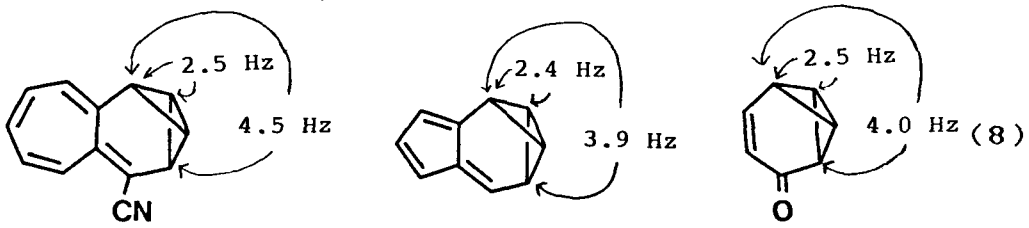


Fig.3 100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of (４) in $CDCl_3$

ン(Ｈ－３,４)が等価に観測され (1.68 ppm) , C_s対照の構造を示唆するほか、ビシクロブタン部の水素間の $^3J_{vic}$ および ^4J の大きさは、式－８に示すようにアズールバレン(３ｂ)[4], トロポバレン(２０)[5]のそれらとほぼ一致する。



(４１)は微量のため完全に精製するには至らなかったが、その構造は Fig.4 の ^{1}Ｈ－ＮＭＲをはじめとするスペクトルデータに基づき決定した。(４１)の生成機構としては、式－９に示したような(４)の酸触媒転位が考えられる。すなわち、プロトン付加体に対し考えられる２通りの骨格転位の内、中間体(４３)より安定

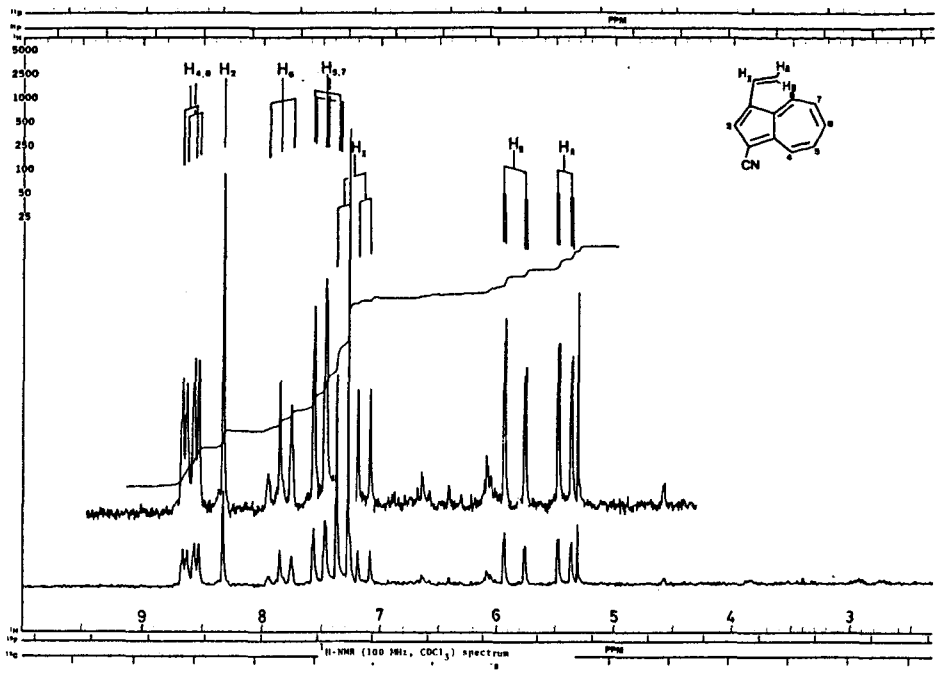
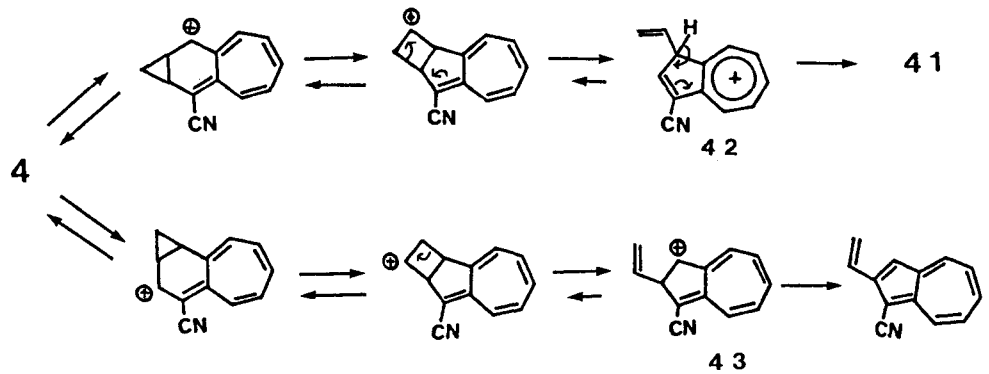


Fig.4 100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of (41) in $CDCl_3$

な(42)を経由する転位の方が優先して起こったものと考えると、(41)の生成は、合理的に説明をつけることができる。



(9)

以上、(4)の合成について述べたが、本合成は11段階を要し、全収率は0.4%である。最終段階の収率は低いものの、活性であるビシクロブタンとヘプタフルベンを同一分子に組み込んだ(4)の合成に成功したことになる。

３．４　実験の部

tricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,9-dien-6-one（１４）

$LiAlH_4$ 65 mg (1.71 mmol) のＴＨＦ（4 ml）懸濁液に、-78 ℃ でヨウ化銅 60 mg (0.32 mmol) のＴＨＦ（1.5 ml)－ＨＭＰＡ（1.5 ml）溶液を滴下し、同温度で３０分間撹拌した。得られた混合物に、α,β－不飽和ケトン体(５) 288 mg (1.67 mmol) のＴＨＦ（0.5 ml）溶液を滴下し、-78 ℃ で２時間、および 0 ℃ で２時間撹拌した後、反応混合物にエーテルと飽和塩化アンモニウム水溶液を加え抽出し、更にエーテルで３回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮して得られた残渣 377 mg を１０％含水シリカゲル ５ｇとベンゼン－ヘキサン（1:1 v/v）を用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、飽和ケトン体(１４) 133 mg (0.762 mmol, 45.6%) およびアルコール体 約 20 mg (0.115 mmol, ca 7%) が油状物として得られた。

IR (neat) 1728 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.50 (d, 0.4 H, J = 3.0 Hz), 6.40 (d, 0.6 H, J = 2.8 Hz), 6.21 (dd, 0.6 H, J = 2.8, 1.0 Hz), 6.12 (dd 0.4 H, J = 3.0, 0.8 Hz), 5.52-5.92 (m, 2 H), 3.20-3.56 (m, 2 H), 1.56-2.78 (m, 8 H); MS, m/z 174 (M^+, 34%), 92 (100)

tetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-9-en-6-one（１５）

ケトン体(１４) 24 mg (0.138 mmol) のアセトン（100 ml）溶液を、パイレックス製試験管に入れ氷冷下、窒素ガスを２時間吹き込んだ。これを、光反応用のパイレックス製冷却器に密着して、固定し４５０Ｗ 高圧水銀灯で１時間、光照射した。減圧下、濃縮後、３０％含水シリカゲル １ｇとベンゼンでカラムクロマトグラフィーを行うと、ビシクロブタン体(１５)が 8.6 mg (0.049 mmol, 36%)、無色油状物として得られた。

IR (CCl_4) 1704 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.44-5.90 (m, 2 H), 1.60-2.80 (m, 12 H)

2-n-propylthiobicyclo[3.2.0]hept-6-en-4-one（１８）

１－プロパンチオール 0.44 ml (4.9 mmol) のＴＨＦ (5 ml) 溶液に、-78 ℃で 1.51N n-BuLi のヘキサン溶液 3.2 ml (4.8 mmol) を滴下し３０分間撹拌した。得られた白色懸濁液に、同温度で bicyclo[3.2.0]hept-2,6-dien-4-one（１６）430 mg (4.1 mmol) のＴＨＦ (1 ml) 溶液を加え、３０分間撹拌した。室温まで昇温し、反応混合物に水、エーテルを加え抽出し、更に水層よりエーテルで３回、抽出した。抽出液はあわせて水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、６％含水シリカゲル １０ｇとベンゼンでカラムクロマトグラフィーを行うと、チオエーテル体(１８) 524 mg (2.87 mmol, 70.1%) が淡紫色油状物として得られた。

bp 100-110 ℃/0.1 mmHg; IR (neat) 1730 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.35 (d like, 1 H, J = 2.4 Hz), 6.20 (d, 1 H, J = 2.4 Hz), 3.17-3.63 (m, 4 H), 2.27-2.80 (t and m, 3 H, J = 6.6 Hz), 1.30-1.97 (sextet like, 2 H, J = 6.6 Hz), 1.00 (t, 3 H, J = 6.6 Hz); MS, m/z 182 (M^+, 23%), 154 (M^+-CO, 14); Anal. Calcd for $C_{10}H_{14}OS$: C, 65.89; H, 7.74; S, 17.59. Found: C, 65.73; H, 7.81; S, 17.42%

5-n-propylthiotricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]heptan-3-one（１９）

シクロブテン体(１８) 120 mg (0.659 mmol) のアセトン (100 ml) 溶液を、パイレックス製試験管に入れ氷冷下、窒素ガスを通じた。これを光反応用パイレックス製冷却器に密着し固定して、４５０W 高圧水銀灯で１.３時間、光照射した。アセトンを減圧留去後、エーテルを加え、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、２０％含水シリカゲル ４ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、ビシクロブタン体(１９)が 42 mg (0.231 mmol, 35%)、無色油状物として得られた。

IR (neat) 1705 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (CCl_4) δ 2.07-3.37 (m, 9 H), 1.30-1.87 (sextet like, 2 H, J = 6.6 Hz), 1.03 (t, 3 H, J = 6.6 Hz); MS, m/z 182 (M^+, 10%), 154 (M^+-CO, 5)

tricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]hept-4-en-3-one (tropovalene) (２０)

チオエーテル体(１９) 106 mg (0.582 mmol) の塩化メチレン (3 ml) 溶液に、-78 ℃ で mCPBA 125 mg (80% 含有、0.581 mmol) の塩化メチレン (2 ml) 溶液を滴下し、同温度で０.７時間撹拌した。反応混合物を希亜硫酸ナトリウム水溶液にあけ、塩化メチレンで抽出し、抽出液は飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣を四塩化炭素 (4 ml) 溶液として 70 ℃ で１時間、加熱した。減圧下、濃縮して得られた残渣を２０%含水シリカゲル １ｇとベンゼン－エーテル (8:2 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、トロポバレン(２０)が 44 mg (0.415 mmol, 71.3%)、油状物として得られた。

1,12-epoxytricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3,9-dien-6-one (２３)

β,γ-不飽和ケトン体(６) 166 mg (0.965 mmol) の塩化メチレン (3 ml) 溶液に、-78 ℃ で mCPBA 210 mg (80% 含有、0.38 mmol) の塩化メチレン (1 ml) 溶液を滴下し、-78 ℃～-50 ℃ で１０時間、撹拌した後、更に室温で２日間撹拌した。尚、室温での撹拌中、mCPBA 20 mg を足した。反応混合物を、希亜硫酸ナトリウム水溶液にあけ塩化メチレンで３回抽出し、抽出液はあわせて飽和重曹水、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣を１０%含水シリカゲル ２ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、モノエポキシド体(２３) 91.0 mg (0.484 mmol, 50.2%)、およびジエポキシド体 13 mg (0.064 mmol, 6.6%) が、いずれも無色油状物として得られた。

(２３): IR (CCl_4) 1740 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.52, 6.43 (1 H, each d, J = 2.3 Hz ; d like, J = 1.8 Hz), 6.26 (m, 1 H), 5.18-5.99 (m, 2 H), 1.98-3.66 (m, 8 H)

(diepoxide): IR (CCl_4) 1740 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (CCl_4) δ 6.12-6.53 (m, 2 H), 1.73-3.60 (m, 10 H)

1,12-epoxytetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-9-en-6-one（２４）(route-d による)

シクロブテン体(２３) 74 mg (0.36 mmol) のアセトン (100 ml) 溶液を、パイレックス製試験管に入れ氷冷下、窒素ガスを２時間通じた。これを、光反応用のパイレックス製冷却器に密着し、固定して４５０W 高圧水銀灯で２.３時間、光照射した。減圧下、アセトンをある程度留去した後、エーテルを加え、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。この洗浄時、白色浮遊物がかなり生じた。減圧下、濃縮後、残渣を２０%含水シリカゲル ２gとベンゼンを用いカラムクロマトグラフィーで精製すると、ビシクロブタン体(２４) 9 mg (0.044 mmol, 12.3%) が、無色油状物として得られた。

IR (CCl_4) 1712 cm^{-1}; ^{1}H-HMR ($CDCl_3$) δ 5.50-5.78 (m, 1 H), 5.16-5.41 (m, 1 H), 3.18 (m, 1 H), 2.44-2.96 (m, 6 H), 1.90-2.30 (m, 3 H)

4,4-diphenylsulfinyltricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]heptan-3-one（３０）

シクロヘキシルイソプロピルアミン 10.0 ml (61 mmol) のＴＨＦ (50 ml) 溶液に、-78 ℃ で 1.45N n-BuLi のヘキサン溶液 42.1 ml (61 mmol) を１０分で滴下し、３０分間、同温度で撹拌した後、tricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]heptan-3-one（２９）3.130 g (29 mmol) のＴＨＦ (50 ml) 溶液を１５分で滴下した。３０分間、-78 ℃ で撹拌した後、ＨＭＰＡ 8.2 ml (75 mmol) を加え -40 ℃ に昇温し、更に３０分間撹拌した。得られた混合物を、$PhSSO_2Ph$ 16.0 g (64 mmol) のＴＨＦ (50 ml) 溶液に滴下後、0 ℃ に昇温し１時間撹拌した。反応混合物にエーテル、水を加え充分に振った後、有機層を分け、水層よりエーテルで３回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣を２０%含水シリカゲル ２００gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行った後、不分離留分を１０%含水シリカゲル ８０gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) で、再度カラムクロマトグラフィーを行った。この両カラムクロマトグラフィーで得られた油状物を、更に１０%含水シリカゲル ３０gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) →ベンゼンを用いカラムクロマトグラフィーで精製して、ビススルフィニル体(３０) 4.209 g (13 mmol, 44.8%) を黄色油状物として得られた。

IR (neat) 1697 cm^{-1}; ^{1}H-NMR (CCl_4) δ 7.15-7.70 (m, 10 H), 2.70-2.15 (m, 6 H); MS, m/z 324 (M^+)

4-phenylsulfinyltricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]hept-4-en-3-one (９)

ビススルフィニル体(３０) 4.2 g (13 mmol) の塩化メチレン (100 ml) 溶液に、-50 ℃ で mCPBA 3.08 g (80% 含有、14 mmol)の塩化メチレン (50 ml) 溶液をゆっくり滴下し、-30 ℃ で３時間撹拌した。反応混合物を塩化メチレン、希亜硫酸ナトリウム水溶液の入った分液ロートに移し、充分に振った後、有機層を分け更に水層より塩化メチレンで３回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣を１０%含水シリカゲル ３５gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) で精製すると、エノン体(９)が 1.733 g (8.10 mmol, 62.2%)、黄色結晶として得られた。

mp 97-99.5 ℃; IR (KBr) 1652 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.30-7.40 (m, 5 H), 6.50 (d, 1 H, J = 5.2 Hz), 3.40 (t, 2 H, J = 2.4 Hz), 2.85 (dt, 1 H, J = 4.5, 2.4 Hz), 2.52 (tdd, 1 H, J = 2.4, 5.2, 4.5 Hz); MS, m/z 214 (M^+, 3%), 185 (39), 71 (100); Anal. Calcd for $C_{13}H_{10}OS$: C, 72.87; H, 4.70; S, 14.96. Found: C,72.71; H, 4.72; S, 14.67%

4-phenylsulfoxytricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]hept-3-en-4-one (３３)

フェニルスルフィニル体(９) 742 mg (3.45 mmol) の塩化メチレン (60 ml) 溶液に -78 ℃ で mCPBA 804 mg (80% 含有、3.73 mmol) の塩化メチレン (20 ml) 溶液を滴下し、同温度で１時間撹拌した。反応溶液を、ある程度濃縮した後、２０%含水シリカゲル １５gとベンゼン－塩化メチレン (3:7 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行った。このカラムクロマトで精製が不充分な留分を、更に１０%含水シリカゲル １０gとベンゼン－塩化メチレン (3:7 v/v) でカラムクロマトを行った後、両カラムクロマトグラフィーで得られた結晶を、１０%含水アルミナ１０gと塩化メチレンを用い、再度カラムクロマトグラフィーで精製すると、スルホキシド体(３３) 671 mg (2.92 mmol, 84.6%) が黄色結晶として得られた。エーテル－ＴＨＦから再結晶すると、無色粉末状晶となった。

mp 121.5-123.5 ℃; IR (KBr) 1663, 1056 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.51-

7.76 (m, 3 H), 7.22-7.48 (m, 3 H), 3.50 (dt, 1 H, J = 9.5, 2.3 Hz), 3.30 (dt, 1 H, J = 9.5, 2.3 Hz), 2.82 (m, 1 H), 2.67 (dt, 1 H, J = 4.3, 2.3 Hz); MS, m/z 230 (M^+, 51%), 75 (100); Anal. Calcd for $C_{13}H_{10}O_2S$: C, 67.81; H, 4.38; S, 13.92. Found: C, 67.37; H, 4.34; S, 13.58%

4-phenylsulfoxy-5-(2-vinylcyclopropyl)tricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]heptan-3-one (３４)

１－ブロモ－２－ビニルシクロプロパン 2.95g (20 mmol) のエーテル(60 ml) 溶液に、-78 ℃ で 0.96N s-BuLi のペンタン溶液 20.8 ml (20 mmol) をゆっくり滴下し同温度で２時間、撹拌した。得られた紫色懸濁液に、スルホキシド体 (３３) 1.544g (6.71 mmol) のエーテル (15 ml)-ＴＨＦ (15 ml) 溶液を滴下し、-78 ℃ で１.５時間撹拌した後 、0 ℃ に昇温した。反応混合物に、エーテル、水を加え充分に振った後、有機層を分け、更に水層よりエーテルで３回抽出した。抽出液は合わせて水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、２０％含水シリカゲル ３０ｇとベンゼンでカラムクロマトグラフィーを行い、低極性化合物を溶出させた後、塩化メチレン－ベンゼン (7:3 v/v) を用いて、付加体(３４)を 1.920 g (6.44 mmol, 96%)、黄色油状物として得た。

IR (neat) 1683, 1052 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.40-7.70 (brs, 5 H), 4.60-5.86 (m, 3 H), 3.65 and 3.37 (brs, 1 H), 0.56-2.90 (m); MS, m/z 298 (M^+, 30%), 173 (M^+-SOPh, 44), 76 (100)

tetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-9,12-dien-6-one (１０)

5-trans-(2-vinylcyclopropyl)tricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]hept-4-en-3-one (３５)

付加体(３４) 1.92 g (6.44 mmol)、および $(MeO)_3P$ 0.20 ml (1.70 mmol) のベンゼン (80 ml) 溶液を 70 ℃ で ２.５時間加熱した。冷却後、反応混合物を飽和重曹水、エーテルを入れた分液ロートに移し、充分に振った後、有機層を分け、水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、得られた残渣を２０％含水シリカゲル ２０ｇとヘキサンでカラムクロマトグラフィーを行い、フェニルスルフェン酸を溶出させた後、ベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用いて環化体(１０) 517 mg (3.01 mmol, 46.7%)、次いでベンゼン－エー

テル (8:2 v/v) を用いて、トランス体(３５) 329 mg (1.91 mmol, 30%) を何れも黄色油状物として得た。

(１０): bp 70 ℃/0.3 mmHg; IR (neat) 1702 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$)δ 5.39-5.76 (m, 3 H), 2.08-3.30 (m, 9 H;δ 2.61, t, J = 2.5 Hz); MS, m/z 172 (M^+, 7%), 171 (8), 144 (M^+-CO, 37), 129 (100); Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}O$: C, 83.69; H, 7.02. Found: C, 83.53; H, 7.18%

(３５): bp 70-80 ℃/0.3 mmHg; IR ($CHCl_3$) 1651 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 4.87-5.62 (m, 4 H), 3.20 (t, 2 H, J = 2.3 Hz), 2.66 (dtd, 1H, J = 6.0, 2.3, 0.8 Hz), 2.36 (dt, 1 H, J = 6.0, 2.3 Hz), 1.41- 1.88 (m, 2 H), 0.97 -1.30 (m, 2 H); MS, m/z 172 (M^+, 47), 128 (100); Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}O$ C, 83.69; H, 7.02. Found: C, 83.27; H, 7.11%

1,12-epoxytetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-9-en-6-one (２４) (Path-B による)

β,γ-不飽和ケトン体(１０) 202 mg (1.17 mmol) の塩化メチレン (10 ml) 溶液に -78 ℃ で mCPBA 260 mg (80 % 含有、1.21 mmol) の塩化メチレン (5 ml) 溶液を２分で滴下し、５時間後に -10 ℃ になるように徐々に昇温し、更に -10 ℃ で２時間撹拌した後、再び -78 ℃ に冷却して終夜撹拌を行った。その後、-10 ℃～0 ℃ で １２時間、次いで -78 ℃ に冷却して、終夜撹拌を行った。反応混合物を塩化メチレン、希亜硫酸ナトリウム水溶液を入れた分液ロートにあけ充分振った後、有機層を分け、更に水層より塩化メチレンで３回抽出し、抽出液はあわせて、水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、２０%含水シリカゲル ４ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行い、未反応の(１０) 30 mg (0.17 mmol, 14.9%) を溶出させた後、ベンゼンを用いてモノエポキシド体(２４) 145 mg (0.771 mmol, 65.9%)、およびジエポキシド体 30 mg (0.147 mmol, 12.5%) を何れも淡黄色油状物として得た。(２４)は、減圧下、蒸留すると無色油状物となった。

(２４): bp 80 ℃/0.1 mmHg; IR (neat) 1705 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$)δ 5.30-5.82 (m, 2 H), 2.10-3.35 (m, 10 H); MS, m/z 188 (M^+, 51%), 76 (100);

Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}O_2$: C, 76.57; H, 6.43. Found: C, 75.65; H, 6.42%

(diepoxide): IR (CCl_4) 1714 cm^{-1}; ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ 2.00-3.25 (m); MS, m/z 204 (M^+, 12%), 188 (4), 78 (100)

12-hydroxytetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-1(7),9-dien-6-one（２５）

よく乾燥したナス型フラスコに、昇華精製した t-BuOK 279 mg (2.49 mmol) を量りとり、エーテル 15 ml を加え -78 ℃ に冷却した。得られた白色懸濁液に、エポキシド体(２４) 146 mg (0.78 mmol) のエーテル (4 ml) 溶液を５分で滴下し、同温度で１時間撹拌した。0 ℃ に昇温後、反応混合物にエーテル、水を加え分液ロートに移し充分振った後、有機層を分け、更に水層よりエーテルで３回抽出した。抽出液は合わせて水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、２０％含水シリカゲル ２ｇとベンゼン－エーテル (8:2 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、アルコール体(２５) 118 mg (0.628 mmol, 80.8%) が淡黄色結晶として得られた。エーテル－塩化メチレンから再結晶すると、無色結晶となった。

mp 126.5-127.5 ℃; IR (KBr) 3100-3600, 1626 cm^{-1}; ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.46-5.93 (m, 2 H), 4.72 (quartet like, 1 H, J = 6.5 Hz), 3.33 (t like, 2 H, J = 2.5 Hz), 3.13 (d, 1 H, J = 6.5 Hz), 2.30-3.02 (m, 6 H: δ 2.96, dt, J = 4.5, 2.5 Hz; δ 2.74, dt, J = 4.5, 2.5 Hz); MS (FD), m/z 188 (M^+, 100%); Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}O_2$: C, 76.57; H, 6.43. Found: C, 76.33; H, 6.42%

12-chlorotetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-1(7),9-dien-6-one（３６）

アルコール体(２５) 118 mg (0.628 mmol) の塩化メチレン (3 ml)－四塩化炭素 (0.35 ml, 3.68 mmol) 溶液に、室温で Bu_3P 0.44 ml (1.76 mmol) を加え３０分間、撹拌した。反応混合物を塩化メチレン、飽和重曹水を入れた分液ロートにあけ充分振った後、有機層を分け更に塩化メチレンで２回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、得られた残渣を２０％含水シリカゲル ２ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) でカラムクロマトグラフィー（２回繰り返した）を行うと、クロル体

（３６）114 mg (0.553 mmol, 88.2%) が、淡黄色結晶として得られた。エーテル－ＴＨＦから再結晶すると、無色針状晶となった。

mp 124.0-125.0 ℃; IR (KBr) 1637 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.58-6.04 (m, 2 H), 4.73 (tm, 1 H, J = 4.8 Hz), 3.34 (dt, 1 H, J = 10.0, 2.5 Hz), 3.21 (dt, 1 H, J = 10.0, 2.5 Hz), 2.48-3.18 (m, 6 H); MS, m/z 206 (M^+, 17%), 171(M^+-Cl, 61), 128 (100); Anal. Calcd for $C_{12}H_{11}OCl$: C, 69.74; H, 5.36 Cl, 17.15. Found: C, 69.87; H, 5.36; Cl, 17.07%

tetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-7,9,12-trien-6-one（３７）

クロル体（３６）63 mg (0.306 mmol) のＴＨＦ (3 ml) 溶液に、室温でＤＢＵ 0.2 ml (1.34 mmol) をゆっくり滴下し、３時間撹拌した。反応混合物を、そのまま減圧下、濃縮し、２０%含水シリカゲル ２ｇとベンゼンでカラムクロマトグラフィーを行うと、トリエン体（３７）および（３８）の混合物 (ca 4:1) 47 mg (0.276 mmol, 90.4%) が黄銅色油状物として得られた。

（３７）: IR (CCl_4) 1690 cm^{-1} (s); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 7.23 (d, 1 H, J = 6.0 Hz), 6.26 (dd, 1 H, J = 9.3, 6.0 Hz), 5.60 (dt, 1 H, J = 9.3, 6.8 Hz 5.22 (t, 1 H, J = 6.8 Hz), 2.82-3.10 (m, 4 H; bridge head at 2.85 ppm), 2.28 (t, 2 H, J = 6.8 Hz); MS, m/z 170 (M^+, 4%), 141 (85), 115 (100)

（３８）: IR (CCl_4) 1665 cm^{-1} (m); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.72 (ddd, 1 H, J = 11.0, 5.5, <1 Hz), 6.52 (dt, 1 H, J = 11.0, ～ 1 Hz), remaining olefinic proton signals are overlapped with those of（３７）, 3.27 (t, 2 H, J = 2.5 Hz), 2.78 (dt, 1 H, J = 4.5, 2.5 Hz), 2.69 (dt, 1 H, J = 4.5, 2.5 Hz), 2.50 (d, 2 H, J = 6 Hz)

6-cyano-6-trimethylsilyloxytetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-7,9,12-triene（３９）

18-crown-6 21 mg (0.080 mmol) とシアン化カリウム 4 mg (0.06 mmol) のメタノール (1 ml) 溶液を、室温で１時間撹拌した。減圧下、濃縮し得られた無色結晶をベンゼン 2 ml に溶解し、これにトリエン体（３７）,（３８）の混合物 47 mg (0.276 mmol) のベンゼン (1 ml) 溶液を加えた。こうして得られた澄色懸

濁液に、トリメチルシリルシアニド 0.1 ml (0.750 mmol) を滴下し室温で1時間撹拌した。反応混合物を、２０%含水シリカゲル ２ｇとベンゼンで濾過カラムクロマトグラフィーに供すと、シアノヒドリンシリルエーテル体(３９)が 74 mg (0.275 mmol, 99.5%)、淡黄色油状物として得られた。

IR (neat) 2219 cm^{-1} (w); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.96 (d, 1 H, J = 6.0 Hz), 6.21 (dd, 1 H, J = 9.5, 6.0 Hz), 5.54 (dt, 1 H, J = 9.5, 6.8 Hz), 5.25 (t, 1 H, J = 7.0 Hz), 2.80-3.06 (m, 2 H), 2.20-2.62 (m, 4 H), 0.24 (s, 9 H); MS, m/z 269 (M^+, 32%), 180 (M^+-OTMS, 36), 73 (100)

6-cyanotetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-6,8,10,12-tetraene (４)

ピリジン 0.8 ml 中、シアノヒドリンシリルエーテル体(３９) 20.3 mg (0.075 mmol)、オキシ塩化リン 0.05 ml (0.536 mmol)、およびＤＢＵ 0.05 ml (0.335 mmol) の混合物を 60 ℃ で２.２時間、加熱した。別容器中、同スケールの反応 [(３９) 25.7 mg, オキシ塩化リン 0.07 ml, ＤＢＵ 0.06 ml, ピリジン 0.8 ml] を、同様な条件下、並行して行った。放冷後、両反応混合物を飽和重曹水、氷およびエーテルを入れた分液ロートに移し充分に振った後、有機層を分け更に水層よりエーテルで３回抽出した。抽出液は合わせて水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、１０%含水シリカゲル (230-400 mesh) １０ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用い、中圧カラムクロマトグラフィーで精製すると、１－シアノヘプタレン(４０) 5.0 mg (0.030 mmol, 16.3%)、および目的のバレン体(４) 4.0 mg (0.022 mmol, 13.1%) が得られた。

(４): a red oil, bp 60-75 ℃/0.3 mmHg; IR (neat) 2200 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.61 (m, 1 H, H-8), 5.91-6.17 (m, 4 H, H-9－12), 2.94 (dt, 1 H, J = 4.5, 2.5 Hz, H-2 or H-5), 2.73 (dt, 1 H, J = 4.5, 2.5 Hz, H-5 or H-2), 1.68 (t, 2 H, J = 2.5 Hz, H-3, -4); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ 143.4, 142.0, 134.7, 131.2, 131.0, 129.0, 120.1, 96.0, 44.8 (J^{13}_{C-H} = 161 Hz, C-2 or -5), 35.7 (J^{13}_{C-H} = 168 Hz, C-5 or -2), -12.6 (J^{13}_{C-H} = 217 Hz, C-3, -4); MS, m/z 179 (M^+, 59%), 153 (M^+-CN, 100), 128 (37); High-Resolution MS, m/z 179.0730 (M^+). Calcd for $C_{13}H_9N$ 179.0735; UV/VIS (cyclohexane) λ_{max} (ε) 232 (11000) nm, 357 (10200), 371 (10700)

392 (6300), 430 (460), 461 (460), 499 (370), 544 (260), 597 (100), 660 (20)

上の反応をピリジン中、オキシ塩化リン (4.8 当量)、４－ジメチルアミノピリジン (0.5 当量) を用い 60 ℃ で３時間、加熱して行うと、目的の(４)の他(４０)、および１－シアノ－３－ビニルアズレン(４１)が微量得られた。

(４１): green crystals, mp 82-84 ℃ (ヘキサンから再結晶); IR (KBr) 2200, 980, 900 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 8.58 (d, 1 H, J = 9.6 Hz), 8.54 (d, 1 H, J = 9.6 Hz), 8.29 (s, 1 H), 7.82 (t, 1 H, J = 9.6 Hz), 7.44 (t, 1 H, J = 9.6 Hz), 7.43 (t, 1 H, J = 9.6 Hz), 7.20 (dd, 1 H, J = 17.5, 11.0 Hz), 5.82 (dd, 1 H, J = 17.5, 1.2 Hz), 5.40 (dd, 1 H, J = 11.0, 1.2 Hz); UV/VIS (cyclohexane) λ_{max} 242 nm, 283, 301, 306, 320 (sh), 364 379, 392, 401, 564 (sh), 586 (sh), 606, 640, 663, 713, 747; MS, m/z 179 (M^+, 80%), 178 (100), 177 (33)

References and Notes

1) T.J.Katz, E.J.Wang, and N.Acton, J.Am.Chem.Soc., 93, 3782 (1971).

2) (a) For naphthovalene: ref.1). (b) For anthracenovalene: G.Gandillon, B.Bianco, and U.Burger, Tetrahedron Lett., 22, 51 (1981). (c) For indenovalene: U.Burger and B.Bianco, Helv.Chim.Acta, 66, 60 (1983). (d) For naphtho[1,8]tricyclo[4.1.0.$0^{2,7}$]heptene: I.Murata and K.Nakasuji, Tetrahedron Lett., 47 (1973).; R.M.Pagni and C.R.Watson, ibid., 59 (1973). (e) For an isomer of 1-benzothiepine: I.Murata, T.Tatuoka, and Y.Sugihara, ibid., 4261 (1973). (f) For an isomer of indolizine: U.Burger and F.Dreier, Helv.Chim.Acta, 62, 540 (1979).

3) (a) For previous unsuccessful approaches, see: M.S.Baird and C.B.Reese, Tetrahedron Lett., 2895 (1976).; H.E.Zimmerman and L.R.Sousa, J.Am.Chem.Soc., 94, 834 (1972).; L.R.Smith, G.E.Gream, and J.Meinwald, J.Org.Chem., 42, 927 (1977). (b) M.Christl and R.Lang, J.Am.Chem.Soc., 104, 4494 (1982). (c) M.Christl, R.Lang, and C.Herzog Tetrahedron, 42, 1585 (1986).

4) (a) Y.Sugihara, T.Sugimura, and I.Murata, J.Am.Chem.Soc., 103, 6738 (1981). (b) Idem, ibid., 106, 7268 (1984).

5) (a) J.Ipaktschi, Chem.Ber., 105, 1996 (1972). (b) Y.Sugihara, N.Morokoshi, and I.Murata, Tetrahedron Lett., 3887 (1977).

6) S.Masamune, K.Fukumoto, Y.Yasunari, and D.Darwish, Tetrahedron Lett., 193 (1966).

7) (a) W.G.Dauben, J.H.Smith, and J.Saltiel, J.Org.Chem., 34, 261 (1969) (b) W.E.Doering and J.F.Coburn,Jr., Tetrahedron Lett., 991 (1965). (c) K.B.Wiberg and G.M.Lampman, ibid., 2173 (1963).

8) (a) W.von E.Doering and D.W.Wiley, Tetrahedron, 11, 183 (1960). (b) D.J.Bertelli, C.Golino, and D.L.Dreyer, J.Am.Chem.Soc., 86, 3329 (1964). (c) M.Oda and Y.Kitahara, Chem.Commun., 352 (1969).

9) Y.Sugihara, unpublished results.

10) K.N.Houk, Chem.Rev., 76, 1 (1976).

11) (a) E.Piers and I.Nagakura, Tetrahedron Lett., 3237 (1976).
(b) J.P.Marino and L.J.Browne, ibid., 3245 (1976).
(c) P.A.Wender and M.P.Filosa, J.Org.Chem., 41, 3490 (1976).

12) (a) A.Padwa and A.Battisti, J.Am.Chem.Soc., 93, 1304 (1971).
(b) P.Y.Johnson and G.A.Berchtold, J.Org.Chem., 35, 584 (1970).

13) Attempted conversion of (5) into (11) by treatment with TMSSMe, followed by acid resulted in the recovery of (5). [D.A.Evans, K.G.Grimm, and L.K.Truesdale, J.Am.Chem.Soc., 97, 3229 (1975).]

14) T.Tsuda, T.Fujii, K.Kawasaki, and T.Saegusa, Chem.Commun., 1013 (1980).

15) For a review, see: B.M.Trost, Acc.Chem.Res., 11, 453 (1978).

16) Judging from its NMR spectrum, (23) consists probably of a mixture of two kinds of diastereomers. However its ratio was lack of reproducibility, even under the strictly controlled conditions.

17) V.VanRheenen, R.C.Kelly, and D.Y.Cha, Tetrahedron Lett., 1973 (1976)

18) (a) K.L.Erickson and K.Kim, J.Org.Chem., 36, 2915 (1971).
(b) C.Walling and R.T.Clark, ibid., 39, 1962 (1974).

19) N.Saito, Master Thesis, Osaka Univ. (1983).

20) J.Hooz and S.S.H.Gilani, Can.J.Chem., 46, 86 (1968).

21) (a) D.A.Evans, L.K.Truesdale, and G.L.Carrol, Chem.Commun., 55 (1973). (b) D.A.Evans and L.K.Truesdale, Tetrahedron Lett., 4929 (1973).

22) M.Oda, A.Yamamuro, and T.Watabe, Chem.Lett., 1427 (1979).

第４章　ヘプタレン原子価異性体の性質と異性化反応

４．１　核磁気共鳴および電子スペクトル

シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレン(１)，シアノヘプタールバレン(２)の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルをそれぞれ Fig.1，2 に示した。オレフィンプロトンのシグナル（δ 5.8 - 6.7 ppm）のうち、最も低磁場のシグナル［(１)，δ 6.41；(２)，δ 6.61 ppm］は、共にシアノ基の常磁性異方性効果を受けた８位プロトンに帰属で

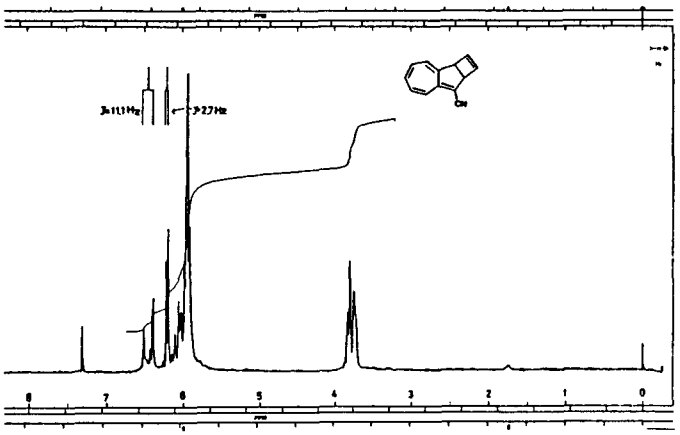


Fig.1　100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of (１) in $CDCl_3$

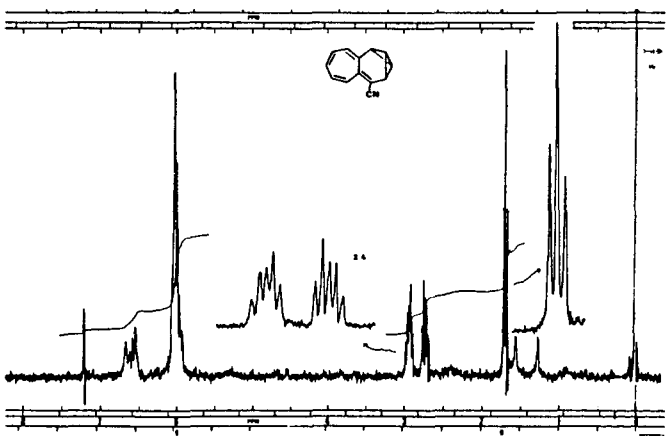


Fig.2　100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of (２) in $CDCl_3$

きる。このプロトンの化学シフトを両化合物で比較すると、(2)の方が、(1)より 0.2 ppm だけ低磁場に観測されている。これは、(2)における8位プロトンとシアノ基間の空間的な距離が、(1)のそれよりも短くなっていることを反映したものである。また Fig.1 の δ 6.15 (d)、および 3.78, 3.69 (AB スピン系) ppm の特徴的なシグナルは、シクロブテン環のオレフィン、およびメチンプロトンに帰属できる。一方、(2)のビシクロブタン骨格の橋頭位プロトンは δ 1.68 (t) ppm に、又両翼のプロトンは、δ 2.94, 2.73 (dt) ppm に特徴的なシグナルとして観測されている。一般に、ビシクロブタン骨格の翼位の^{1}Hおよび^{13}Cの化学シフトにおいては、ビシクロブタン架橋部から受ける摂動が小さいが、橋頭位の^{1}Hおよび^{13}Cの化学シフトにおいては、その摂動が比較的大きいことが知られている。そこで、(2)のビシクロブタン橋頭位の^{1}Hおよび ^{13}C-NMR化学シフトを他の関連化合物のそれらと比較し、Fig.3 に示す。この図からわかるように、

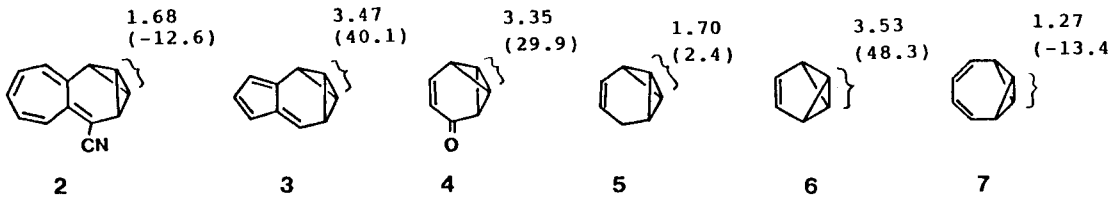


Fig.3 ^{1}H and ^{13}C-NMR (in parentheses) chemical shifts of bicyclobutane bridgehead positions

(2)のビシクロブタン橋頭位の^{1}Hおよび ^{13}C-NMR 化学シフトは、(3),(4)の対応する化学シフトより高磁場にあるが、(5)のそれとは類似の値を示している。この(2),(3)の間の関係は、オクタバレン(7), ベンズバレン(6)の関係とよく一致しているが、これは以下のようにして解決できる[6]。すなわち Fig.4 に示したビシクロブタンの被占軌道のうち、共役系の軌道との相互作用が大きい軌道は、その結合位置で係数の大きい $1a_2$ である。この軌道の位相が、(3),(4),(6)においては、フルベン, エノン, エチレンのLUMOの位相とそれらの結合位置で一致するため、ビシクロブタンは電子供与的に働き、低磁場シフトしたものと解釈できる。それに対し、(2),(7)においては、対応する軌道間の位相が異なるため、それらのビシクロブタン橋頭位は、(5)のそれと類似の化学シフトを

示していると解釈できる。

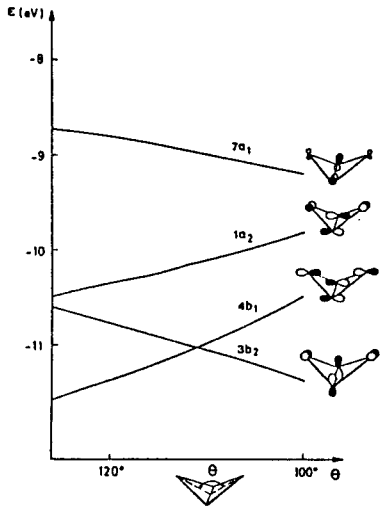


Fig.4 occupied orbitals of bicyclobutane

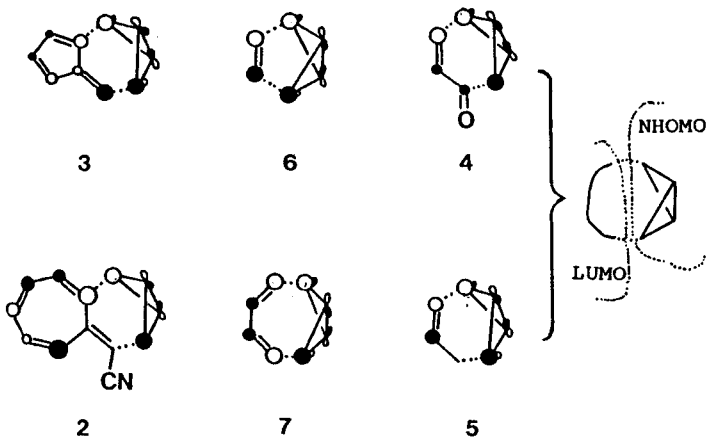


Fig 5 interaction of orbitals

次に、(1),(2)の電子スペクトルを、8-シアノヘプタフルベン(8)のそれと比較して Fig.6 に示した。この図から分かるように、(1),(2)の第1，2吸収帯（それぞれ $\lambda > 400$ nm, $300 < \lambda < 400$ nm ）の形状は、(8)のそれと良い一致を見せているが、それらの吸収極大は長波長に移動している。(1)においては、シクロブテン環が系に組み込まれたことによって、共役系の歪みが増加したこと、及び共役系のＨＯＭＯの係数の大きい1，8位がアルキル架橋されたことによって、基底状態が不安定化した結果と考えられる。一方、(1),(2)に含まれる共役系の歪みは、(1)の方が大きいが、それにもかかわらず、(2)の第2吸収帯は、(1)のそれより 10 nm 長波長に移動している。

(1),(2),(8)の電子スペクトルは、何れも第1吸収帯が broad であり、640 nm まで伸びた吸収をもつことで特徴付けられる。典型的な非交互炭化水素であるアズレンも、同様な電子スペクトルを示し、このことは非交互性の一つとして重要な性質である。

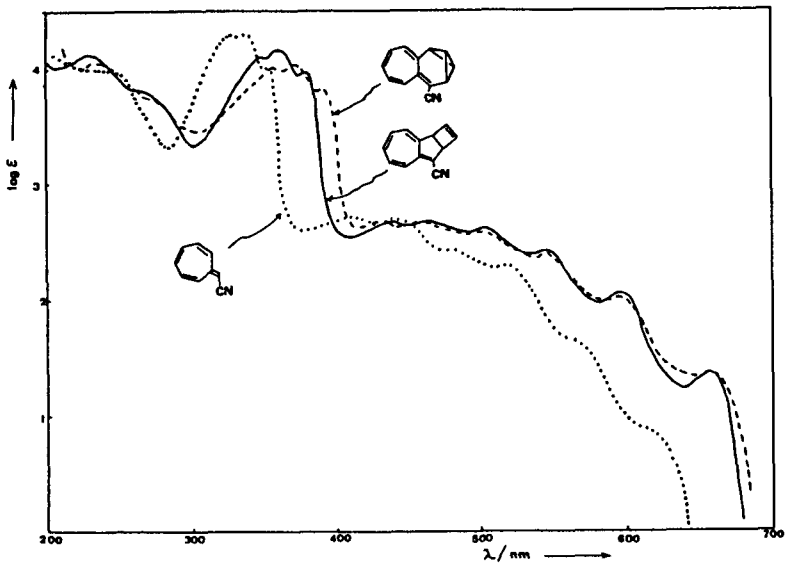


Fig.6 Absorption Spectra of (1),(2), and (8) in cyclohexane

4．2 光電子スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー

(1),(2)の基底状態の性質として、重要なイオン化ポテンシャル(IP)、および電子親和力(EA)を見積るため、He (I) 紫外光電子スペクトル(PE)、およびサイクリックボルタンメトリー(CV)の測定を行った。更に、比較物質として(8),(9)のPE，CVの測定も併せ行った [(9)の合成は、第4章3．1節で述

1 2 8 9

べる]。PEスペクトル測定に際し、補正は Xe ガス (12.130 eV) で行った。得られた (1),(8),(9)のPEスペクトルをそれぞれ Fig.7, 8, 9 に示す。(2)のPEスペクトルは、現在の所、得られていない。何れも第1バンドは、形状、振動構造 (振動間隔 1400～1500 cm^{-1}) とも類似し、同じπMO由来のものであることが示唆される。第1IPの値は、(8)>(1)>(9)の順に小さく [(8): 7.94 eV, (1): 7.46 eV, (9): 7.39 eV]、(1),(9)において、アルキル基の架

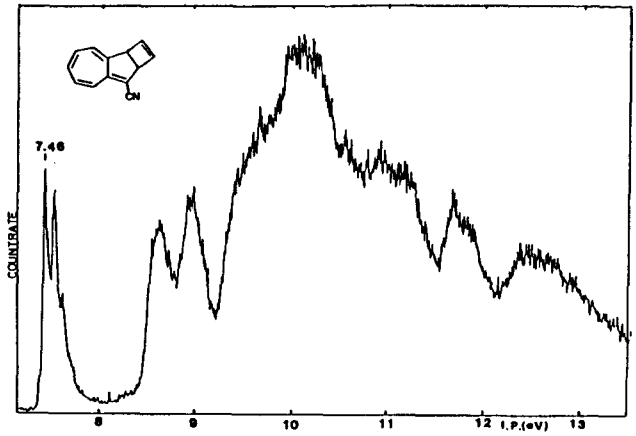


Fig.7 PE Spectrum of (1)

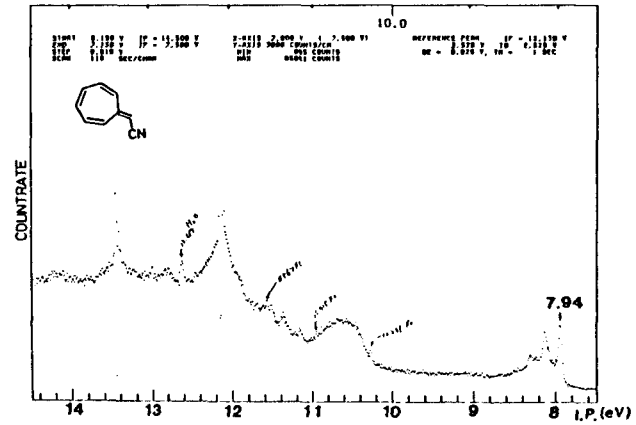


Fig.8 PE Spectrum of (8)

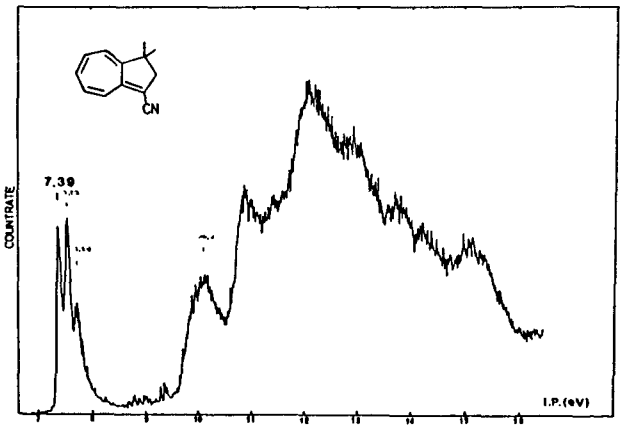


Fig.9 PE Spectrum of (9)

橋による電子誘起効果が反映されている。

次に、ＣＶの測定を 0.1M n-Bu_4NClO_4 を支持電解質とするＤＭＦ溶液中、白金作用電極、対極、及びＳＣＥ作用電極を用い、-60 ℃ で行った。得られた(１),(２),(９)のＣＶをまとめて Fig.10 に、更にこの図から得られる還元電位($E_{1/2}$)，ＥＡなどをまとめて Table-1 に示した。還元されやすさは(１)>(９)≒(２)の順であり、(１)におけるシクロブテン部（ビニル基）の電子吸引効果の存在、および(２)におけるビシクロブタンの被占軌道と共役系の空軌道間の相互作用の弱いことが示唆される。

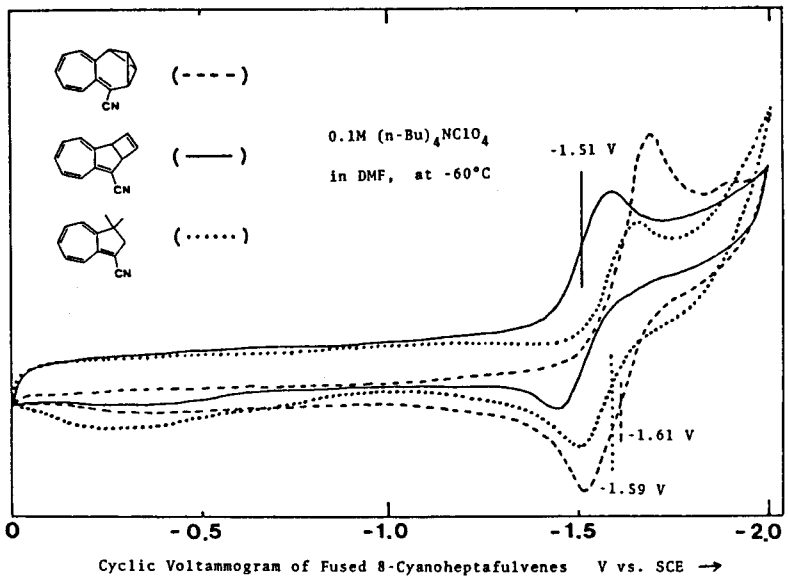


Fig.10 CV of (１),(２), and (９)

Table.1 Reduction Potentials vs SCE and Electron Affinities

compound	scan rate, mV/sec[a]	$E_{1/2}$, V	EA[b], eV	△Ep[c], mV
(１)	200	-1.51	0.98	140
(２)	100	-1.61	0.88	190
(９)	200	-1.59	0.90	170

[a] $E_{1/2}$ = (Epa + Epc) / 2. [b] reduced based on the equation, EA = $-E_{1/2}$ + 2.49[7]. [c] △Ep = Epa - Epc.

今回得られた(１),(２),(８),(９)のＩＰ，ＥＡ の値をナフタレン(１０)，アントラセン(１１)，アズレン(１２)の対応する値と比較すると、以下のようになる（Table-2)。すなわち、(１２)が炭素１０個から構成される分子であるにもかかわらず、(１０)（炭素１０個）よりむしろ(１１)（炭素１４個）に類似のＩＰ，ＥＡを示しているのと同様、シアノヘプタフルベン共役系も炭素９個から構成される共役系としては、比較的小さいＩＰ，大きいＥＡを持つ点が特徴的である。このことは、この共役系が基底状態において電子供与性、受容性ともに大きな共役系であることを示すものであり、後に述べる（本章第５節）(１),(２)の光化学的挙動を考察する際、重要となる。

Table.2 Ionization Potentials and Electron Affinities

compound	IP, eV	EA, eV
(１)	7.46	0.98
(２)	－ [a]	0.88
(８)	7.94	－ [a]
(９)	7.39	0.90
(１０)	8.15[8]	0.15[10]
(１１)	7.40[8]	0.56[10]
(１２)	7.43[9]	0.66[10]

[a] No values have been obtained at this moment.

４．３　発光スペクトル

シクロヘキサン中、室温で(１),(２)の発光、発光励起スペクトルを測定したところ、それぞれ Fig.11, 12 に示すような振動構造を持つスペクトルが弱いながら観測された。一方、メタノール中、同様な測定を行うと、振動構造の消失したスペクトルが観測された（Fig.13)。得られた発光スペクトルは、吸収スペクトルの第２吸収帯とほぼ鏡像関係にあり、かつ励起スペクトルは 400 nm より短波長に於て、吸収スペクトルに重ねることができる。

一般に、発光スペクトルの同定に際しては、微量の発光性不純物の混入が誤っ

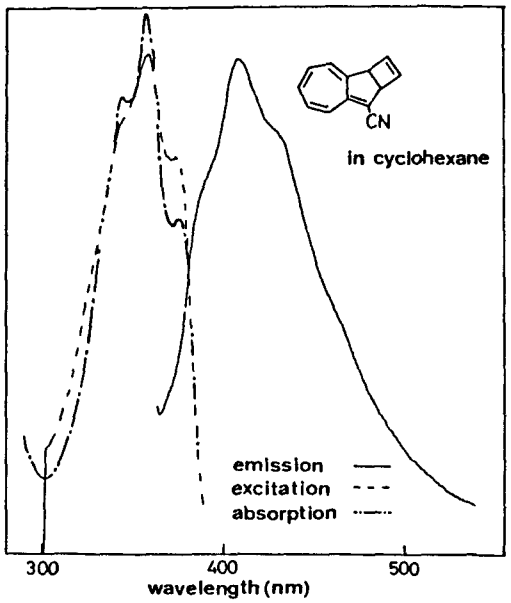


Fig.11 Abs. Fluor. and Excit. Spectra of (1) in cyclohexane

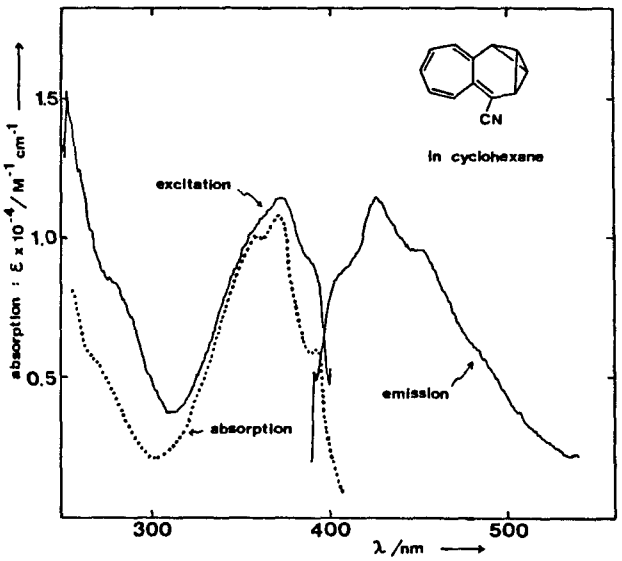


Fig.12 Abs. Fluor. and Excit. Spectra of (2) in cyclohexane

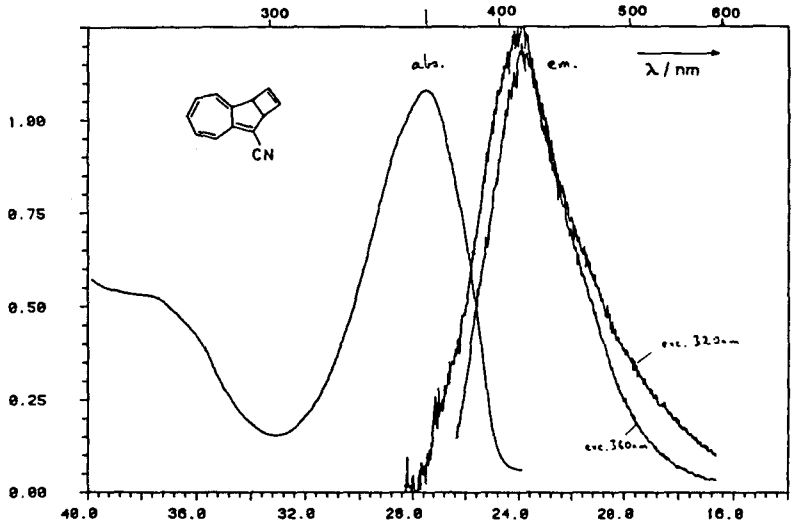
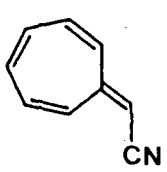


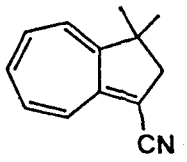
Fig.13 Abs. and Fluor. Spectra of (1) in MeOH

た結果を招く可能性があるため、例えば試料の精製法を変えて再測定したり、モデル化合物を用い、詳細に検討する必要がある。特に、異常発光の場合、その帰

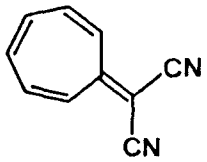
属に関しては、注意を要す。(１)をエーテルから再結晶し発光測定を試みたが、得られたスペクトルは Fig.11 と全く同一であった。そこで、(１),(２)と同様な共役系を有する(８),(９),(１３)を発光のモデル化合物として調整し、それらの発光能と考え併せることとした。(８)[11], (１３)[12]の合成は、文献記載の方法に従った。(９)は、以下のようにして合成した。



8



9

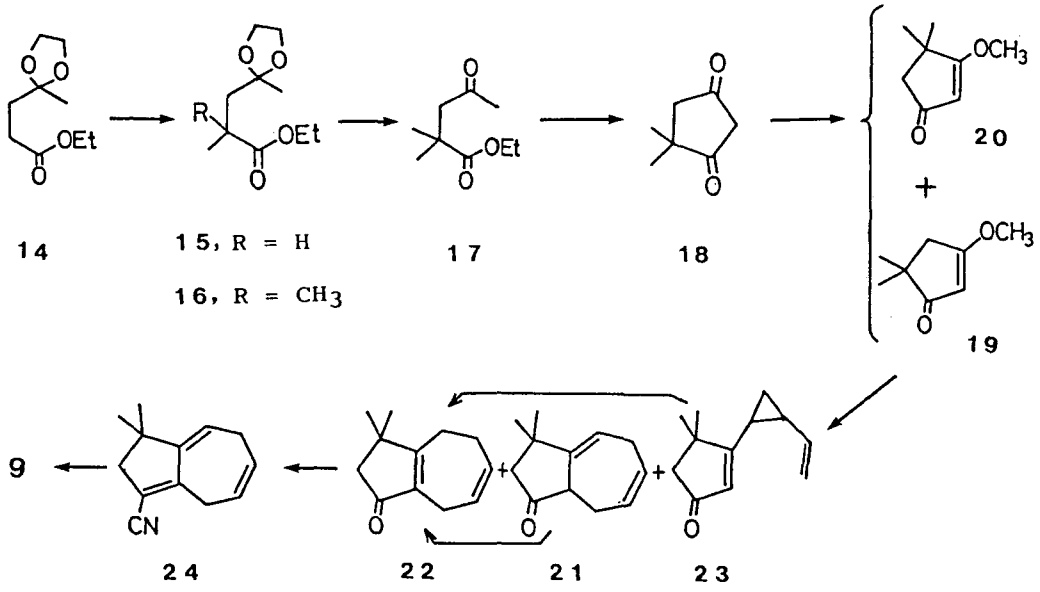


13

４．３．１　モデル化合物の合成

(９)の gem-ジメチル基は、この骨格の酸化的脱水素による生成物、シアノアズレンがS_2-発光を示すため、アズレン化を防ぐ目的で導入した。(９)の合成経路を Scheme-1 に示す。重要中間体(１９)は既知化合物であるが、文献記載の合成法[13]ではステップが長く、また収率も低いため Scheme-1 に従って合成した。レ

[Scheme-1]



プリン酸エチルエチレンアセタール(１４)を lithium diisopropylamide (LDA) と MeI を用いモノメチル化（収率７０％）した後、同様な反応を繰り返し行い、ジメチル体(１６)とした。(１６)を加水分解し、ケトン体(１７)（収率８８％）とした後、(１７)を５当量の LDA で処理すると、環化体(１８)が得られた。(１８)はジアゾメタンとの反応により、容易にメトキシ体(１９),(２０)を与えた(収率 各３０％)。次いで、(１９)を lithio vinylcyclopropane と反応させた後、塩酸で処理する[14]ことによって、β,γ-不飽和ケトン体(２１)、α,β-不飽和ケトン体(２２)、及びトランス体(２３)の３つの異性体が、それぞれ ３８％，１９％，３２％の高い収率で得られた。(２１),(２２),(２３)の５員環部のジメチル基の位置は、(２２)を K_2CO_3 存在下 、MeOD で処理する（室温，2.5 h）とカルボニル基のα位に２ケ重水素が導入されたこと、及び次の反応から決定することができた。すなわち、(２１),(２３)はそれぞれアルミナによる濾過カラム（収率９５％）、熱分解 (180-200 ℃, 5.5 h; 収率６７％)[14] によって、(２２)に異性化した。続いて、小田らの方法[15]を用いて、(２２)を不飽和をニトリル体(２４)に導いた（収率５３％)。最後に、(２４)を脱水素して目的の(９)に変換するのに、まず Table-3 に示した条件下、反応を試みたが、好結果は得られなかった。しかし、ジオキサン－エタノール中、(２４)を二酸化セレンと２.５時間、70 ℃ に加熱することによって、ほぼ満足いく収率（３０％）で、(９)を得ることができた。

Table.3 Attempted Conversion of (２４) into (９)

entry	reagent	solvent	temperature (time)
1	chloranil	xylene	120 ℃ (2 d)
2	3,5-di-t-butyl-o-benzoquinone	MeOH	70 ℃ (20 h)[16]
3	O_2 + NaOH	EtOH	25 ℃ (2.5 h)
4	O_2 + LDA	THF	-20 ℃ (1.5 h)
5	MnO_2	$CHCl_3$	25 ℃(2h)→80 ℃(2.5h)
6	DDQ	benzene	70 ℃ (1 h)
7[a]	10% Pd-C		400 ℃

[a]carried out under the flow of N_2 gas

(９)の精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを３回繰り返して、生成した単体セレンを完全に除去した後、ヘキサンから再結晶して行った。こうして得られた(９)は、mp 71-72 ℃ の赤色鱗片状晶である。 Fig.14 に重クロロホルム中の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

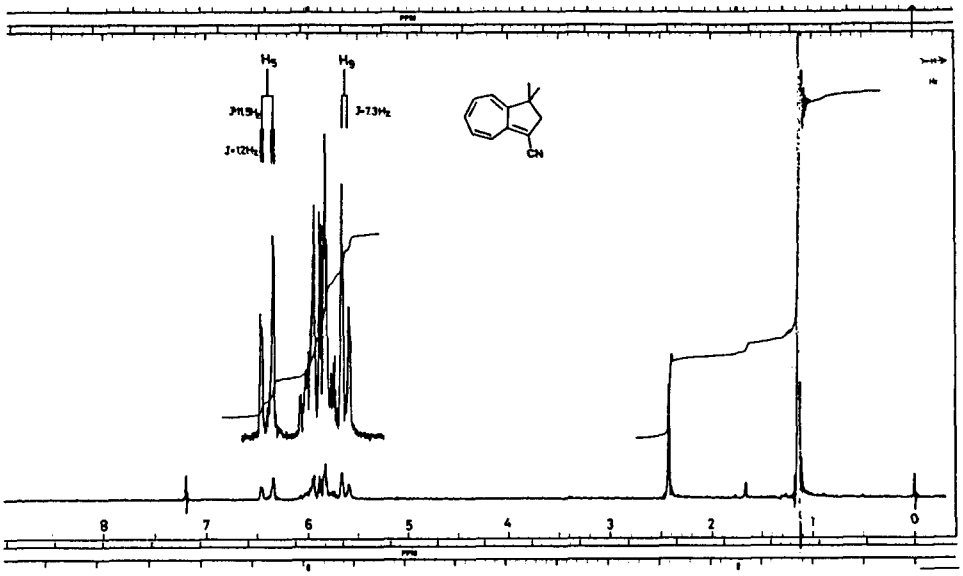


Fig.14 100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of (９) in $CDCl_3$

４．３．２ 異常発光

(８)および(１３)の発光および発光励起スペクトルは、観測されなかったのに対し、(９)では(１),(２)と同様、振動構造を持つスペクトルが弱いながら観測された (Fig.15)。この発光スペクトル（極大波長：398 nm）は、(１),(２)の発光スペクトル（極大波長：408 nm, 425 nm）に比べ、短波長にシフトしているが、これと同様な傾向は、(１),(２),(９)の吸収スペクトルの第２吸収帯においても見られる。

以上の結果から、(１),(２)で観測された発光は、環に組み込まれた（縮環）８-シアノヘプタフルベンの一重項第二励起状態（S_2）に由来する蛍光 [異常蛍光, Anti-Kasha Fluorescence (AKF)][17] と結論される。更に、(８)においてAKF が観測されなかったことから、(８)においてはエキソオレフィンの free

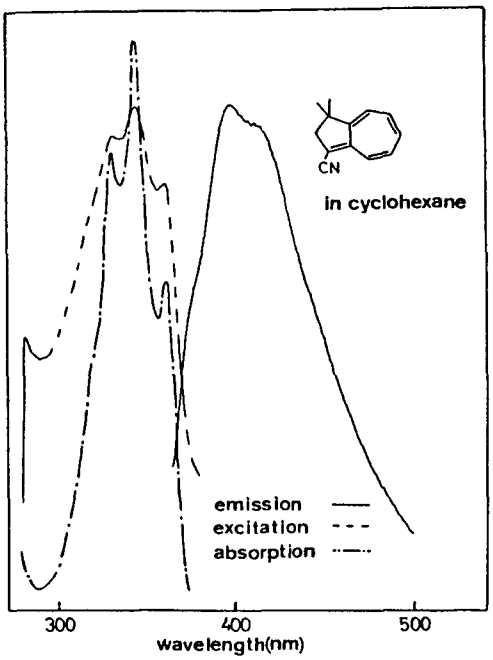
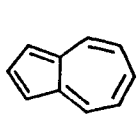


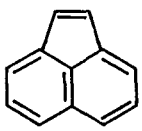
Fig.15 Abs. Fluor. and Excit. Spectra of (9)

rotor effect[18] が(8)のS_2状態の失活過程に強く関与していることが示唆される。また、(13)においてはこの free rotor effect の他に、S_1とS_2とのエネルギー差($\Delta E_{S_2-S_1}$ ≒ 20 kcal/mol)がモノシアノヘプタフルベン類の$\Delta E_{S_2-S_1}$(～33 kcal/mol)に比べ小さいことが、同様に AKF が観測されなかった原因と考えられる (energy gap law)[19]。

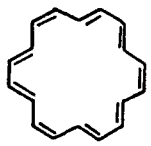
大部分の芳香族分子の蛍光は、Kasha 則として知られているようにS_1からS_0への遷移に伴い観測される。従って、縮環シアノヘプタフルベンはこの Kasha 則に反する系として興味深い。同様な AKF を示す分子として、アズレン(12)は古くから知られている[20]が、最近では測定技術の向上に伴い、アセナフチレン



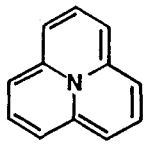
12



25



26



27

(２５)[21]，１８－アヌレン(２６)[22]，シクロ[3.3.3]アジン(２７)[23]などの共役分子においても観測されている。

この様な例を考慮すると、AKF は従来、異常発光と称されていたものの、今日では必ずしも異常現象ではないように思われる。しかし、現象論以外に詳細なメカニズムでは、一般的かどうかは現段階ではいえない。蛍光放射速度（k_f）、無輻射失活速度（k_d）を支配する因子の解明は現在、物理光化学における最重要課題の一つである。(１),(２)においては、AKF の他に、後述するようにS_2を経由する波長依存光異性化反応が観測されており、この系の詳細な物理光化学の研究が必要と考えられる。

４．３．３　蛍光量子収率および寿命

(１),(９)の蛍光量子収率（ϕ_f）および蛍光寿命（τ_f）を(１２)のϕ_f，τ_fなどとともに Table-4 に示した。(１２)の物理光化学に関しては、多くの理論，実

Table.4 Photophysical Data of (１), (９), and (１２)

compound	ϕ_f	τ_f, ps	$\Delta E_{S_2\text{-}S_1}$[a], kcal/mol	ε[b]
(１)	2.8×10^{-3}	82	31.8	15000
(９)	2.1×10^{-3}	78	33.9	18200
(１２)	3.1×10^{-2}	1400	40.0	5000

[a]energy gap between S_1 and S_2. [b]molar extinction coefficient of 2nd. absorption band.

験的研究が行われ、S_2からの発光および無輻射失活のかなり詳細なメカニズムが明らかにされつつある。すなわち、S_2から発光が現れる原因は 6.9×10^8 s^{-1} という異常に遅い内部変換のせいであり、この遅い内部変換は、S_1とS_2のエネルギー差が大きいこと（energy gap law）[19]、及びS_1とS_2が類似の幾何学構造を持つ[24]ことに起因するのではないかと考えられている。更に、$S_2\rightarrow S_1$内部変換における electronic-vibronic coupling は、通常の化合物に見られるC-H伸縮ではなく、C-C伸縮をアクセプターモードとすることが推定されている[20,25]。

(１)の k_f は、Table-4 のϕ_f，τ_fから 3.4×10^7 s^{-1} である（式－１）が、

Strickler-Berg（SB）の理論式[26]（式－２）から求めると $2.8\times10^{8}\ s^{-1}$ である。通常の化合物の場合、この実測，理論値は、比較的よく一致するが、（１）においては、その様な一致は見られない。次に、（１）の ϕ_f は（１２）のそれより小さいが、これは式－１から（１）における k_f の減少、または τ_f の減少（すなわち k_d の増加）が考えられる。k_f の実測値は、同程度である［（１）：$3.4\times10^{7}\ s^{-1}$，（１２）：$2.2\times10^{7}\ s^{-1}$］から、ϕ_f の減少は k_d の増加［（１）：$1.2\times10^{10}\ s^{-1}$，（１２）：$6.9\times10^{8}\ s^{-1}$］によると考えられる。更にこの k_d の値は、アズレン類で定性的に成り立った log k_d と $\Delta E_{S_2\text{-}S_1}$ の関係[20]の延長上にのる。従って、（１）のS_2の無輻射失活においても、（１２）と同様、S_2-S_1内部変換が支配的であると考えられる。（９）についても、同様と考えられる。しかし、その詳細なメカニズム、例えばアクセプターモードに関しては、現時点では言及不可能である。今後、（１），（９）の重水素化体の合成、及びその ϕ_f，τ_f の測定と共に、理論的検討が必要である。

$$\phi_f = k_f \times \tau_f, \quad \tau_f = 1/(k_f + k_d), \quad k_d \fallingdotseq 1/\tau_f \ (\text{if } k_f \ll k_d) \qquad (1)$$

$$k_f = 2.88\times10^{-9} n^2 \frac{\nu_f^3}{\nu_a} \int \varepsilon(\nu)\, d\nu \qquad (2)$$

ν_a, ν_f: mean wavenumber of absorption and fluorescence spectra

今回得られた AKF は、ＵＶスペクトルと発光能との関係を暗示している。すなわち、ＵＶスペクトルの第１吸収帯が broad であるため、S_0とS_1の幾何学構造は異なるであろうと推定され、それに加えて $\Delta E_{S_2\text{-}S_1}$ が大きい（＞30 kcal/mol）化合物の発光挙動は、興味深いところである。例えば、アセブライアジエン（２８）のＵＶスペクトル（Fig.16）[27]は、シアノヘプタフルベン共役系のそれ（Fig.6）に酷似している。従って、（２８）から AKF が観測されるかどうか、興味深い問題である。（母体化合物であるブライアジエン（２９）からは AKF は観測されないことが報告されている。）発光しないとすれば、速い$S_2\rightarrow T_n$系間交差、或はS_2，S_1の大きな構造変化など、無輻射遷移のメカニズムに関する新たな素材を提供しうるかもしれないと考えられる。

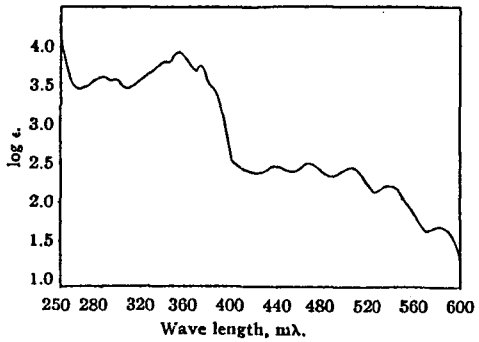
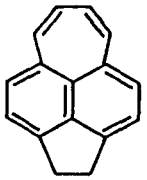
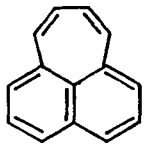


Fig.16 Absorption Spectrum of **28** in EtOH



28

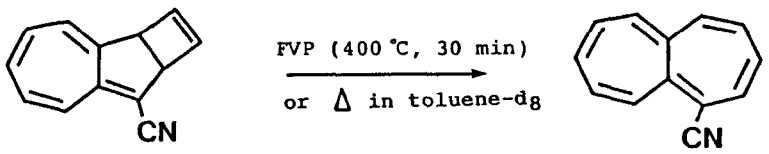


29

4．4　熱異性化反応

4．4．1　シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレンの熱異性化反応

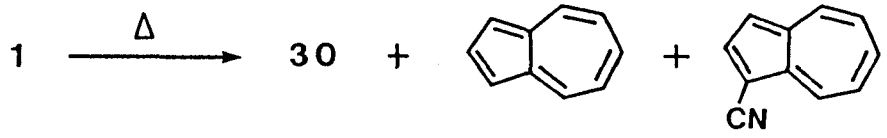
シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレン(１)を減圧下（0.3 mmHg）、気相熱分解(400 ℃, 30 min)、或は重トルエン溶液中、加熱するとほぼ定量的に１－シアノヘプタレン(３０)が得られた（式－３）。この事実は、(１)の構造に関する化学的



（３）

1　　**30**

証拠であると同時に、従来合成困難と考えられているヘプタレン誘導体の新合成法としても重要である（第５章参照）。上のＦＶＰを、(１)をより高温で気化させ行うと、式－３の結果とは異なり、(３０)のほかアズレン(１２)及び１－シアノアズレン(３１)が、それぞれ５％程度生成した（式－４）。



（４）

12　　**31**

（１）の熱異性化反応の速度定数の測定は、重トルエン中、ＮＭＲ法によって行った。得られた速度定数、及び半減期を Table-5 に示す。

Table.5 Rate Constants and Half-Lives for Thermal Isomerization: （１）→（３０）at Various Temperatures

temperature, ℃(K)	rate constant, s^{-1}	half-life, h
140.8 (413.9)	1.76×10^{-4}	1.1
130.4 (403.5)	5.83×10^{-5}	3.3
122.7 (395.8)	2.43×10^{-5}	7.9
118.8 (391.9)	1.94×10^{-5}	9.9

この数値を用い、アレニウスの式から求めた活性化パラメーターは、下に示す通りである。

$\Delta H^{\ddagger}$ = 32.3 ± 1.3 kcal/mol

Ea = 33.1 ± 1.3 kcal/mol

$\Delta S^{\ddagger}$ = 2.0 ± 3.2 eu

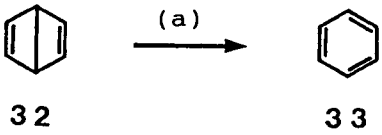
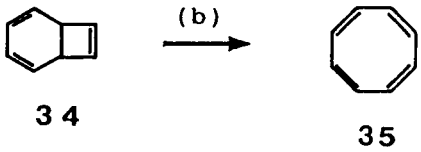
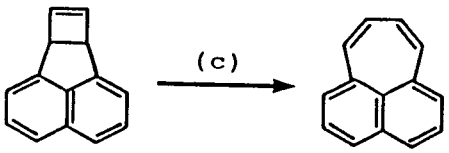
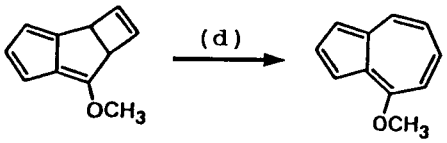
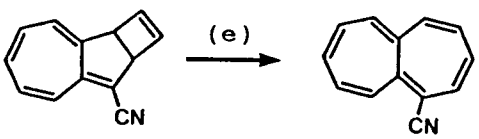
log A = 13.8 ± 0.7

(γ = 0.9967 for Arrhenius plots)

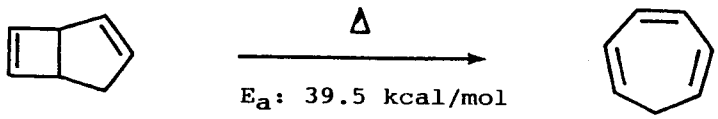
これらの値を、他の関連化合物の同様な熱異性化反応のＥａ，$\Delta S^{\ddagger}$ と共に Table-6 に示す。この表から分かるように、反応(e)のＥａは、反応(a),(b)のＥａより大きいが、反応(c),(d)のＥａより小さい。反応(a)の低いＥａは、（３２）に内蔵される大きな歪みに起因するものである。この反応は形式上、反芳香族遷移状態（４電子環状共役）を経由する禁制過程と考えられている[28]。従って、Ｅａは、（３２）がむしろ速度論的に安定化を受けた結果と見なすべき値である。一方、反応(a)の解釈とは対照的に、反応(b)の低いＥａは、この反応が Hückel benzocyclobutadiene とイソ共役な遷移状態を経由する許容反応であるためと考えられている[29]。

次に、開裂するσ結合が同じ bicyclo[3.2.0]heptene 骨格に組み込まれている

Table.6 Kinetic Data on Thermal Cyclobutene Ring Opening

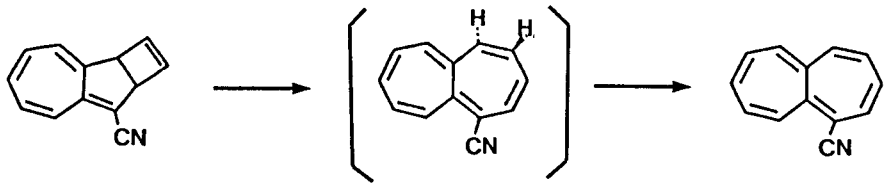
reaction scheme	Ea, kcal/mol	$\Delta S^{\ddagger}$, eu
 32 → 33	23.0	-5.5
 34 → 35	18.8	1.0
 36 → 37	39.3	5.5
 38 → 39	36.7	2.1
 1 → 30	33.1	2.0

(３６),(３８),(１)の熱異性化反応のＥａを比較すると、以下のようになる。反応(c)のＥａは、式－５に示す反応のＥａ[30]に近い値であることから、この反応(c)は式－５と同様、アリル安定化を受けたビラジカル機構で進行することが示唆されている[31]。それに対し、反応(d),(e)の場合には、何れも式－５のＥａより小さく、



(5)

かつ両反応(d)[11],(e)を比較した場合、両者に共通な bicyclo[3.2.0]heptene 骨格の歪みは、(３８)の方が大きいにもかかわらず、反応(e)のＥaの方が約 3 kcal/mol 小さい。従って、反応(e)は、Hückel azulenocyclobutadiene とイソ共役な遷移状態を経由する協奏反応であり、遷移状態が幾分安定化を受けているものと考えられる。換言すると、反応(e)の低いＥaは、軌道対称性許容な [$\sigma 2_s + \pi 8_s$] のペリサイクリックな反応の結果とみなすことも可能である。別な機構として、(１)のシクロブテン環が共施的に開裂 ([$\sigma 2_a + \pi 2_s$]) して得られるトランスヘプタレン(４０)を中間体とする段階的機構が考えられる（式－６）が、この機構は、本節．２で述べる Dewar の計算結果から除外できる。



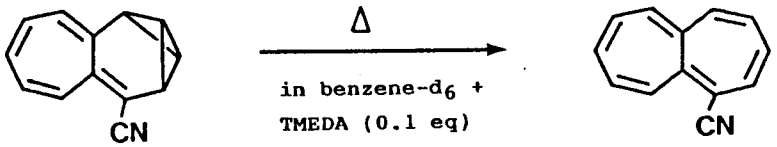
(6)

1　　40　　30

本節で明らかとなった(１)の熱的挙動は、次に述べるシアノヘプタールバレン(２)の熱異性化反応検討の際、重要な意味を持つ。

４．４．２　シアノヘプタールバレンの熱異性化反応

(１)と同様な方法で、シアノヘプタールバレン(２)の熱異性化反応の速度定数を求めた。すなわち、測定はカラムクロマトグラフィーにより精製した(２)の重ベンゼン溶液に、TMEDA（～ 0.1当量）を加え、脱気封管後、ＮＭＲ法によって行った。反応は、ほぼ定量的に進行し、１－シアノヘプタレン(３０)のみを与えた(式－７)。更に同反応を TMEDA 溶液中、行ったところ、生成物は(３０)のみであ



(7)

2　　30

り、かつ式－７の条件下と同程度の反応速度を示した。従って、式－７の 0.1当量の TMEDA で、もし微量の酸、或は金属が混在していたとしても十分捕捉されているものと考えられる。各温度での反応速度、及び半減期を Table-7 に示す。ま

Table.7　Rate Constants and Half-Lives for Thermal Isomerization: (２)→(３０) at Various Temperatures

temperature, ℃(K)	rate constant, s^{-1}	half-life, h
90.3 (363.3)	2.17×10^{-4}	0.9
82.8 (355.8)	8.62×10^{-5}	2.2
74.3 (347.3)	3.30×10^{-5}	5.8
66.8 (339.8)	1.60×10^{-5}	12.0

た、この数値を用いアレニウスの式から求めた活性化パラメーターは、下に示す通りである。

$\Delta \underline{H}^{\ddagger} = 26.1 \pm 0.7$ kcal/mol

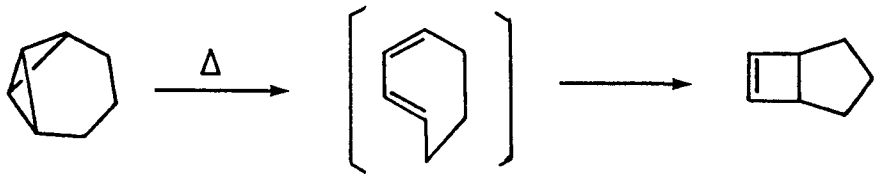
$\underline{E}a = 27.2 \pm 0.7$ kcal/mol

$\Delta \underline{S}^{\ddagger} = -1.3 \pm 0.9$ eu

$\log \underline{A} = 12.7 \pm 0.4$

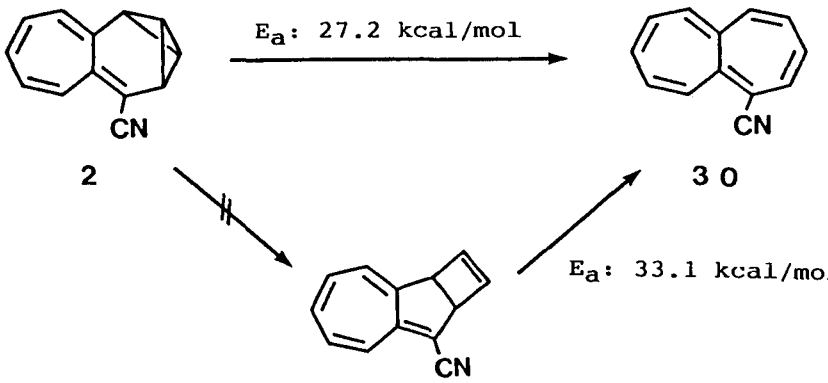
($\gamma = 0.9986$ for Arrhenius plots)

一般に、３炭素架橋のビシクロブタン体は加熱すると、ビラジカルを経て cis, trans-ブタジエン体を与えた後、シクロブテン体に閉環し、その際のＥaは約 39 kcal/mol となることが知られている（式－８）[32]。更に allyl stabilization

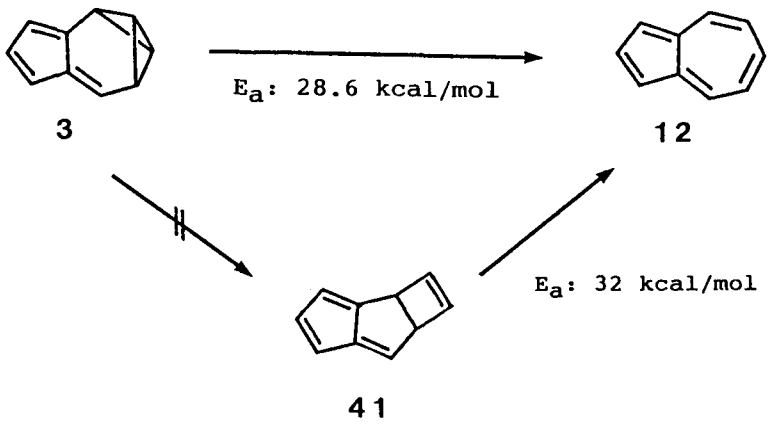


(8)

効果が存在する場合、Eaの値は 30～33 kcal/mol の範囲にはいることも知られている[32]。しかし、上に述べた(2)の熱異性化は、そのEaの値、並びにシクロブテン型異性体を経ることなく、直接共役ジエンに異性化する（式－9）点で、アズールバレン(3)の熱的挙動（式－10）[1] に似ている。

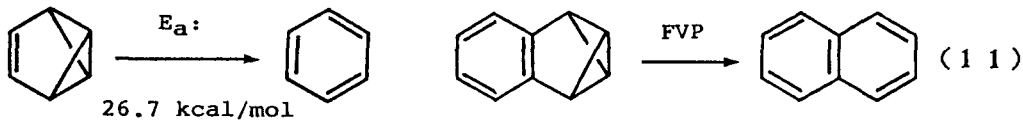


(9)



(10)

この様に、バレン体が直接、芳香族化する例は少なく、ベンズバレン(６)[33]，ナフトバレン(４２)[34]の熱異性化に於て、見いだされているに過ぎない（式－１１）。これらの反応の解釈として、(６)→(３３)は Turro, Katz らにより



（１１）

6　　33　　42　　10

Ｃ＝Ｃ結合の関与した６電子芳香族遷移状態を経る許容過程として[33]、また(３)→(１２)及び(４２)→(１０)は、Dewar により禁制過程として、ビラジカル中間体を経由する機構[35]が提案されている。そこで、(２)→(３０)の反応機構を溶媒効果の検討によって若干考察した。反応を少量の TMEDA を含むイソオクタン，DMF，DME 中、65～66 ℃ で行ったところ Table-8 に示すような速度定数及び半減期を得た。従って、(２)→(３０)は極性溶媒中、若干加速される傾向にあり、

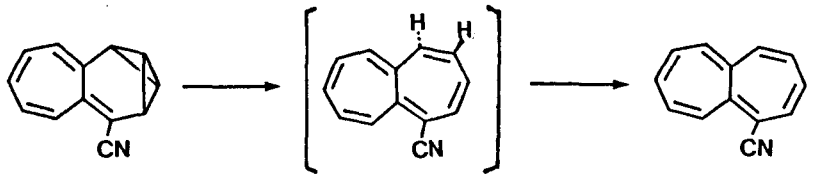
Table.8 Solvent Effect on the Thermal Isomerization: (２)→(３０)

solvent	rate constant, s^{-1}	half-life, h	$E_T(30)^a$
isooctane	1.07×10^{-5} [b]	18.1	～31
benzene	1.60×10^{-5} [b]	12.0	34.5
DMF	1.70×10^{-5} [c]	11.3	43.8
DME	2.48×10^{-5} [b]	7.8	38.2

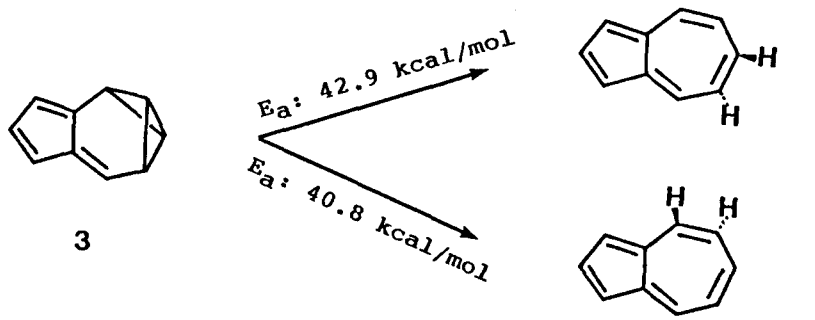
[a]estimate of solvent polarity.　[b]measured by UV method.
[c]measured by NMR method.

シアノヘプタフルベン部の分極構造が少なからず寄与しているように思われる。このことは、(３),(６),(４２)の熱異性化とは異なる特徴である。しかし、定量的議論は、(１)の場合同様に困難である。現時点では、先に述べた(１)を経由する機構が実験的に除外できる（式－９）ことの他には、次の機構 (i),(ii) の関与も理論的観点から除外できる。

(i)　(２)のビシクロブタン部自体の“許容反応”[36]で得られるトランスヘプタレン(４０)を経由する過程（式－１２）は、(３)の熱異性化の理論的考察[35]（式－１３）から推定して除外できる。すなわち、それぞれの系を比較すると、原系と中間体の共鳴エネルギーの違いは Dewar の考察[43]によれば、同程度とみなすことができる。又、原系(２),(３)の歪みエネルギーの差、及び中間体(４０),(４２)の歪みエネルギー差は小さいと推定される。そのため、もし(２)が(４０)を経て(３０)に異性化していたとすると、そのＥaは約 40 kcal/mol と見積ることができるが、実測値(27.2 kcal/mol) から大きくずれる。

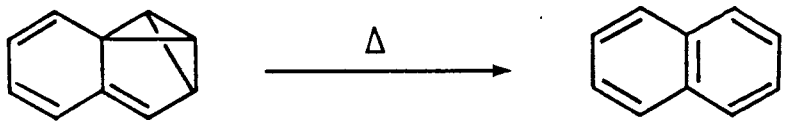


2　　４０　　３０　　（１２）



3　　４２　　（１３）

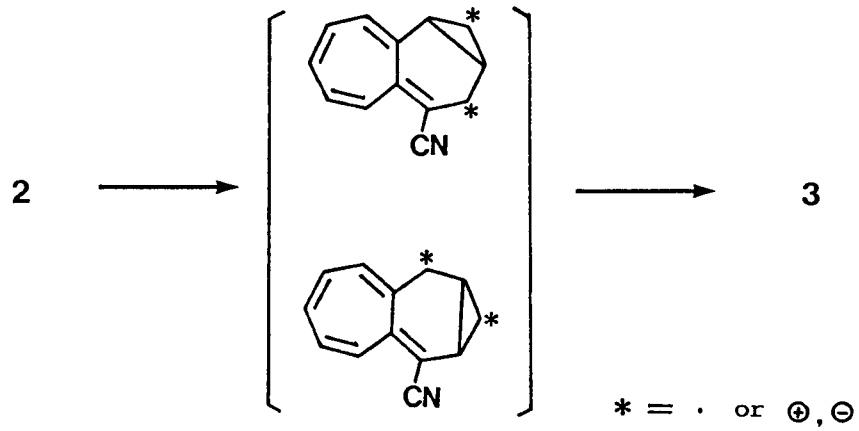
(ii)　ヘプタフルベン部が８πとしてペリサイクリックに寄与し、直接、(３０)を与える協奏過程を作っている可能性は、軌道対称性（$\pi 8_s + \sigma 4_s$）の上から除外できるほか、イソナフトバレン(４３)の協奏的熱異性化（式－１４）にオレフィン部は、６πとしてでなく２πとして関与しているとする計算例[35]にも見られるように“複数個の結合を同時にかつ均等に変化させる反応は不利である”という規則[37]から除外できる。



（１４）

４３　　**１０**

従って、（２）の熱異性化は、（３）と同様、禁制反応であり、ビラジカル又はイオン性中間体を経由していると解釈できる可能性が十分ある（式－１５）。



（１５）

今後、（２）の熱異性化反応に関しては、MNDO 計算による他の反応過程の探索をはじめ、詳細な理論的研究が望まれる。

４．５　光異性化反応

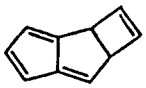
環状共役系化合物の原子価異性体の光異性化反応は、異性化のポテンシャル面が急勾配である場合、その特殊性を反映し興味深い現象を発現する。例えば、（３２），（６）の芳香族化に際して見い出された断熱過程、及びそれに由来する quantum chain process[38]、（４１），（３）のアズレン化に際して見いだされた波長依存性（$\phi s_2 >> \phi s_1$）[1] などが良い例である。（３６）は２光子吸収過程の条件下、効率良くプライアジエン（３７）に異性化する[31]。

（１），（２）の光物理過程として AKF が見いだされた（本章３節）。従って、こ

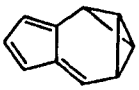
れらの分子の光異性化反応が注目されるところである。以下に、（１），（２）の光化学反応性についてのべる。

32

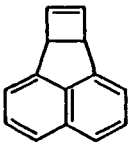
6



41



3



36

４．５．１　シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレンの光異性化反応

（１）の電子スペクトルは、Fig.17 に示すように長波長側からS_1，S_2，S_3に帰属できる吸収帯から成る（本章１，６節参照）。光照射は、パイレックス或は石英試験管中、昇華により精製した（１）をメチルシクロヘキサン－イソペンタン（MP）（1:1 v/v）溶液とし、脱気封管して行った。まず、４５０Ｗ 高圧水銀灯をパイレックスフィルターを通し、或は Corning 9847 ガラスフィルターとの併用によりパイレックスフィルターを通し照射しても、（１）は回収されるに過ぎなかった。すなわち、（１）は 300 nm より長波長の直接光の照射では、全く安定で

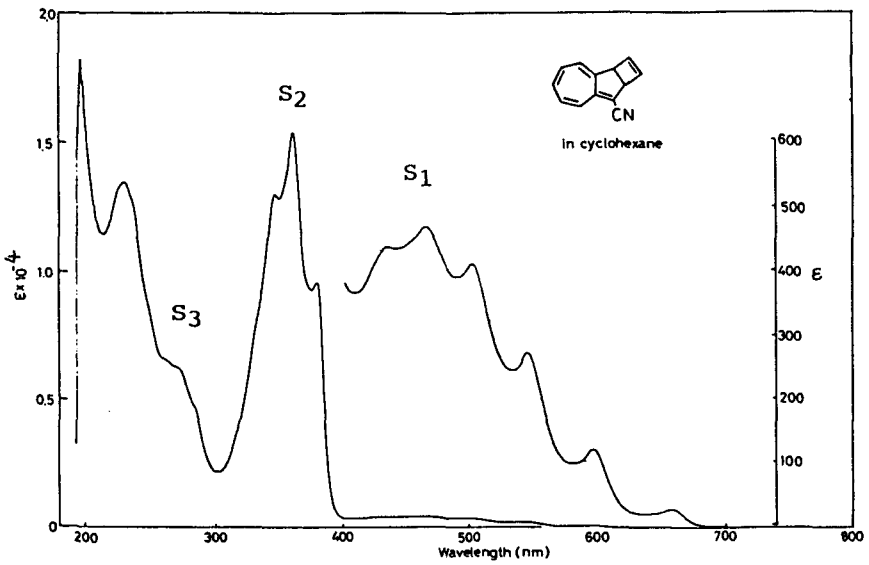
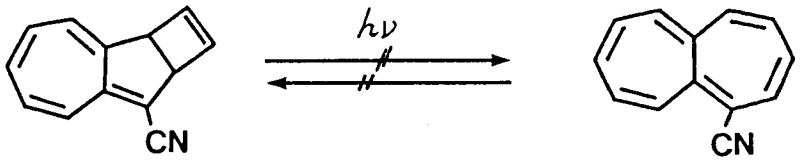


Fig.17　Electronic Spectrum of（１）

あった（反応量子収率は 10^{-6} 以下）。このような条件下、１－シアノヘプタレン（３０）を検出できない理由として、一旦生成した（３０）から（１）への速い逆反応過程の存在が考えられる。しかし、（３０）がパイレックスフィルターを用いた光照射（MP 中，0 ℃，1.3 h）下、変化しないことから除去できる（式－１６）。



（１６）

１　　３０

それに対し、Table-9 に示した条件下、光照射すると（１）は容易に（３０）に異性化した［収率は４０～７０％（2537 Å）］。従って、この光異性化は 300 nm より短波長側にも光照射した時にのみ進行し、波長依存性[17]を示す。この波長依存性は、次の単色光を用いた定量的実験からも支持された（Table-10）。すなわち、照射波長が短波長になるにしたがって、異性化の量子収率は大きくなっている。

Table.9 Irradiation Conditions for the Photoisomerization of (1)

lamp	filter	solvent	temperature	time, h
450W H.P.Hg[a]	Quartz[b]	MP[c]	0 ℃	1
450W H.P.Hg	Quartz	MP	77 K	3
450W H.P.Hg	Quartz	MP + isoprene[d]	0 ℃	0.5
450W H.P.Hg	Quartz + Corning 9863[e]	MP	0 ℃	2
L.P.Hg[f]	Quartz	MP	15 ℃	2

[a]450 Watt High Pressure Mercury Lamp. [b]$\lambda > 170$ nm. [c]methylcyclohexane-isopentane (1:1 v/v). [d]added as triplet quencher (E_T = 60.1 kcal/mol). [e]$240 < \lambda < 400$ nm. [f]Low Pressure Mercury Lamp.

通常の有機分子の光反応は、最低励起状態（S_1 or T_1）から起こるが、高励起状態（S_n or T_n, $n \geq 2$）を経る反応は、anti-Vavilov 光反応として興味深い

Table.10 Irradiation with Monochromatic Light[a]

light source, nm	quantum yield
365 (S_2)	ca. 1×10^{-6}
308[b] (S_2)	6×10^{-6}
254 (S_3)	ca. 10^{-4}

[a]carried out in acetonitrile at the initial concentration of 1.3×10^{-4} M. [b]obtained by XeCl excimer laser.

ものである[17]。(1)の光反応は、後者の可能性が高いが、もしそうであるならばS_3が光活性ということになる。S_2を経る光反応は、比較的多くの例が知られている[17]が、S_3を経る光反応は、少なくとも著者の知る限り前例がない。従って、(1)→(30)に於て観測された波長依存性を、直ちに anti-Vavilov 光反応の結果と結論することは危険である。

著者の本反応発見とほぼ時を同じくして、P.Suppan らが波長依存性に新たな機構を提案している。すなわち、彼らは波長依存性が光反応物質より短波長に吸収を持つ微量の“impurity”が増感剤として、光反応物質に作用しても観測される(chemical sensitization)ことを指摘している[39] (Fig.18)。

Wavelength Dependence
- 1. anti-Vavilov photoreactivity
- 2. chemical sensitization (Suppan mechanism)

Fig.18 Interpretation of wavelength dependence on photoreactions

そこで、この Suppan 機構の可能性を検討するため、濃度依存性の有無を調べた。実験は、濃度と光路長を適当に調節することによって、調整した吸光度の等しい(1)の溶液に単色光 (308 nm) を照射して行った。結果は Table-11 に示す通りであり、アセトニトリル中、濃度依存性を示すことが分かった。又、反応進行にともない、(1)の吸光度は減少するにもかかわらず、異性化の反応速度は全く減少しなかった。更に、微量の“impurity”を添加し、反応速度を無添加時と

Table.11 Approximate Quantum Yield for (1)→(30)[a]

conc. of (1), M	path length, cm	solvent	quantum yield
1.3×10^{-3}	0.1	CH_3CN	6×10^{-5}
1.3×10^{-4}	1	CH_3CN	6×10^{-6}
0.65×10^{-4}	2	CH_3CN	4×10^{-6}
2×10^{-3}	0.1	c-hexane	5×10^{-6}
2×10^{-4}	1	c-hexane	1×10^{-6}
1×10^{-4}	2	c-hexane	1×10^{-6}

[a] irradiated under the aerated conditions at 308 nm.

Table.12 Relative Rate by Added "Impurity" [a]

impurity	S_1^{0-0}, nm[b]	relative rate
naphthalene	311	4
duroquinone	498	8
N-methylindole	540	3
anisole	278	1[c]

[a] irradiated under the aerated conditions at 308 nm. initial concentration: 1.3×10^{-4} M. [b] wavelength of 0-0 transition in the 1st. absorption band. [c] no effect.

比較したところ Table-12 に示すような結果を得た。すなわち、照射波長である 308 nm に吸収を持つ "impurity" の存在で反応が加速された。以上の実験結果は、(1)の光異性化が Suppan 機構によっても解釈できることを強く支持している。その上、(1)は電子供与性，受容性ともに大きく、分子間相互作用を起こしやすいことが期待され、かつこの反応は無極性溶媒中より極性溶媒中に於て、加速された (Table-11) ことを考え併せると、この反応は電子的に励起された "impurity" と(1)との会合によって形成されるエキサイプレックス、或はラジカルイオンペアを経由している可能性が高い。尚、この Suppan 機構によると、10^{-5}～10^{-6} の量子収率は 0.01 %程度の不純物の存在で、十分説明できるものである。不純物の可能性としては、合成の最終段階で用いたＤＤＱ、或は最終段階で副生

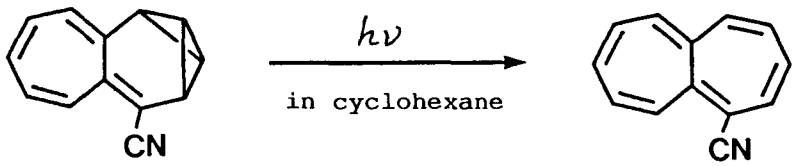
したアズレン誘導体などが考えられる。(１)の ＦＴ－ＩＲ を測定したが、これらの化合物に由来すると思われる吸収は観測されなかった。現時点では、不純物の同定は困難である。

ところで、Table-11 中、高希釈無極性溶媒中、観測された量子収率（初濃度と無関係に10^{-6}）は、この Suppan 機構では解釈が困難である。この場合には、(i)（１）のS_2状態の寿命（82 ps）は原子価異性化を引き起こすには、必ずしも短いと思われないこと、(ii) S_2に課せられるエネルギーが、Ｃ－Ｃ結合の開裂に、不十分と思われないことなどから考えて、S_2を経る単分子的な anti-Vavilov 光反応が Suppan 機構による反応に対し、優先して起こっているものと考えられる。その反応速度は先に求めたϕ_r, τ_fから $k_r = \phi_r/\tau_f \fallingdotseq 10^4\ s^{-1}$ のオーダーと推定される。

何れにせよ、（１）の光異性化反応の機構に関しては、今後更に詳細な検討が必要である。しかし従来、有機化学者によって報告されてきた波長依存光反応に関しても、Suppan 機構などが関与していることは、十分考えられる。従って、（１）の光異性化反応は、今後の他の光反応研究における波長依存性の解釈に注意深い検討が必要であることを指摘する一つの系として、価値は高いと考えられる。

４．５．２　シアノヘプタールバレンの光異性化反応

シアノヘプタールバレン(２)の光反応に関しては、（１）の光反応の結果を考慮しモノクロメーターで分光した単色光（460, 365, 280 nm）を照射して検討を行った。反応初期に於て、(２)は３～４ケの等吸収点を示しながら、(３０)に異性化した（式－１７）が、後半における変換率はさほど良好でなかった。変換率５％以内で求めた異性化の量子収率は、Table-13 に示す通りであり、この光異性



2　　３０　　（１７）

化反応も(１)と同様、波長依存性を示す。今後の詳細な検討が待たれる。

Table.13 Quantum Yield of the Photoisomerization: (２)→(３０)[a]

light source, nm	filter[b]	quantum yield
460 (S_1)	Toshiba Y43[c]	1×10^{-4}
365 (S_2)	UV-D35[d]	6×10^{-3}
280 (S_3)	UV-D25[e]	4×10^{-2}

[a]carried out in cyclohexane under argon atomosphere.
[b]Various filters were used to shut off the leaking of shorter wavelength light. [c] $\lambda > 430$ nm. [d] $300 < \lambda < 400$ nm.
[e] $240 < \lambda < 400$ nm.

４．６　ＰＰＰ－ＳＣＦ－ＣＩ計算

これまでに明らかとなった(１),(２)の励起状態における特異な挙動（AKF，波長依存光異性化反応）の理解の一助として、８－シアノヘプタフルベン(８)のＭＯ，基底・励起状態における電荷分布，結合距離などをＰＰＰ－ＳＣＦ－ＣＩ計算[40]によって求めた。得られた(８)の遷移エネルギー，振動子強度（f）はFig.19 に示すように、(１)の電子スペクトルとよく一致している。第１吸収帯は

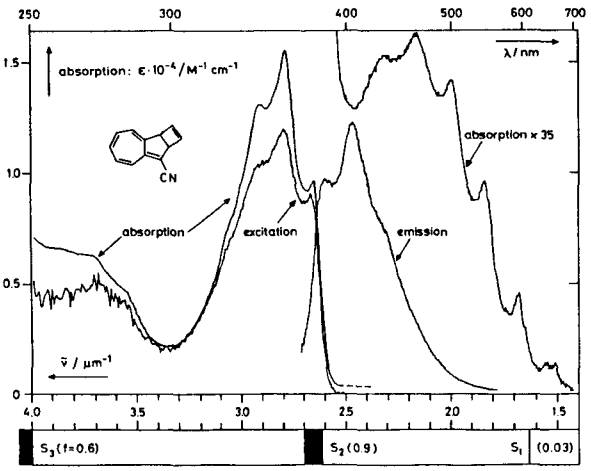


Fig.19 Abs. Fluor. Excit. Spectra of (１) and transition energy, oscillator strength (f) for (８)

Fig.20 に示すＭＯを用いると、HOMO→LUMO、第２吸収帯は HOMO→2nd LUMO に帰属される。

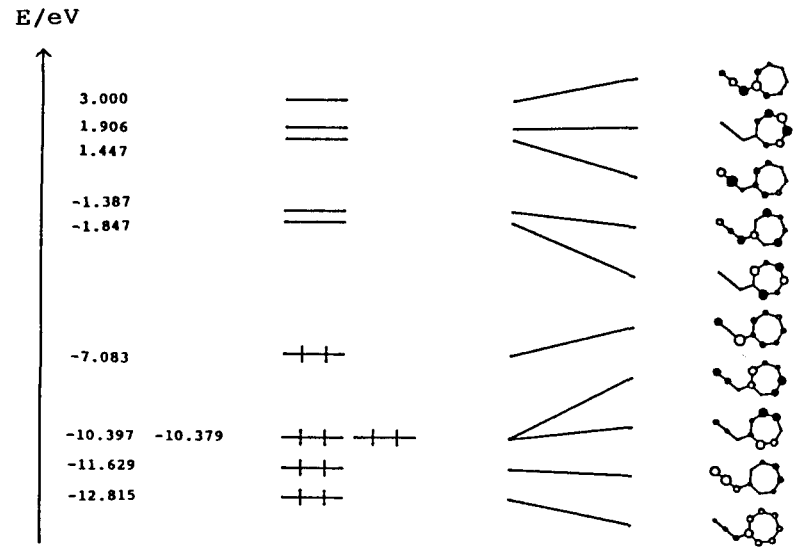


Fig.20 MO's of (８)

（８）のS_0，S_1，S_2 における電荷分布，π結合次数は Fig.21 に示す通りである。π電子は、S_1においては各炭素上に比較的均等に分布しているが、S_0，S_2においては相当な片寄りが見られる。このことは、実験的には極性溶媒中、吸収（$S_0 \rightarrow S_2$）、発光スペクトル（$S_2 \rightarrow S_0$）を測定すると、振動構造が消失した事実に対応する。一方、エキソオレフィンの結合次数はS_0に比べ、S_1で 0.18，S_2で 0.24 小さい。すなわち $S_0 > S_1 > S_2$ の順に、この結合の二重結合性が弱くなっている。７員環部分の結合次数は、$S_0 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ の順に平均化されており（結合交替が減少）、幾何学構造はS_1とS_2である程度似ているものの、S_0とS_1ではかなり異なっていることが分かる。この様な特異的な関係は、アズレン（１２）のS_0，S_1，S_2の間においてもみることができる[24]。この計算結果は、（１），（２）で観測された発光が、縮環シアノヘプタフルベンに特有な AKF であること、及びこの共役系の第１吸収帯が broad である事実に合致する。

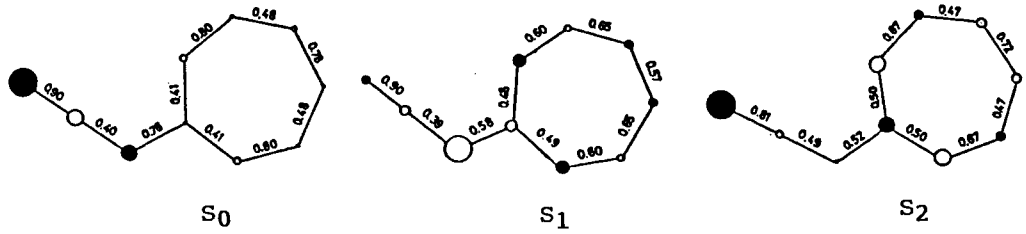


Fig.21　Charge densities and Bond orders of (8)

4．7　考察

(1),(2)は基底，励起状態に於て、いくつかの特異な挙動を示す系であることが判明した。ここでは、これらを静的，動的両観点から総括しつつ、今後の問題点なども含め、議論したい。

ＮＭＲ，ＣＶから判明したことは、基底状態に於て、アズールバレン(3)はビシクロブタン部とフルベン部との間に、強い相互作用を有する系であるのに対し、ヘプタールバレン(2)は、対応する相互作用の弱い系であるということである。光電子スペクトルによる詳細な構造解析が、次の問題である。

相互変換のポテンシャルサーフェスに関する議論に於て、原系，生成系の生成エンタルピー（ΔH_f°）は重要な値である。しかし、これらの数値を実験的に求めることが困難な場合、Benson の group additivity rule として知られている方法で求めるのが一般的である[41]。Benson の値を用いると、(1),(2),(30)の ΔH_f° は Table-14 のように求められる。この表には、他にアズレン(12)，及びその異性体(41),(3)の ΔH_f°、対応する共役系とその原子価異性体の ΔH_f° 差（$\Delta\Delta H_f^\circ$）、異性体から共役系への熱異性化のＥaなども併せ示した。この表から分かる様に、(3)においては Benson の値と Dewar の MNDO 計算から得られた ΔH_f° のずれは、十数 kcal/mol に及ぶ。又、Dewar の MNDO 計算によると、ビシクロブタン体と共役ジエン体の $\Delta\Delta H_f^\circ$ は、ビシクロブタン（ΔH_f° = 51.9 kcal/mol）とブタジエン（ΔH_f° = 26.0 kcal/mol）の$\Delta\Delta H_f^\circ$ (25.9 kcal/mol)[42]に、飽和炭化水素の一重結合（BE = 90.6 kcal/mol）と共役化合物の一重結合（BE = 100.1 kcal/mol)[43]の結合エネルギー差（ΔBE）の２倍の値（19.0 kcal/mol）を加えることで、予想がつくことがわかる。シクロブテン

体と共役ジエン体の $\triangle\triangle H_f^\circ$ も同様と考えると、(1)と(30)の $\triangle\triangle H_f^\circ$ は 30 kcal/mol、(2)と(30)の $\triangle\triangle H_f^\circ$ は 45 kcal/mol 程度と見積ることが出来る。

Table.14 Thermochemical Data (Benson's Values)

	(1)	(2)	(30)	(41)	(3)	(12)
$\triangle H_f^\circ$ (kcal/mol)	105[a]	124[a]	86[a]	92	112 (123.8)[b]	74 (77.13)[b]
$\triangle\triangle H_f^\circ$ (kcal/mol)	19[a]	38[a]	−	18	38 (46.7)[b]	−
Ea (kcal/mol)[c]	33.1	27.2	−	～32	28.6	−

[a]values obtained by the exclusion of cyano group.

[b]calculated values by Dewar's MNDO[36]. [c]observed values.

さて、(1),(2)の熱異性化反応は、(41),(3)の熱異性化反応と同様に低いEaを示したが、このことはこれらの系を特徴ずけるものである。その解釈として(1)→(30)は transition state aromaticity (Evan's principle)[44]を享受し協奏的反応であると思われる。それに対し、(2)→(30)は禁制反応であり、ビラジカルを経る段階的反応である可能性が高い。今後、精度の高いMO法を基盤とした計算を中心に、検討する必要がある。

次に、(1)の電子スペクトルは、(8)のそれに比べ第1，2吸収帯とも長波長移動している。(2)の電子スペクトルは、第2吸収帯が(1)のそれより、更に長波長に移動している。又、(1)の光化学的挙動として観測された波長依存光異性化反応は、シアノヘプタフルベン共役系が、波長依存性を示す共役系であることを示唆すると共に、その異性化の機構が“chemical sensitization”によっても解釈できるという、極めて特殊なものであることが判明した。その上、(1),(2)をはじめとする縮環シアノヘプタフルベンにおいては、S_2-発光が観測され、その発光のメカニズムは、定性的にはアズレン(12)の場合と、同様な解釈が可能であることが示唆された。この様に、(1),(2)に含まれるシアノヘプタフルベン共役系の励起状態での挙動は、大変興味深いものである。

そこで、この共役系を光化学における発色団としての立場から考えてみたい。

この共役系の大きな特徴の一つは、同程度の共役結合を有する交互炭化水素に比較して、高い HOMO，低い LUMO が存在することである（本章第２節参照）。更に、交互炭化水素類では、IP（HOMO），EA（LUMO）の値は、各化合物の電子スペクトルにおける最長波長吸収帯の位置と相関のあることが知られているが、シアノヘプタフルベン共役系では、この相関以上に長波長側に吸収帯が出現することも特徴的である。同様な状況は、（１２）においても見られる。従って、これらの事実は、非交互性に着目すれば比較的小さい分子で、ドナー性，アクセプター性が強いうえ、より長波長側に吸収帯を持つ分子が設計できることを示唆している。光化学の分野に於て、現在注目されているエキサイプレックス形成，電子移動反応では分子のドナー性，アクセプター性が重要であることは言うまでもない。更に、吸収帯の位置を適当に調節することも、最近、話題となっている「太陽光を用いた増感剤の開発」という観点から重要である。

さて J. Michl は（１２）においては，Es_1 と $E(T_1)$ の値が接近し、このことは上に述べたＵＶの異常性と、同様な解釈が可能であることを示している[45]。実際、（１２）の$\Delta E(S_1\text{-}T_1)$（2 kcal/mol）[46]はナフタレン（$\pi\pi^*$, 31 kcal/mol）はもとより、アセトン（$n\pi^*$, 7 kcal/mol）よりも小さく、このことが、光化学の分野に於て重要な役割をなしてきたことは、よく知られている。従って、シアノヘプタフルベン共役系も、（１２）と同様、炭化水素（$\pi\pi^*$性）でありながら、$\Delta E(S_1\text{-}T_1)$ が小さいというカルボニル化合物（$n\pi^*$性）の特性をあわせ持つ可能性の有る化合物として、注目される。

更に、もし$\Delta E(S_1\text{-}T_1)$（計算値）が小さいならば、理論的には SP を考慮することによって、S_1とT_1のエネルギー準位間に逆転の起こる可能性が期待される[47]。従って、この共役系のT_1の位置を決定することは、理論の検証という意味においても、今後に残された問題として重要である。Ｔ－Ｔ吸収から、S_2，S_3 に近接するT_nの位置の決定も、同様に重要である。$\Delta E(S_{n'}\text{-}T_n)$ が小さいならば、興味ある可能性としては、（１），（２）の光異性化のポテンシャルサーフェス上で、$S_{n'} \rightarrow T_n$の系間交差が起こりやすい上、極端な場合には、$S_{n'}$，T_n サーフェスの逆転が起こるのではないか、という点が挙げられる。

最後に、本研究で得られた結果をエネルギーダイアグラムにしてまとめると Fig.22 のようになる。

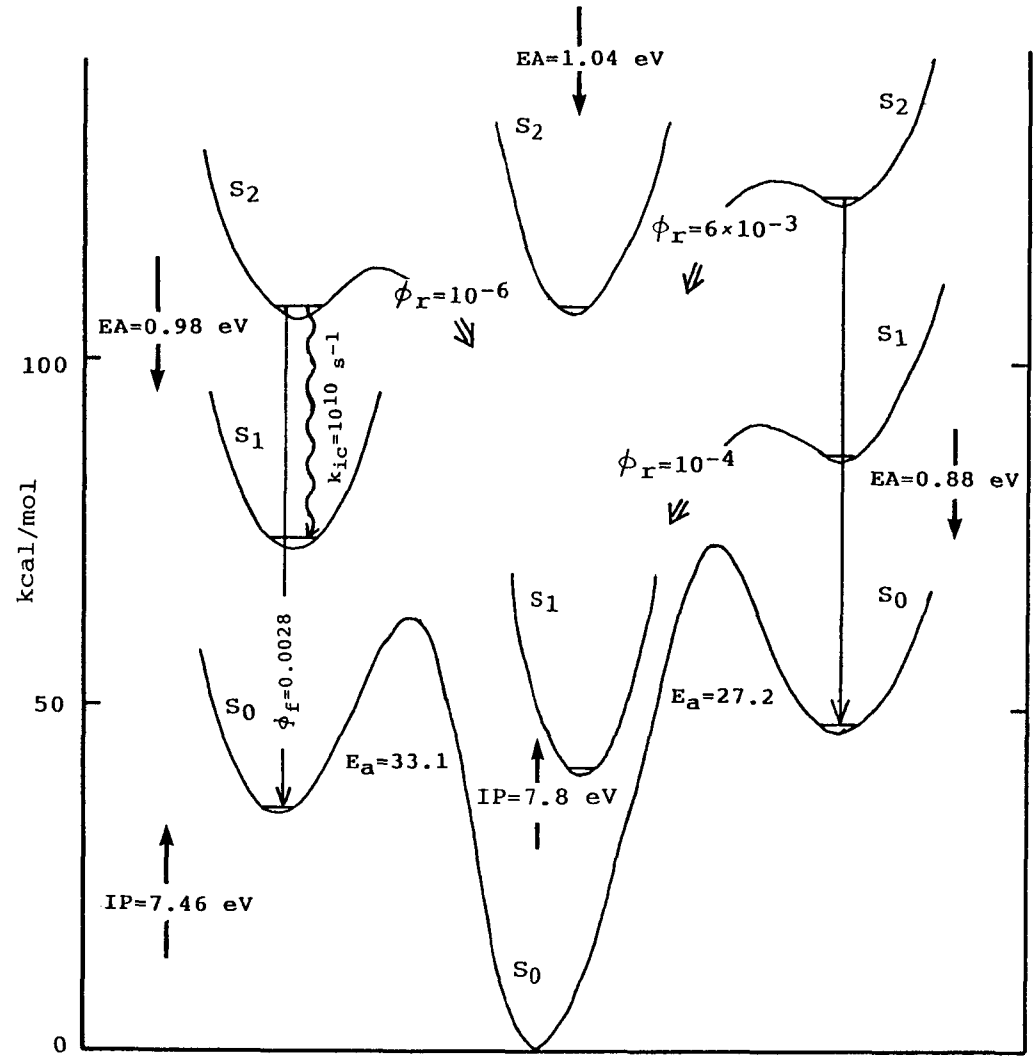
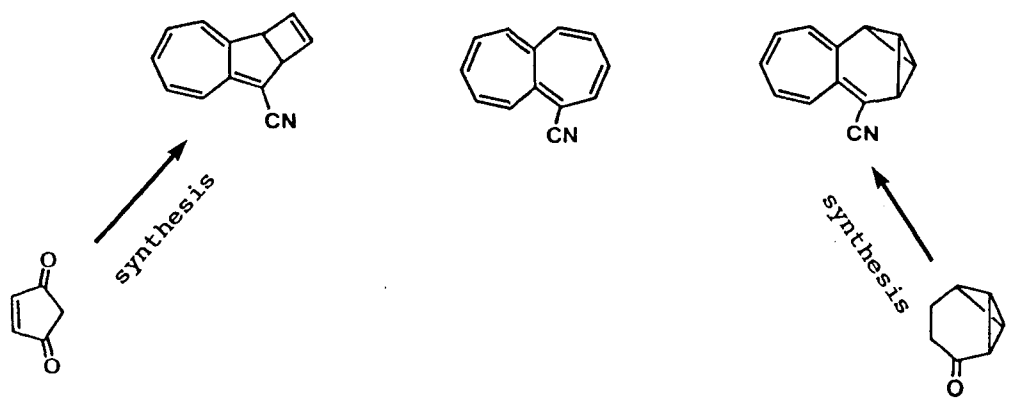


Fig.22 Reaction Coordinate



４．８　実験の部

ethyl 2-methyllevulinate 4-ethylene acetal（１５）

ジイソプロピルアミン 14.5 ml (104 mmol) のＴＨＦ (150 ml) 溶液に、-78 ℃ で 1.56N n-BuLi のヘキサン溶液 66.5 ml (104 mmol) を２０分で滴下し、３０分間撹拌した。この溶液に、ethyl levulinate 4-ethylene acetal（１４）18.0 g (96 mmol) のＴＨＦ (20 ml) 溶液を -78 ℃ で滴下し (10 分)、１時間で -25 ℃ にまで昇温した。これに、ヨウ化メチル 25 ml (401 mmol) を１０分で滴下し、徐々に昇温した。室温で２.５時間撹拌した後、反応混合物にエーテル、水を加え、分液ロートに移し充分振った後、有機層を分けた。更に、水層よりエーテルで４回抽出し、抽出液は合わせて水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、残渣を蒸留すると、モノメチル体(１５)が 13.55 g (67 mmol, 70%)、無色油状物として得られた。

bp 66-68 ℃/3 mmHg; IR (neat) 1733 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 4.13 (q, 2 H, J = 7.0 Hz), 3.90 (s, 4 H), 2.45-2.80 (m, 1 H), 2.27 (dd, 1 H, J = 14.0, 9.5 Hz), 1.66 (dd, 1 H, J = 14.0, 3.5 Hz), 1.31 (s, 3 H), 1.26 (t, 3 H, J = 7.0 Hz), 1.17 (d, 3 H, J = 6.5 Hz); MS, m/z 203 (M^++1, 26%) 201 (18), 187 (100), 157 (100); Anal. Calcd for $C_{10}H_{18}O_4$: C, 59.38; H, 8.97. Found: C, 59.43; H, 9.04%

ethyl 2,2-dimethyllevulinate（１７）

ジイソプロピルアミン 12.2 ml (87 mmol) のＴＨＦ (150 ml) 溶液に、-78 ℃ で 1.56N n-BuLi のヘキサン溶液 55.7 ml (87 mmol) を１５分で滴下し、３０分間、撹拌した。この溶液に、モノメチル体(１５) 13.5 g (67 mmol) のＴＨＦ (20 ml) 溶液を同温度で滴下し（１２分)、１時間で -25 ℃ にまで昇温した。これに、ヨウ化メチル 21 ml (337 mmol) をゆっくり滴下し、徐々に昇温した。室温で２時間撹拌した後、反応混合物にエーテル、水を加え、分液ロートに移し充分に振り、有機層を分けた。水層よりエーテルで４回抽出し、抽出液は合わせて水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮して得られたジメチル体(１６) 17.8 g をエーテル 50 ml に溶解し、2N 塩酸 50 ml を加

え、室温で２.５時間撹拌した。有機層を分離し、水層よりエーテルで４回抽出した後、抽出液は合わせて水、飽和重曹水、希チオ硫酸ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、溶媒留去後、残渣を蒸留すると、ジメチルケトン体(１７)が 10.1 g (59 mmol, 88%) 無色油状物として得られた。

bp 55 ℃/3 mmHg; IR (neat) 1720 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 4.12 (q, 2 H, J = 7.0 Hz), 2.72 (s, 2 H), 2.10 (s, 3 H), 1.22 (t, 3 H, J = 7.0 Hz), 1.22 (s, 6 H); MS, m/z 172 (M^+, 49%), 157 (8), 127 (100), 99 (77); Anal. Calcd for $C_9H_{14}O_3$: C, 62.78; H, 9.36. Found: C, 62.74; H, 9.44%

5,5-dimethyl-3-methoxycyclopent-2-en-1-one (１９)
4,4-dimethyl-3-methoxycyclopent-2-en-1-one (２０)

ジイソプロピルアミン 8.2 ml (59 mmol) の ＴＨＦ (150 ml) 溶液に、-78 ℃で 1.41N n-BuLi のヘキサン溶液 38.2 ml (54 mmol) を１５分で滴下し、３０分間撹拌した。この溶液にジメチルケトン体(１７) 2.03 g (12 mmol) のＴＨＦ (20 ml) 溶液を -78 ℃ で滴下し、３時間で室温にまで昇温した。更に、室温で４時間、撹拌した後、反応混合物に 6N 塩酸を氷冷下、ゆっくり加えた。減圧下、ある程度濃縮した後、エーテルで抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、溶媒留去し得られたジケトン体(１８) 1.825 g をエーテル 20 ml に溶解し氷冷下、ジアゾメタンのエーテル溶液を加えた。ＮＭＲで、(１８)の消失を確認後、反応溶液をそのまま減圧下で濃縮し、得られた残渣を３％含水シリカゲル ３３ｇとベンゼン－エーテル (8:2 v/v) でカラムクロマトグラフィーを行うと、メトキシ体(１９) 257.5 mg, (１９)と (２０)の混合物 600.9 mg および(２０) 142.2 mg が何れも黄色油状物として得られた。(１９)と(２０)の混合物は、３％含水シリカゲル ３０ｇでカラムクロマトグラフィーを繰り返し行うことによって、分離できた。

(１９): 30%; IR (neat) 1690, 1600 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.15 (s, 1 H), 3.83 (s, 3 H), 2.46 (s, 2 H), 1.18 (s, 6 H)

(２０): 30%; IR (neat) 1685, 1590 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.15 (s, 1 H), 3.83 (s, 3 H), 2.33 (s, 2 H), 1.25 (s, 6 H)

10,10-dimethylbicyclo[5.3.0]deca-1,4-dien-8-one（２１）
10,10-dimethylbicyclo[5.3.0]deca-1(7),4-dien-8-one（２２）
3-trans-(2-vinylcyclopropyl)-4,4-dimethylcyclopent-2-en-1-one（２３）

１－ブロモ－２－ビニルシクロプロパン 790 mg (5.37 mmol) のエーテル (6 ml) 溶液に、-78 ℃ で 1.70N sec-BuLi のペンタン溶液 3.2 ml (5.44 mmol) を５分で滴下し、同温度で１.５時間、撹拌した。得られた白色懸濁液に、メトキシエノン体(１９) 507 mg (3.62 mmol) のエーテル (0.5 ml)－ＴＨＦ (0.5 ml) 溶液を、-78 ℃ で滴下した（１０分)。同温度で１時間撹拌した後、更に室温で２時間、撹拌した。反応混合物に 2N 塩酸 10 ml を加え、１５分間撹拌した後、有機層を分離し、更に水層よりエーテルで４回抽出した。抽出液はあわせて水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮後、１０％含水シリカゲル １５ｇとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用い、カラムクロマトグラフィーで精製すると β,γ-不飽和ケトン体(２１) 240 mg (1.36 mmol, 37.6%)、α,β-不飽和ケトン体(２２) 118 mg (0.67 mmol, 18.5 %)及びトランス体(２３) 202 mg (1.15 mmol, 31.8%) が、何れも油状物として得られた。

(２１): a yellow oil; IR (neat) 1740 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.50-5.83 (m, 3 H), 2.23-3.33 (m, 7 H), 1.23 (s, 6 H)

(２２): a colorless oil; bp 65 ℃ /0.1 mmHg; IR (neat) 1700 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.64-6.02 (m, 2 H), 2.94-3.08 (m, 2 H), 2.30-2.62 (m, 4 H), 2.28 (s, 2 H), 1.19 (s, 6 H), the signal at δ 2.28 disappears after treatment with potassium carbonate in MeOD for 2.5h; MS, m/z 176 (M^+, 9%), 161 (9), 91 (100); Anal. Calcd for $C_{12}H_{16}O$: C, 81.77; H, 9.15. Found: C, 81.66; H, 9.26%.

(２３): a colorless oil; bp 70 ℃/0.1 mmHg; IR (neat) 1688, 1600 cm^{-1} ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 4.93-5.69 (m, 3 H), 5.42 (s, 1 H), 2.30 (s, 2 H), 1.15-1.81 (m, 4 H), 1.30 (s, 6 H); MS, m/z 176 (M^+, 3%), 161 (4), 91 (100); Anal. Calcd for $C_{12}H_{16}O$: C, 81.77; H, 9.15. Found: C, 81.48; H, 9.34%

β,γ-不飽和ケトン体(２１) 242 mg を、３％含水アルミナ８ｇとベンゼンで濾

過カラムを行い、濃縮すると、α,β-不飽和ケトン体(２２) 230 mg (95%) が得られた。又、トランス体(２３) 150 mg の四塩化炭素 (5 ml) 溶液に、アルゴンガスを吹き込んだ後、封管し、５.５時間、180-200 ℃ で加熱した。減圧下で濃縮後、１０%含水シリカゲル ３gとベンゼンを用い、カラムクロマトグラフィーを行うと、α,β-不飽和ケトン体(２２) 100 mg (67%) が得られた。

8-cyano-10,10-dimethylbicyclo[5.3.0]deca-1,4,7-triene (２４)

α,β-不飽和ケトン体(２２) 350 mg (1.99 mmol)、および触媒量のヨウ化亜鉛の混合物に、トリメチルシリルシアニド 0.8 ml (6.0 mmol) を室温で加え、５０分間、撹拌した。反応混合物をクロロホルム、冷水を入れた分液ロートにあけ、充分に振った後、有機層を分け、水層よりクロロホルムで抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮後、得られたシリルオキシニトリル体をピリジン 3 ml に溶解し、オキシ塩化リン 0.6 ml (6.6 mmol) を加え 70 ℃ で４時間、加熱した。冷却後、反応混合物をエーテル、氷水を入れた分液ロートにあけ充分振った後、有機層を分離し、水層よりエーテルで４回抽出した。抽出液はあわせて、水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、濃縮後、１０%含水シリカゲル １０gとベンゼン－ヘキサン (1:1 v/v) を用いたカラムクロマトグラフィーで精製すると、不飽和ニトリル体(２４) 197.5 mg (1.07 mmol, 53%) と目的物(９) 2～3 mg が得られた。

(２４): a pale orange oil; bp 80 ℃/0.1 mmHg; IR (neat) 2200, 1592 cm^{-1} ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.56-6.10 (m, 3 H), 3.31 (dt, 2 H, J = 5.5, 1.9 Hz), 2.97 (dd, 2 H, J = 6.0, 5.5 Hz), 2.40 (brs, 2 H), 1.08 (s, 6 H); MS, m/z 185 (M^+, 54%), 170 (34), 61 (100)

8-cyano-10,10-dimethylbicyclo[5.3.0]deca-1,3,5,7-tetraene (９)

不飽和ニトリル体(２４) 126 mg (0.68 mmol) と二酸化セレン 176 mg (1.59 mmol) のジオキサン (4 ml)－エタノール (0.2 ml) 溶液を、70 ℃ で２.５時間加熱した。放冷後、反応混合物をガラスフィルターで濾過し、ベンゼンで反応容器を洗浄した。濾液はあわせて、減圧下、濃縮し、残渣を１０%含水シ

リカゲル ４ｇとベンゼン－ヘキサン（1:1 v/v）でカラムクロマトグラフィー（３回繰り返す）を行った後、ヘキサンから再結晶すると、目的物(９)が 37.0 mg (0.202 mmol, 30%)、赤色鱗片状晶として得られた。

mp 71-72 ℃ (under argon); IR (KBr) 2180 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 6.41 (dd, 1 H, J = 11.5, 1.3 Hz), 5.70-6.10 (m, 3 H), 5.63 (d, 1 H, J = 7.3 Hz), 2.43 (s, 2 H), 1.13 (s, 6 H); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ 164.0, 156.0, 133.4, 132.4, 129.9, 129.3, 122.9, 118.3, 97.8, 46.3, 43.0, 29.2; UV/VIS (cyclohexane) λ_{max}(ε) 230 (12600) nm, 265 (sh, 5000), 333 (14800), 347 (18200), 364 (11500), 428 (460), 456 (490), 494 (420), 537 (270), 586 (120), 640 (20); MS, m/z 183 (M^+, 100%), 168 (54), 153 (55); Anal. Calcd for $C_{13}H_{13}N$: C, 85.20; H, 7.15; N, 7.64. Found: C, 85.21; H, 7.18; N, 7.64%

蛍光量子収率，蛍光寿命の測定

蛍光量子収率（ϕ_f）は、９，１０－ジフェニルアントラセン（ϕ_f = 0.86）のシクロヘキサン溶液を標準溶液として、相対的に求めた。蛍光寿命（τ_f）の測定に際しては、励起光としてモードロックアルゴンイオンレーザー励起色素レーザー光パルスの第２高調波を用いローダミン－６Ｇ色素を使用して、300 nm で試料を励起した。蛍光は分光した後、光電子増倍管を用いシングルフォトンカウンティング法により測定した。得られた時間分割スペクトルを、励起光パルス波形を用いて解析し蛍光の減衰関数を求め τ_f を決定した。

熱異性化反応

ＮＭＲ法に使用した重トルエン及び重ベンゼンは、窒素気流下、水素化カルシウムから直前蒸留した。試料溶液は、パイレックス製ＮＭＲ管に脱気封管して、予め所定の温度に設定したシリコンオイルバスに入れ、加熱後、ＮＭＲを測定した。反応速度は半減期の２倍の時間の間に１０回前後測定を行い、ヘプタレンと異性体の総和と異性体の比から求めた。シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレン(１)，シアノヘプターールバレン(２)の速度論の結果を、アレニウスプロットすると、Fig.23, 24 の様になる。

ＵＶ法による反応速度の測定は、１cm 角の枝付き石英セルにＵＶ濃度の試料溶液を入れた後、減圧下封管して、ＮＭＲ法と同様に行った。

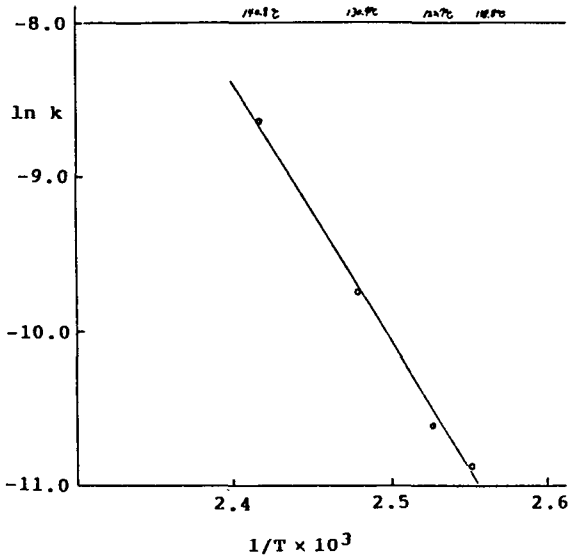


Fig.23 Arrhenius plot for the thermolysis of (1)

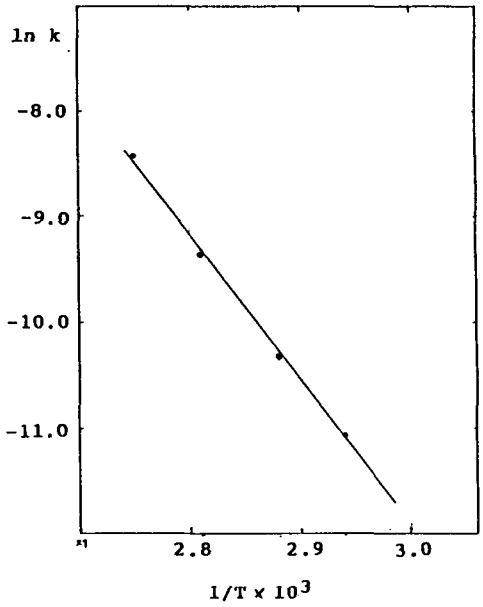


Fig.24 Arrhenius plot for the thermolysis of (2)

光異性化反応

シアノ－Ｄｅｗａｒヘプタレン(１)の光反応は、パイレックス、又は石英の試験管に試料溶液をいれ、アルゴンガスを１時間以上吹き込んだ後、種々の水銀灯を照射して行った。１－シアノヘプタレン(３０)の生成は、ＵＶおよびＴＬＣによって確認した。シアノヘプタールバレン(２)の光反応は、１cm 角石英セルに試料溶液を入れ減圧下、脱気封管後、分光蛍光光度計にスターラーを取り付けた装置の中で、光照射して行った。光量は、$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ アクチノメトリーを使用して、通常の操作に従って決定した。

ＰＰＰ－ＳＣＦ－ＣＩ計算

計算に用いたパラメーターは、以下の通りである。

regular planar polygons, bond length $r_{\mu,\nu}$ = 140 pm

$r_{\mu,\nu}$ = 1439.5/132.8 + $r_{\mu,\nu}$ (pm)

$I_N - I_C$ = 2.68 eV, β_{CC} = -2.318 eV, β_{CN} = -3.25 eV

γ_{CC} = 10.84 eV, γ_{NN} = 12.30 eV, $Z_\mu{}^c$ = 1

References

1) Y.Sugihara, T.Sugimura, and I.Murata, J.Am.Chem.Soc., 103, 6738 (1981); 104, 4295 (1982); 106, 7268 (1984).

2) Y.Sugihara, N.Morokoshi, and I.Murata, Tetrahedron Lett., 3887 (1977).

3) M.Christl, Chem.Ber., 108, 2781 (1975).

4) K.E.Wilzbach, J.S.Ritscher, and L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc., 89, 1031 (1967).

5) M.Christl and R.Lang, J.Am.Chem.Soc., 104, 4494 (1982).

6) M.Christl and R.Herbert, Org.Magn.Reson., 12, 150 (1979).

7) E.C.M.Chen and W.E.Wentworth, J.Chem.Phys., 63, 3183 (1975).

8) P.A.Clark, F.Brogli, and E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta, 55, 1415 (1972).

9) M.J.S.Dewar and S.D.Worley, J.Chem.Phys., 50, 654 (1969).

10) R.S.Becker and E.Chen, J.Chem.Phys., 45, 2403 (1966).

11) M.Oda and Y.Kitahara, Chem.Commun., 352 (1969).

12) T.Nozoe, T.Mukai, K.Osaka, and N.Shishido, Bull.Chem.Soc.Jpn., 34, 1384 (1961).

13) J.M.Landesberg and D.Kellner, J.Org.Chem., 33, 3374 (1968).

14) (a) E.Piers and I.Nagakura, Tetrahedron Lett., 3237 (1976).
(b) J.P.Marino and L.J.Browne, ibid., 3245 (1976).
(c) P.A.Wender and M.P.Filosa, J.Org.Chem., 41, 3490 (1976).

15) M.Oda, A.Yamamuro, and T.Watabe, Chem.Lett., 1427 (1979).

16) E.J.Corey and K.Achiwa, J.Am.Chem.Soc., 91, 1429 (1969).

17) N.J.Turro, V.Ramamurthy, W.Cherry, and W.Farneth, Chem.Rev., 78, 125 (1978).

18) H.E.Zimmerman, K.S.Kamm, and D.P.Werthemann, J.Am.Chem.Soc., 97, 3718 (1975).

19) (a) R.Englman and J.Jortner, Mol.Phys., 18, 145 (1970).

(b) W.Siebrand, J.Chem.Phys., 47, 2411 (1967).

(c) G.D.Gillispie and E.C.Lim, Chem.Phys.Lett., 63, 193 (1979).

(d) H.J.Griesser and U.P.Wild, Chem.Phys., 52, 117 (1980).

20) S.Murata, C.Iwanaga, T.Toda, and H.Kokubun, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 76, 1176 (1972).

21) B.F.Plummer, M.J.Hopkinson, and J.H.Zoeller, J.Am.Chem.Soc., 101, 6779 (1979).

22) U.P.Wild, H.J.Griesser, V.D.Tuan, and J.F.M.Oth, Chem.Phys.Lett., 41, 450 (1976).

23) (a) W.Leupin and J.Wirz, J.Am.Chem.Soc., 102, 6068 (1980).

(b) W.Leupin, S.J.Berens, D.Magde, and J.Wirz, J.Phys.Chem., 88, 1376 (1984).

24) Y.Fujimura, H.Yamaguchi, and T.Nakajima, Bull.Chem.Soc.Jpn., 45, 384 (1972).

25) A.E.W.Knight and B.K.Selinger, Chem.Phys.Lett., 12, 419 (1971).

26) S.J.Strickler and R.A.Berg, J.Chem.Phys., 37, 814 (1962).

27) V.Boekelheide, W.E.Langeland, and C.-T.Liu, J.Am.Chem.Soc., 73, 2432 (1951).

28) R.Breslow, J.Napierski, and A.H.Schmidt, J.Am.Chem.Soc., 94, 5906 (1972).

29) M.J.S.Dewar and S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc., 97, 2932 (1975).

30) M.R.Willcott and E.Goerland, Tetrahedron Lett., 6341 (1966).

31) N.J.Turro, V.Ramamurthy, R.M.Pagni, and J.A.Butcher,Jr., J.Org.Chem. 42, 92 (1977).

32) M.Christl, U.Heinemann, and W.Kristof, J.Am.Chem.Soc., 97, 2299 (1975).

33) N.J.Turro, C.A.Renner, and T.J.Katz, Tetrahedron Lett., 4133 (1976).

34) D.P.Kjell and R.S.Sheridan, Tetrahedron Lett., 26, 5731 (1985).

35) M.J.S.Dewar and K.M.Merz,Jr., J.Am.Chem.Soc., 108, 5146 (1986).

36) M.J.S.Dewar and S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc., 97, 2931 (1975).

37) M.J.S.Dewar, J.Am.Chem.Soc., 106, 209 (1984).

38) N.J.Turro, J.McVey, V.Ramamurthy, and P.Lechtken, Angew.Chem.Int.Ed. Engl., 18, 572 (1979).

39) P.Suppan, S.Huber, and E.Haselbach, Helv.Chim.Acta, 66, 2597 (1983).

40) (a) R.Pariser and R.G.Parr, J.Chem.Phys., 21, 466 (1953).
(b) J.A.Pople, Trans.Faraday Soc., 49, 1375 (1953).

41) B.K.Carpenter, "Determination of organic reaction mechanisms" John Wiley and Sons, Inc. p 124 (1984).

42) 秦美輝, "高ひずみ化合物の化学" 化学同人, p 63 (1972).

43) M.J.S.Dewar and G.J.Gleicher, J.Am.Chem.Soc., 87, 685 (1965).

44) M.J.S.Dewar and S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc., 97, 2932 (1975).

45) J.Michl and E.W.Thulstrup, Tetrahedron, 32, 205 (1976).

46) A.A.Gorman, I.Hamblett, and R.J.Harrison, J.Am.Chem.Soc., 106, 6952 (1984).

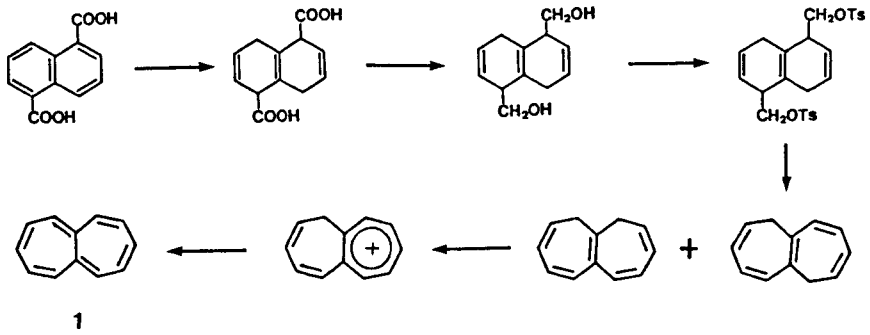
47) W.T.Borden, J.Am.Chem.Soc., 97, 5968 (1975).

第5章　ヘプタレンの合成と性質

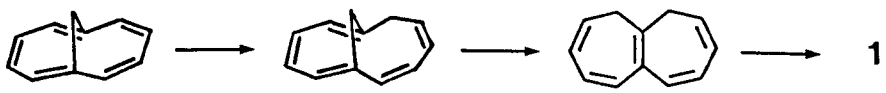
5．1　1－シアノヘプタレンの合成

既に報告されているヘプタレン(1)の合成法を列挙すると、Fig.1 の様になる。

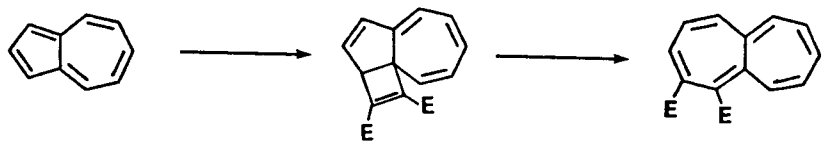
1）Dauben, Bertelli (1961)[1]



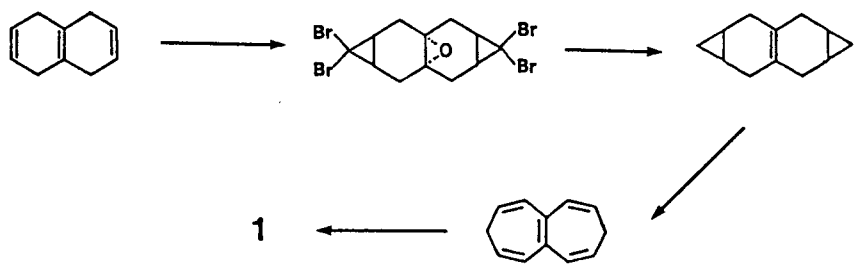
2）Vogel (1974)[2]



3）Hafner (1976)[3]



4）Vogel (1979)[4]



5）Paquette（1979）[5]

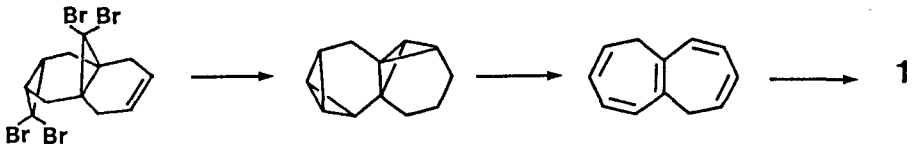
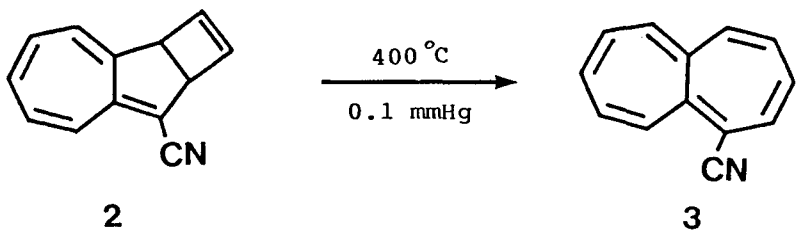


Fig.1 Previously reported synthesis of heptalenes

中でも、3)に示したHafner法によるとアズレン、或はその誘導体とアセチレン誘導体との反応によって、一段階でヘプタレン類が合成できることから、この方法は、置換ヘプタレン類の有効な合成法と考えられる。実際、最近合成されたキラルな置換ヘプタレンは、この方法によって得られている[6]。しかしながら、モノ置換ヘプタレンを選択的に合成する手法としては、このHafner法を含め、何れの方法も満足できるものでない。従って、ヘプタレン類の新合成法の開発は、今日なお、追求されつづけている研究課題の一つである。そこで、既に合成したヘプタレン原子価異性体が、熱、光によって異性化することを利用して、ヘプタレンの合成的スケールでの生成を検討した。

シアノ－Dewarヘプタレン(2)を減圧下（0.1 mmHg）、気相で熱分解(400 ℃)したところ、ほぼ定量的に1－シアノヘプタレン(3)が得られた(式－1)。(3)は、ヘキサンから再結晶することで精製でき、mp 33.5-35.0 ℃の比較的安定な褐色結晶である。(3)の重クロロホルム中の^{1}H－NMRスペクトルをFig.2に示す。



2　　3　　（1）

尚、シアノ基の位置は、以下のようにして決定した。すなわち（3)を重トリフルオロ酢酸に溶解し、カチオン生成を試みたところ(式－2)、低磁場にカチオン部

分のプロトンシグナル（δ 9.01-9.71 ppm）とオレフィンプロトンのシグナルから成る^{1}H－ＮＭＲスペクトル(Fig.3)が得られた。ヘプタレンへのプロトン付加

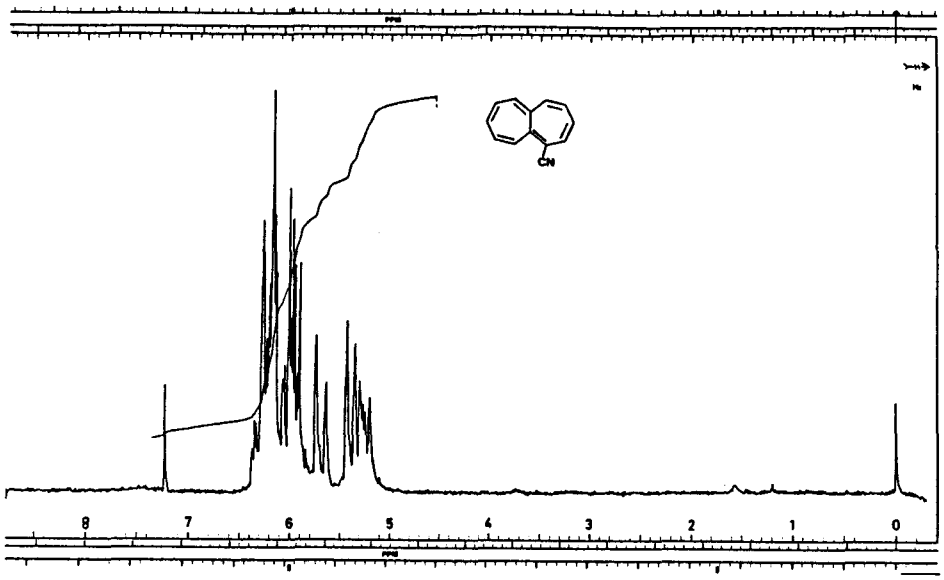
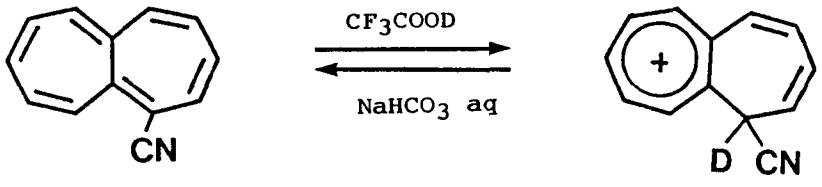


Fig.2　100MHz ^{1}H-NMR Spectrum of（３）in $CDCl_3$



3　　4　　（２）

は電子密度の高い１位に起こることを考慮し、オレフィンプロトンを帰属するとFig.3 に示す様になり、（４）の生成を強く支持している。又、（４）を炭酸水素ナトリウム水溶液で処理すると、若干の分解物と共に、（３）が再生した。従って、（３）は１－シアノヘプタレンである。

以上述べた（２）の熱分解によるヘプタレン類の新合成法は、（ｉ）取扱い操作が容易、（ii）前駆体が安定、（iii）熱分解生成物が単一、であることから、合成的スケールでのモノ置換ヘプタレン類の供給を可能とするものである。

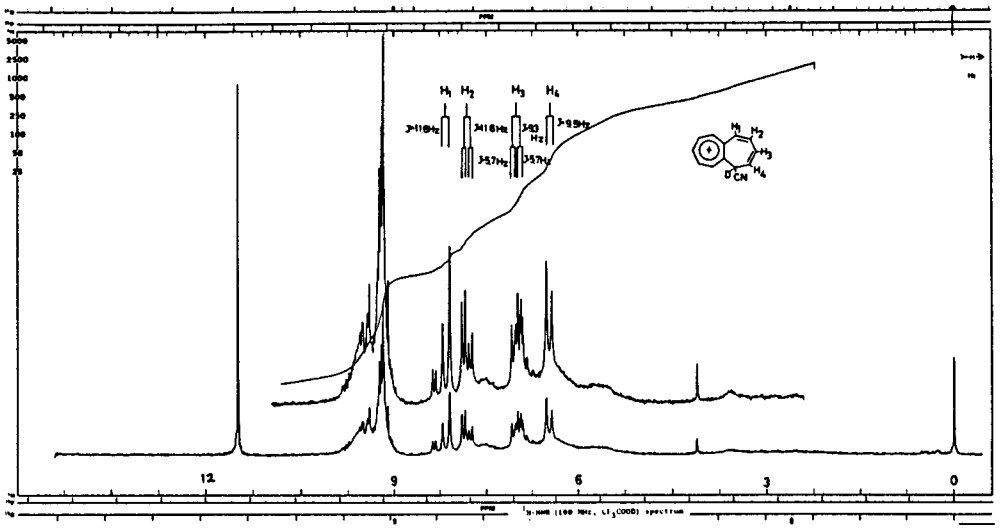
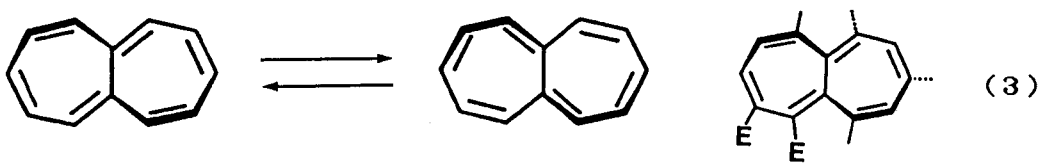


Fig.3 ^{1}H-NMR Spectrum of (4) in CF_3COOD

5．2　1－シアノヘプタレンの性質

5．2．1　^{13}C－NMRスペクトル

ヘプタレンの動的挙動としてこの共役系に於ける結合交替に関する問題は、興味深い問題の一つである。温度可変^{13}C－NMRスペクトルによると、母体(1)の場合には、-167 ℃ではNMRのタイムスケール内でπ結合は固定しているが、-100 ℃以上では結合移動が生じている(式－3)[7]。最近、(5)の様なキラルなヘプタレン類が合成され、この結合移動の活性化パラメーターが求められたことは



1　　5　E = CO_2Me　　(3)

注目すべき事である[6,8]。室温で測定した(3)の ^{13}C－NMRスペクトル(Fig.4)には、sp^2 炭素領域に4級炭素シグナル4本を含め計13本のシグナルが

観測された。この事実は、式－２のプロトン付加の結果と考え合わせると、（３）においては、速い結合移動よりむしろ、（３）に示した形の結合交替が存在する事を示唆している。

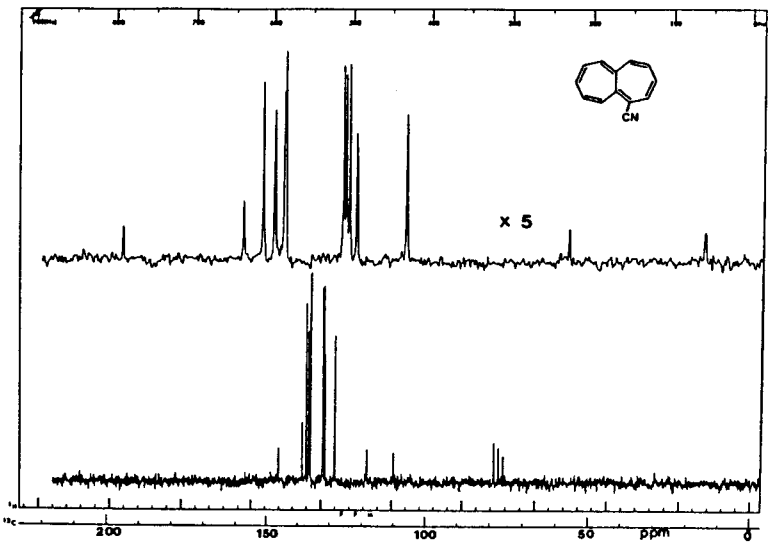


Fig.4　^{13}C-NMR Spectrum of（３）in $CDCl_3$ at ambient temperature

５．２．２　電子スペクトル

シクロヘキサン中、測定した（３）の電子スペクトルを Fig.5 に示す。（３）は、可視全領域に幅広くテーリングした吸収を示しているが、これは理論的には（１）と同様S_0の幾何学構造（D_{2h}）とS_1のそれ（C_{2h}）が顕著に異なっていることを反映したものである[9]。

（１）は、ペンタレン同族列の分子と同様、spin dynamic polarization (sp) を考慮することにより、Hund 則に反する可能性のある分子として興味が持たれている。すなわち、中島，豊田らの計算によると、（１）のS_1はT_1より 10.5 kcal/mol 安定である[10]。従って、今後（１）のT_1のエネルギー準位を実験的に決定することは、重要な問題である。（１）の不安定性を考慮すると、一置換体である（３）は、置換基（ＣＮ基）による摂動を受けてはいるものの、適度な安定性を有するため、このための格好の分子と考えられる。

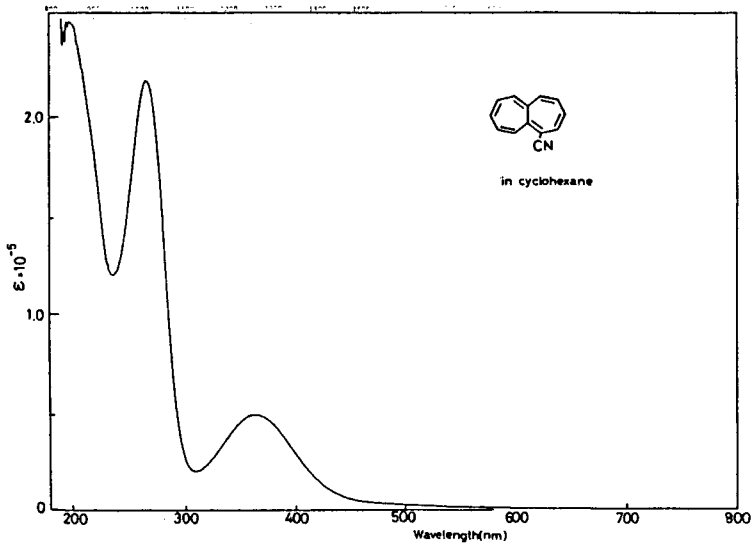


Fig.5 Electronic Spectrum of (３) in cyclohexane

５．２．３ 光電子スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー

(３)の紫外光電子（ＰＥ）スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）を、それぞれ Fig.6, 7 に示す。ＰＥの分解能はさほどよくないが、第１イオン化ポテンシャル（ＩＰ）は、約 7.8 eV である。この値は、シアノ基の摂動を除いた(１)が、アズレン（IP = 7.43 eV）と同程度のＩＰを持つ分子であ

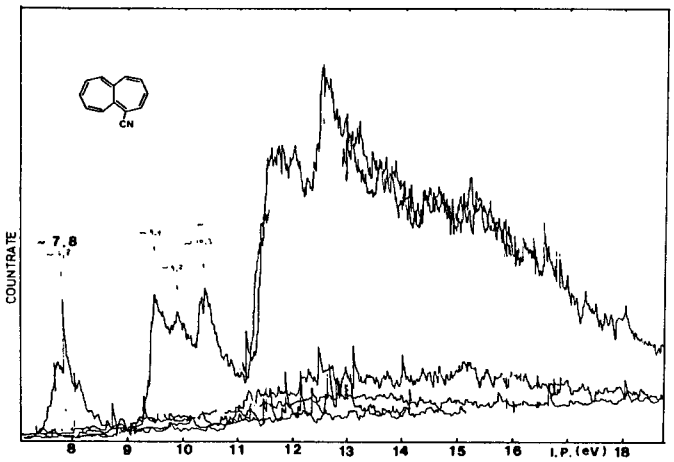


Fig.6 PE Spectrum of (３)

ることを暗示している。

次に、Fig.7 に示したＣＶにおいては、還元電位（$E_{1/2}$）が -1.08 V に観測された。この値は、（１）の還元電位（$E_{1/2}^{1st}$ = -1.45 V, $E_{1/2}^{2nd}$ = -2.15 V）[7] に比べ小さく、（３）は（１）より還元を受けやすいことが分かる。

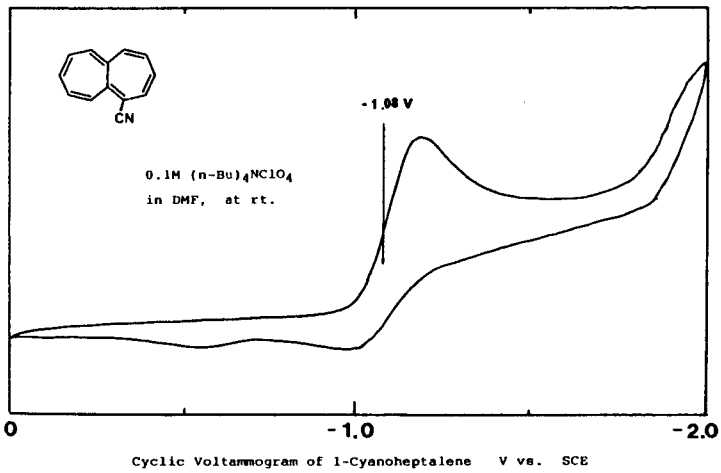
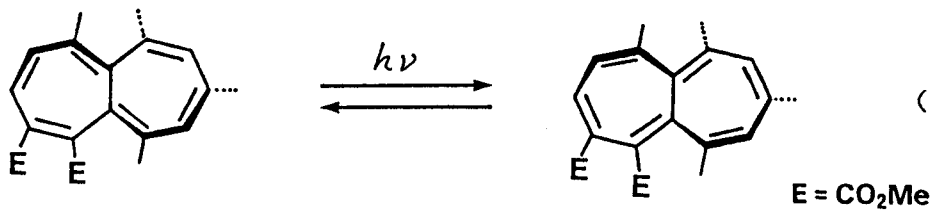


Fig.7 CV of（３）in DMF at 25 ℃ [0.1M n-Bu_4NClO_4 as the supporting electrolyte]

５．２．４　光化学的性質

ヘプタレン類の光化学的挙動としては、光学活性な（５）に光照射を行うとπ結合の移動した異性体を与えることが、報告されているに過ぎない（式－４）[8a]。そこで、（３）の光化学性を若干検討した。



5　　（４）

（３）は、メチルシクロヘキサン－イソペンタン（1:1 v/v）中、４５０W 高圧水銀灯をパイレックスフィルターを通し照射しても、全く変化しなかった。又、

シクロヘキサン中、室温で発光測定を試みたが、（３）に由来すると思われる発光スペクトルは観測されなかった。このように現在の所、（３）の光化学性に関し興味ある現象は見いだされていない。

今後、低温での蛍光・リン光測定，光電子移動反応などの検討が望まれる。

５．３　実験の部

1-cyanoheptalene（３）

シアノーＤｅｗａｒヘプタレン(２) 10～20 mg を入れたナスフラスコを、Fig.8 に示すように直径１cm の石英管に取り付けた。減圧下（0.1 mmHg)、試料を 60 ℃ に温め、気体状とした後、400 ℃ に加熱した石英管に通じた。熱分解物をドライアイスーエタノールバスでトラップし、得られた油状物（黄色～ 赤色）を反応管が室温に戻った後、ベンゼンで洗い流した。得られた溶液を減圧濃縮後、窒素置換したヘキサンに溶解し、-78 ℃ に冷却すると、ほぼ定量的に１－シアノヘプタレン(３)が淡褐色結晶として得られた。

mp 33.5-35.0 ℃ (under argon); IR (KBr) 2202 cm^{-1}; ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.86-6.38 (m, 6 H), 5.70 (d, 1 H, J = 10.3 Hz), 5.20- 5.44 (m, 2 H); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) δ 145.5, 138.0, 136.7, 135.9, 135.4, 135.3, 131.7, 131.5, 131.3, 130.9, 127.8, 117.8, 109.6; MS, m/z 179 (M^+,41%), 153 (M^+-CN, 100), 128 (36); UV/VIS (cyclohexane) λ_{max}(ε) 267 (22000), 362 (4900), long tailing up to 740 nm; Anal. Calcd for $C_{13}H_9N$: C, 87.12; H, 5.06; N, 7.82. Found: C, 87.19; H, 5.00; N, 7.83%

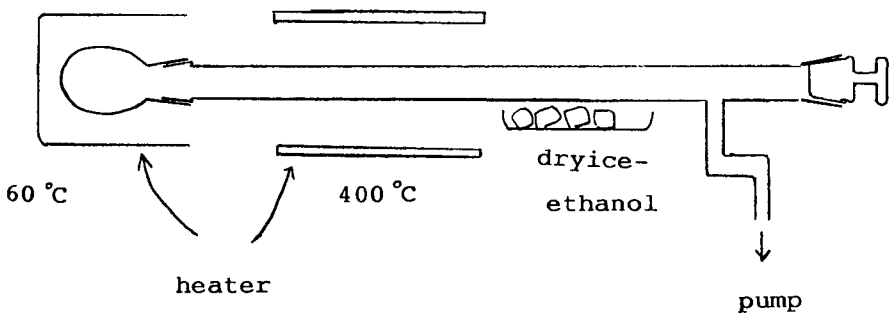


Fig.8　Apparatus for Flash Vacuum Pyrolysis

References

1) (a) H.J.Dauben,Jr. and D.J.Bertelli, J.Am.Chem.Soc., 83, 4657 (1961); 83, 4659 (1961). (b) For a review, see: L.A.Paquette, Isr.J.Chem., 20, 233 (1980).

2) E.Vogel, H.Königshofen, J.Wassen, K.Müllen, and J.F.M.Oth.,Angew.Chem. Int.Ed.Engl., 13, 732 (1974).

3) K.Hafner, H.Diehl, and H.U.Süss, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 15, 104 (1976).

4) E.Vogel, D.Kerimis, N.T.Allison, R.Zellerhoff, and J.Wassen, Angew.Chem., 91, 579 (1979).

5) L.A.Paquette, A.R.Browne, and E.Chamot, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 18, 546 (1979).

6) K.Hafner, G.L.Knaup, H.J.Lindner, and H.-Ch.Flöter, Angew.Chem.Int.Ed. Engl., 24, 212 (1985).

7) J.F.M.Oth, K.Müllen, H.Konigshofen, J.Wassen, and E.Vogel, Helv.Chim.Acta, 57, 2387 (1974).

8) (a) W.Bernhard, P.Brugger, P.Schönholzer, R.H.Weber, and H.-J.Hansen, Helv.Chim.Acta, 68, 429 (1985). (b) K.Hafner and G.L.Knaup, Tetrahedron Lett., 27, 1665 (1986)

9) (a) Y.Fujimura, H.Yamaguchi, and T.Nakajima, Bull.Chem.Soc.Jpn, 45, 384 (1972). (b) T.Nakajima, A.Toyota, and M.Kataoka, J.Am.Chem.Soc., 104, 5610 (1982).

10) S.Koseki, T.Nakajima, and A.Toyota, Can.J.Chem., 63, 1572 (1985).

List of Publications

1. 6-Cyanotricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3, 6, 8, 10, 12-pentaene (Cyano-Dewar Heptalene). Synthesis and Isomerizations in Ground and Excited States
   Y. Sugihara, S. Wakabayashi, and I. Murata
   J. Am. Chem. Soc., **105**, 6718-6719 (1983)
2. Upper Excited State Reactivity and Fluorescence of Fused 8-Cyanoheptafulvenes
   Y. Sugihara, S. Wakabayashi, I. Murata, M. Jinguji, T. Nakazawa, G. Persy and J. Wirz
   J. Am. Chem. Soc., **107**, 5894-5897 (1985)
3. Valence Isomers of Azulene and Heptalene
   I. Murata, Y. Sugihara, T. Sugimura, and S. Wakabayashi
   Tetrahedron Symposia-in-print, **42**, 1745-1756 (1986)
4. 6-Cyanotetracyclo[5.5.0.$0^{2,4}$.$0^{3,5}$]dodeca-6, 8, 10, 12-tetraene: A Novel Heptalene Valence Isomer
   Y. Sugihara, S. Wakabayashi, N. Saito, and I. Murata
   J. Am. Chem. Soc., **108**, 2773-2775 (1986)
5. Electronic Structure of Heptalene and Heptalene Valence Isomers. Photoelectron Spectroscopic Investigations
   Y. Sugihara, S. Wakabayashi, I. Murata, and R. Gleiter
   m.s. in preparation
6. Structural Determination of By-Products in the Reaction of 6-Cyanotricyclo[5.5.0.$0^{2,5}$]dodeca-3, 6, 9, 12-tetraene and DDQ
   S. Wakabayashi, Y. Sugihara, and I. Murata
   m.s. in preparation

Other Publication

7. A General Approach to Nucleoside 3'- and 5'-Monophosphates
   Y. Hayakawa, S. Wakabayashi, T. Nobori, and R. Noyori
   Tetrahedron Lett., **28**, 2259-2262 (1987)

謝辞

本研究を行うに当たり、終始、御懇切な御指導頂いた大阪大学理学部村田一郎教授に心より御礼申し上げます。また、直接の御指導を賜りました杉原美一博士、数々の御助言を頂いた山本景祚博士、中筋一弘博士、ならびに本研究を進める上で、暖かい御協力と励ましを頂いた村田研究室の皆様に深く感謝いたします。

シアノーＤｅｗａｒヘプタレンの光異性化反応に関し、多くの有益なデータ、及び御指摘を頂きました Basel 大学 Jakob Wirz 教授に、また発光測定に際し、御協力頂きました大阪大学理学部高分子学科古江正興博士、野桜俊一教授、山梨医科大学神宮寺守博士、中沢知男教授に心から御礼申し上げます。光電子スペクトルの測定には、大阪大学理学部化学科渡辺巌博士、池田重良教授、Heidelberg 大学 Rolf Gleiter 教授の御協力を頂きました。ここに御礼申し上げます。

論文執筆の段階で、暖かい励ましと御協力を頂きました名古屋大学化学測定機器センター野依良治教授、早川芳宏助教授、近藤忠雄博士に深く感謝いたします。

スペクトル及び元素分析の測定には、大阪大学理学部の技官の皆様に御協力頂きました。奥宮正和、林かずよ、広部友子、李健一博士、土居幹嗣、安達清治、安達広、石川慎一の各氏に御礼申し上げます。

本論文の活字化には、村田研究室事務の安部貴子女史に大変御世話になりました。

最後に、本研究を進める上で直接、間接に御世話になった皆様に深く感謝いたします。