

置換トロポノイドと9,10-ジシアノアントラセンの光反応及びアズレンキノン類の光2量化反応に関する研究

川上, 宏子
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3135100>

出版情報：九州大学, 1997, 博士(工学), 課程博士
バージョン：
権利関係：

置換トロポノイドと9,10-ジシアノアントラセンの光反応
及びアズレンキノン類の光2量反応に関する研究

川 上 宏 子

①

置換トロポノイドと 9,10-ジシアノアントラ
センの光反応及びアズレンキノン類の
光 2 量化反応に関する研究

川 上 宏 子

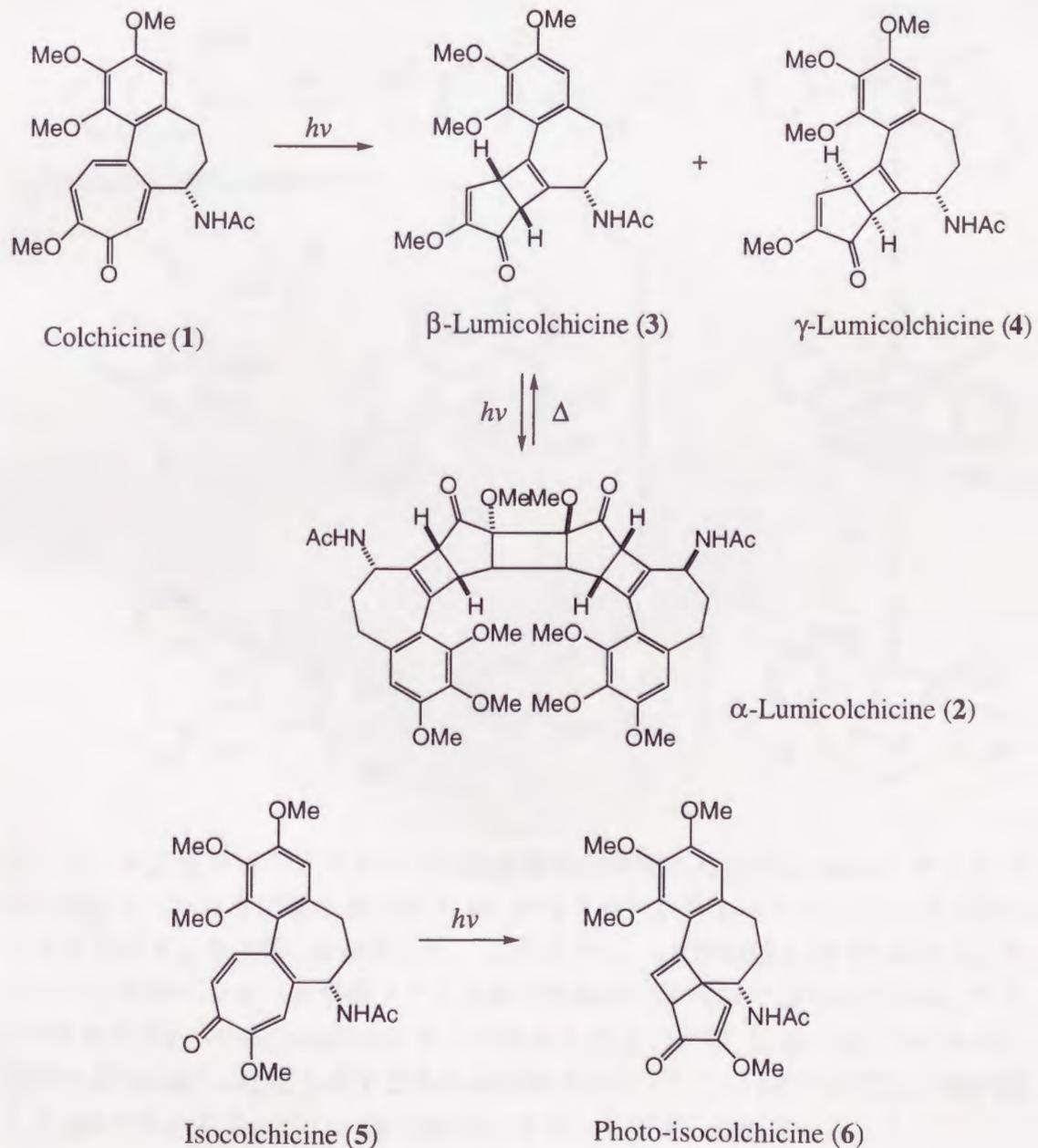
目 次

第一章 緒論	1
第二章 9,10-ジシアノアントラセン存在下における電子豊富なトロポ ノイドの光反応	10
第一節 序	10
第二節 2-メトキシトロポン及び4-イソプロピル-2-メトキシトロポ ンの反応	10
第三節 ジメトキシトロポン体の反応	11
第一項 2,5-ジメトキシトロポンの光反応	11
第二項 2,3-ジメトキシトロポンの光反応	12
第三項 2,7-ジメトキシトロポンの光反応	13
第四節 2-プロモ-7-メトキシトロポンの反応	14
第五節 反応機構	16
実験の部	20
第三章 9,10-ジシアノアントラセン存在下における2-プロモトロポン 及び2,7-ジプロモトロポンの光反応	27
第一節 序	27
第二節 9,10-ジシアノアントラセン存在下における2-プロモトロ ポンの光反応	27
第三節 9,10-ジシアノアントラセン存在下における2,7-ジプロモト ロポンの光反応	30
第四節 反応機構	37
実験の部	47
第四章 アズレンキノンの光反応	56
第一節 序	56
第二節 プロモアズレンキノンの合成	57
第三節 3-プロモ-1,5-アズレンキノンの光2量反応及び3-プロモ-1,7-アズレン キノンの光2量反応	58
第四節 1,5-アズレンキノンの光2量反応及び1,7-アズレンキノンの光2量 反応	62
第五節 3-メトキシ-1,5-アズレンキノンの光2量反応と溶媒効果	62
第一項 ジクロロメタン中での反応	62
第二項 アセトニトリル中での反応	64
第三項 アセトン中での反応	64
第四項 ベンゼン中での反応	65

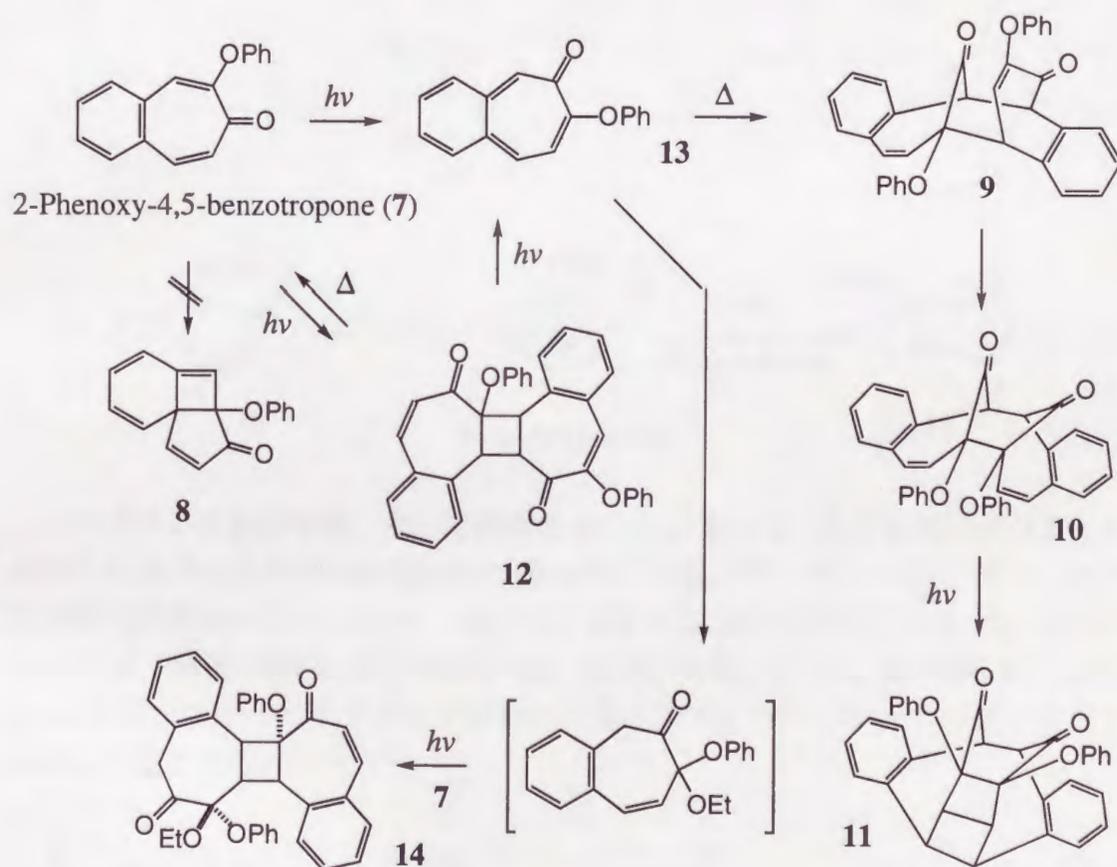
第六節 溶媒効果	65
第七節 反応機構	66
第八節 分子間付加反応の検討	67
実験の部	68
第五章 結論	76
謝辞	

第一章 緒論

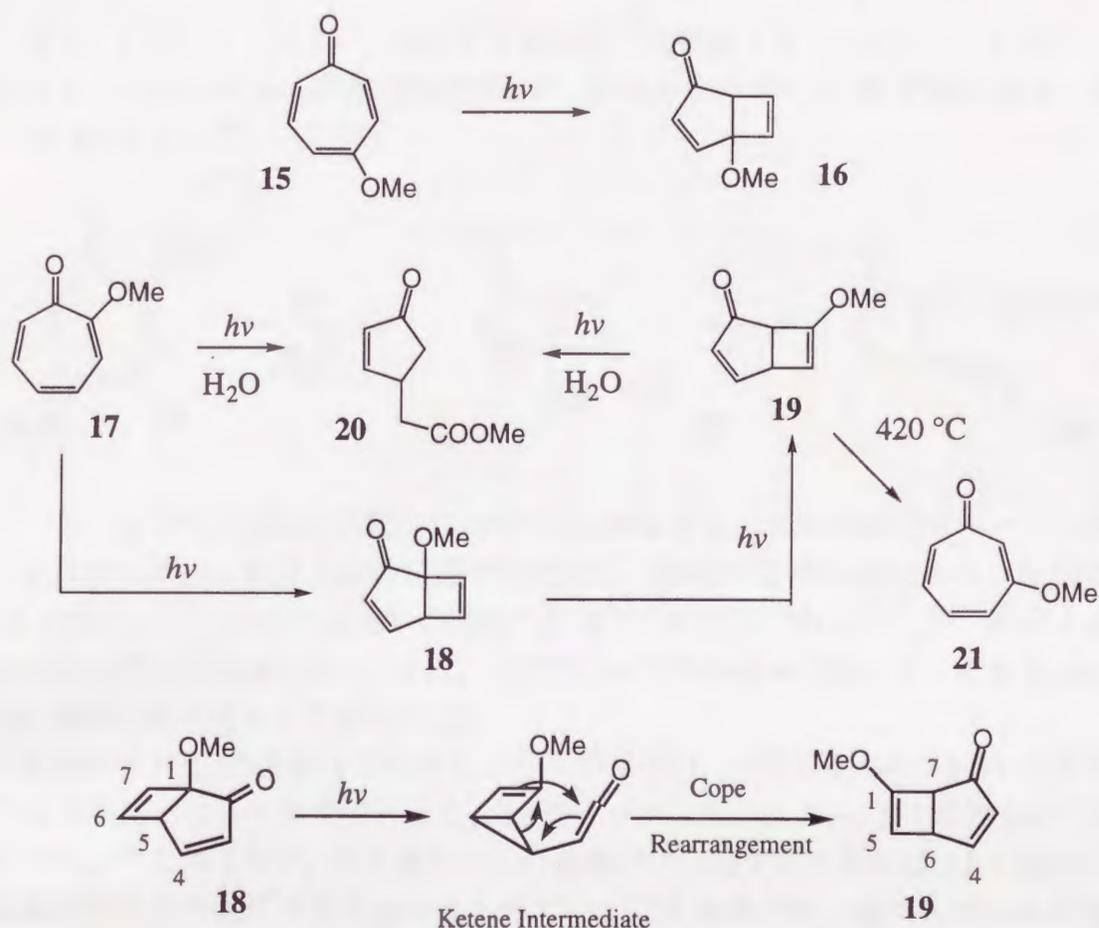
トロポノイドの光化学が最初に報告されたのはコルヒチン(1)に関する研究で、1865年であった。¹⁾その後、1950年代になって、1の光反応生成物として、 α -、 β -、 γ -ルミコルヒチン(2-4)が単離された。²⁾このうち、3と4は1の不飽和7員環部がビシクロ[3.2.0]ヘプタジエノン骨格に変化した原子価異性体である。³⁾この時得られる生成物にはベンゼン環と共役できる位置に二重結合が残るように反応が起こっている。同様の反応はイソコルヒチン(5)でも観測され、原子価異性体(6)が得られた。⁴⁾



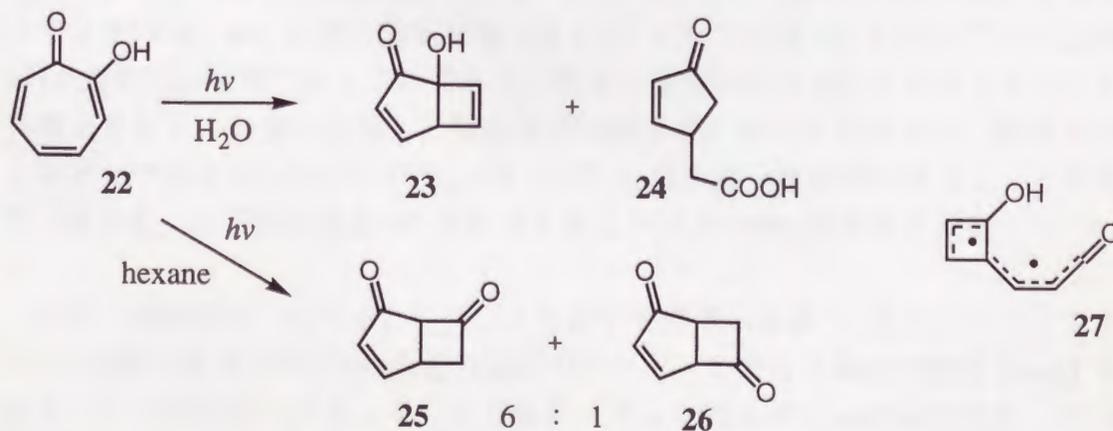
また, Chapman らは⁵⁾2-フェノキシ-4,5-ベンゾトロポン(7)の光化学に興味ある結果を報告している。即ち, 7 をパイレックスフィルターを通して水銀ランプを照射すると, コルヒチン類で観測されたような原子価異性体 8 はベンゼン環の共役が壊されるので得られず, 代わりに, 3 種の 2 量体 9-11 が得られた。7 をエタノール中 -75°C か 10^{-2}M 濃度以上で室温下照射すると, 9 と 10 と共に新たな 2 量体 12 が得られた。7 に -78°C で 400 nm 以下の光を照射すると, フェニル基が隣のカルボニル基の転位した 13 と光定常状態になり, この 13 は 400 nm 以上の光で 7 に戻ることが明らかにされた。⁶⁾ 13 の存在は 2 量体 9 と 10 が 13 から生成することと 14 が得られたことから証明された。



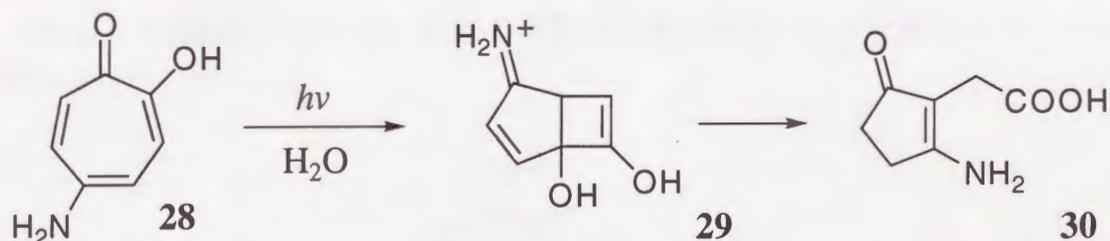
一方, 単環性トロポノイドの光反応が最初に研究されたのは 4-メトキシトロポン(15)で, 高収率で原子価異性体 16 が得られた。⁷⁾ 2-メトキシトロポン(17)からも対応する生成物 18 が得られ, このほかに, 18 が転位した 19 を経て, 4-オキシシクロペンテニル酢酸メチル(20)が水溶液での照射で得られている。⁸⁾ この 18 から 19 への転位反応はケテン中間体を経ることが, 低温の IR スペクトル測定で 2118 cm^{-1} に吸収を示すことから証明された。⁹⁾ この 19 に水和し, 環が開くと 20 が得られる。また, 熱では 3-メトキシトロポン(21)になる。



トロポロン(22)からも、水中で照射することによって、原子価異性体 23 と 4-オキシシクロペンテニル酢酸(24)が得られている。¹⁰⁾ ヘキサン中ではビスシクロ[3.2.0]ヘプタ-3-エン-2,7-ジオン(25)とビスシクロ[3.2.0]ヘプタ-3-エン-2,6-ジオン(26)が 6:1 の比で得られた。25 と 26 の反応機構としては 23 からの *supra, supra*-[1,3]シフトとビラジカル中間体の可能性が考えられたが、27 の方が妥当であると結論された。



また、5-アミノトロポロン(28)を水溶液中で光照射すると、2-アミノ-5-オキシシクロペンタ-1-エニル酢酸(30)が得られ、そのメカニズムは29を経て開環すると報告された。¹¹⁾



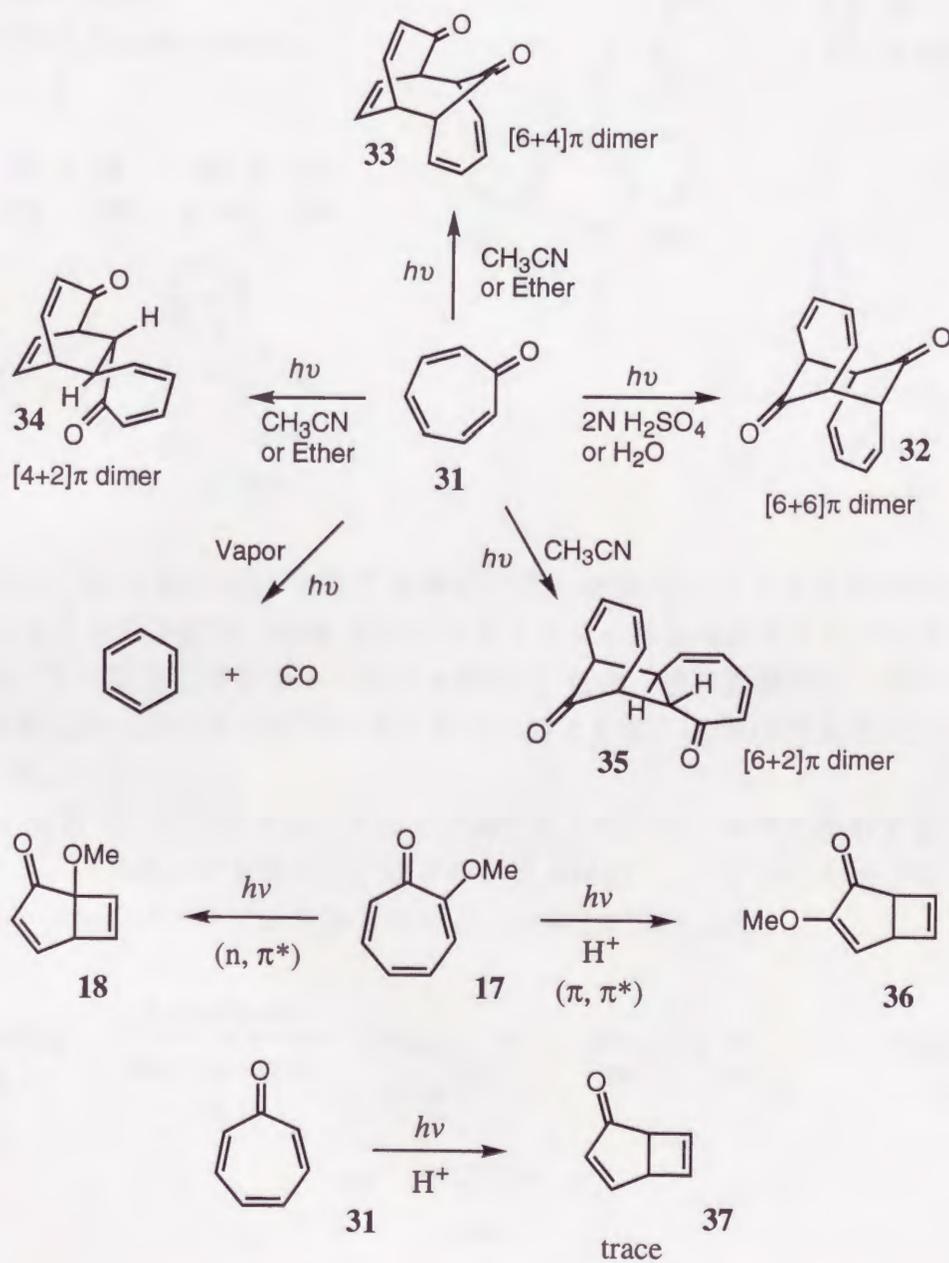
一方、トロポロン(31)の光反応については1966年に、2つの研究グループによって報告された。向井らは希硫酸中光照射し、低収率ながら[6+6]エキソ付加体32を得た。¹²⁾ この反応は31の励起一重項からの反応であることが、酸素による消光実験から推定された。また、この反応が極性溶媒中で起こることから、(π, π^*) 励起状態を経ると考えられた。

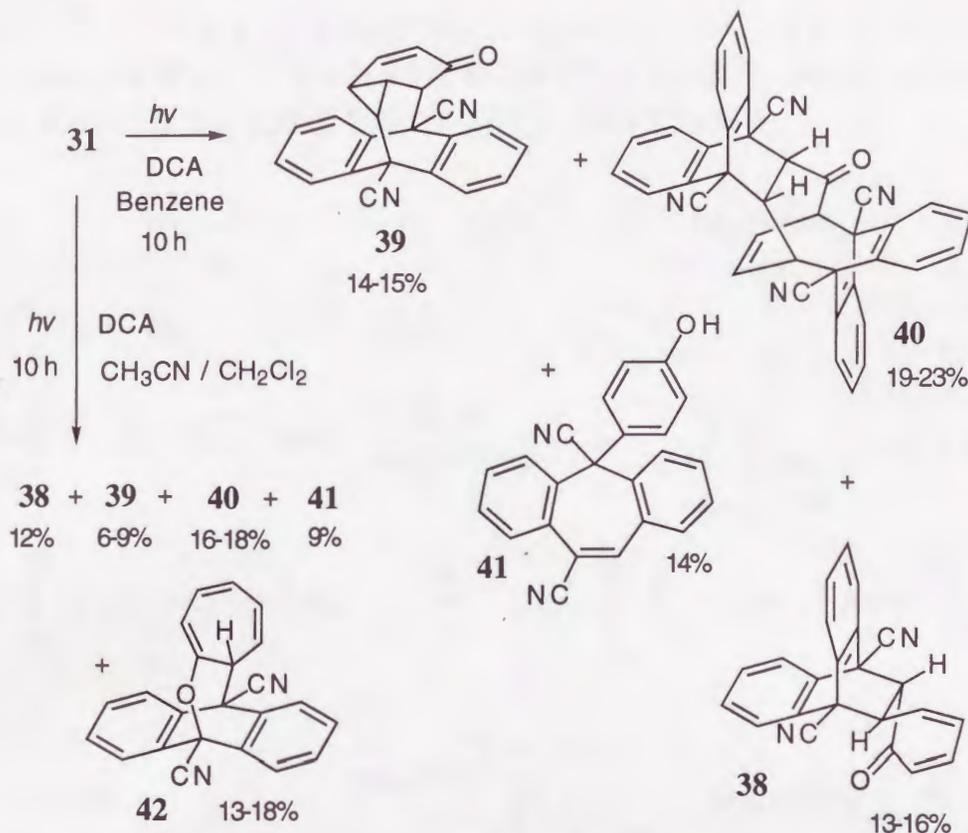
Kendeは31の光照射をアセトニトリル中で行い、3種の生成物33-35を得た。¹³⁾ この反応をエーテル中で行うと、33とトランス付加した[4+2]生成物34が得られた。¹⁴⁾ このように、より極性の低い溶媒中で生成する2量体は31の励起三重項状態からの反応であると考えられている。気相中では、脱カルボニルが起こり、ベンゼンが得られた。¹⁵⁾ 以上のように、31の2量化反応は反応メディアによって大きく左右されると共に、31からは対応するビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエノン構造を持つ原子価異性体は得られなかった。

1990年にCavazzaらによって、2-メトキシトロポロン(17)をアセトニトリル中 BF_3OEt_2 存在下光照射すると、アセトニトリル中の中性条件下で生成する原子価異性体18とは異なる異性体36が生成することが見いだされた。¹⁶⁾ 同じ効果がアセトニトリル中硫酸を加えても得られた。また、31をアセトニトリル中 BF_3 存在下光照射すると、原子価異性体37が59%の収率で得られた。これは中性条件下では31の(n, π^*)が最低励起状態であるが、プロトン付加したトロポロンでは(π, π^*)が最低励起状態であるためである。前者は基底状態と同じトロピリウムイオン構造をとり、一重結合部と二重結合部の結合長に差がなくなるが、後者ではトロピリウムイオン性が失われ、C2とC5の自由原子価指標が大きく、この位置で結合し、原子価異性体37が生成することがab initio計算から説明されている。

以前、当研究室の呉は31の光反応を電子受容能のある9,10-ジシアノアントラセン(DCA)存在下で行い、非極性溶媒のベンゼン中では4種の付加体38-41を得た。この反応をアセトニトリルと塩化メチレン混合溶媒系の極性溶媒中で行

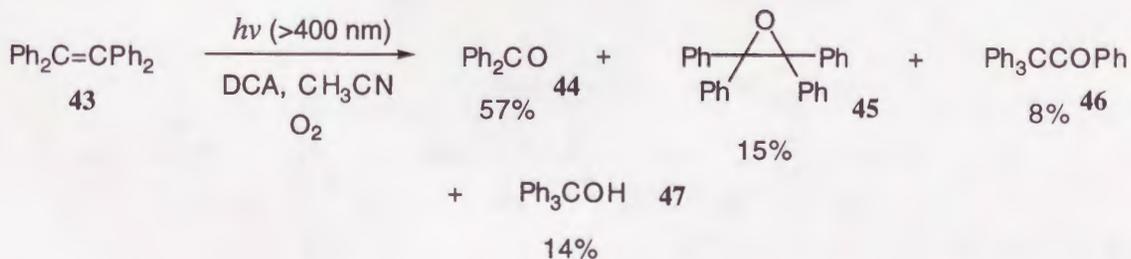
うと、新たな付加体 **42** が得られた。補助増感剤として働くビフェニルを存在させると、**42** のみが得られ、ラジカルカチオン種を消光する 1,4-ジメトキシベンゼンを加えると、**42** は全く生成しなかった。これらのことから、付加体 **38-41** はエネルギー移動が関与した生成物であり、**31** から DCA への電子移動は吸熱的 ($\Delta G=+1.2$ kcal/mol)¹⁷⁾ではあるが、**42** は電子移動を経由した生成物であることと結論された。





一般に、DCA 等の電子受容性増感剤と電子豊富なオレフィンとの反応では DCA が電子を引き抜き、DCA アニオンラジカルと基質のカチオンラジカル種を生成し、この活性なカチオンラジカル種が 2 量化、求核置換反応、異性化反応などを起こすことが知られている。その一例として、光増感酸素化反応について述べる。

DCA 存在下、テトラフェニルエテン(43)をアセトニリル中光照射すると、ベンゾフェノン(44)、テトラフェニルオキシラン(45)、トリフェニルメチルフェニルケトン(46)及びトリフェニルカルビノール(47)が得られた。¹⁸⁾



その生成機構は 43 から DCA へ電子移動して 43 のカチオンラジカル種 $43^{+\cdot}$ と DCA のアニオンラジカル種(DCA $^{\cdot-}$)ができる。次に、DCA $^{\cdot-}$ と基底状態の酸素

ると、エキソ体 **52** が 48% の収率で得られた。アセトニトリルなどの極性溶媒中では **51** の 2 量体 **53** とエンド体 **54** が 48% の収率で得られた。非極性溶媒ではエキシプレックス $^1(\text{DCA}/\text{51})^*$ から反応して、立体障害の少ないエキソ体 **52** が生成する。極性溶媒中では、 $\text{DCA}^{\cdot-}$ と $\text{A}^{\cdot+}$ が生成し、両者が反応して中間体 **55** になる。この **55** がケト化するとき、立体障害の少ないほうからプロトン化するために、立体的に不利なエンド体 **54** が生成したと説明されている。

この反応に電子移動が関与している根拠の一つとして、**51** の酸化電位が 1.69 V であり、DCA の還元電位 (-0.88 V) から Rehm-Weller の式²⁰⁾ を用いて算出した電子移動過程の自由エネルギーが約 -9 kcal/mol と発熱的であることが挙げられる。このように、DCA 存在下の光反応も基質や反応溶媒等によって異なることが知られている。

そこで、本論文では電子供与性や電子吸引性置換基をトロポノイドに導入することによってトロポノイドの酸化電位を変化させて、DCA と光反応するかという点とその反応に電子移動が関与するかどうかを調べることに、最近、新しいトロポノイドとして合成されたアズレンキノンの光反応を研究課題とした。

第一章では本研究の背景と意義について述べる。

第二章では 9,10-ジシアノアントラセン存在下における電子豊富なトロポノイドの光反応について述べる。

第三章では 9,10-ジシアノアントラセン存在下における 2-プロモトロポン及び 2,7-ジプロモトロポンの光反応について述べる。

第四章ではアズレンキノンの光反応について述べる。

第五章は結論である。

文献

- 1) M. Hubler, *Arch. Pharm.*, **171**, 205 (1865).
- 2) F. Santavy, *Biol. Listy*, **31**, 246 (1950); R. Grewe, W. Wulf, *Ber.*, **84**, 621 (1951).
- 3) E. J. Forbes, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3864; P. D. Gardner, R. L. Brandon, G. R. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6334 (1957).
- 4) W. G. Dauben, D. A. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2130 (1963); O. L. Chapman, H. G. Smith, P. A. Barks, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3171 (1963).
- 5) O. L. Chapman, S. C. Busman, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7067 (1979); O. L. Chapman, H. G. Smith, R. W. King, D. J. Pasto, M. R. Stoner, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2031 (1963).
- 6) この種の転位反応は 2-ベンジルオキシ-3-プロモトロポンでも観測されている。cf. R. M. Harriossn, J. D. Hobson, A. W. Midgley, *J. Chem. Soc., Perkin I*,

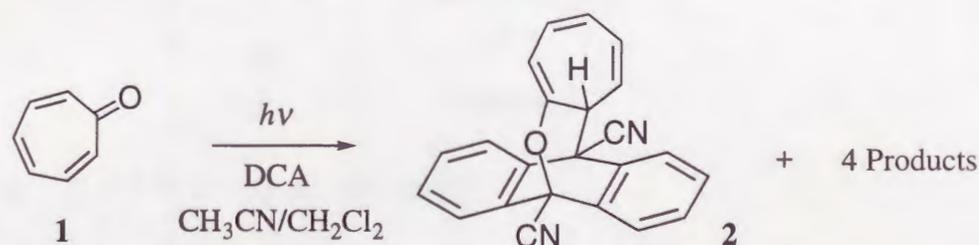
1976, 2403.

- 7) O. L. Chapman, D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3642 (1960).
- 8) W. G. Dauben, K. Koch, S. L. Smith, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2616 (1963).
- 9) O. L. Chapman, L. D. Lassila, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2449 (1968).
- 10) A. C. Day, M. A. Ledlie, *Chem. Commun.*, **1970**, 1265.
- 11) S. Seto, H. Sugiyama, S. Takenaka, H. Watanabe, *J. Chem. Soc., (C)*, **1969**, 1625.
- 12) T. Mukai, T. Tezuka, Y. Akasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5025 (1966).
- 13) A. S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5026 (1966).
- 14) T. Tezuka, Y. Akasaki, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1397; T. Tezuka, Y. Akasaki, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 5003; I. D. Reingold, K. S. Kwong, M. M. Menard, *J. Org. Chem.*, **54**, 708 (1989).
- 15) T. Mukai, T. Sato, M. Takahashi, H. Mikuni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2819 (1968).
- 16) M. Cavazza, M. Zandomenighi, F. Pietra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1336; M. Cavazza, R. Cimiriaglia, M. Persico, M. Zandomenighi, F. Pietra, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **61**, 329 (1991).
- 17) S. Wu, A. Mori, H. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 919.
- 18) J. Eriksen, C. S. Foote, T. L. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6455 (1977). J. Eriksen, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6083 (1980).
- 19) K. A. Brown-Wensley, S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4162 (1978).
- 20) Rehm と Weller は芳香族炭化水素のケイ光消光実験から反応の自由エネルギー(ΔG)と消光反応速度定数(k_q)の関係を明らかにした。 k_q は電子移動が吸熱的($\Delta G > 0$)から発熱的($\Delta G < 0$)になるに連れて増加し、 $\Delta G = -5$ kcal/mol で拡散速度に達し、それ以後は一定になる。D. Rehm, A. Weller, *Israel J. Chem.*, **8**, 259 (1970).

第二章 9,10-ジシアノアントラセン存在下における電子豊富なトロポノイドの光反応

第一節 序

緒論ですでに述べたように、トロポン(1)と9,10-ジシアノアントラセン(DCA)の光反応を極性溶媒中で行うと、エネルギー移動が関与した生成物と共に、電子移動過程を経た[8+4]付加体2が得られることが報告されている。1からDCAへの電子移動の ΔG は+1.2 kcal/molと算出され吸熱的であるが、¹⁾ 補助増感剤のピフェニルを共存させると、エネルギー移動で生成した生成物は全く得られず、2のみが得られることや消光剤を存在させると2は全く生成しないことから、電子移動過程が関与したと説明されている。DCAのアニオンラジカルと1のカチオンラジカルから生成物に至る過程に逆反応が起こらない過程があるので、電子移動効率は悪いが電子移動が起こると解釈されている。



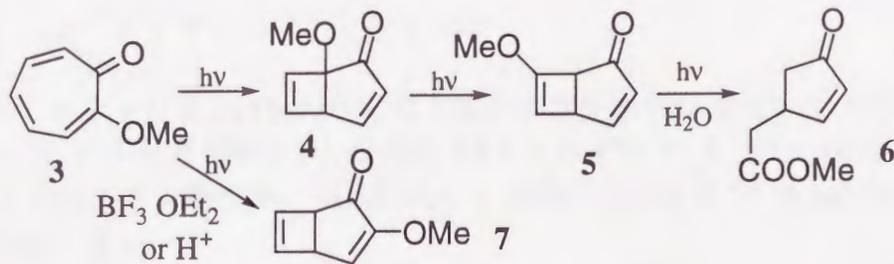
Scheme 2-1

ここでは1に電子供与性の置換基を導入することによって ΔG の値を負の方向に下げ、電子移動がより起こりやすくなる電子豊富なトロポノイドの光反応を検討した。

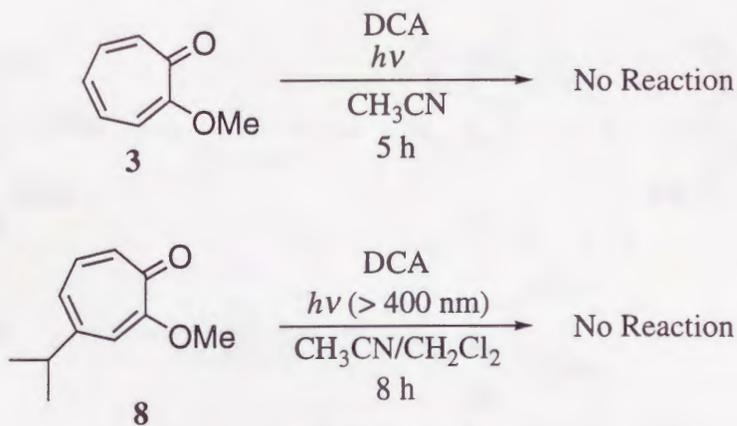
第二節 2-メトキシトロポン及び4-イソプロピル-2-メトキシトロポンの反応

2-メトキシトロポン(3)²⁾の光反応は、緒論で述べたようにその反応条件により様々な生成物を与えることが知られている。

最初に、DCA存在下でアセトニトリル中、0.7 M 亜硝酸ナトリウム溶液のフィルターを通して400 nm以上の光を照射したが、3の反応性は低く、さらに照射を続けると重合体になった。また、4-イソプロピル-2-メトキシトロポン(8)からもDCA存在下の光照射では生成物は得られなかった。



Scheme 2-2

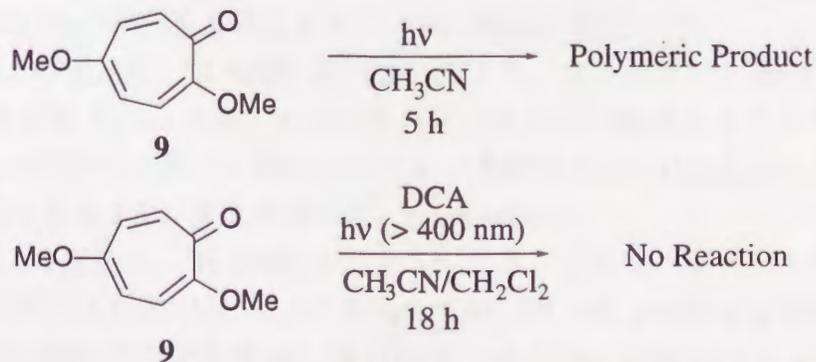


Scheme 2-3

第三節 ジメトキシトロポンの反応

第一項 2,5-ジメトキシトロポンの光反応

更に電子供与基のメトキシ基を5位に持つ2,5-ジメトキシトロポン(9)をアセトニトリル中で直接光を照射すると、徐々に重合した。次に、亜硝酸ナトリウム溶液フィルターを通してDCA存在下反応させたが進行しなかった。

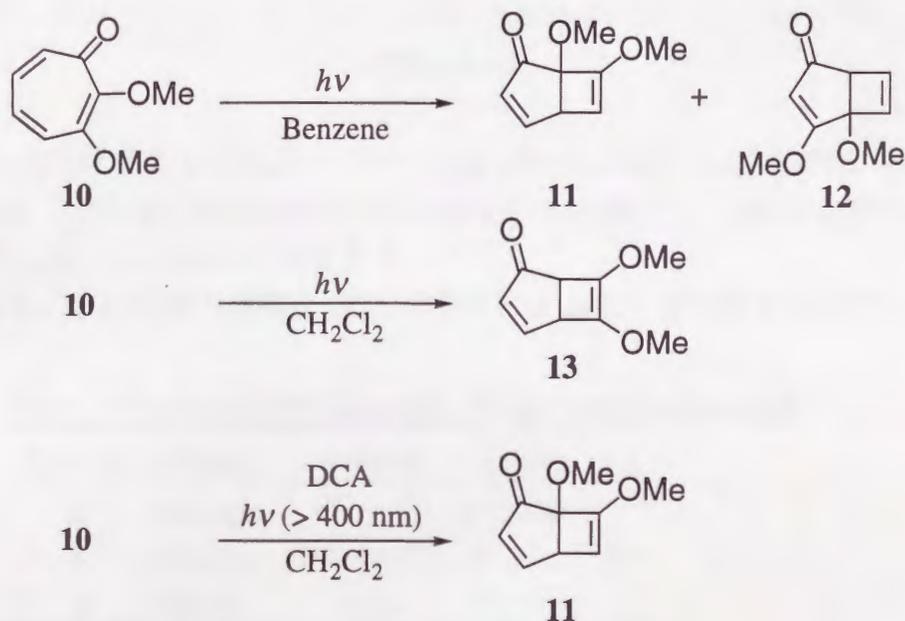


Scheme 2-4

第二項 2,3-ジメトキシトロポンの光反応

2,3-ジメトキシトロポン(10)のベンゼン溶液に高圧水銀灯を用いて5時間照射したところ 原子価異性体 11 と転位体 12 がそれぞれ 15 と 30%の収率で生成した。ジクロロメタン溶液中, 同じ反応を2時間行ったところ, 13 のみが47%の収率で生成した。

また, ジクロロメタン中 DCA を添加して, 0.7 M 亜硝酸ナトリウム溶液フィルターを通し高圧水銀灯で照射した。その結果, 11 のみが生じた。



Scheme 2-5

生成物 11 の構造は, $^1\text{H NMR}$ スペクトルより, シクロペンテノン環の 2 種のオレフィン水素{ δ 6.02 (1H, dd, $J=6.2$ Hz), 7.67 (1H, d, $J=6.2, 2.6$ Hz)}とシクロブテン環のオレフィン水素{ δ 5.31 (1H, d, $J=0.7$ Hz)}及びメチン水素{ δ 3.59 (1H, dd, $J=2.6, 0.7$ Hz)}が存在することから 11 の構造を推定した。

生成物 12 の構造は, $^1\text{H NMR}$ スペクトルより, シクロブテン環のオレフィン水素{ δ 6.61 (1H, d, $J=2.6$ Hz), 6.68 (1H, dd, $J=2.6, 1.1$ Hz)}とメチン水素{ δ 3.53 (1H, br s)}シクロペンテノン環のオレフィン水素{ δ 5.19 (1H, d, $J=1.1$ Hz)}とが存在することから 12 の構造を導いた。(Figure 2-1)

生成物 13 の構造は, $^1\text{H NMR}$ スペクトルより, シクロペンテノン環の 2 種のオレフィン水素{ δ 6.05 (1H, d, $J=5.9$ Hz), 7.67 (1H, dd, $J=5.9, 2.6$ Hz)}とシクロブテン環の 2 種のメチン水素{ δ 3.34 (1H, d, $J=2.6$ Hz), 3.66 (1H, t, $J=2.6$ Hz)}が存在することから 13 の構造を推定した。

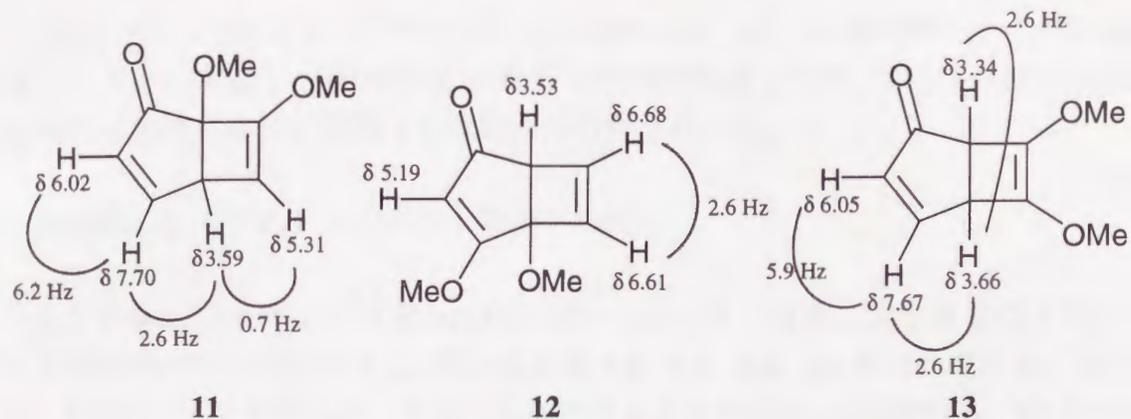


Figure 2-1

10 の光照射では 3 と同様のピシクロ体とさらに転位した生成物が得られた。DCA 存在下では 11 からの転位反応は観測されなかった。これは 400 nm 以下の波長の光がカットされたためである。

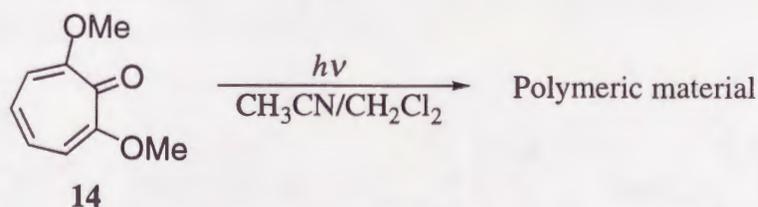
Table 2-1 には溶媒の種類と DCA の有無による生成物の変化を示す。

Table 2-1 Product Distributions (%) of the Photoreaction of 10

Time (h)	Solvent	Additive	11	12	13
2	Benzene	—	15	30	—
5	CH ₂ Cl ₂	—	—	—	47
5	CH ₂ Cl ₂	DCA	57	—	—

第三項 2,7-ジメトキシトロポンの光反応

2,7-ジメトキシトロポン(14)をジクロロメタンに溶解させ、400 W 高圧水銀灯を用いて照射したが、反応は進行しなかった。



Scheme 2-6

次に、**14** と DCA をジクロロメタンに溶解させ、0.7 M 亜硝酸ナトリウム溶液フィルターを通し、400 W 高圧水銀灯を用いて照射したが、反応性が低い上に、生成物は多種に及び、明確な生成物は得られなかった。

第四節 2-ブロモ-7-メトキシトロポンの反応

2-ブロモ-7-メトキシトロポン(**15**)のジクロロメタン溶液に高圧水銀灯を用いて2時間照射したところ、4種の生成物**16**、**17**、**18**、**19**がそれぞれ21、41、14、4%の収率で生成した。さらに反応時間を長くすると、生成物**16**、**17**の生成は減少し、エステル体**18**、**19**が増加した。(Table 2-2)

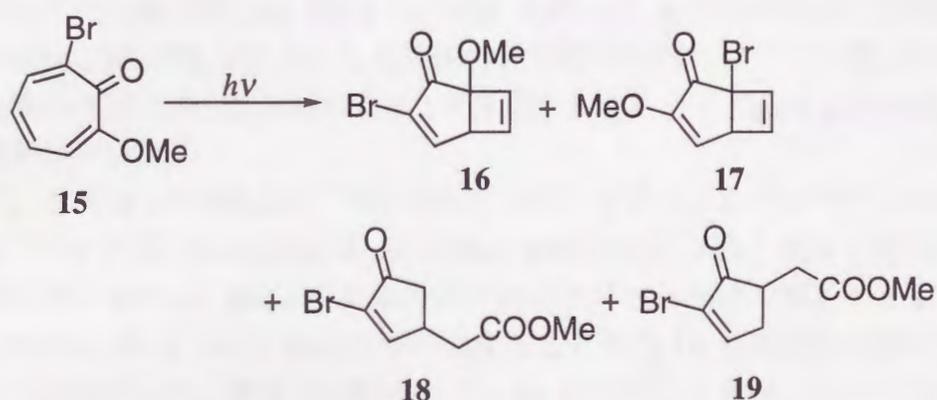
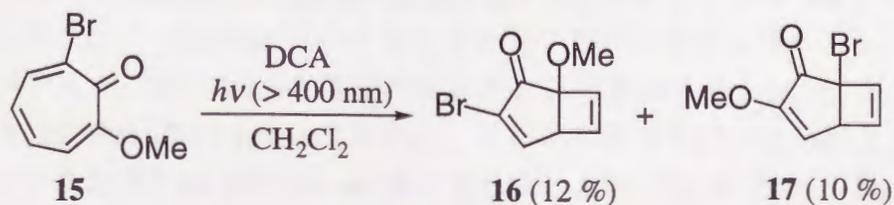


Table 2-2 Product Distributions (%) of the Photoreaction of **15**

Time (h)	Solvent	16	17	18	19
2	CH ₂ Cl ₂	21	41	14	4
5	CH ₂ Cl ₂	15	38	15	4
10	CH ₂ Cl ₂	11	15	34	9

DCA 存在下での**15**の光反応も行ったが、反応の進行は遅く、**16**と**17**が12と10%の収率で得られただけに終わった。



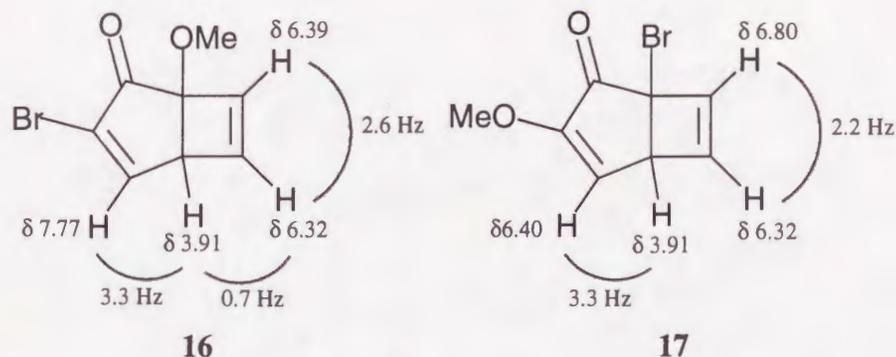


Figure 2-2

生成物 **16** の構造は、 ^1H NMR スペクトルより、シクロブテン環の2種のオレフィン水素{ δ 6.32 (1H, dd, $J=2.6, 0.7$ Hz), 6.59 (1H, d, $J=2.6$ Hz)}と連結するメチン水素{ δ 3.91 (1H, dd, $J=3.3, 0.7$ Hz)}並びにシクロペンテノン環上のオレフィン水素{ δ 7.77 (1H, d, $J=3.3$ Hz)}とが存在することから Figure 2-2 の水素のつながりがわかった。

また、生成物 **17** の構造は、 ^1H NMR スペクトルより、シクロブテン環の2種のオレフィン水素{ δ 6.32 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 6.80 (1H, d, $J=2.2$ Hz)}と連結するメチン水素{ δ 3.91 (1H, dd, $J=3.3$ Hz)}並びにシクロペンテノン環上のオレフィン水素{ δ 6.40 (1H, d, $J=3.3$ Hz)}とが存在することから **16** と同様の水素の配列であることがわかった。両者を比較すると、**16** の方がシクロペンテノン環のオレフィン水素が低磁場にあることからプロモ原子の影響によるものと考え、**16** と **17** の構造を導いた。

生成物 **18** の構造は、IR スペクトルの 1722 cm^{-1} の吸収とマススペクトルの分子イオンピーク{ m/z (M+1) 235 (Br^{81}), 233 (Br^{79})}よりエステル体であることが示唆された。 ^1H NMR スペクトルよりシクロペンテノン環のオレフィン水素{ δ 7.76 (1H, d, $J=2.7$ Hz)}と連続するメチン水素{ δ 3.35 (1H, m)}とさらに続く2種のメチレン水素が{ δ 2.22 (1H, dd, $J=19.3, 2.2$ Hz), 2.83 (1H, dd, $J=19.3, 6.6$ Hz)}と{ δ 2.54 (1H, dd, $J=16.4, 7.8$ Hz), 2.58 (1H, dd, $J=16.4, 7.3$ Hz)}に存在することから構造を推定した。

生成物 **19** の構造は、IR スペクトルの 1724 cm^{-1} の吸収とマススペクトルの分子イオンピーク{ m/z (M+1) 235 (Br^{81}), 233 (Br^{79})}よりエステル体 **18** の異性体であると推定した。 ^1H NMR スペクトルよりシクロペンテノン環のオレフィン水素{ δ 7.76 (1H, d, $J=2.7$ Hz)}と連続するメチレン水素{ δ 2.46 (1H, dt, $J=19.1, 2.9$ Hz), 2.99 (1H, ddd, $J=19.1, 6.6, 2.9$ Hz)}, メチン水素 δ 2.82 (1H, m)}とさらに続くメチレン水素{ δ 2.58 (1H, dd, $J=16.1, 8.1$ Hz), 2.89 (1H, d, $J=16.1$ Hz)}が存在することから Figure 2-3 に示した構造を推定した。

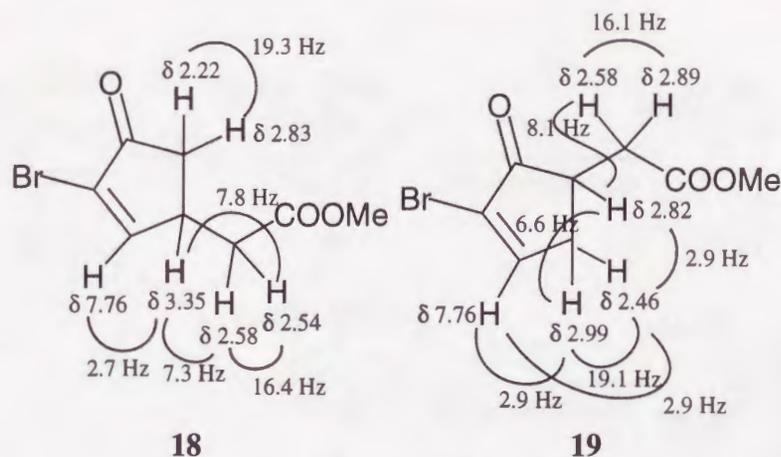
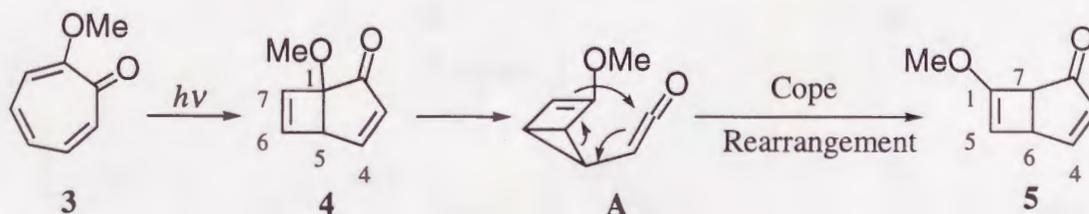


Figure 2-3

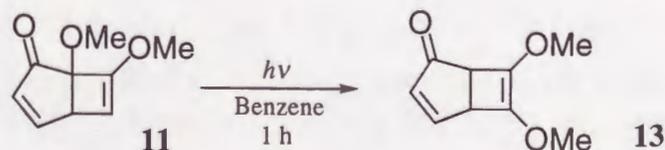
第五節 反応機構

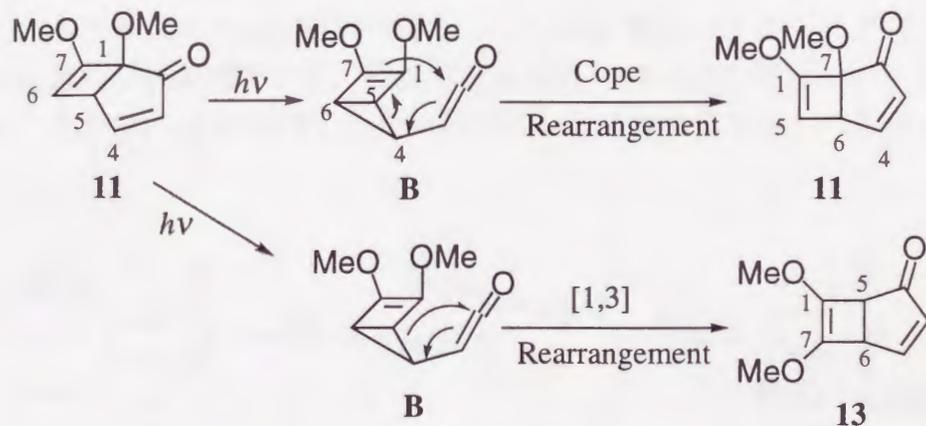
第一章で述べたように、3 の光反応生成物である 1-メトキシビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエン-2-オン(4)が7-メトキシ体5に転位するメカニズムはケテン中間体Aが熱的にCope転位したと説明されている。⁴⁾ 同時に、4の4位と6位とにアルキル基を導入した誘導体に光照射して得られた生成物の構造から、4位と6位で結合していることが証明されている。



Scheme 2-9

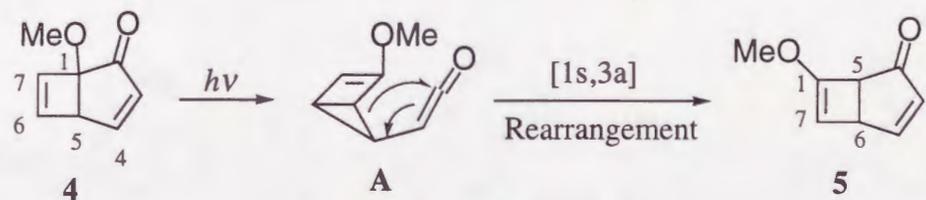
2,3-ジメトキシトロポン(10)の場合、溶媒や照射条件によって生成物が異なった。生成物13は10の一次生成物の1,7-ジメトキシビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエン-2-オン体(11)から得られたことが確かめられたが、ケテン中間体Bを経るCope転位機構では、転位後の生成物が11と同じ構造になり、このメカニズムでは13の生成を説明できない。しかし、11から[1,3]転位を経由するルートならば化合物13の生成を説明することができる。



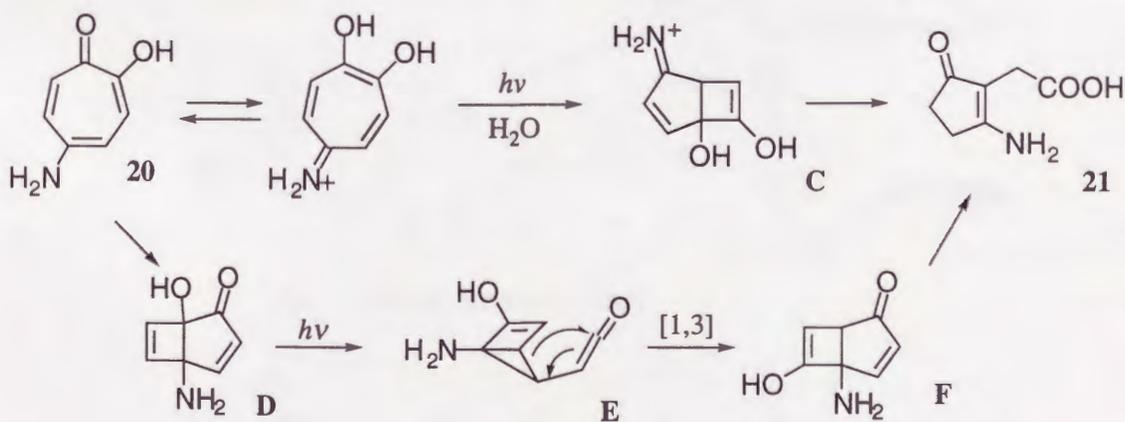


Scheme 2-10

Chapman らによると、ケテン中間体 A から 5 へは暗所で -70°C 以上で速やかに転位すると報告されているので、ケテン中間体 A からは熱的に起こる協奏過程とすると、アンタラモードを含む[1s, 3a]転位と結論できる。



Scheme 2-11

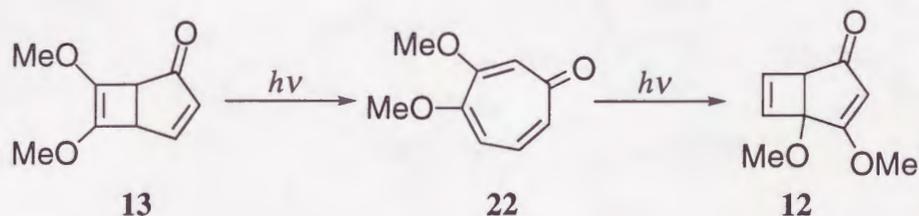


Scheme 2-12

同様に、5-アミノトロポロン(20)⁴⁾から 2-アミノ-5-オキソシクロペンタ-1-エニル酢酸(21)の反応も中間体 C ではなく、20 の C2 と C5 で環化して D になり、ケテン中間体 E の[1s, 3a]転位でビシクロ体 F を経て、更に環開裂して 21 が生

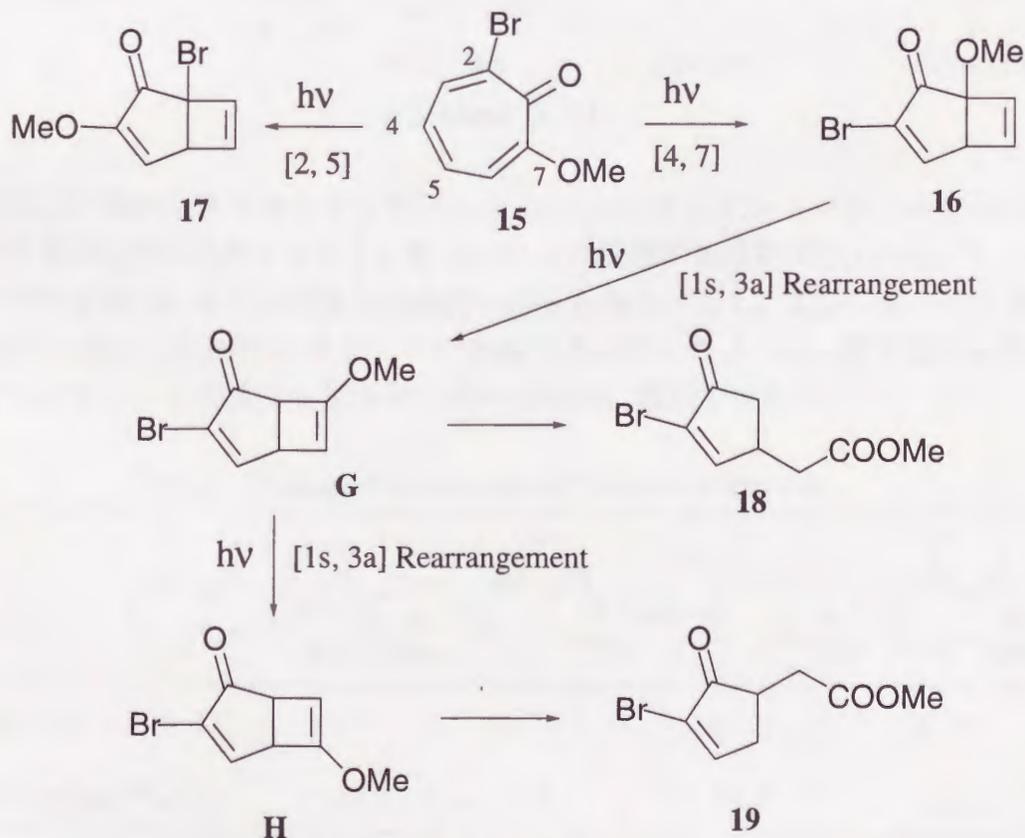
成するメカニズムで説明できる。

また、ベンゼン中での光照射で得られた化合物 **12** は **13** からケテン中間体を経る転位反応では説明できず、後述するように、**16** と **17** を光照射すると、**15** に戻ることから、**13** が開環した後に再びピシクロ体へ異性化したものと考えられる。



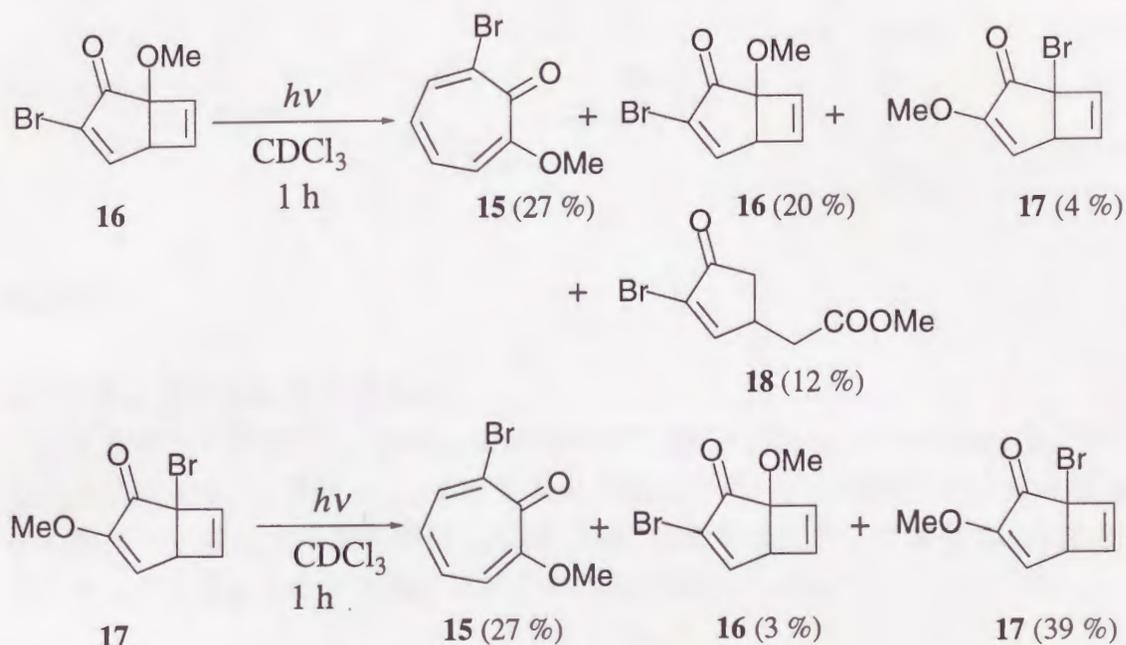
Scheme 2-13

2-ブロモ-7-メトキシトロポン(**15**)の光反応で得られる2種のエステル体は**16**からケテン中間体の[1,3]転位で生成する**G**と更に**G**が転位した**H**から得られることで説明できる。



Scheme 2-14

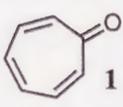
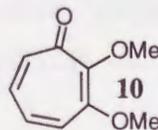
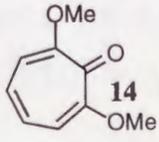
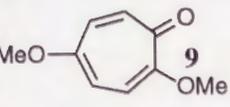
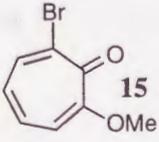
Table 2-2 に示したように、反応時間を長くすると、ビシクロ体 **16** と **17** が減少し、エステル体 **18, 19** が増加した。そこで、**16** と **17** を照射すると、開環して **15** に戻ることが明らかになった。従って、**17** からも **15** を経て **16** になり、エステル体 **18, 19** を与えることが説明できた。



Scheme 2-15

以上、3種のジメトキシトロポンと2-プロモ-7-メトキシトロポンの光反応について検討した。2,3-ジメトキシ体 **10** からは数種の生成物が得られたが、2,7-ジメトキシ体 **14** からは明確な生成物は得られなかったし、2,4-ジメトキシ体 **9** は反応しなかった。UV スペクトルや Table 2-3 に示したように、酸化電位はほとんど差がなく、このような反応性の違いは明確に解釈できない。

Table 2-3 Oxidation Potentials and ΔG Values of Troponoids

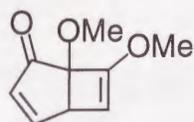
					
E_{ox} (V)*	+1.95	+1.33	+1.32	+1.25	+1.76
ΔG (kcal/mol)**+1.2		-14.8	-15.0	-16.6	-4.8

* 0.1 M LiClO₄ in CH₃CN vs. SCE ** According to Weller's equation. $E_{\text{red}}(\text{DCA}) = -0.98$ V

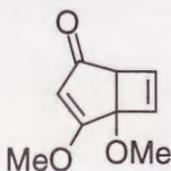
2,3-ジメトキシトロポン(10)の光反応

1) ベンゼン中

2,3-ジメトキシトロポン(10) (150 mg, 0.904 mmol)をベンゼン(100 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、2時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、生成物 **11** (20.0 mg, 0.12 mmol, 29%)と **12** (10.6 mg, 0.064 mmol, 15%)を得た。原料を 80.6 mg 回収した。



11	a colorless oil
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.34 (1H, d, <i>J</i> =2.6 Hz), 3.66 (1H, t, <i>J</i> =2.6 Hz), 3.68 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.05 (1H, d, <i>J</i> =5.9 Hz), 7.67 (1H, dd, <i>J</i> =5.9, 2.6 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	44.8, 47.1, 58.05, 58.08, 125.6, 131.7, 134.4, 161.6, 204.7
IR (KBr)	2936, 1714, 1635, 1455, 1114 cm ⁻¹
MS(%) (FAB)	167 (100), 136 (25), 135 (26)
HRMS (FAB)	Found: 167.0705. Calcd for C ₉ H ₁₁ O ₃ [M+H]: 167.0708

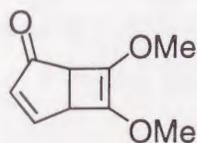


12	a colorless oil
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.43 (1H, s), 3.53 (1H, br s), 3.89 (3H, s), 5.19 (1H, d, <i>J</i> =1.1 Hz), 6.61 (1H, d, <i>J</i> =2.6 Hz), 6.68 (1H, dd, <i>J</i> =2.6, 1.1 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	54.1, 57.1, 58.9, 86.6, 103.4, 140.7, 142.6, 184.9, 199.9
IR (KBr)	
MS(%)	
HRMS	Found: . Calcd for C ₉ H ₁₁ O ₃ [M+H]: 167.0708

2) ジクロロメタン中

2,3-ジメトキシトロポン(10) (300 mg, 1.807 mmol)とをジクロロメタン(100 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、2時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー

—(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、化合物 **13** (89.8 mg, 0.541 mmol, 47%)を得た。原料を 108 mg 回収した。



13	a colorless oil
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.46 (3H, s), 3.59 (1H, dd, <i>J</i> =2.6, 0.7 Hz), 3.65 (3H, s), 5.31 (1H, d, <i>J</i> =0.7 Hz), 6.02 (1H, dd, <i>J</i> =6.2 Hz), 7.67 (1H, dd, <i>J</i> =6.2, 2.6 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	44.6, 53.9, 56.2, 87.2, 105.3, 131.9, 154.3, 163.4, 202.8
IR (KBr)	2940, 1718, 1637, 1455, 1144 cm ⁻¹
MS <i>m/z</i> (%) (FAB)	167 (100), 137 (28), 136 (34), 135 (26)
HRMS (FAB)	Found: 167.0707. Calcd for C ₉ H ₁₁ O ₃ [M+H]: 167.0708

3) DCA 存在下ジクロロメタン中

2,3-ジメトキシトロポン(**10**) (1.30 g, 7.83 mmol)と DCA (358 mg, 1.57 mmol)をジクロロメタン(10 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、5時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、化合物 **11**(220 mg, 0.13 mmol, 57%)を得た。原料を 525.5 mg 回収した。

4) ジクロロメタン中

2,3-ジメトキシトロポン(30 mg, 0.181 mmol)をジクロロメタン (10 ml) 溶液とし、15分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、亜硝酸ナトリウム溶液フィルターを通して15時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、**11** (14.8 mg, 0.089 mmol, 49%)と **13** (5.8 mg, 0.035 mmol, 19%)を得た。

1,7-ジメトキシビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエン-2-オン(**11**)の光反応

1,7-ジメトキシビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエン-2-オン(**11**) (11 mg, 0.066 mmol) ベンゼン (10 ml) 溶液とし、400W 高圧水銀灯を用い、1時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、化合物 **12** (7.6 mg, 69%)を得た。

2,7-ジメトキシトロポン(**14**)の光反応

1) アセトニトリル/塩化メチレン中

2,7-ジメトキシトロポロン(14) (30 mg, 0.224 mmol)をアセトニトリル/塩化メチレン(10 ml)溶液とし, 10 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 8 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, 粗生成物の ^1H NMR スペクトルから重合体であった。

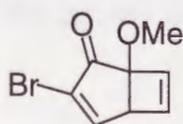
2) DCA 存在下ジクロロメタン/アセトニトリル中

2,7-ジメトキシトロポロン(14) (134 mg, 0.807 mmol)と DCA(184 mg, 0.807 mmol)をジクロロメタン/アセトニトリル 1:1 の混合溶液 (100 ml)とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 15 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 9:1)で精製し, 原料を 89 mg 回収した。

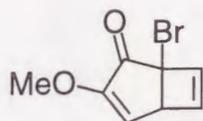
2-ブromo-7-メトキシトロポロン(15)の光反応

1) ジクロロメタン中

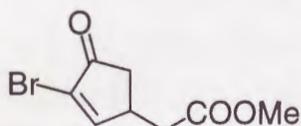
2-ブromo-7-メトキシトロポロン(15) (300 mg, 1.395 mmol)をジクロロメタン (120 ml) 溶液とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し, 生成 **16** (33.2 mg, 0.154 mmol, 21%) と **17** (63.0 mg, 0.293 mmol, 41%)と **18** (24.0 mg, 0.103 mmol, 14%)と **19** (6.8 mg, 0.029 mmol, 4%)を得た。原料を 145.3 mg 回収した。



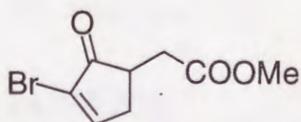
16	a colorless oil
^1H NMR (CDCl_3)	3.75 (3H, s), 3.91 (1H, d, $J=3.3$ Hz), 6.32 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 6.40 (1H, d, $J=3.3$ Hz), 6.80 (1H, d, $J=2.2$ Hz)
^{13}C NMR (CDCl_3)	54.4, 57.0, 122.8, 136.7, 145.8, 154.9, 193.1
IR (NaCl)	3936, 1723, 1612, 1255, 1153, 827 cm^{-1}
MS m/z (%)	216 (27), 214 (27), 201 (23), 199 (22), 187 (51), 186 (52), 185 (55), 173 (42), 171 (38), 145 (66), 143 (63), 105 (100)
HRMS	Found: 213.9624 and 215.9607. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$: 213.9629 and 215.9610.



17	a colorless oil
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)	3.46 (3H, s), 3.91 (1H, dd, $J=3.3, 0.7$ Hz), 6.39 (1H, d, $J=2.6$ Hz), 6.82 (1H, dd, $J=2.6, 0.7$ Hz), 7.77 (1H, d, $J=3.3$ Hz)
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)	52.6, 54.4, 84.7, 126.0, 136.3, 146.5, 158.0, 196.9
IR (NaCl)	2936, 1722, 1267, 1185, 778 cm^{-1}
MS m/z (%)	216 (37), 214 (37), 187 (41), 186 (60), 185 (47), 173 (36), 171 (31), 145 (52), 143 (51), 105 (100), 92 (56)
HRMS	Found: 213.9628 and 215.9616. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$: 213.9629 and 215.9610



18	a colorless oil
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)	2.22 (1H, dd, $J=19.3, 2.2$ Hz), 2.54 (1H, dd, $J=16.4, 7.81$ Hz), 2.58 (1H, dd, $J=16.4, 7.3$ Hz), 2.83 (1H, dd, $J=19.3, 6.7$ Hz), 3.35 (1H, m), 3.73 (3H, s), 7.76 (1H, d, $J=2.7$ Hz)
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)	36.6, 38.2, 39.1, 52.0, 126.8, 163.3, 171.1, 200.1
IR (NaCl)	2952, 1726, 1722, 1591, 1269, 1198, 1175, 926 cm^{-1}
MS m/z (%) (EI)	234 (98), 232 (100), 203 (26), 201 (26), 175 (50), 173 (48), 121 (79)
HRMS	Found: 231.9732 and 233.9709. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$: 231.9735 and 233.9715



19	a colorless oil
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3)	2.46 (1H, dt, $J=19.1, 2.9$ Hz), 2.58 (1H, dd, $J=16.1, 8.1$ Hz), 2.82 (1H, m), 2.89 (1H, d, $J=16.4$ Hz), 2.99 (1H, ddd, $J=19.1, 6.6, 2.9$ Hz), 7.76 (1H, t, $J=2.9$ Hz)
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3)	34.7, 35.0, 39.9, 52.0, 152.3, 160.3, 171.8, 201.9
IR (NaCl)	2952, 1722, 1591, 1176, 927 cm^{-1}
MS m/z (%) (FAB)	235 (95), 233 (100), 203 (74), 201 (77), 185 (66), 137 (77), 136

(75)

HRMS

Found: 232.9817 and 234.9795. Calcd for $C_8H_{10}O_3Br$ [M+H]:
232.9813 and 234.9793

2) ジクロロメタン中5時間照射

2-ブromo-7-メトキシトロポン(**15**) (300 mg, 1.395 mmol)をジクロロメタン(120 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、5時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、生成物 **16**(32.4 mg, 0.151 mmol, 15%)と **17** (78.0 mg, 0.363 mmol, 38%)と **18** (32.6 mg, 0.152 mmol, 15%)と **19** (9.0 mg, 0.042 mmol, 4%)を得た。原料を 93.0 mg 回収した。

2) ジクロロメタン中10時間照射

2-ブromo-7-メトキシトロポン(**15**) (300 mg, 1.395 mmol)をジクロロメタン(120ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、10時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、生成物 **16** (26.5 mg, 0.123 mmol, 11%)と **17** (36.5 mg, 0.170 mmol, 15%)と **18** (88.2 mg, 0.379 mmol, 34%)と **19** (23 mg, 0.099 mmol, 9%)を得た。原料を 60 mg 回収した。

2-ブromo-7-メトキシトロポン(**15**)と DCA の光反応

2-ブromo-7-メトキシトロポン(**15**) (400 mg, 1.86 mmol)と DCA (42.4 mg, 0.19 mmol)をジクロロメタン(120 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、3.5時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、生成物 **16** (8.9 mg, 0.041 mmol, 12%)と **17** (7.8 mg, 0.036 mmol, 10%)を得た。原料を 145.3 mg 回収した。

16 の光反応

16 (10 mg, 0.0465 mmol)を重クロロホルム(10 ml)溶液とし、400 W 高圧水銀灯を用い、3.5時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、生成物 **15** (2.7 mg, 27%), **16** (2.0 mg, 20%), **17** (0.4 mg, 4%), **18** (1.3 mg, 12%)を得た。

17 の光反応

17 (10 mg, 0.0465 mmol)を重クロロホルム(10 ml)溶液とし、400 W 高圧水銀灯

を用い、3.5時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製し、生成物 **15** (2.7 mg, 27%), **16** (3.9 mg, 39%), **17** (0.3 mg, 3%)を得た。

文献

- 1) S. Wu, A. Mori, H. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 919.
- 2) W. G. Dauben, K. Koch, S. L. Smith, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2616 (1963).
- 3) O. L. Chapman, L. D. Lassila, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2449 (1968).
- 4) S. Seto, H. Sugiyama, S. Takenaka, H. Watanabe, *J. Chem. Soc., (C)*, **1969**, 1625.

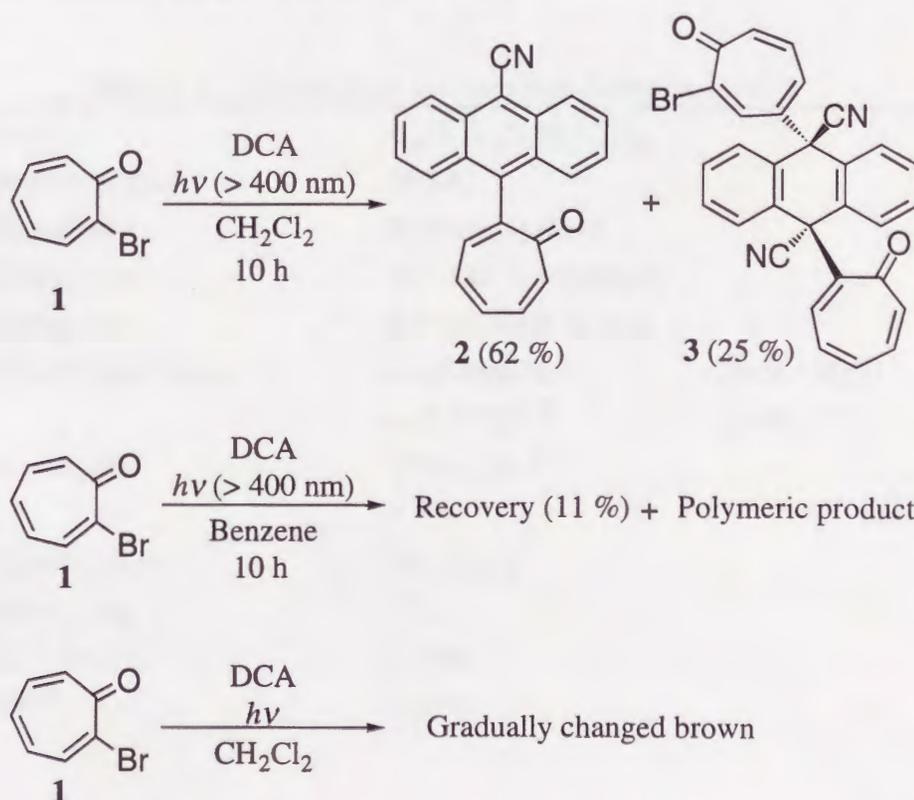
第三章 9,10-ジシアノアントラセン存在下における 2-ブロモトロポン及び 2,7-ジブロモトロポンの光反応

第一節 序

前章では電子豊富なトロポノイドの光反応について述べたが、9,10-ジシアノアントラセンを存在させても付加体は得られなかった。本章では、電子不足な2-ブロモトロポンや2,7-ジブロモトロポンの光反応について述べる。

第二節 9,10-ジシアノアントラセン存在下における 2-ブロモトロポンの光反応

2-ブロモトロポン(1)のジクロロメタン溶液に光照射すると、時間の経過と共に褐色の溶液になり、明確な生成物は得られなかった。DCA 存在下で亜硝酸ナトリウムフィルターを通し、高圧水銀灯で光照射すると、78%の原料回収と共に、2種の生成物 2, 3 がそれぞれ 62 と 25%の収率で得られた。また、同反応をベンゼン溶液で行うと、生成物は得られず、徐々に重合した。



Scheme 3-1

生成物 2 の構造は各種スペクトルデータから決定した。最初にマスマスペクトルから 2 と DCA の 1:1 付加体から CN 基と臭素原子が脱離した分子式が導かれた。¹H NMR スペクトルにはオレフィン水素のみで δ 7.5 から 8.5 付近に対称性のよいシグナルが観測されることから 9,10-ジ置換アントラセン誘導体であることが分かる。更に, δ 7.28 と 7.37 に結合定数 12.1 Hz の分裂パターンを示すシグナルが観測できることとオレフィン水素の数から 2-置換トロポン体構造 2 が導かれる。¹³C NMR スペクトルにはトロポンカルボニル基とシアノ基を含む 16 本のシグナルが観測できることも 2 式を支持している。

次に, 生成物 3 は DCA と 2-プロモトロポン 2 分子から臭素原子が 1 つ脱離した分子式を示すことが明らかとなった。¹H NMR スペクトルにおいて, 水素原子は全て sp² 炭素上にあり, ¹³C NMR スペクトルでは 2 本の sp³ 炭素原子のシグナルと 2 本のカルボニル炭素が観測されたことから 2 つのトロポン環がアントラセン環の 9,10 位に付加した構造式が推定された。

生成物 3 をベンゼンで再結晶すると, 単結晶が得られ, その X 線構造解析から立体構造を Figure 3-1 のように決定した。このような置換反応はトロポノイドと DCA の光反応では初めて見いだされた。3 の結晶は単斜晶系に属し, 空間群は P2₁/c で, 充填分子数は 4 であった。

Table 3-1. Crystal Data and Structure Refinement for 3

Formula	C ₃₀ H ₁₇ N ₂ O ₂ Br•C ₆ H ₆	
Formula weight	595.47	
Crystal color	Brownish yellow	
Melting point	187-189 °C (decomp)	
Crystal size	0.35x0.30x0.18 mm	
Unit cell dimensions	a=10.889(2)	b=28.960(5)
	c=9.213(2) Å	β=106.59(2)°
Volume, V	2784.3(9) Å ³	
Z	4	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
R[F ² >2σ(F ²)]	0.0480	
ωR(F ²)	0.1446	

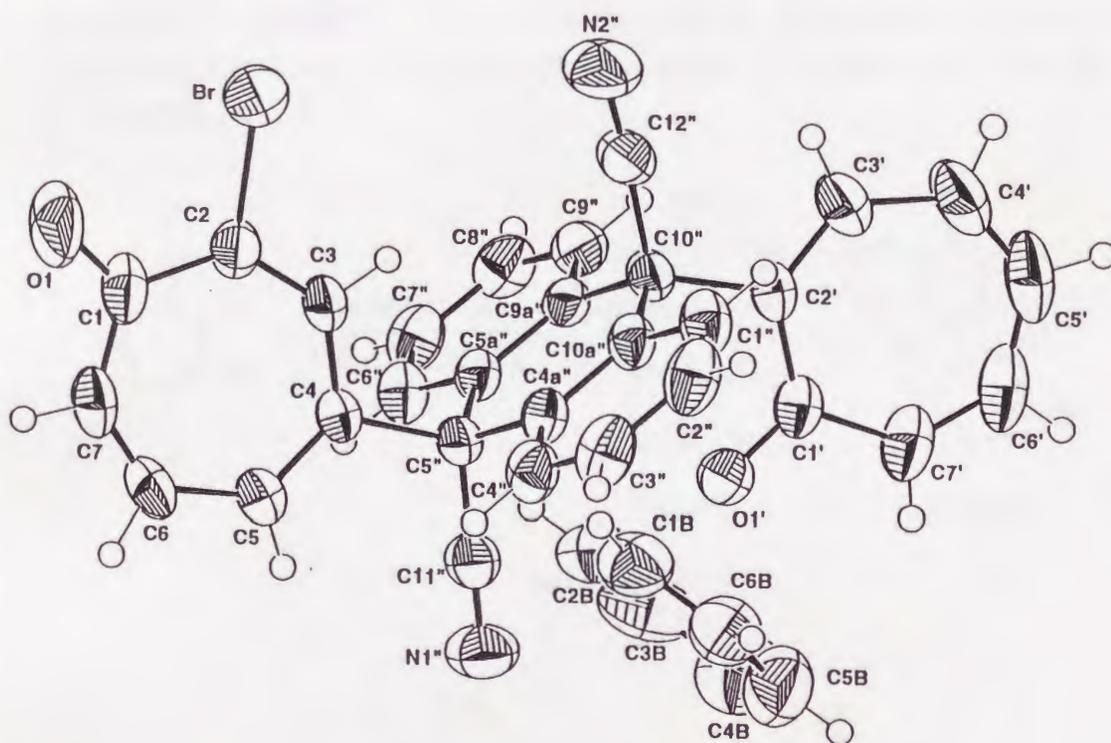
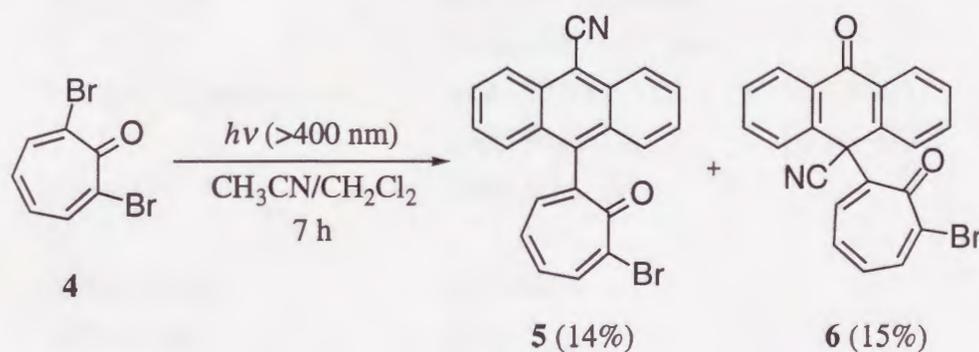


Figure 3-1. X-Ray crystallographic analysis of product 3. The molecular structures with the numbering scheme showing 50% probability displacement ellipsoids together with the included benzene molecule.

第三節 9,10-ジシアノアントラセン存在下における 2,7-ジブロモトロポンの光反応

前節の 2-ブロモトロポン(1)と DCA の光反応では置換反応が観察された。本節では更に、臭素原子を加えた 2,7-ジブロモトロポン(4)と DCA の反応を行った。DCA 存在下, 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し, 高圧水銀灯で 2,7-ジブロモトロポンにアセトニトリル/塩化メチレン溶媒中で光照射すると, 2 種の付加体 5, 6 が生成した。



Scheme 3-2

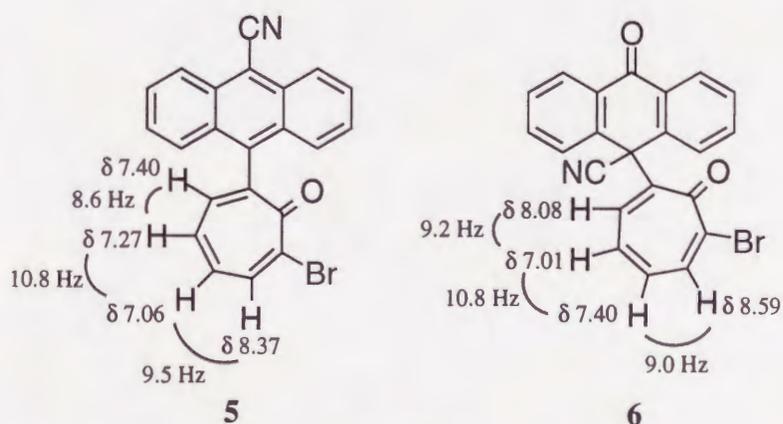


Figure 3-2

生成物 5 の構造は IR スペクトルから 2210 cm^{-1} にシアノ基の存在がわかり, $^1\text{H NMR}$ スペクトルより, 7員環上の水素{ δ 7.06 (1H, ddd, $J=10.8, 9.5, 1.1$ Hz), 7.27 (1H, ddd, $J=10.8, 8.6, 0.9$ Hz), 7.40 (1H, dd, $J=8.6, 1.1$ Hz), 8.37 (1H, dd, $J=9.5, 0.9$ Hz)}が連続的に 4H 分観測できることから, 2,7-ジ置換体トロポン体である。その他に 8H 分のオレフィン水素を確認した。マススペクトルの分子イオンピーク(m/z 307)より, DCA と 2,7-ジブロモトロポンの 1:1 付加体から CN 基と

臭素原子が脱離した分子式が導かれ、Figure 3-2 に示したように、第二節で得た 2 のプロモ誘導体であると決定した。Figure 3-3 に X 線構造解析結果を示した。5 は単斜晶系に属し、空間群は $C2/c$ で、充填分子数は 8 であった。

Table 3-2. Crystal Data and Structure Refinement for 5

Formula	$C_{22}H_{12}NOBr$	
Formula weight	386.25	
Crystal color	Brownish yellow	
Melting point	236-237 °C (decomp)	
Crystal size	0.35x0.26x0.23 mm	
Unit cell dimensions	a=16.772(3)	b=7.698(1)
	c=25.944(6) Å	$\beta=94.46(2)^\circ$
Volume, V	3339.5(11) Å ³	
Z	8	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0428	
$\omega R(F^2)$	0.1214	

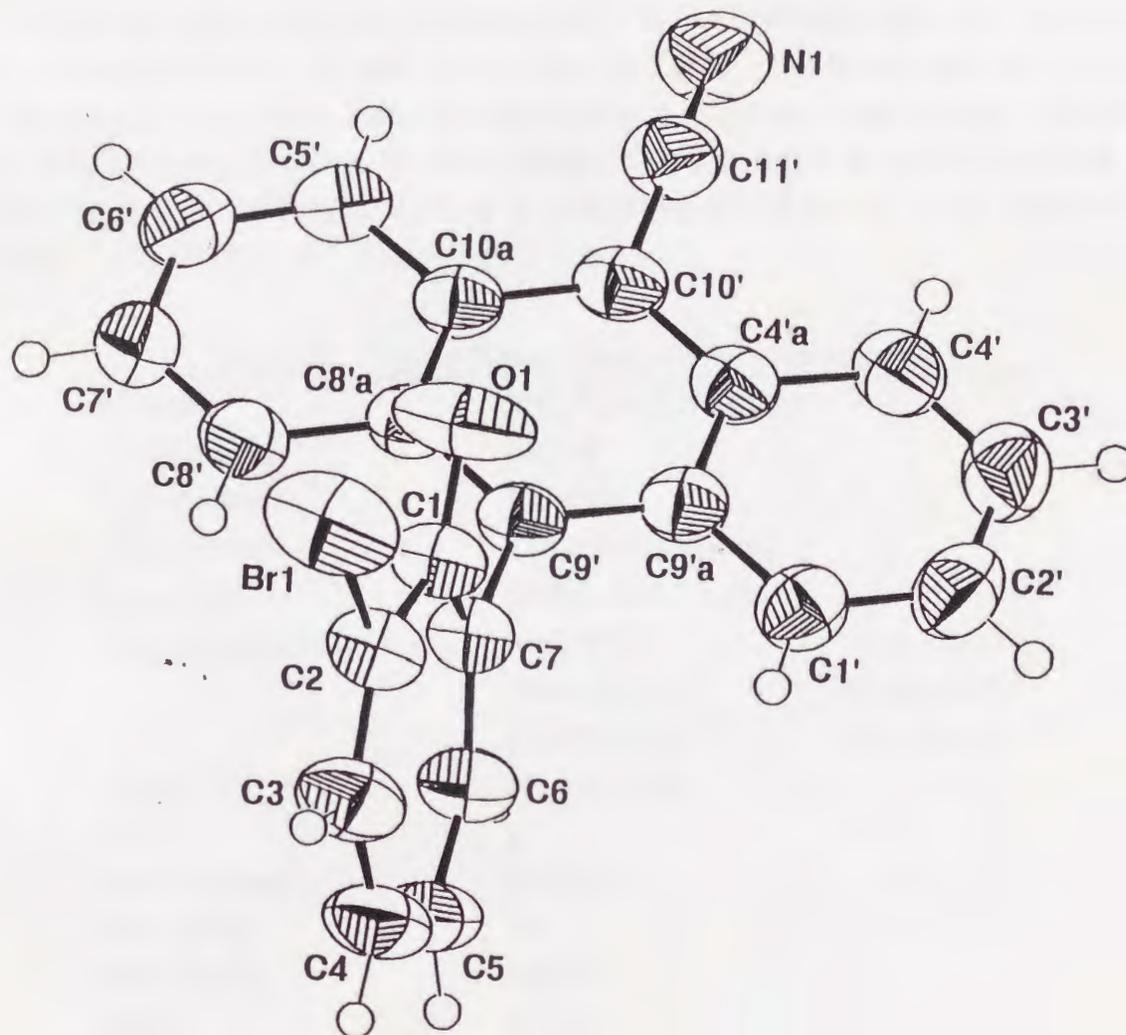


Figure 3-3. X-Ray crystallographic analysis of product 5. The molecular structure showing 50% probability displacement ellipsoids.

生成物 **6** の分子式は 1:1 付加体から CN 基とプロモ基が脱離して、代わりに酸素原子が導入された式に一致する。その ^{13}C NMR スペクトルより 2 種のカルボニル炭素の吸収が δ 181.8 と 175.8 に存在することと対称性の高い化合物であることが示唆された。 ^1H NMR スペクトルより 7 員環上の 4 種の水素 { δ 7.01 (1H, ddd, $J=10.8, 9.2, 0.7$ Hz), 7.40 (1H, ddd, $J=10.8, 9.0, 0.7$ Hz), 8.08 (1H, dd, $J=9.2, 0.7$ Hz), 8.59 (1H, dd, $J=9.0, 0.7$ Hz)} が連続して存在することが分かり、**6** 式が導かれた。化合物 **6** の構造についても X 線構造解析から確認した。**6** は三斜晶系に属し、空間群は $P1$ で、充填分子数は 2 であった。

Table 3-3. Crystal Data and Structure Refinement for **6**

Formula	$2(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	
Formula weight	882.58	
Crystal color	Colorless	
Melting point	218-220 °C (decomp)	
Crystal size	0.60x0.45x0.35 mm	
Unit cell dimensions	a=13.614(3)	b=13.721(6)
	c=13.427(3) Å	$\alpha=104.95(2)^\circ$
	$\beta=108.12(2)^\circ$	$\gamma=111.56(2)^\circ$
Volume, V	2010.8(11) Å ³	
Z	2	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P1$	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0457	
$\omega R(F^2)$	0.1275	

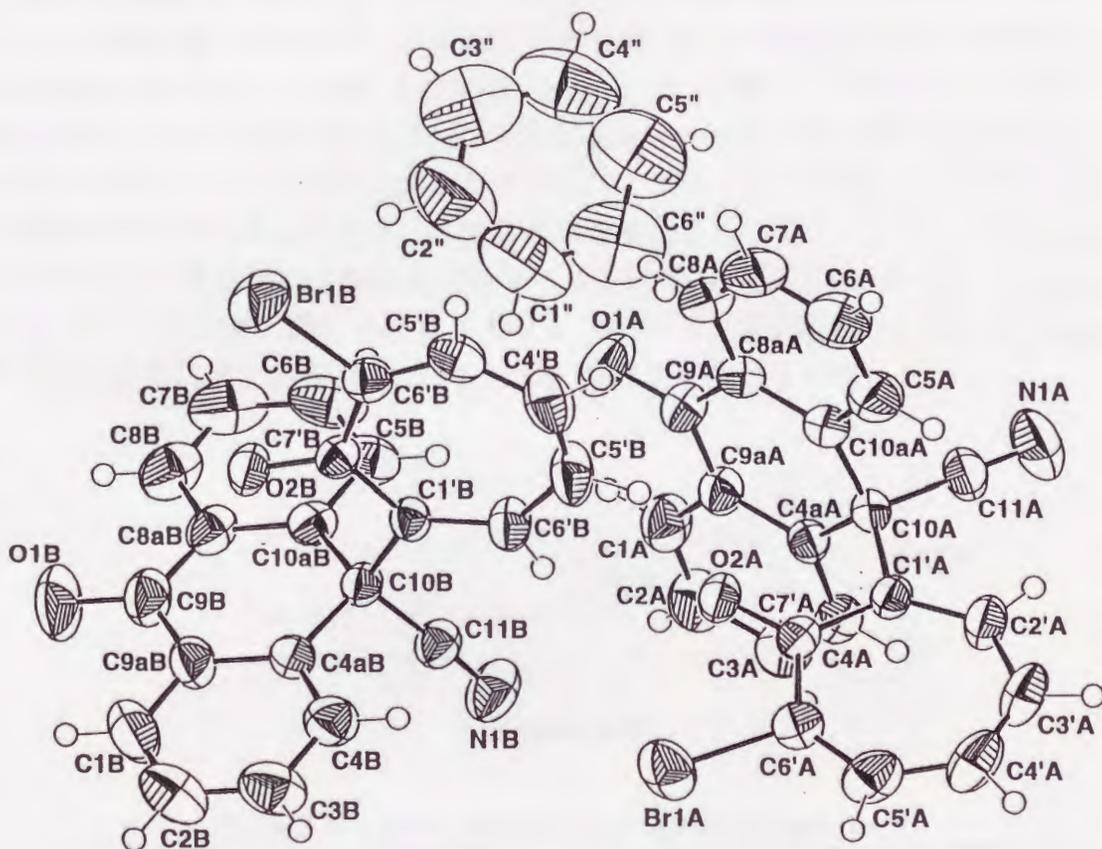


Figure 3-4. X-Ray crystallographic analysis of product 6. The molecular structures with the numbering scheme showing 50% probability displacement ellipsoids of two independent fragments and the included benzene molecule.

次に、ベンゼン溶液中で同様に光照射したところ、生成物 **7** が 17 % の収率で得られた。生成物 **7** の ^1H NMR スペクトルと ^1H - ^1H COSY スペクトルから 4 つのメチン水素 (δ 3.88 (1H, dd, $J=9.6, 3.5$ Hz), 4.22 (1H, td, $J=9.6, 8.7$ Hz), 4.36 (1H, dd, $J=9.6, 8.7$ Hz), 4.73 (1H, dt, $J=8.7, 2.4$ Hz)) と 2 つのオレフィン水素 (δ 5.72 (1H, ddd, $J=10.4, 3.5, 2.2$ Hz), 6.30 (1H, dt, $J=10.3, 2.2$ Hz)) が連続して現れることから、Figure 3-5 に示すように、シクロヘキセン環が存在することがわかった。また、4 種の sp^2 炭素原子上の水素 (δ 7.00 (1H, dd, $J=10.3, 9.2$ Hz), 7.38 (1H, m), 8.07 (1H, dd, $J=9.1, 0.9$ Hz), 8.48 (1H, br d)) と ^{13}C NMR スペクトルの δ 176.0 と IR スペクトルの 1624 cm^{-1} から 2, 7 位が置換されたトロポン環の存在が示唆された。マススペクトルからはテトラプロモ体であることが判明したが、それ以上の情報が得られなかったため、X 線結晶構造解析を行った。ベンゼンから再結晶して得られた単結晶の X 線構造解析を行った結果、Figure 3-6 に示すように、DCA に 2-プロモトロポン環とトリプロモシクロヘキセン環が置換した式が得られた。**7** は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ で、充填分子数は 4 であった。

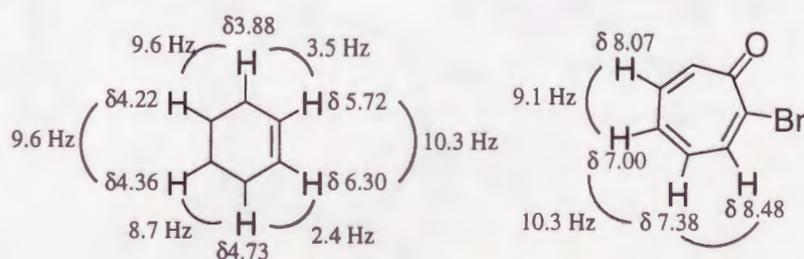


Figure 3-5

Table 3-4. Crystal Data and Structure Refinement for **7**

Formula	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_4$	
Formula weight	730.09	
Crystal color	Yellow	
Melting point	167-168 °C (decomp)	
Crystal size	0.30x0.25x0.25 mm	
Unit cell dimensions	a=11.026(2)	b=23.928(4)
	c=9.7068(11) Å	$\beta=91.854(12)^\circ$
Volume, V	2559.6(7) Å ³	
Z	4	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0530	
$\omega R(F^2)$	0.1441	

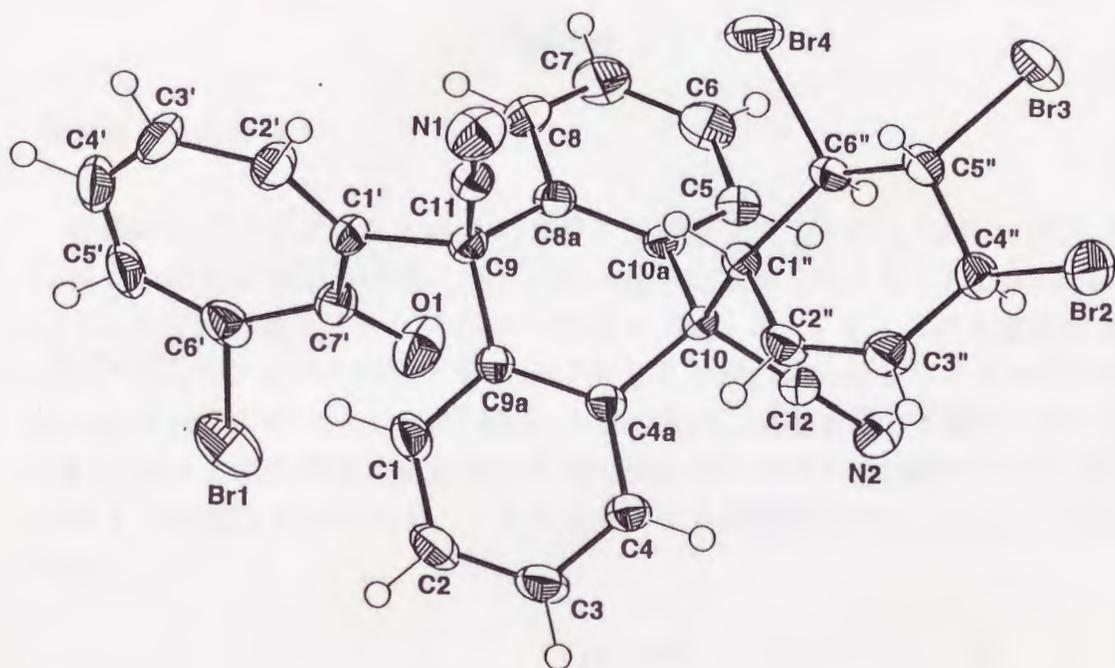
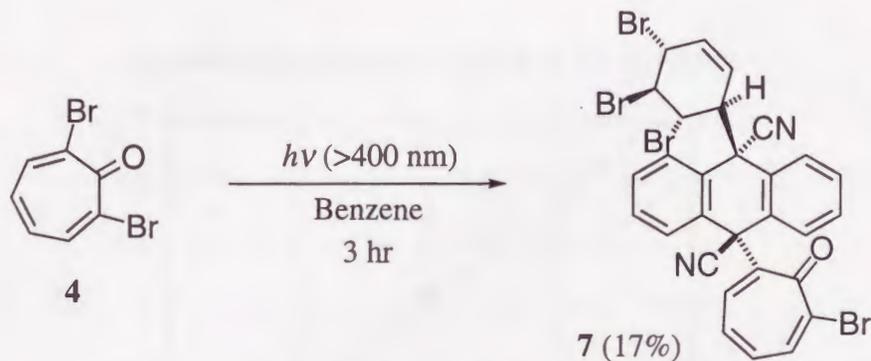


Figure 3-6. X-Ray crystallographic analysis of product 7. Molecular structure showing 50% probability displacement ellipsoids.

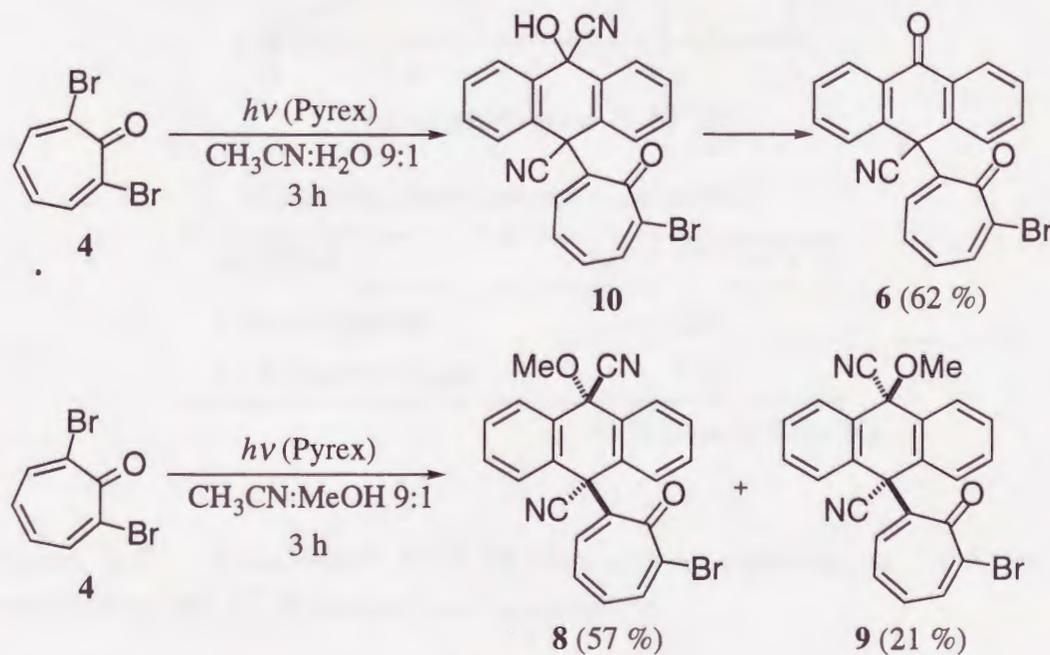


Scheme 3-3

第四節 反応機構

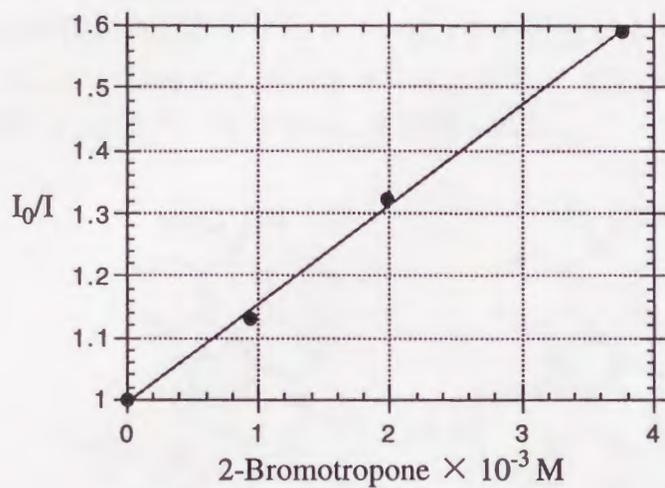
前述のように2-ブロモトロポン(1)及び2,7-ジブロモトロポン(4)とDCAの反応はトロポンとDCAの反応と全く異なる反応生成物を与えた。1と4は共にアセトニトリル/塩化メチレンDCAの蛍光を消光した。1と4の消光速度はDCAのアセトニトリル中の寿命を 15.3 ns ¹⁾としてStern-Volmerプロットからそれぞれ $1.01 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と $2.13 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められ、拡散速度と同程度であった。

4とDCAの反応直後の粗生成物の¹H NMRスペクトルを測定すると生成物5及び6は確認されておらず、これらはクロマト精製過程で生じたものと考えられる。

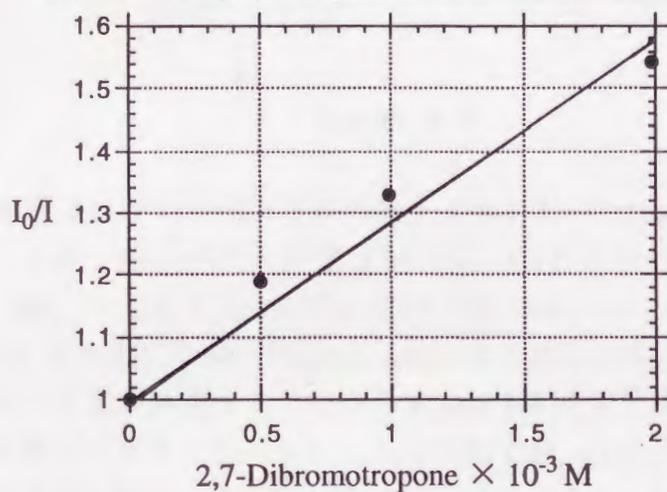


Scheme 3-4

Quenched by 2-Bromotropone in Acetonitrile



Quenched by 2,7-Dibromotropone in Acetonitrile



Quenching Rate Constant of Substrates

Substrates	$k_q (\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$
2-Bromotropone	1.01
2,7-Dibromotropone	2.13

$\tau = 15.3 \text{ ns}$ (in CH_3CN)

Figure 3-7. Stern-Volmer Plots of fluorescence quenching of DCA by 2-bromotropone and 2,7-dibromotropone in acetonitrile.

そこで、**4** をアセトニトリル/精製水 9:1 の混合溶媒に溶解させ、高圧水銀灯で光照射した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、化合物 **6** のみが得られ、シアノヒドリン体 **10** の生成が示唆された。次に、中間体を捕捉することを目的にアセトニトリル/メタノール 9:1 の混合溶媒に溶解させて光照射したところ、生成物 **8**, **9** が得られた。

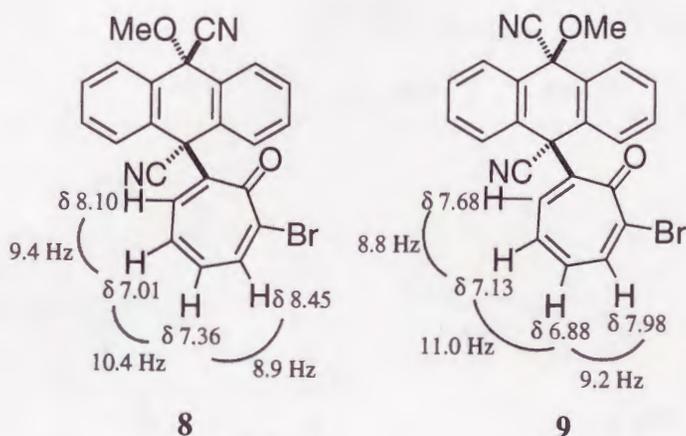
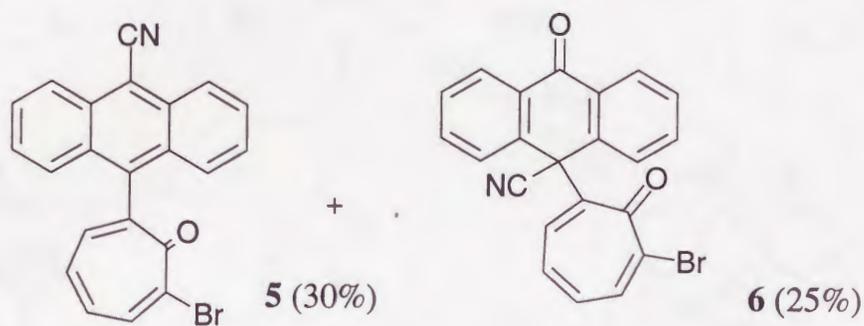
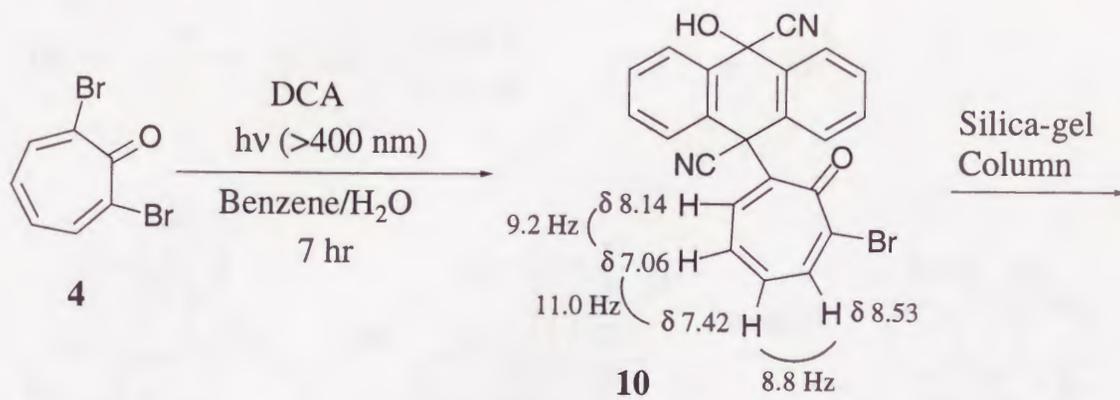


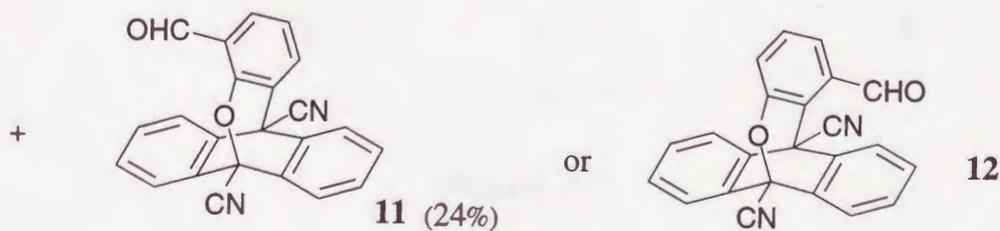
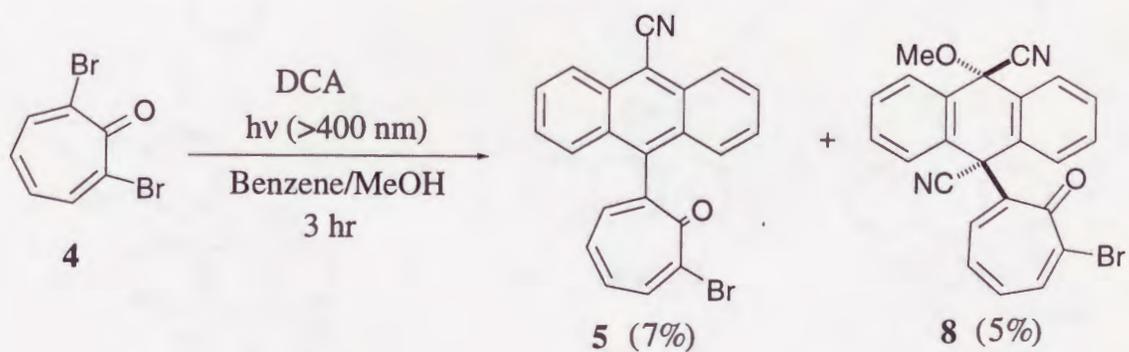
Figure 3-8

生成物 **8** の構造はマススペクトルの分子イオンピーク (m/z 444) と ^1H NMR スペクトルのメトキシ基のシグナル { δ 3.04 (3H, s)} とトロポン環上の4種の水素 { δ 6.88 (1H, ddd, $J=11.0, 9.2, 0.7$ Hz), 7.13, (1H, ddd, $J=11.0, 8.8, 0.7$ Hz), 7.68, (1H, dd, $J=8.8, 0.7$ Hz), 7.98, (1H, dd, $J=9.2, 0.7$ Hz)} のシグナルとその他に8H分のオレフィン水素が存在することから Figure 3-8 に示す様に推定された。また、生成物 **9** も同様にメトキシ基のシグナル { δ 3.05 (3H, s)} とトロポン環上の4種の水素 { δ 7.01 (1H, dd, $J=10.4, 9.4$ Hz), 7.36 (1H, ddd, $J=10.4, 8.9, 1.2$ Hz), 8.10 (1H, dd, $J=9.4, 1.2$ Hz), 8.45 (1H, d, $J=8.9$ Hz)} のシグナルが確認されたことから化合物 **8** の異性体と推測した。立体化学については立体障害の少ないトランス体が主生成物と仮定した。

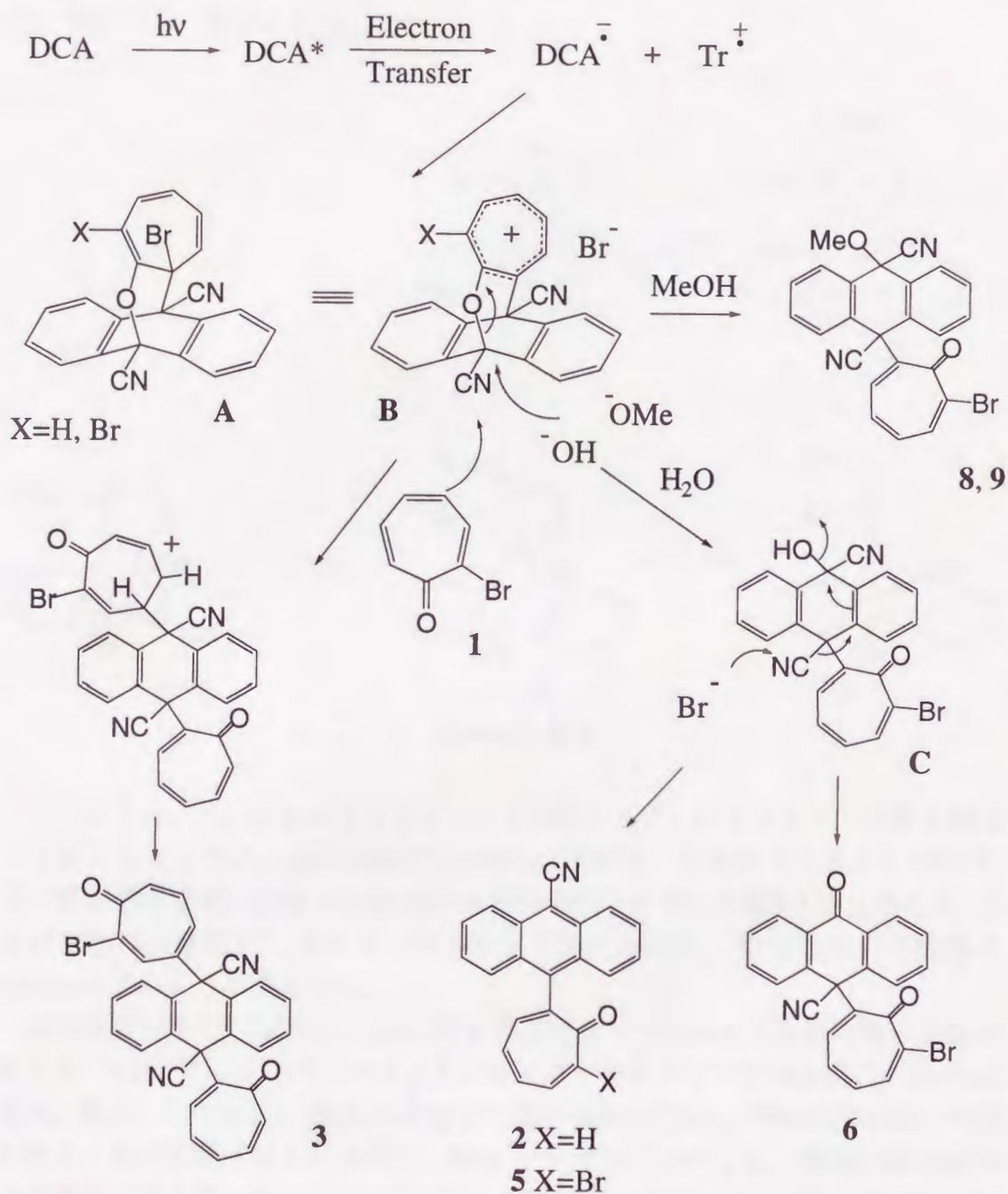
4 をベンゼン中、水を存在させて、400 nm 以上の光を照射後、粗生成物の ^1H NMR スペクトルを測定すると、{7.06 (1H, ddd, $J=11.0, 9.2, 0.7$ Hz), 7.14 (2H, dd, $J=8.1, 1.1$ Hz), 7.36 (2H, m), 7.42 (1H, ddd, $J=11.0, 8.8, 0.7$ Hz), 7.54 (2H, td, $J=7.7, 1.1$ Hz), 8.14 (1H, dd, $J=9.2, 0.7$ Hz), 8.21 (2H, dd, $J=7.7, 1.1$ Hz), 8.53 (1H, dd, $J=8.8, 0.7$ Hz)} に2,7-ジ置換トロポンのシグナルが現れ、Scheme 3-5 に示したシアノヒドリン体 **10** の存在が確認された。これをシリカゲルカラムで精製すると、**5** と **6** が30と25%の収率で得られた。



Scheme 3-5



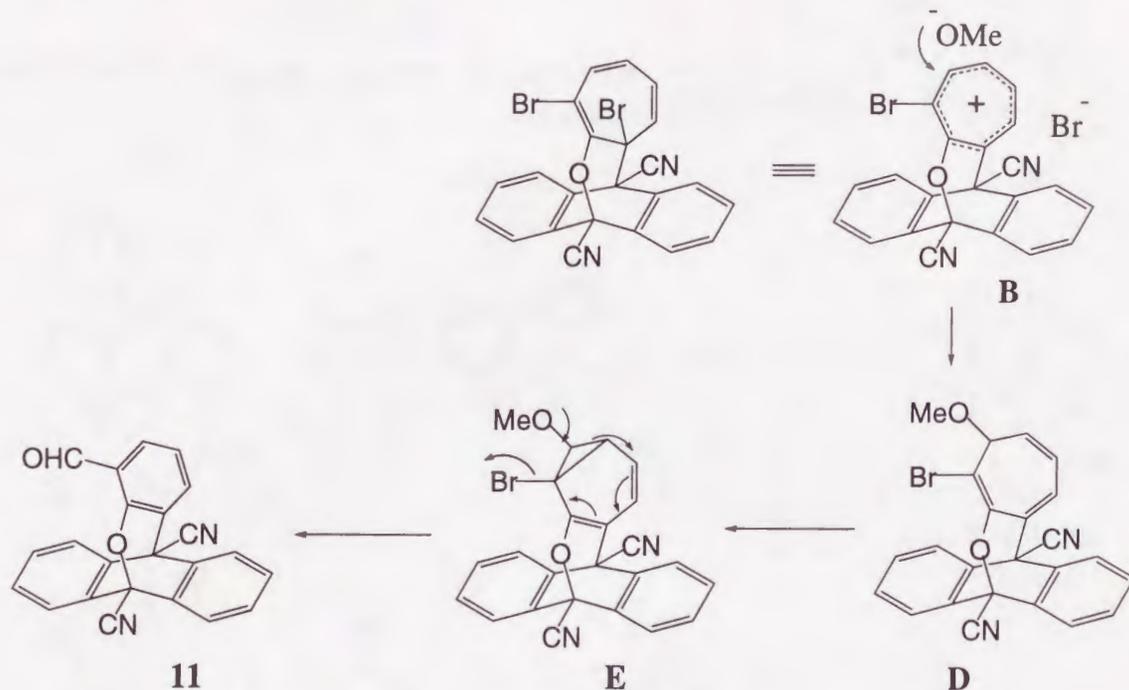
Scheme 3-6



Scheme 3-7

次に、ベンゼン中にメタノールを添加して反応させた。得られた生成物は **5** と **8** のほかに、新たにアルデヒド体 **11** が 24%の収率で得られた。**11** にはトロポン環特有の ^1H NMR シグナルがなく、アルデヒド水素のほかはすべてベンゼン環水素である。 ^{13}C NMR スペクトルから対称性のよい構造式であることが分かり、マススペクトルからはブロム原子がないことを考え合わせると、**11** と **12**

式が導けたが、両者の区別はできていない。

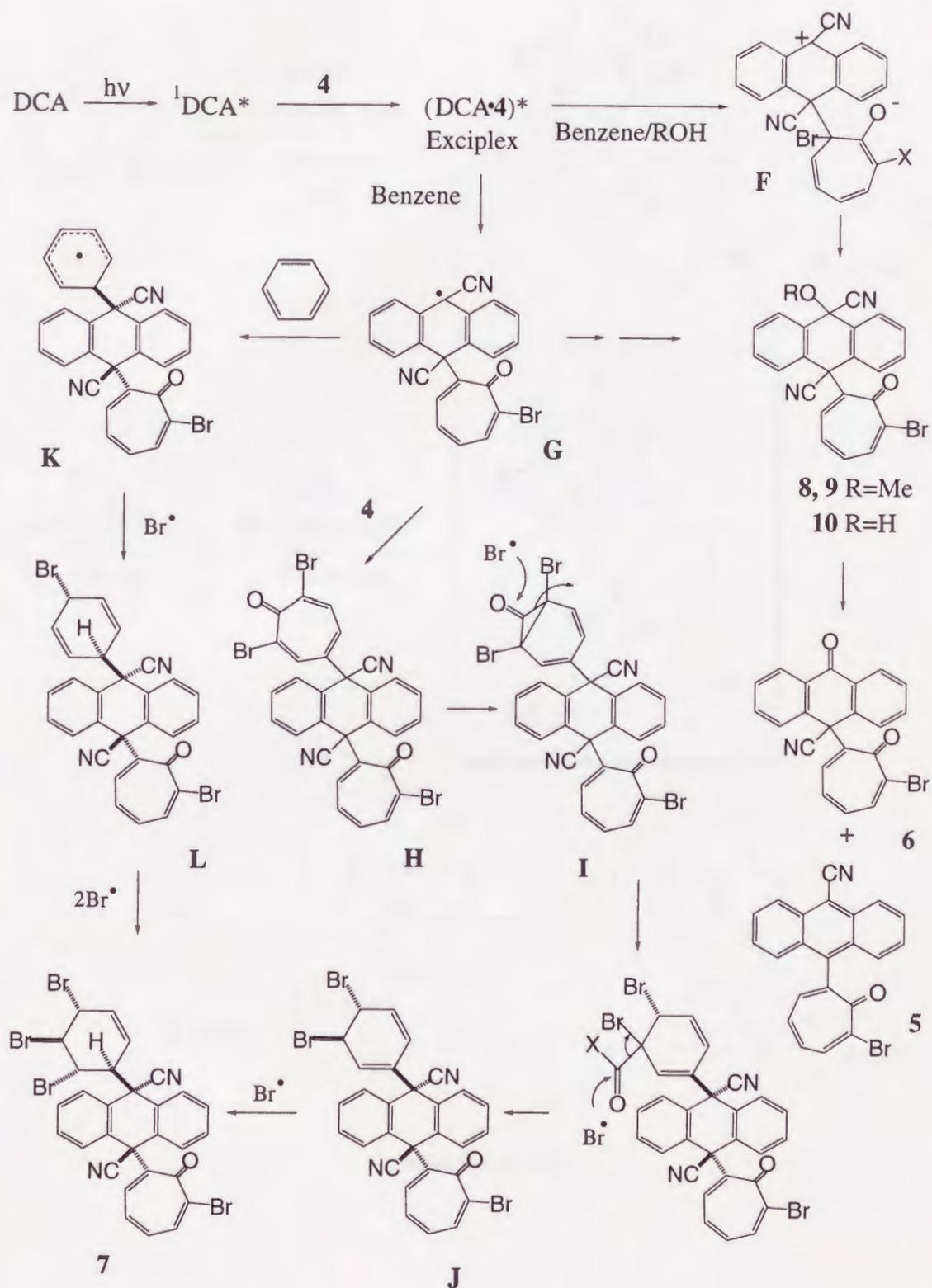


Scheme 3-8

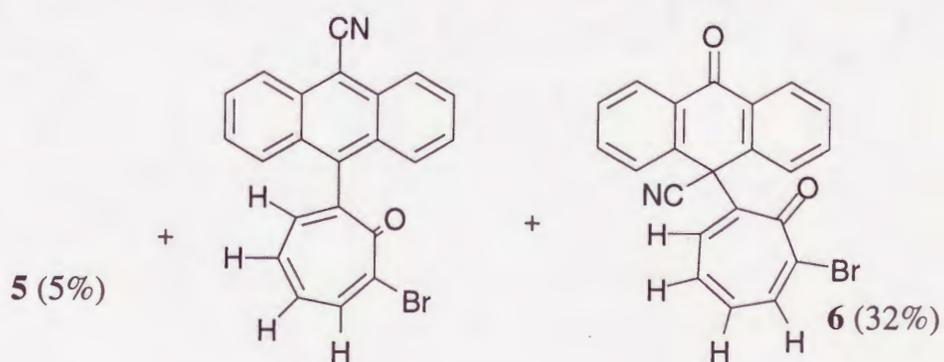
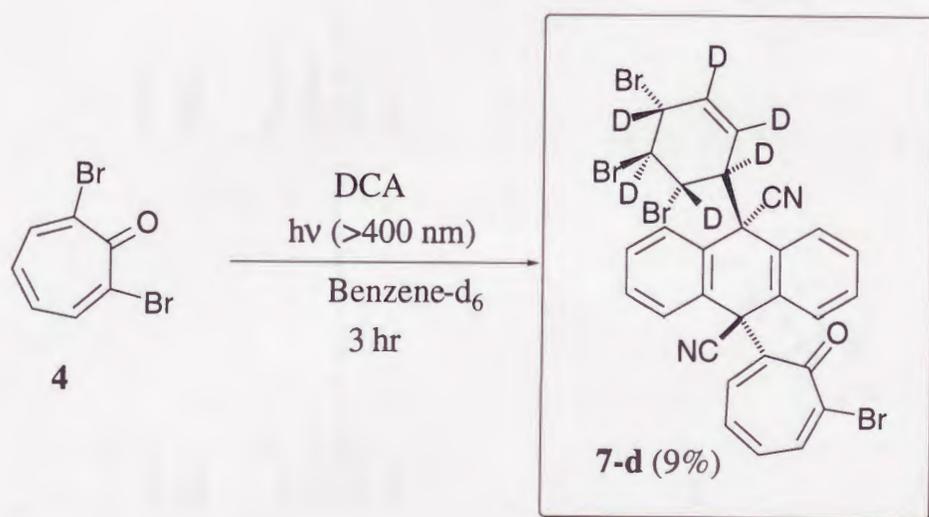
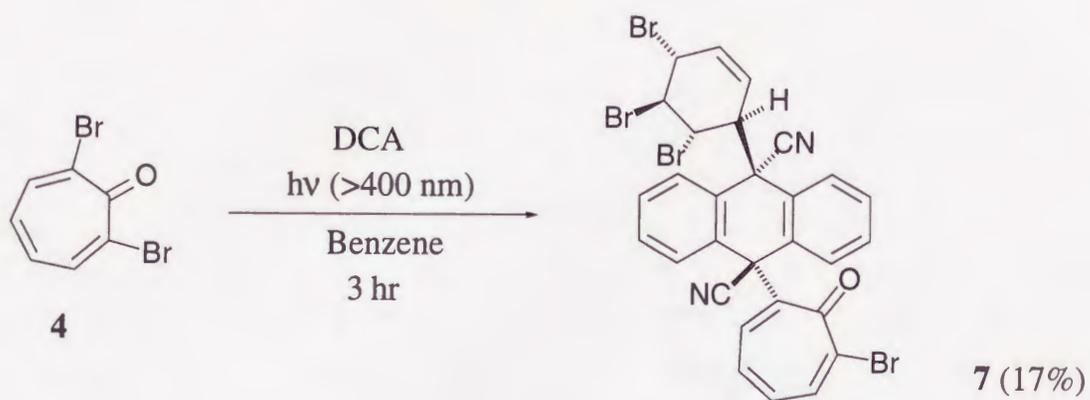
このように、ベンゼンに水やメタノールを加えると、シアノヒドリン体を経由して**5**と**6**とメタノール付加体が得られた。同時に、呉らがトロポンとDCAの電子移動過程を経て生成した[8+4]付加体由来のアルデヒド体**11**が生成した。以上の結果は反応過程にカチオン種の存在を強く示唆し、極性溶媒中の機構をScheme 3-7のように推定した。

極性溶媒中では、DCAと**1**および**4**のエキサイプレックスを経て電子移動が起こり、DCAアニオンラジカルとトロポノイドカチオンラジカル種(Tr^+)が生成する。既に、トロポンとDCAの光反応で電子移動を経由して[8+4]付加体²⁾が得られることが証明されているので、DCAと**1**および**4**からも、類似の[8+4]付加体が生成したと考えた。しかしながら、DCAと**1**および**4**から得られる[8+4]付加体**A**はトロピリウムイオン構造**B**と等価なので、メタノールや水の攻撃を容易に受け、生成物を与える。この時、**B**への攻撃が切れるC-O結合の後側から主に起これば主生成物**8**になる。また、シアノヒドリン**C**からシアノ基が脱離すると、**6**になり、**C**の片方のシアノ基に臭化物イオンが攻撃して、生成物**2**や**5**になる。一方、**1**の4位が攻撃すると、1:2付加体**3**が得られる。

また、ベンゼン中にメタノールを共存させると、アルデヒド体**11**が生成した。これはトロピリウムイオン中間体**B**にメタノールが攻撃し、メトキシトロピリデン体**D**が生成し、ノルカラジエン体**E**を経て**11**になると考えている。



Scheme 3-9



Scheme 3-10

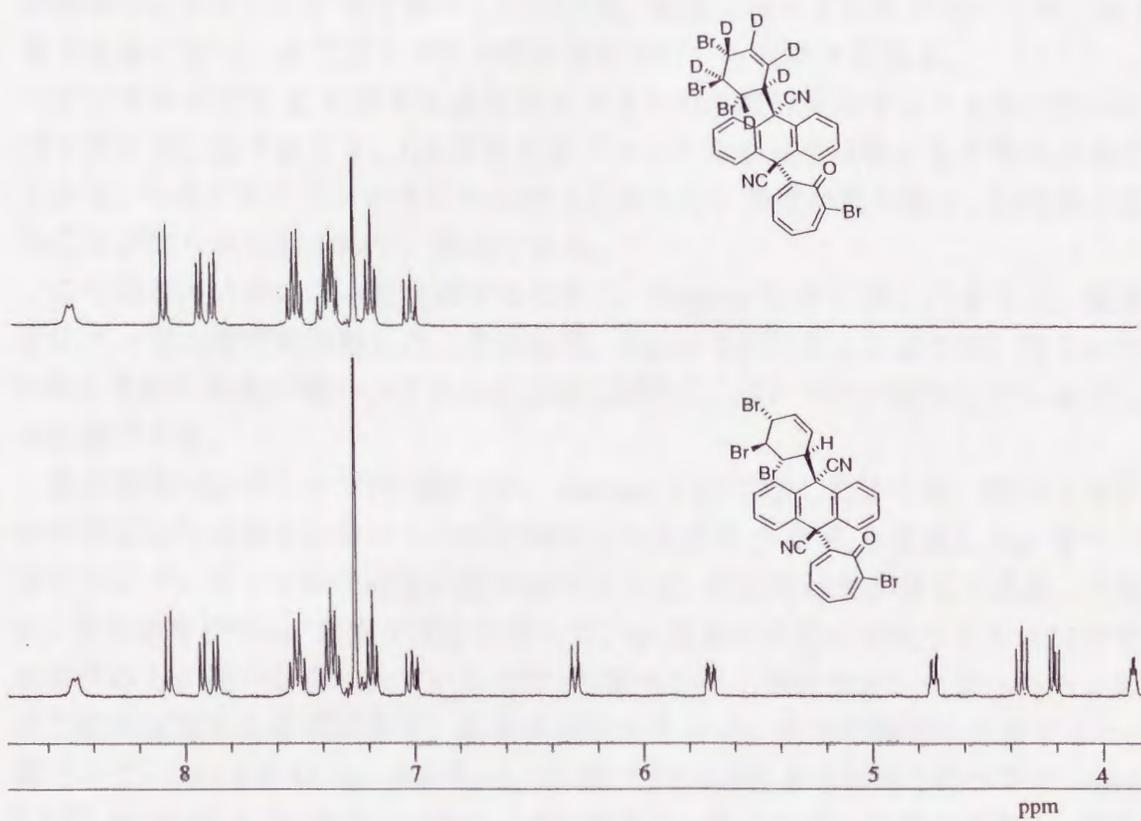


Figure 3-9. NMR spectra of 7 and 7-d.

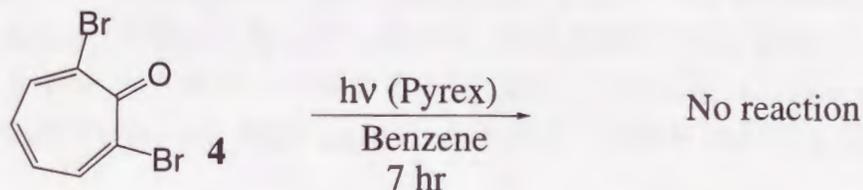
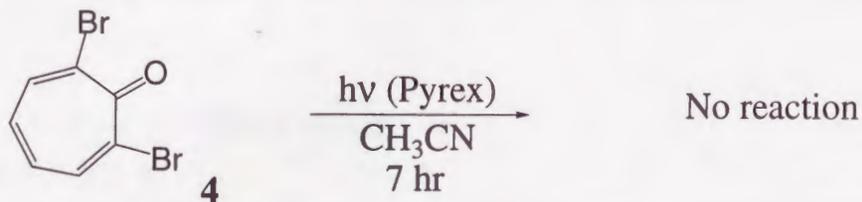
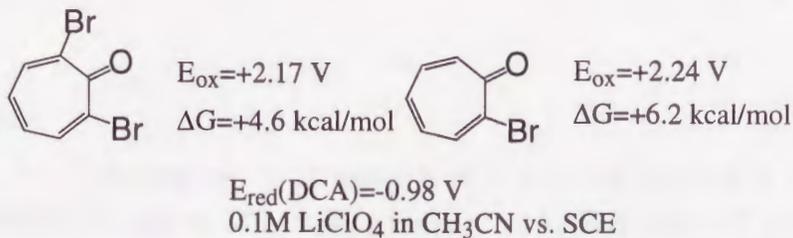
非極性溶媒のベンゼン中では、**4**とDCAのエキサイプレックスを経て、ベンゼン中に水やメタノールなどの極性溶媒が存在すると、イオン性中間体**F**になり、**5**、**6**、**8**、**9**、**10**を与える。極性溶媒が存在しないと、ビラジカル中間体**G**になる。**G**にもう一分子の**4**が付加して、**1**とDCAの反応で得られている1:2付加体**3**に相当する1:2付加体**H**の2,7-ジプロモトロポン部がノルカラジエノン構造**I**になり、シクロプロパノン環開裂、脱離を伴ってジヒドロベンゼン体**J**を与える。更に、臭化物ラジカルが付加すれば、生成物**7**になる。

ラジカル中間体**K**に対する臭化物ラジカルの攻撃位置はフェニルラジカルにベンゼンが付加するとき、1,4-ジヒドロジフェニルが主生成物として得られることから、³⁾ペンタジエニルラジカルの3位のスピ密度が最も高く、反応性に富むことが知られているので、妥当である。

この両者のメカニズムを区別するために、Scheme 3-10に示したように、重水素化ベンゼン中で光照射した。その結果、Figure 3-9に示したように、得られた**7**のシクロヘキセン環のシグナルが完全に消失し、ベンゼンが関与していることが証明できた。

重水素化ベンゼン中で光照射では、Scheme 3-10に示したように、軽ベンゼン中の光反応では得られなかった水の関与した生成物**5**や**6**も生成した。重ベンゼンと軽ベンゼン中の反応性の差の説明として、同位体効果が考えられた。一般に、重水素を持つ sp^2 炭素が反応に伴って、 sp^3 炭素に混成が変化するときには重水素体の方が速いと言われているので、⁴⁾重ベンゼン中の方がシクロヘキセン体の生成が優先するはずであり、結果を説明できない。両者の物性を比較すると、重ベンゼン[mp 6.8 °C, bp 79.1 °C, n_D (at 20 °C) 1.4986, d 0.950]と軽ベンゼン[mp 5.5 °C, bp 80 °C, n_D (at 20 °C) 1.5010, d 0.874]では、重ベンゼンの融点が高く、密度が大きいのが目につく。密度が高いと拡散速度が遅くなり、重ベンゼン中では**G**に対する攻撃が遅くなったため、微量の水分がカチオン種を攻撃する生成過程が主反応となったと理解できる。

次に、**1**及び**4**の酸化電位を測定した結果、非可逆なボルタモグラムを示したがそれぞれ+2.24と+2.17 Vと求められた。Rehm-Wellerの式から**1**及び**4**からDCAの電子移動の ΔG 値を求めるとそれぞれ+6.2と+4.6 kcal/molとなり、かなり不利であるが、[8+4]付加体**B**からの後続する非可逆過程が不利な電子移動過程を生成物の方にはずらすと考えられる。



最後に、**4** に高圧水銀灯で光照射したところ、アセトニトリル、ベンゼン溶液共に、反応は全く進行しなかった。

以上、**1** 及び **4** と DCA を反応させたが、反応溶媒によって、カチオン種やラジカル種の関与する置換反応が観測できた。**4** と DCA の反応にベンゼンを用いると、トリプロモシクロヘキセン構造を持つ生成物 **7-d** が得られ、ベンゼンが反応に関与したことを重ベンゼンを用いて証明した。また、重ベンゼンではカチオン種が関与した生成物が得られ、軽ベンゼンとは異なる挙動を示した。

極性溶媒中ではエキサイプレックスから電子移動が起きたと考えている。**1** 及び **4** から DCA への電子移動は 5-6 kcal/mol と吸熱的であるが、後続する置換反応が不可逆なので、エネルギー的には不利ではあるが、電子移動は起こると解釈した。

実験の部

2-プロモトロポン(**1**)の光反応

1) ジクロロメタン中

2-プロモトロポン(**1**) (46 mg, 0.25 mmol) をジクロロメタン(100 ml)溶液とし、30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、7 時間光照射したところ、徐々に褐色の溶液に変化した。¹H NMR スペクトルで確認したが明確なシグナル

はなかった。

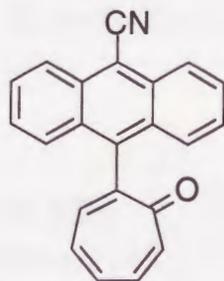
2) ベンゼン中

2-プロモトロポン(1) (46 mg, 0.25 mmol)をベンゼン(100 ml)溶液とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 10 時間光照射したところ, 徐々に褐色の溶液に変化した。原料を 11 mg 回収し, 残りは褐色の不溶性の沈殿となった。

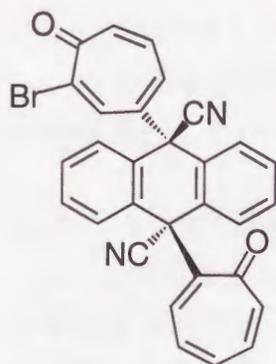
2-プロモトロポン(1)と DCA の光反応

1) ジクロロメタン中

2-プロモトロポン(1) (250 mg, 1.35 mmol)をジクロロメタン(100 ml)溶液とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO₂ 溶液フィルターを通し 3.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 生成物 2 (55.9 mg, 0.182 mmol, 62%)と 3 (18.8 mg, 0.073 mmol, 25%)を得た。原料を 195.9 mg 回収した。



2	Yellow plates
mp	136-138 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	7.20-7.24 (2H, m), 7.28 (1H, dd, <i>J</i> =12.1, 0.9 Hz), 7.34 (1H, dd, <i>J</i> =8.4, 1.1 Hz), 7.37 (1H, ddd, <i>J</i> =12.1, 8.4, 1.3 Hz), 7.50 (2H, ddd, <i>J</i> =8.8, 6.6, 1.1 Hz), 7.69 (2H, ddd, <i>J</i> =8.6, 6.4, 1.1 Hz), 7.79 (2H, d, <i>J</i> =8.6 Hz), 8.47 (2H, d, <i>J</i> =8.8 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	106.4, 117.3, 125.8, 126.6, 126.8, 128.7, 128.9, 133.2, 133.6, 135.2, 136.2, 139.1, 141.4, 142.6, 150.4, 186.2
IR (KBr)	3052, 2210, 1629, 1579, 1522, 1459, 1439, 763 cm ⁻¹
MS <i>m/z</i> (%)	307 (63), 279 (100), 278 (62), 149 (23)
HRMS	Found: 307.0994. Ccalcd for C ₂₂ H ₂₀ ON: 307.0997



3	Brownish yellow crystals
mp	187-189 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃ /C ₆ D ₆)	6.45 (1H, dd, <i>J</i> =12.1, 8.1 Hz), 6.52 (1H, dd, <i>J</i> =10.6, 7.3 Hz), 6.56 (1H, d, <i>J</i> =11.9 Hz), 6.67 (1H, dd, <i>J</i> =12.1, 8.8 Hz), 6.70 (1H, dd, <i>J</i> =12.1, 8.8 Hz), 6.84 (1H, d, <i>J</i> =12.3 Hz), 7.00 (2H, dd, <i>J</i> =8.1, 7.1 Hz), 7.07 (1H, dd, <i>J</i> =7.9, 7.3 Hz), 7.18-7.26 (4H, m), 7.49 (1H, s), 7.79 (1H, d, <i>J</i> =8.8 Hz), 8.27 (1H, d, <i>J</i> =9.0 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	50.4, 51.1, 120.2, 120.8, 127.5 (2C), 128.3 (2C), 129.8, 130.0 (2C), 130.1 (2C), 130.2 (2C), 131.2, 131.6, 132.2, 134.4, 135.3, 135.7, 136.2, 137.5, 138.8, 143.4, 143.5, 146.0, 150.8, 179.9, 180.7
IR (KBr)	3068, 3032, 1632, 1591, 1510, 755 cm ⁻¹
MS <i>m/z</i> (%)	518 (100), 516 (98), 438 (20), 437 (22), 333 (24), 307 (36), 306 (29), 305 (30), 304 (35), 279 (44), 278 (36), 277 (34), 228 (76), 149 (36), 77 (32)
HRMS	Found: 516.0540 and 518.0447. Calcd for C ₃₀ H ₁₇ O ₂ N ₂ Br ⁺ 516.0473 and 518.0458

2) ベンゼン中

2-プロモトロポン(92.5 mg, 0.5 mmol)と DCA (114 mg, 10.5 mmol)をベンゼン(100 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、亜硝酸ナトリウム溶液フィルターを通し、3時間光照射したところ、徐々に褐色の溶液に変化した。原料を(10 mg, 11%)を回収し、残りは褐色の不溶性の沈殿となった。

2,7-ジプロモトロポン(4)の光反応

1) アセトニトリル中の反応

2,7-ジプロモトロポン(4) (66 mg, 0.25 mmol)をアセトニトリル(100 ml)溶液とし, 30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 7時間光照射したが, 反応は進行しなかった。

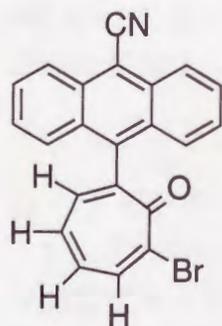
2) ベンゼン中の反応

2,7-ジプロモトロポン(4) (66 mg, 0.25 mmol)をベンゼン(100 ml)溶液とし, 30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 7時間光照射したが, 反応は進行しなかった。

2,7-ジプロモトロポン(4)と DCA の光反応

1) アセトニトリル/ジクロロメタン中

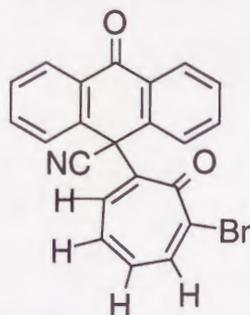
2,7-ジプロモトロポン(4) (66 mg, 0.25 mmol)をアセトニトリル/ジクロロメタン (100 ml)溶液とし, 30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO₂ 溶液フィルターを通して3.5時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 生成物 5 (28.5 mg, 0.073 mmol, 14%)と 6 (30.6 mg, 0.076 mmol, 15%)を得た。原料を 58 mg 回収した。



5	Brownish yellow crystals
mp	236-237 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	7.06 (1H, ddd, <i>J</i> =10.8, 9.5, 1.1 Hz), 7.27 (1H, ddd, <i>J</i> =10.8, 8.6, 0.9 Hz), 7.40 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 1.1 Hz), 7.50 (2H, ddd, <i>J</i> =Hz), 7.70 (4H, m), 8.37 (1H, dd, <i>J</i> =9.5, 0.9 Hz), 8.48 (1H, dd, <i>J</i> =8.4, 1.4 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	106.5, 117.3, 125.9, 126.3, 127.0, 128.7, 132.5, 133.1, 138.5, 139.5, 141.3, 143.9, 146.0, 179.3
IR (KBr)	3050, 2210, 1619, 1583, 1440, 1352, 767 cm ⁻¹
MS <i>m/z</i> (%)	387 (25), 385 (23), 306 (16), 278 (71), 250 (21), 139 (34), 125 (100)

HRMS(FAB)

Found: 386.0185 and 388.0176 [(M+1)⁺]. Calcd for C₂₂H₁₈ONBr: 386.0181 and 388.0163



6

Colorless crystals

mp

218-220 °C (decomp)

¹H NMR (CDCl₃)

7.01 (1H, ddd, *J*=10.8, 9.2, 0.7 Hz), 7.34 (2H, m), 7.40 (1H, ddd, *J*=10.8, 9.0, 0.7 Hz), 7.57 (4H, m), 8.08 (1H, dd, *J*=9.2, 0.7 Hz), 8.46 (2H, m), 8.59 (1H, dd, *J*=9.0, 0.7 Hz)

¹³C NMR (CDCl₃)

50.4, 120.1, 126.1, 128.5, 129.3, 131.4, 131.9, 133.3, 133.8, 135.5, 137.6, 138.9, 143.8, 146.4, 175.8, 181.8

IR (KBr)

3034, 1667, 1597, 1455, 1325, 759, 744 cm⁻¹

MS *m/z* (%) (FAB)

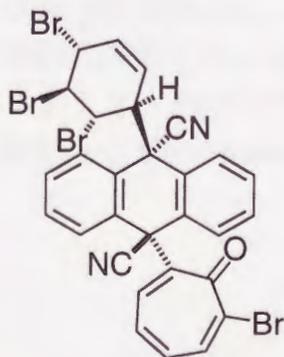
403 (100), 401 (100), 322 (32), 218 (53), 190 (63)

HRMS (FAB)

Found: 402.0116 and 404.0117. Calcd for C₂₂H₁₂O₂NBr [M+H]: 402.0130 and 404.0112

2) ベンゼン中

2,7-ジプロモトロポン(4) (66 mg, 0.25 mmol)をベンゼン(100 ml)溶液とし, 30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO₂ 溶液フィルターを通して3.5時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 生成物7 (30.8 mg, 0.085 mmol, 17%)を得た。



7	Yellow crystals
mp	167-168 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.88 (1H, dd, <i>J</i> =9.6, 3.7 Hz), 4.22 (1H, dd, <i>J</i> =9.6, 6.3 Hz), 4.36 (1H, dd, <i>J</i> =9.6, 8.7 Hz), 4.73 (1H, dt, <i>J</i> =8.7, 2.4 Hz), 5.72 (1H, ddd, <i>J</i> =10.4, 3.5, 2.2 Hz), 6.30 (1H, dt, <i>J</i> =10.3, 2.2 Hz), 7.00 (1H, dd, <i>J</i> =10.3, 9.2 Hz), 7.18 (1H, dd, <i>J</i> =11.4, 1.1 Hz), 7.19 (1H, dd, <i>J</i> =11.4, 1.1 Hz), 7.33- 7.40 (3H, m), 7.48-7.53 (2H, m), 7.87 (1H, dd, <i>J</i> =7.9, 0.9 Hz), 7.92 (1H, dd, <i>J</i> =7.9, 2.9 Hz), 8.07 (1H, dd, <i>J</i> =9.1, 0.9 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	47.9, 49.9, 50.9, 51.6, 56.3, 59.9, 119.6, 119.7, 126.2, 126.5, 128.6, 129.2, 129.4, 129.7, 129.8, 130.0 (2C), 130.5, 131.6, 132.4, 132.6, 132.8, 133.2, 135.8, 138.5, 143.6, 176.0
IR (KBr)	3054, 2220, 1624, 1608 cm ⁻¹
MS m/z (%) (FAB)	735 (12), 733 (44), 731 (62), 729 (42), 727 (11), 491 (16), 489 (17), 464 (12), 462 (12), 414 (76), 413 (100), 412 (76), 411 (81)
HRMS (FAB)	Found: 734.8190, 732.8185, 730.8193, 728.8201, and 726.8210. Calcd for C ₂₉ H ₁₉ ON ₂ Br ₄ [M+H]: 734.8165, 732.8176, 730.8193, 728.8212, and 726.8231

3) アセトニトリル/水中

2,7-ジプロモトロポン(4) (6.6 mg, 0.025 mmol)をアセトニトリル/水 (10 ml) 溶液とし, 10 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 3 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 生成物 6 (2.5 mg, 67%)を得た。原料を 4.2 mg 回収した。

4) アセトニトリル/メタノール中

2,7-ジプロモトロポン(4) (66 mg, 0.25 mmol)をアセトニトリル/メタノール (100 ml) 溶液とし, 10 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 3 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 生成物 8 (42.4 mg, 0.0957 mmol, 57%)と 9 (15.7 mg, 0.037 mmol, 21%)を得た。原料を 21.4 mg 回収した。



8	Colorless plates
mp	196-198 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.05 (3H, s), 7.01 (1H, dd, <i>J</i> =10.4, 9.4 Hz), 7.26, (2H, d, <i>J</i> =7.7 Hz), 7.36 (1H, dd, <i>J</i> =10.4, 8.9 Hz), 7.40 (2H, td, <i>J</i> =7.7, 1.5 Hz), 7.55 (2H, t, <i>J</i> =7.7 Hz), 8.06 (2H, dd, <i>J</i> =7.7, 1.5 Hz), 8.10 (1H, dd, <i>J</i> =9.4, 1.2 Hz), 8.45 (1H, d, <i>J</i> =8.9 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	50.8, 52.1, 75.1, 118.4, 119.7, 125.9 (2C), 129.3 (2C), 129.5 (2C), 130.4, 130.6 (2C), 131.8, 133.2, 133.7, 136.0, 138.6, 143.8, 145.9, 176.0
IR (KBr)	2940, 2200, 1592, 1075 cm ⁻¹
MS <i>m/z</i> (%) (FAB)	445 (42), 443 (42), 418 (99), 416 (100), 413 (52), 411 (50), 228 (29)
HRMS (FAB)	Found: 443.0396 and 445.0375. Calcd for C ₂₄ H ₁₆ O ₂ N ₂ Br: 445.0375

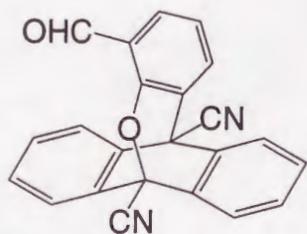


9	Colorless needles
mp	152-154 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.04 (3H, s), 6.88 (1H, ddd, <i>J</i> =11.0, 9.2, 0.7 Hz), 7.13, (1H, ddd, <i>J</i> =11.0, 9.2, 0.7 Hz), 7.47-7.59 (4H, m), 7.66-7.70 (3H, m), 7.96-8.03 (3H, m)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	51.3, 52.6, 74.2, 118.2, 119.1, 128.1 (2C), 129.0 (2C), 129.7 (2C), 130.7, 130.9, 131.6, 132.7, 133.4, 135.9, 138.1, 141.6, 146.0, 177.2
IR (KBr)	2940, 2236, 1630, 1602, 1080 cm ⁻¹
MS <i>m/z</i> (%) (FAB)	445 (4), 443 (4), 413 (3), 411 (3), 307 (25), 289 (13), 252 (7),

155 (26), 154 (100), 137 (53), 136 (57)
 HRMS (FAB) Found: 443.0379 and 445.0383. Calcd for $C_{24}H_{16}O_2N_2Br$:
 443.0395 and 445.0378

5) ベンゼン/メタノール中

2,7-ジブプロモトロポン(4) (6.6 mg, 0.025 mmol)と DCA (5.7 mg, 0.025 mmol)をベンゼン/メタノール 9:1 (10 ml)溶液とし, 10 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 3 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, **5** (7%), **8** (5%)及び **11**(24%)を得た。



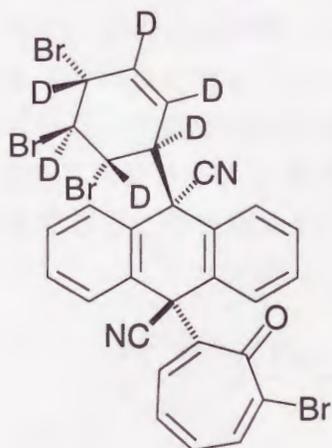
11 Colorless paltes
 mp 215 °C (Sublimed)
 1H NMR ($CDCl_3$) 7.03 (1H, t, $J=7.7$ Hz), 7.58 (4H, m), 7.76 (1H, dd, $J=7.7$ Hz),
 7.94 (2H, m), 7.99 (1H, dd, $J=7.7, 1.7$ Hz), 8.54 (2H, m),
 10.36 (1H, s)
 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) 52.0, 78.5, 111.6, 116.3, 122.2, 123.1, 123.9 (2C), 126.7 (2C),
 126.9, 129.0, 130.0 (2C), 130.1, 130.4, 131.4 (2C), 137.5,
 152.4, 188.0
 IR 2854, 1694, 1584, 1230, 970, 753 cm^{-1}
 MS m/z (%) (FAB) 349 (75), 307 (13), 289 (12), 228 (16), 154 (100), 136 (83)
 HRMS (FAB) Found: 349.0979. Calcd for $C_{23}H_{13}O_2N_2$: 349.0976

6) ベンゼン/水

2,7-ジブプロモトロポン(6.6 mg, 0.025 mmol)と DCA (5.7 mg, 0.025 mmol)をベンゼン/水 9:1 (10 ml)溶液とし, 10 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 亜硝酸ナトリウム溶液フィルターを通し, 3 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 化合物 **5** (2.9 mg, 30%)と **6** (2.5 mg, 25%)を得た。

7) 重ベンゼン中

2,7-ジプロモトロポン(4) (66 mg, 0.25 mmol)を重ベンゼン(100 ml)溶液とし, 30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO₂ 溶液フィルターを通し, 3.5時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ベンゼン)で精製し, 化合物 5 (3.9 mg, 5%), 6 (12.7 mg, 32%), 7-d (0.7 mg, 9%)を得た。



7-d	Colorless powders
mp	162-164 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	7.01 (1H, dd, <i>J</i> =10.8, 7.2 Hz), 7.19 (1H, t, <i>J</i> =8.0 Hz), 7.33-7.40 (3H, m), 7.48-7.53 (2H, m), 7.86 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.0 Hz), 7.92 (1H, dd, <i>J</i> =8.0, 1.0 Hz), 8.07 (1H, dd, <i>J</i> =8.9, 0.7 Hz)
MS <i>m/z</i> (%) (FAB)	739 (1), 737 (2), 735 (1), 414 (1), 413 (2), 412 (1), 411 (1), 154 (100)
MS <i>m/z</i> (%) (FAB)	741 (15), 739 (54), 737 (79), 735 (52), 733 (13), 414 (77), 413 (100), 412 (75), 411 (82)
HRMS (FAB)	Found: 740.8522, 738.8549, 736.8599, 734.8572, and 732.8597. Calcd for C ₂₉ H ₁₃ D ₆ ON ₂ Br ₄ [M+H]: 740.8536, 738.8547, 736.8567, 734.8583, and 732.8602

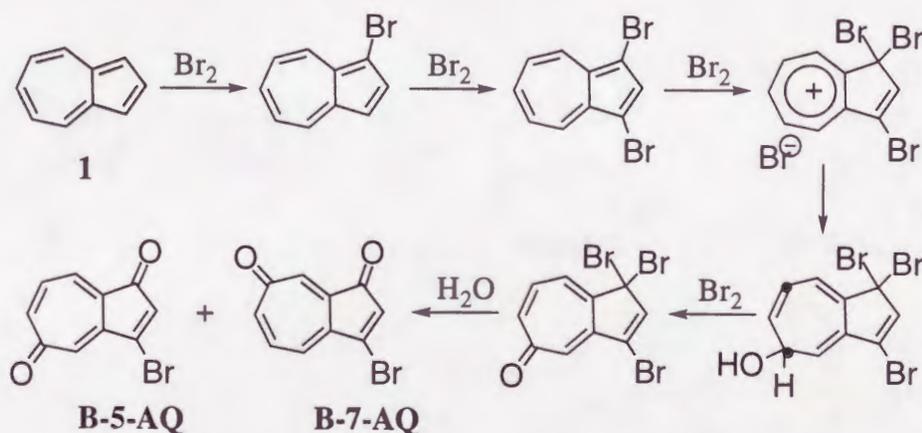
文献

- 1) J. Eriksen, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2659 (1978).
- 2) S. Wu, A. Mori, H. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 919.
- 3) D. F. Detar, R. A. J. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4742 (1958).
- 4) A. Streitwieser, R. H. Jagrow, R. C. Fahey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2326 (1958).

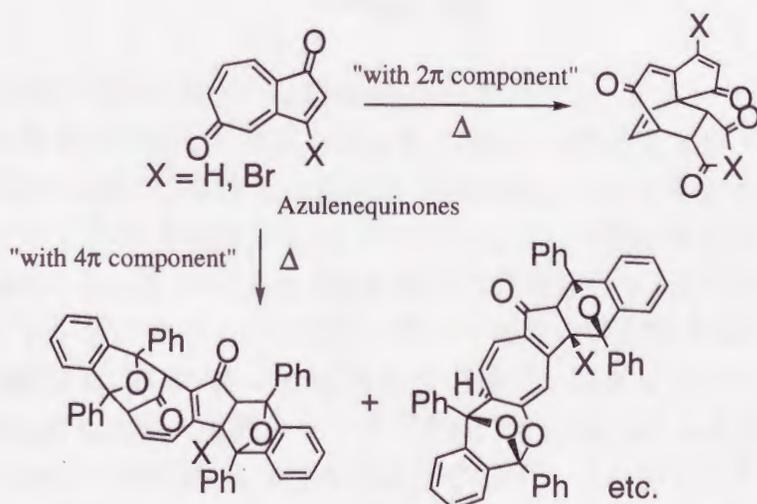
第四章 アズレンキノン類の光反応

第一節 序

アズレンキノンに関する研究は 1960 年代の Hafner 等の研究に始まり,¹⁾ 1984 年には, Scott 等が²⁾ 1,5- および 1,7-アズレンキノンを実験室で単離したが, その合成の収率の低さと大量合成には不向きであることから, アズレンキノンの反応性に関する研究は進んでいなかった。しかし, 近年, 野副等はアズレンの酢酸水溶液を臭素で処理することにより, 一段階で収率よく 3-プロモ-1,5-アズレンキノン(**B-5-AQ**)および 3-プロモ-1,7-アズレンキノン(**B-7-AQ**)を合成できることを見だし, それらの反応性を報告した。³⁾



Scheme 4-1

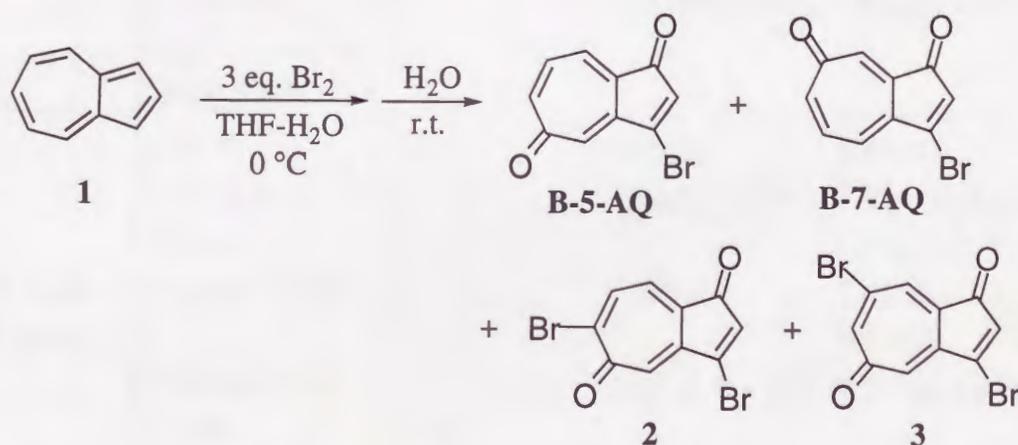


Scheme 4-2

巖等はこのアズレンキノン体を用いて、オレフィンとの熱反応⁴⁾ およびマロ
 ノニトリルやジアリールケテンとの反応⁵⁾ について報告している。熱による環
 状付加反応では、アズレンキノンは 2π 成分とは 4π 成分として働いた。付加反
 応はシクロペンタジエノン構造を分子中に形成しないような位置で起こった。
 また、 4π 成分とは 2π 、 6π 成分として反応し、このときもシクロペンタジエ
 ノン構造が形成できないように反応位置が選択された。アズレンキノンはトロポ
 ンとシクロペンテノン構造を有し、光化学的にトロポン誘導体として反応する
 か、キノン誘導体として反応するか興味深い。

本章では、これまで行われていなかったアズレンキノン類の光反応について
 検討した。

第二節 プロモアズレンキノン体の合成



Scheme 4-3

原料のプロモアズレンキノンは野副等の方法に従い、アズレン(1)の酢酸溶液
 に3等量の臭素を作用させて合成した。その際に、2種のジプロモアズレンキノ
 ン(2, 3)も単離できた。生成物2の構造は¹H NMR スペクトルの2種のシングレ
 ットのオレフィン水素{ δ 6.89 (1H, s), 7.25 (1H, s)}と一対のオレフィン水素{ δ
 7.12 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 8.15 (1H, d, $J=8.4$ Hz)}の存在から3,6-ジプロモ-1,5-アズ
 レンキノンと3,6-ジプロモ-1,7-アズレンキノンの可能性が考えられる。

また、生成物3は¹H NMR スペクトルの1種のシングレットのオレフィン水
 素{ δ 6.89 (1H, s)}と2種の遠隔カップリング{ δ 7.05 (1H, dd, $J=2.6, 0.7$ Hz), 7.48
 (1H, d, $J=0.7$ Hz), 7.50 (1H, d, $J=2.6$ Hz)}が存在することから3,7-ジプロモ-1,5-
 アズレンキノンまたは3,5-ジプロモ-1,7-アズレンキノンの可能性があるが、UV
 スペクトルの吸収波形がB-5-AQによく似ていることから両者とも1,5-アズレ
 ンキノンの誘導体と推定した。ジプロモ体3はアズレンと4.3等量の臭素から得

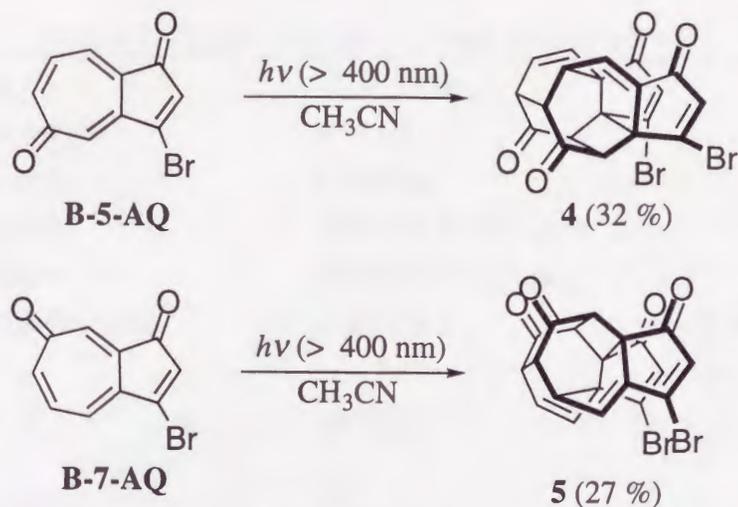
られているジブプロモ体と一致した。⁶⁾ しかしながら、野副らは **2** を得ておらず、アズレンキノンの生成機構の複雑さを反映している。

Table 4-1 Spectral Data of **B-5-AQ**, **B-7-AQ**, and Dibromoazulenequinones

	B-5-AQ	B-7-AQ	2	3
UV spectrum nm (ϵ)	391 (sh, 2600)	420 (sh, 200)	398 (sh, 2800),	393 (sh, 2000)
	369 (4900)	391 (4100)	374 (5400)	370 (4000)
	350 (5600)	373 (4300)	353 (7000)	352 (4900)
	334 (5600)	333 (sh, 7100)	341 (7000)	336 (4600)
	321 (5500)	315 (9000)	277 (20800)	319 (sh, 3900)
	306 (sh, 4800)	232 (32000)	266 (24300)	278 (sh, 20000)
	262 (20100)	225 (32000)	256 (sh, 21000)	266 (26500)
	252 (16600)		215 (sh, 13900)	257 (sh, 23200)
	243 (sh, 14100)			
	210 (16600)			
¹ H NMR δ (ppm)	6.78 (s)	6.81 (s)	6.89 (s)	6.89 (s)
	7.02 (ddd, 12.1, 2.6, 1.1 Hz)	6.92 (ddd 12.1, 2.6, 0.7 Hz)	7.12 (d, 8.4 Hz)	7.05 (dd, 2.6, 0.7 Hz)
	7.11 (d, 2.6 Hz)	7.04 (dd, 7.7, 0.7 Hz)	7.25 (s)	7.48 (dd, 1.8, 0.7 Hz)
	7.17 (dd, 12.1, 7.7 Hz)	7.18 (dd, 12.1, 7.7 Hz)	8.15 (d, 8.4 Hz)	7.50 (d, 2.6 Hz)
	7.31 (dd, 7.7, 1.1 Hz)	7.24 (d, 2.6 Hz)		
¹³ C NMR δ (ppm)	127.6, 133.6,	127.2, 132.9,	124.9, 129.3,	132.6, 132.8,
	134.5, 134.9,	134.1, 134.7,	134.1, 136.7,	133.2, 134.4,
	136.5, 144.3,	135.7, 141.3,	137.8, 144.0,	136.5, 143.1,
	144.4, 152.7,	142.3, 153.6,	145.6, 152.1,	145.7, 153.0,
	186.3, 189.7	187.4, 190.5	179.2, 189.3,	183.0, 188.5

第三節 3-プロモ-1,5-アズレンキノンのおよび 3-プロモ-1,7-アズレンキノンの光 2 量化反応

3-プロモ-1,5-アズレンキノンの(**B-5-AQ**)のアセトニトリル溶液に、0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し、400 W 高圧水銀灯を用いて光照射した。その結果、単一の生成物 **4** が 32% の収率で得られた。



Scheme 4-4

生成物 **4** の構造は、マスペクトルより 2 量体であることが予測された。また、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルより 5 種のメチン水素{ δ 2.89 (1H, td, $J=8.8, 1.8$ Hz), 2.91 (1H, dd, $J=8.8, 7.1$ Hz), 3.25 (1H, ddd, $J=8.8, 7.1, 2.1$ Hz), 3.38 (1H, dd, $J=9.0, 2.1$ Hz), 4.23 (1H, dd, $J=9.0, 1.8$ Hz)}と 5 員環上の 2 種のシングレットのオレフィン水素{ δ 5.96 (1H, s), 6.25 (1H, s)}, その他 3 種のオレフィン水素{ δ 5.76 (1H, dd, $J=8.4, 7.1$ Hz), 5.79 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 7.01 (1H, d, $J=7.1$ Hz)}が存在し、シクロペンテン部が反応に関与していないことが分かった。また、デカップリング実験より、Figure 4-1 のような水素のつながりがわかり、**B-5-AQ** が head-to-head (HH) で 2 量化した **4** 式が導かれた。

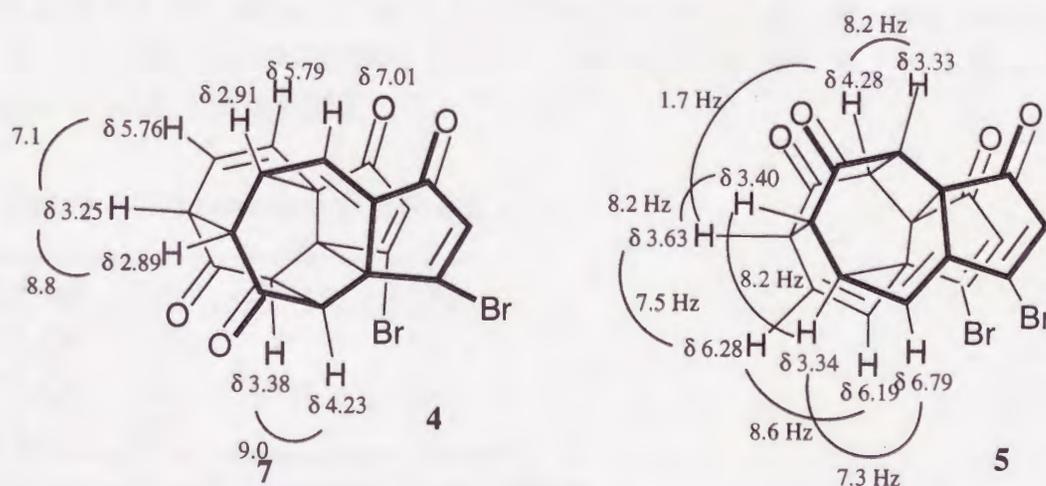


Figure 4-1

2 量体 **4** をベンゼンで再結晶して単結晶を得ることができたので X 線結晶構造解析し、Figure 4-2 にその結果を示した。

Table 4-2. Crystal Data and Structure Refinement for **4**

Formula	$C_{20}H_{10}O_4Br_2$	
Formula weight	474.10	
Crystal color	Colorless	
Melting point	169-170 °C (decomp)	
Crystal size	0.45x0.15x0.04 mm	
Unit cell dimensions	a=8.774(2)	b=24.541(5)
	c=7.799(10) Å	$\beta=104.964(14)^\circ$
Volume, V	1622.4(5) Å ³	
Z	4	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/a$	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0393	
$\omega R(F^2)$	0.1069	

次に、3-プロモ-1,7-アズレンキノン(**B-7-AQ**)も同条件で光照射し、同様の形式で付加した2量体 **5** を27%の収率で得た。化合物 **5** の構造は、マススペクトル(m/z 474)から2量体であることが予測された。¹H NMR スペクトルから2つのシクロペンテノンのシングレットのオレフィン水素{ δ 6.36 (2H, s)}, 一対のオレフィン水素{ δ 6.19 (1H, d, $J=8.6$ Hz), 6.28 (1H, dd, $J=8.6, 7.5$ Hz)}と続くメチンプロトン{ δ 3.63 (1H, ddd, $J=8.2, 7.5, 1.7$ Hz), 3.40 (1H, td, $J=8.2, 2.4$ Hz)}, さらにそれらと遠隔カップリングした2種のメチン水素{ δ 3.33 (1H, dd, $J=8.2, 2.4$ Hz), 4.28 (1H, dd, $J=8.2, 1.7$ Hz)}, また δ 3.40のメチン水素に続く{ δ 3.34 (1H, dd, $J=8.2, 7.3$ Hz)}のメチン水素とオレフィン水素{ δ 6.79 (1H, d, $J=7.3$ Hz)}から Figure 4-1 に示す構造を推定した。

Table 4-3 Photoreaction of **B-5-AQ**

Solvent	Time	Additive	4 (%)
CH ₃ CN	3.5	—	32
CH ₃ CN	3.5	DCA	30
CH ₂ Cl ₂ *	3.5		4

* Irradiation through the wavelength than 400 nm

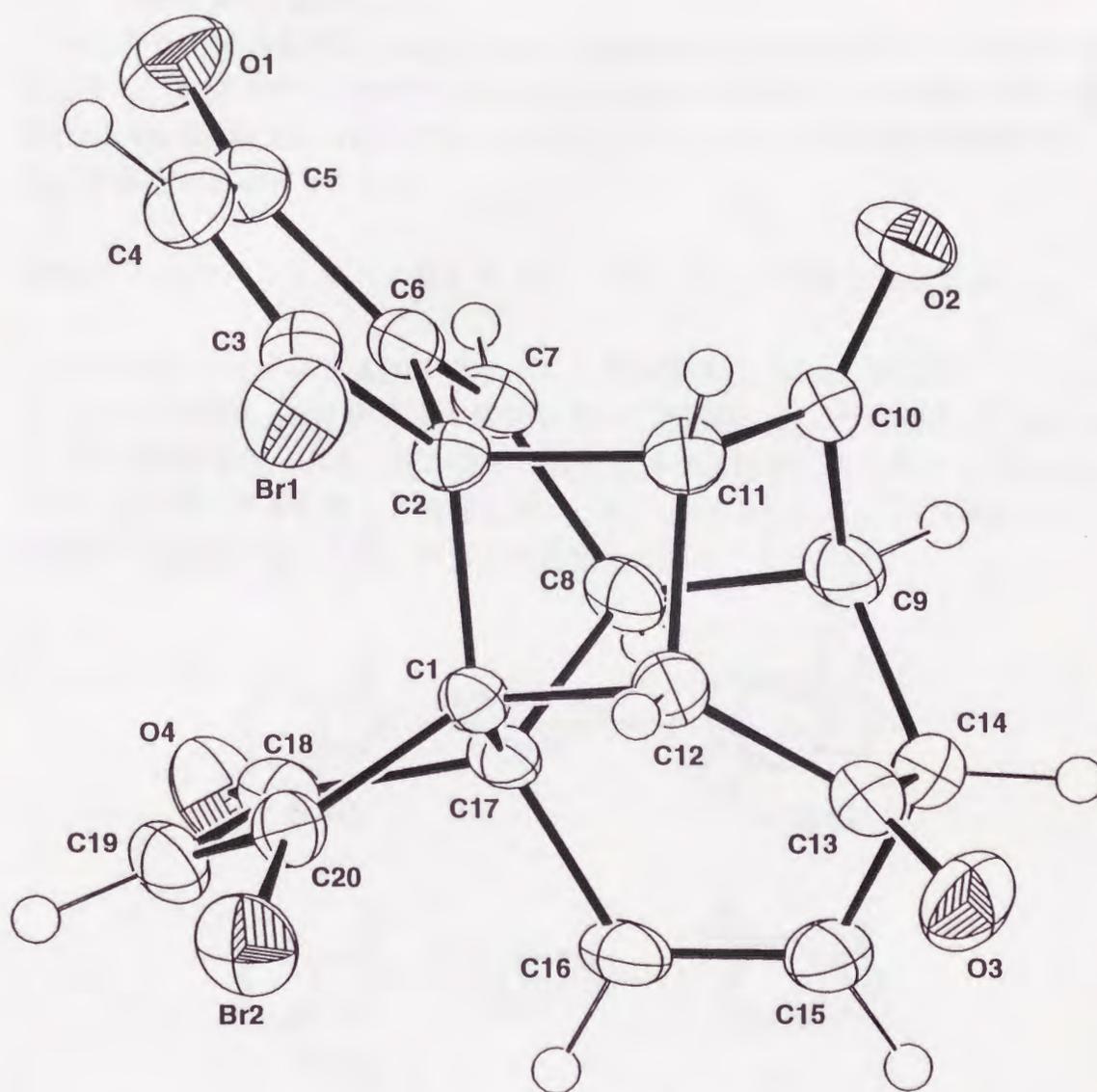


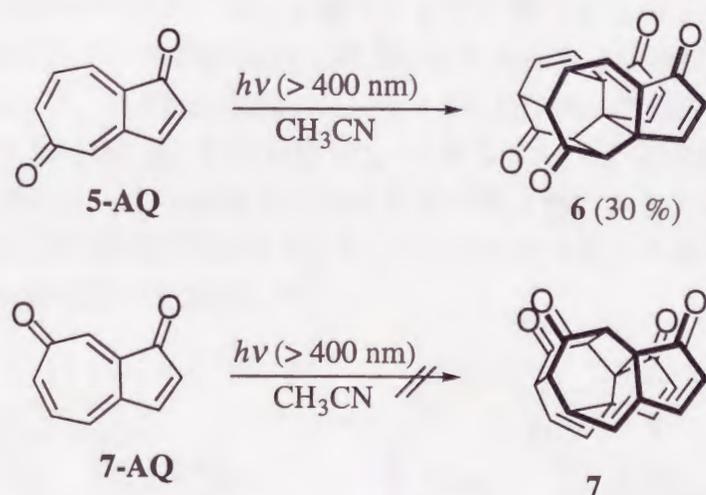
Figure 4-2. X-Ray crystallographic analysis of head-to-head dimer 4. ORTEP drawing of the molecule showing 50% probability displacement ellipsoids.

また、**B-5-AQ** をジクロロメタン中で、0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し、400 W 高圧水銀灯を用いて照射したところ、単一の生成物 **4** が得られたが、収率は4%と低かった。

DCA 存在下での照射も検討したが、生成物は DCA が存在していない時と変化はなく、**4** が 30% の収率で得られた。これはアズレンキノン自身の紫外可視吸収が 400 nm 以上にも存在することから、アズレンキノン体が直接励起され、反応するためと考えられる。

第四節 1,5-アズレンキノンおよび 1,7-アズレンキノンの光 2 量化反応

1,5-アズレンキノン(**5-AQ**)のアセトニトリル溶液に、0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し、400 W 高圧水銀灯を用いて照射した。その結果、生成物 **6** が 30% の収率で得られた。化合物 **6** の構造は **B-5-AQ** から得られた 2 量体 **4** のスペクトルデータを比較して決定した。一方、1,7-アズレンキノン(**7-AQ**)からも同条件で照射を行ったが、不溶性の茶褐色の固体となった。

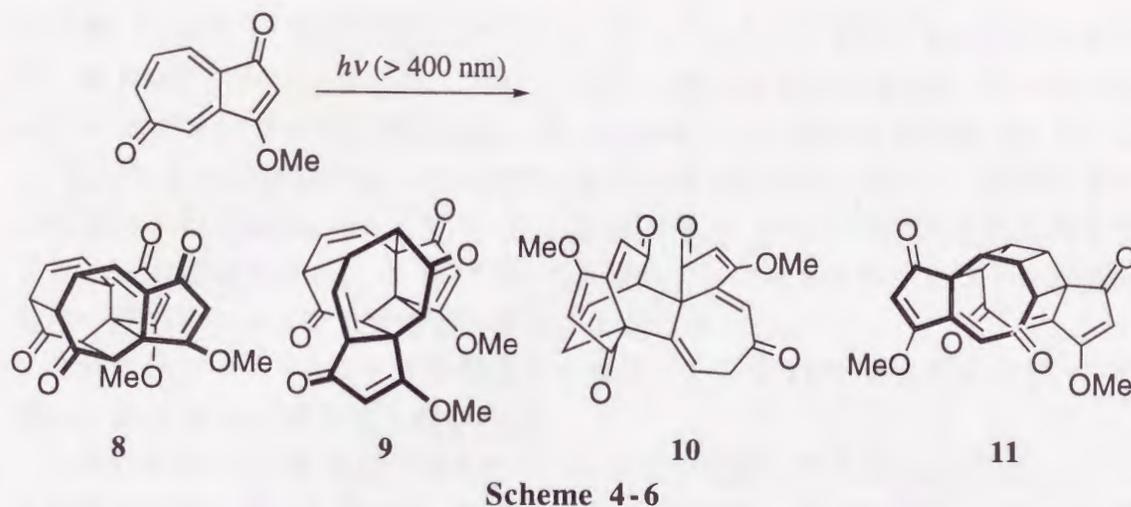


Scheme 4-5

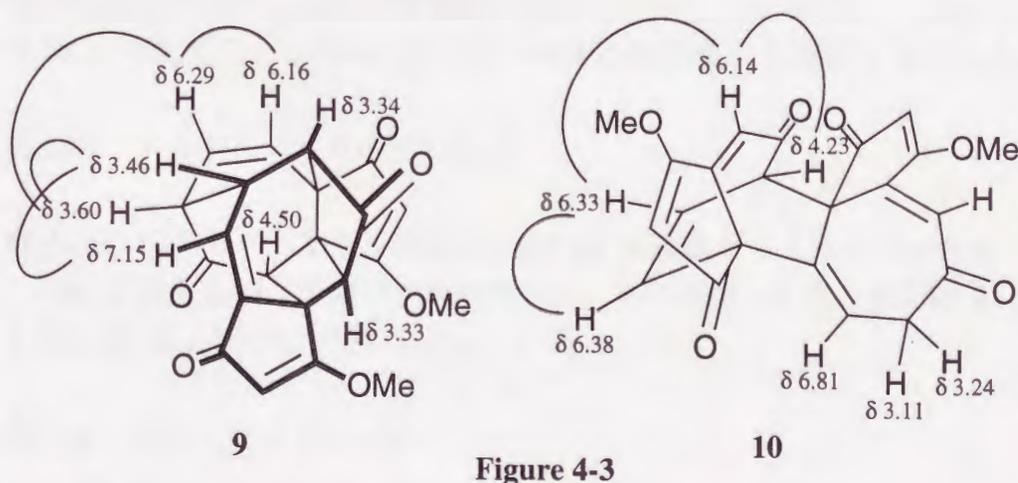
第五節 3-メトキシ-1,5-アズレンキノンの光 2 量化反応と溶媒効果

第一項 ジクロロメタン中での反応

3-メトキシ-1,5-アズレンキノン(**M-5-AQ**)のジクロロメタン溶液に、0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し、400 W 高圧水銀灯を用いて照射した。その結果、生成物 **8**, **9**, **10** がそれぞれ 6, 10 および 24% の収率で得られた。



生成物 **8** は ^1H NMR スペクトルの比較により、**4** と同形式で付加したものと推定した。生成物 **9** の構造は、 ^{13}C NMR スペクトルより 10 種の sp^3 炭素と 4 種のカルボニル炭素 (δ 188.0, 195.1, 201.0, 207.4) と 8 種の sp^2 炭素が存在していることマススペクトルの分子イオンピーク (m/z 376) から 2 量体であることが示唆された。 ^1H NMR スペクトルより 2 種のメトキシ基の水素 δ 3.96 (3H, s), 3.99 (3H, s) と 5 種のメチン水素 (δ 3.33 (1H, br s), 3.34 (1H, dd, $J=12.1, 1.7$ Hz), 3.46 (1H, ddd, $J=12.1, 7.7, 5.5$ Hz), 3.60 (1H, m), 4.50 (1H, s)), 2 種の 5 員環上のオレフィン水素 (δ 5.23 (1H, s), 5.52 (1H, s)), 一対のオレフィン水素 (δ 6.16 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J=8.8, 8.1$ Hz)) とその他 1 種のオレフィン水素 (δ 7.15 (1H, d, $J=7.7$ Hz)) の存在がわかった。さらに、デカップリング実験により、Figure 4-3 のような水素の配列を推定した。

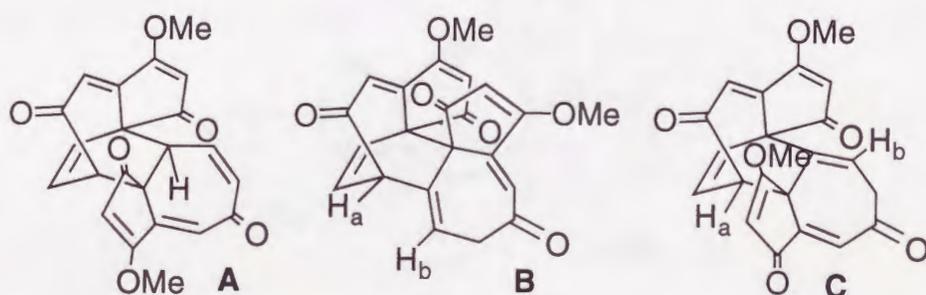


生成物 **10** の構造は、 ^{13}C NMR スペクトルの 6 種の sp^3 炭素、4 種のカルボニ

ル炭素, 12種の sp^2 炭素の存在とマスペクトルにより2量体であることがわかり, $^1\text{H NMR}$ スペクトルより, 2種のメトキシ基の水素{ δ 3.99 (3H, s), 4.07 (3H, s)}, 一対のオレフィン水素{ δ 6.33 (1H, dd, $J=8.4, 7.3$ Hz), 6.38 (1H, dd, $J=8.4, 1.5$ Hz)}とそれに連続するメチン水素{ δ 4.23 (1H, dm, $J=7.3$ Hz)}, 一対のメチレン水素{ δ 3.11 (1H, dd, $J=10.6, 3.3$ Hz), 3.24 (1H, d, $J=10.6$ Hz)}とそれに続くオレフィン水素{ δ 6.81 (1H, d, $J=3.3$ Hz)}, 3種のシングレットのオレフィン水素の他に一種のオレフィン水素の存在することがわかった。

これらのスペクトルデータを満足する構造式として **10** が考えられたが, この外にも **B** と **C** 式の可能性も残された。

しかしながら, NOE 実験で δ 4.23 の H_a 水素を照射しても δ 6.81 の H_b のピーク強度が増加しないことから, **B** 式を除外した。次に, H_b の化学シフトが低磁場に現れることに着目して, 分子模型から **C** 式より **10** の方が隣接のシクロペンテンオン環のカルボニル基の磁気異方性をより強く受けるので, **10** が妥当と結論した。



この **10** は一次生成物ではなく, **M-5-AQ** がトランス縮環した[4+2]付加体 **A** が環の歪みのために二重結合が移動したと考えられる。このような例はトロポンと DCA の光反応から得られたトランス[4+2]付加体でも観測されている。⁷⁾

第二項 アセトニトリル中での反応

M-5-AQ のアセトニトリル溶液に, 0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し, 400 W 高圧水銀灯を用いて光照射した。その結果, 2種の生成物 **8**, **10** がそれぞれ 24 および 7% で得られた。

第三項 アセトン中での反応

M-5-AQ のアセトン溶液に, 0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し, 400 W 高圧水銀灯を用いて光照射した。その結果, 3種の生成物 **8**, **9**, **10** がそれ

ぞれ 21, 9 および 6% の収率で得られた。

第四項 ベンゼン中での反応

M-5-AQ のベンゼン溶液に、0.7 M 亜硝酸ナトリウムフィルターを通し、400 W 高圧水銀灯を用いて照射した。その結果、**9**、**10** と共に新たな **11** がそれぞれ 24, 27 および 6% の収率で得られた。

生成物 **11** の構造はマススペクトルの分子イオンピーク { m/z 377 ($M+1$)} と ^{13}C NMR スペクトルで 11 種の炭素が存在することから対称な構造の 2 量体であることが推測できる。 ^1H NMR スペクトルから 2 種のオレフィン水素 { δ 5.62 (2H, s), 6.49 (2H, d, $J=2.0$ Hz)} と 3 種のメチン水素 { δ 3.17 (2H, tdd, $J=5.3, 3.3, 1.3$ Hz), 3.33 (2H, m), 3.73 (2H, t, $J=5.3$ Hz)} が存在し、デカップリング実験により Figure 4-4 に示す構造と推定した。

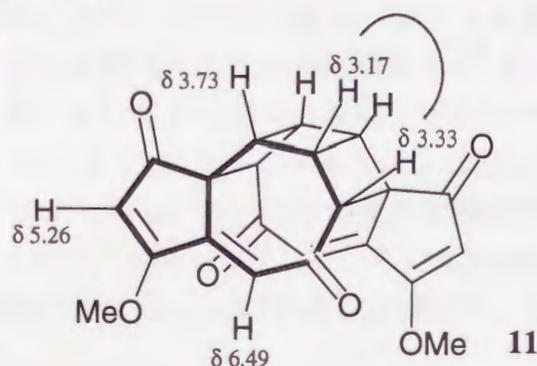


Figure 4-4

これらの結果を Table 4-4 にまとめた。

Table 4-4 Solvent Effects on Product Distribution of **M-5-AQ**

Solvent	Time (h)	8	9	10	11
Benzene	5.5	—	27	24	6
CH_2Cl_2	5.5	6	10	24	—
Acetone	5.5	21	6	9	—
CH_3CN	5.5	24	—	7	—

第六節 溶媒効果

Table 4-4 に示したように、極性溶媒中では head-to-head (HH) 体 **8** が主に得られた。溶媒の極性が減少すると、head-to-tail (HT) 体 **9** と **11** が増加した。

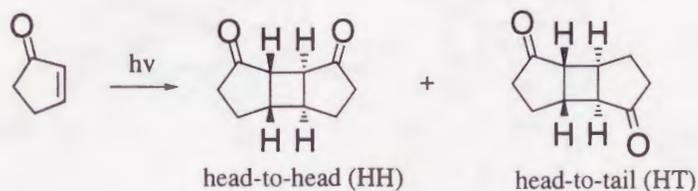


Table 4-5. Ratio of HT and HH

Concentration Solvent	Concentration			
	Neat	6.2 M	1.2 M	0.12 M
Neat	1.1			
Cyclohexane		2.0	4.7	6.4
Isopropyl alcohol		1.6	2.2	2.1
Ethanol		1.4	1.7	4.3
Methanol		1.9	1.9	1.9

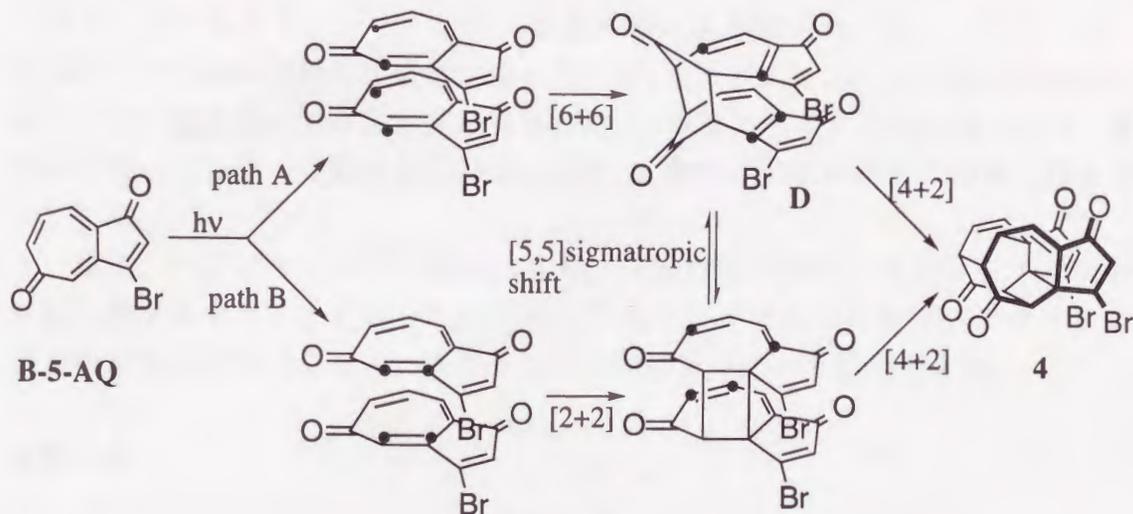
この傾向は2-シクロヘキセノンや2-シクロペンテノンなどの光2量反応と類似している。⁸⁾ これらは非極性溶媒中では双極子-双極子相互作用を減少するためにHT配列するが、極性溶媒中では溶媒和できるのでHH配列が可能となるためと説明されている。また、2-シクロアルケノンの濃度が増加すると、HH/HTの比が増加することも知られている。これは濃度が増加すると、微視的な極性が増加するためと考えられている。しかしながら、**M-5-AQ**の場合、濃度を0.005 mol/cm³から0.03 mol/cm³にすると、HT/HH比が増加し、2-シクロアルケノンとは逆の傾向を示した。

Table 4-6. Concentration Effects on Product Distribution of **M-5-AQ**

Concentration (mol / dm ³)	5	6	7	HT/HH
0.005	17	17	11	1.6
0.01	12	16	19	2.9
0.03	9	12	23	3.9

第七節 反応機構

B-5-AQをパイレックスフィルターを通した場合(27%)と亜硝酸ナトリウムフィルターを通した場合(32%)ではほとんど同じ結果が得られたので、HH体は最低励起状態から生成したことになる。



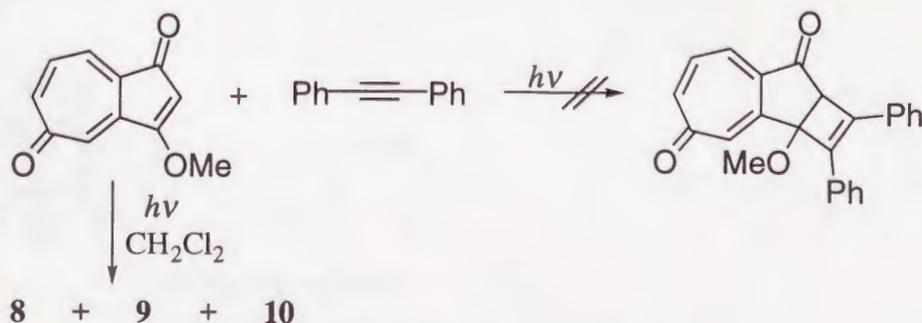
Scheme 4-7

2量体の立体化学は **10** 以外はシンである。この結果も、2-シクロアルケンが三重項状態を経てアンチ体を与えるのと異なっている。アズレンキノンの場合、アンチ体が生成しても反応条件下では逆反応することも考えられたが、シン体では分子内で[4+2]付加し、生成物を与えた。

この HH 体の生成メカニズムは次のように推測した。まず[6+6] π 付加反応が起こり、続いて分子内 Diels-Alder 反応が起こる path A と、最初に[2+2] π 付加反応が起こり、続いて Diels-Alder 反応が起こる path B の2種類が考えられる。しかしながら、path A の[6+6] π 付加体 **D** には不安定なシクロペンタジエノン構造が存在するので、path B が妥当と考えている。

第八節 分子間付加反応の検討

電子豊富なオレフィンまたはアセチレンとの分子間[2+2]付加反応を試みたが、いずれも **M-5-AQ** の2量体が生成してしまい、望む反応は起こらなかった。



Scheme 4-8

以上、プロモアズレンキノンからは HH 体のみが得られたが、メトキシアズレンキノンからは複数の生成物が得られたり、1,7-アズレンキノン体が不活性であるなど、置換基により反応性が異なった。2-シクロアルケノンと比べると、最初の付加の立体化学や濃度効果が異なるが、2 量化は三重項状態を経由したと考えている。

一般に、ベンゾキノンで代表されるキノン類は種々のオレフィンやアセチレン類と光反応することが知られている。アズレンキノンの場合は、アセチレン類との付加反応は起こらず、よりトロポンの性質に近いと結論できる。

実験の部

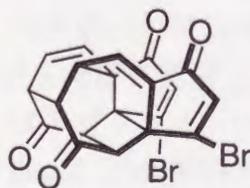
アズレンの臭素化

アズレン(501mg, 0.391 mmol)をテトラヒドロフラン(THF)/水 (5:1, 12 ml) に溶解させ、0 °C で酢酸 2 ml に溶かした臭素 (188 mg) を滴下した。1 時間攪拌した後、10 ml の水を加え 1 夜攪拌した。反応後、減圧下 THF を留去し、残った水溶液をジクロロメタン 30 ml で 3 回抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウムと水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。有機層は減圧濃縮し、残渣はフロリジルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)で分離し、**B-5-AQ** (50.1 mg, 0.211 mmol, 54%), **B-7-AQ** (23.3 mg, 0.098 mmol, 25%), **2** (2.3 mg, 2%), **3** (2.0 mg, 2%) を得た。

3-プロモ-1,5-アズレンキノン(**B-5-AQ**)の光反応

1) アセトニトリル中

B-5-AQ (120 mg, 0.5 mmol)をアセトニトリル(100 ml)溶液とし、30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、0.7 M NaNO₂ 溶液フィルターを通し 3.5 時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し、生成物 **4** (38 mg, 0.80 mmol, 32%)を得た。



4 Colorless crystals
 mp 169-170 °C (decomp)
¹H NMR (CDCl₃/C₆D₆) 2.89 (1H, td, J=8.8, 1.8 Hz), 2.91 (1H, dd, J=8.8, 7.1 Hz),

	3.25 (1H, ddd, $J=8.8, 7.1, 2.1$ Hz), 3.38 (1H, dd, $J=9.0, 2.1$ Hz), 4.23 (1H, dd, $J=9.0, 1.8$ Hz), 5.76 (1H, dd, $J=8.4, 7.1$ Hz), 5.79 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 5.96 (1H, s), 6.25 (1H, s), 7.01 (1H, d, $J=7.1$ Hz)
^{13}C NMR (CDCl_3)	39.3, 48.3, 48.8, 50.1, 54.6, 63.5, 66.4, 68.4, 127.2, 134.8, 135.1, 138.0, 140.0, 142.6, 152.7, 158.9, 186.1, 191.4, 200.1, 201.7
IR (KBr)	1728, 1702, 1569, 1530 cm^{-1}
MS m/z (%)	474 (0.4), 418 (1.0), 238 (13), 237 (13), 236 (14), 210 (17), 209 (12), 208 (18), 129 (100)
EA	Found: C, 50.41, H, 2.35%; Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$: C, 50.65, H, 2.13%

2) ジクロロメタン中 400 nm 以上の光照射

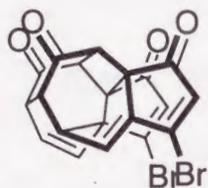
B-5-AQ (15 mg, 0.063 mmol)をジクロロメタン(10 ml)溶液とし, 15 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 3.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, **4** (0.4 mg, 4%)を得た。原料を 4.9 mg 回収した。

3) アセトニトリル DCA 存在下の光反応

B-5-AQ (60 mg, 0.25 mmol)と DCA (23 mg, 0.10 mmol)をアセトニトリル (100 ml) 溶液とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 3.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, **4** (18 mg, 0.38 mmol, 30%)を得た。

3-プロモ-1,7-アズレンキノン(**B-7-AQ**)の光反応

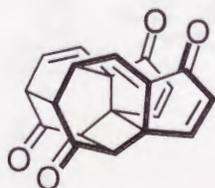
B-7-AQ (80 mg, 0.34 mmol)をアセトニトリル(100 ml)溶液とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 3.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 生成物 **5** (18.5 mg, 0.039 mmol, 23%)を得た。



5	Colorless crystals
mp	228-229 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	3.33 (1H, dd, <i>J</i> =8.2, 2.4 Hz), 3.34 (1H, dd, <i>J</i> =8.2, 7.3 Hz), 3.40 (1H, td, <i>J</i> =8.2, 2.4 Hz), 3.63 (1H, ddd, <i>J</i> =8.2, 7.5, 1.7 Hz), 4.28 (1H, dd, <i>J</i> =8.2, 1.7 Hz), 6.19 (1H, d, <i>J</i> =8.6 Hz), 6.28 (1H, dd, <i>J</i> =8.6, 7.5 Hz), 6.36 (2H, s), 6.79 (1H, d, <i>J</i> =7.3 Hz)
¹³ C NMR (CDCl ₃)	42.7, 44.9, 49.05, 49.08, 52.7, 54.6, 61.3, 65.1, 128.0, 129.1, 134.4, 134.7, 135.2, 143.5, 149.6, 158.8, 192.3, 192.6, 195.8, 202.0
IR (KBr)	1719, 1700, 1657, 1553, 1253 cm ⁻¹
MS(%)	474 (1.7), 447 (10), 446 (22), 445 (18), 339 (18), 338 (13), 337 (18), 311 (8), 309 (7), 202 (100), 201 (19), 200 (86)
EA	Found: C, 50.56, H, 2.41%. Calcd for C ₂₀ H ₁₀ O ₄ Br ₂ : C, 50.65, H, 2.13%

1,5-アズレンキノン(5-AQ)の光反応

5-AQ (15 mg, 0.095 mmol)をアセトニトリル(15 ml)溶液とし、30分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い、0.7 M NaNO₂ 溶液フィルターを通し2時間光照射した。反応後、溶媒を減圧下にて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し、生成物 6 (4.5 mg, 0.014 mmol, 30%)を得た。



6	Colorless crystals
mp	162-163 °C (decomp)
¹ H NMR (CDCl ₃)	2.83 (1H, td, <i>J</i> =8.2, 2.2 Hz), 2.88 (1H, dd, <i>J</i> =8.2, 7.2 Hz), 2.92 (1H, dd, <i>J</i> =8.2, 2.2 Hz), 3.24 (1H, dd, <i>J</i> =8.2, 7.7 Hz), 3.44 (1H, d, <i>J</i> =8.2 Hz), 5.44 (1H, d, <i>J</i> =5.9 Hz), 5.74 (1H, dd, <i>J</i> =8.4, 7.7 Hz), 5.84 (1H, d, <i>J</i> =8.4 Hz), 5.96 (1H, d, <i>J</i> =5.9 Hz), 6.56 (1H,

^{13}C NMR (CDCl_3)	d, $J=5.9$ Hz), 6.67 (1H, d, $J=5.9$ Hz), 6.97 (1H, d, $J=7.2$ Hz) 39.9, 48.3, 49.4, 51.3, 54.3, 57.5, 59.9, 63.8, 126.3, 131.9, 135.9, 137.4, 138.7, 139.2, 152.9, 161.3, 191.0, 192.9, 202.5, 204.7
IR (KBr)	3052, 2958, 1736, 1703, 1652, 1230 cm^{-1}
MS m/z (%)	316 (0.5), 288(11), 260 (26), 231 (25), 203 (31), 202 (34), 158 (38), 130 (64), 102 (100)
EA	Found: C, 75.98, H, 3.91%. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$: C, 75.94, H, 3.82%

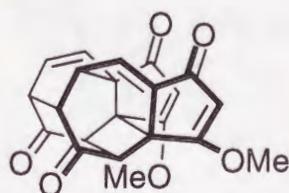
1,7-アズレンキノン(7-AQ)の光反応

7-AQ (7 mg, 0.044 mmol)をアセトニトリル (10 ml)溶液とし, 30 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し, 1 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, ^1H NMR スペクトルで確認したところ, 重合体となっていた。

3-メトキシ-1,5-アズレンキノン(M-5-AQ)の光反応

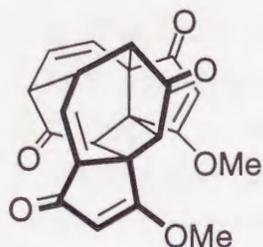
1) ジクロロメタン中

M-5-AQ (15 mg, 0.08 mmol)をジクロロメタン(10 ml)溶液とし, 15 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 生成物 **8** (0.7 mg, 6%), **9** (1.2 mg, 10%), **10** (2.9 mg, 24%)を得た。原料を 3.0 mg 回収した。

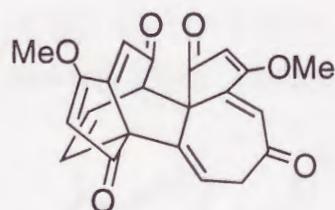


8	Colorless crystals
mp	232-234 $^{\circ}\text{C}$ (decomp)
^1H NMR (CDCl_3)	3.32 (2H, m), 3.46 (1H, dd, $J=8.4, 2.2$ Hz), 3.62 (1H, m), 3.87 (3H, s), 3.92 (3H, s), 4.18 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz), 5.69 (1H, s), 6.19 (1H, dd, $J=8.4, 7.3$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J=8.4, 1.1$ Hz), 7.14 (1H, m)
^{13}C NMR (CDCl_3)	29.3, 39.6, 47.6, 49.1, 53.6, 58.92, 59.0 (2C), 59.1, 63.9, 101.3, 108.7, 108.8, 126.2, 134.7, 136.7, 182.3, 184.3, 187.7,

193.4, 200.8, 202.9
 IR (KBr) 3084, 2942, 1711, 1660, 1593, 1352, 1223 cm^{-1}
 MS m/z (%) 376 (26), 188 (24), 160 (100), 102 (72)
 HRMS Found: m/z 376.0947. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$: 376.0940



9 Colorless crystals
 mp 158-160 $^{\circ}\text{C}$ (decomp)
 ^1H NMR (CDCl_3) 3.33 (1H, br s), 3.34 (1H, dd, $J=12.1, 1.7$ Hz), 3.46 (1H, ddd, $J=12.1, 7.7, 5.5$ Hz), 3.60 (1H, m), 3.96 (3H, s), 3.99 (3H, s), 4.50 (1H, s), 5.23 (1H, m), 5.52 (1H, m), 6.16 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J=8.8, 8.1$ Hz), 7.15 (1H, d, $J=7.7$ Hz)
 ^{13}C NMR (CDCl_3) 37.2, 45.4, 49.0, 50.0, 53.1, 55.4, 57.2, 59.5, 59.7, 62.7, 100.6, 107.7, 128.3, 129.0, 132.8, 134.2, 142.3, 183.6, 186.9, 188.0, 195.1, 201.0, 207.4
 IR (KBr) 3080, 2936, 1742, 1700, 1656, 1579, 1377, 1224 cm^{-1}
 MS m/z (%) 376 (17), 320 (100), 305 (38), 226 (37), 189 (35), 102 (58)
 HRMS Found : m/z 376.0937. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$: 376.0940



10 Colorless crystals
 mp 92-93 $^{\circ}\text{C}$
 ^1H NMR (CDCl_3) 3.11 (1H, dd, $J=10.6, 3.3$ Hz), 3.24 (1H, d, $J=10.6$ Hz), 3.99(3H, s), 4.07(3H, s), 4.23 (1H, dm, $J=7.3$ Hz), 5.69 (1H, s), 5.90 (1H, s), 6.14 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 6.33 (1H, dd, $J=8.4, 7.3$ Hz), 6.38 (1H, dd, $J=8.4, 1.5$ Hz), 6.47(1H, s), 6.81 (1H, d, $J=3.3$ Hz)
 ^{13}C NMR (CDCl_3) 43.1, 49.7, 50.6, 54.7, 58.9, 60.4, 107.4, 110.9, 120.6, 121.0, 128.3, 134.6, 134.9, 135.4, 141.9, 151.7, 177.9, 179.6, 188.8,

	195.0, 195.2, 199.4
IR (KBr)	2940, 1702, 1669, 1573, 1327, 1226 cm^{-1}
MS(%)	376 (15), 248 (56), 305(9), 189(13), 159(100), 102(93)
HRMS	Found : m/z 377.1029. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_6$ [M+H]: 377.1025

2) アセトニトリル中

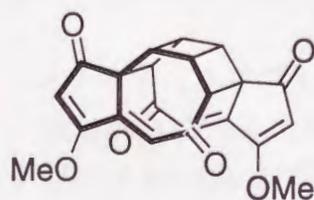
M-5-AQ (15 mg, 0.08 mmol)をアセトニトリル(10 ml)溶液とし, 15分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 生成物 **8** (2.6 mg, 24%), **10** (0.8 mg, 7%)を得た。原料を 4.2 mg 回収した。

3) アセトン中

M-5-AQ (15 mg, 0.08 mmol)をアセトン(10 ml)溶液とし, 15分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 生成物 **8** (2.4 mg, 21%), **9** (0.7 mg, 6%), **10** (1.0 mg, 9%)を得た。原料を 3.5 mg 回収した。

4) ベンゼン中

M-5-AQ (15 mg, 0.08 mmol)をベンゼン(10 ml)溶液とし, 15分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 生成物 **9** (2.7 mg, 27%), **10** (2.4 mg, 24%), **11** (0.4 mg, 6%)を得た。原料を 5.0 mg 回収した。



11	Colorless crystals
mp	132- 134 $^{\circ}\text{C}$ (decomp)
^1H NMR (CDCl_3)	3.17 (2H, tdd, $J=5.3, 3.3, 1.3$ Hz), 3.33 (2H, m), 3.73 (2H, t, $J=5.3$ Hz), 3.97 (6H, s), 5.62 (2H, s), 6.49 (2H, d, $J=2.0$ Hz)
^{13}C NMR (CDCl_3)	43.5 (2C), 45.3 (2C), 53.8 (2C), 57.3 (2C), 59.0 (2C), 108.7 (2C), 123.3 (2C), 149.8 (2C), 177.8 (2C), 199.9 (2C), 200.7

	(2C)
IR (KBr)	2940, 1703, 1658, 1590, 1327, 1204 cm^{-1}
MS m/z (%)	
HRMS	Found : m/z 377.1018. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_6$ [M+H]: 377.1025

3-メトキシ-1,5-アズレンキノン(M-5-AQ)の光反応の濃度効果

1) 0.005 M

M-5-AQ (9.4 mg, 0.05 mmol)をジクロロメタン(10 ml)溶液とし, 20 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 化合物 **8** (1.4 mg, 17%), **9** (1.4 mg, 17%), **10** (0.9 mg, 11%)を得た。原料を 1.0 mg 回収した。

b) 0.010 M

M-5-AQ (18.8 mg, 0.10 mmol)をジクロロメタン(10 ml)溶液とし, 20 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 化合物 **8** (2.0 mg, 12%), **9** (2.6 mg, 16%), **10** (3.1 mg, 19%)を得た。原料を 2.3 mg 回収した。

c) 0.030 M

M-5-AQ (56.4 mg, 0.30 mmol)をジクロロメタン(10 ml)溶液とし, 20 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 5.5 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 化合物 **8** (4.2 mg, 9%), **9** (5.7 mg, 12%), **10** (10.8 mg, 23%)を得た。原料を 9.3 mg 回収した。

3-メトキシ-1,5-アズレンキノン(M-5-AQ)とジフェニルアセチレンの光反応

M-5-AQ (20 mg, 0.106 mmol)とジフェニルアセチレン(189 mg, 1.06mmol)をジクロロメタン(20 ml)溶液とし, 20 分間窒素ガスを通気した。400 W 高圧水銀灯を用い, 0.7 M NaNO_2 溶液フィルターを通し 3 時間光照射した。反応後, 溶媒を減圧下にて留去し, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル 4:1)で精製し, 化合物 **8** (0.6 mg, 5%), **9** (1.8 mg, 16%), **10** (1.0 mg, 9%)を得た。原料を 8.6 mg 回収した。

文献

- 1) K. Hafner, K. H. Vople, G. Ploss, C. Konig, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **661** 52 (1963).
- 2) L. T. Scott, P. Grutter, R. E. Cham, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4852 (1984); L. T. Scott, C. M. Adam, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4857 (1984).
- 3) T. Nozoe, H. Takeshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1149 (1996).
- 4) T. Nozoe, H. Takeshita, Y. Z. Yan, A. Mori, *Synlett*, **1995**, 375; H. Takeshita, Y. Z. Yan, N. Kato, A. Mori, T. Nozoe, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5195 (1995); H. Takeshita, Y. Z. Yan, N. Kato, A. Mori, H. Wakabayashi, T. Nozoe, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5199 (1995).
- 5) A. Mori, Y. Z. Yan, H. Takeshita, T. Nozoe, *Chem. Lett.*, **1997**, 689.
- 6) T. Nozoe, H. Wakabayashi, K. Shindo, T. Kurihara, S. Ishikawa, M. Kageyama, *Chem. Lett.*, **1995**, 25.
- 7) S. Wu, A. Mori, H. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 919.
- 8) J. J. Ruhlen, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4944 (1967).

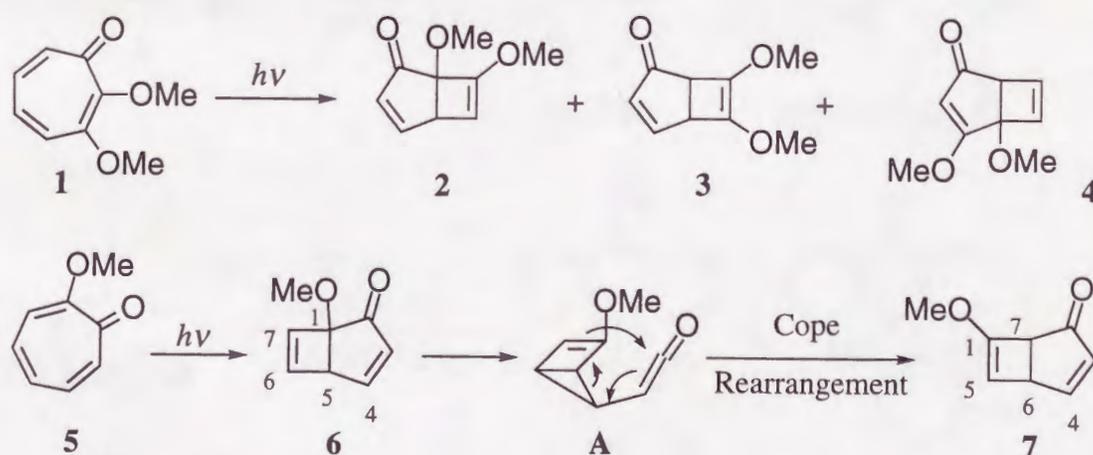
第五章 結論

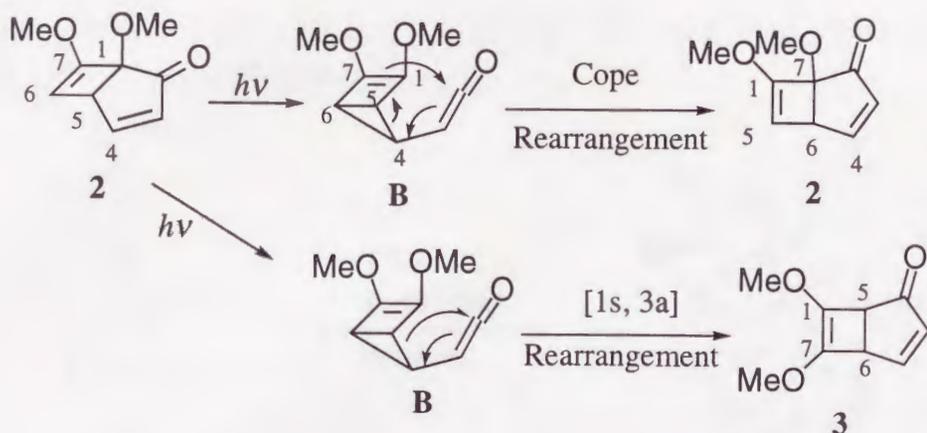
トロポノイドの光化学は1960年代に積極的に行われ、¹⁾ Woodward-Hoffmann 則の実験的な裏付けを提供した。その後は新しい反応メディア²⁾での反応や天然有機化合物合成への応用例³⁾が報告されたが、最近では余り行われてはいなかった。その後、呉らは⁴⁾トロポノイドと電子受容性の9,10-ジシアノアントラセン(DCA)の光反応で、電子移動が関与した生成物が得られることを報告した。

本論文では、トロポノイドに電子供与性及び電子吸引性置換基を導入して、電子移動光反応がどこまで関与できるかを調べることを一つの研究目的にして種々のトロポノイドのDCA存在下での光反応を行い、いくつかの新しい事実を明らかにできた。

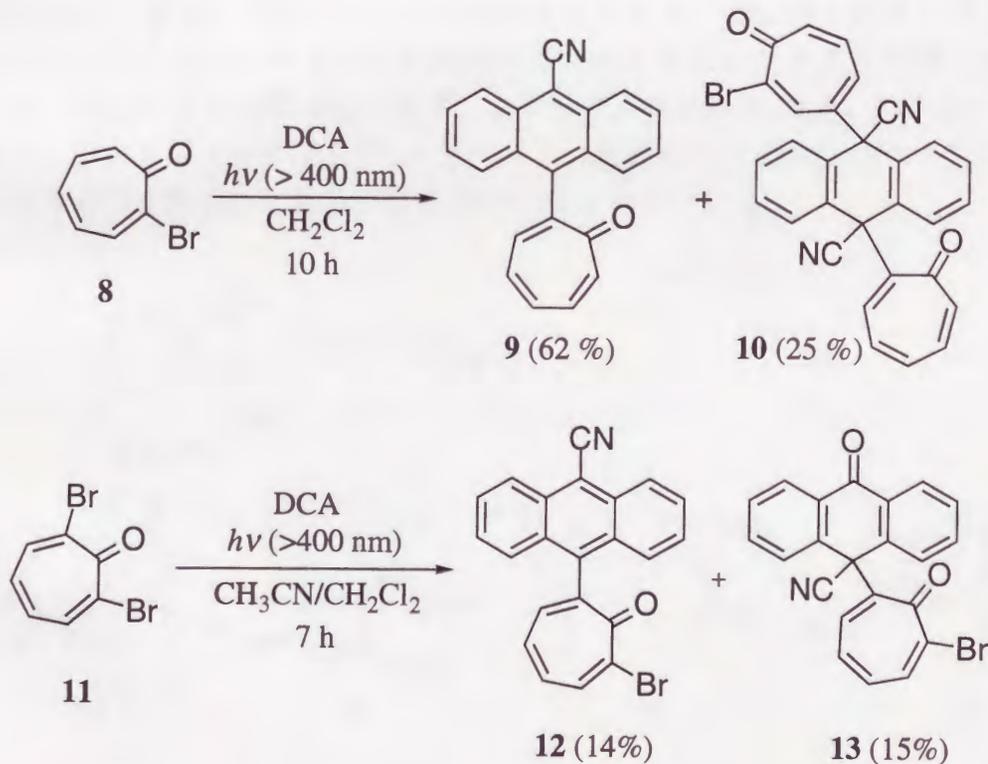
1) 電子豊富なトロポノイドの反応ではDCAとの付加体は得られなかったが、DCAを用いると、一次生成物のみが得られ、反応を単純化できた。これはDCAが生成物の吸収する光をカットするためである。

2) 2,3-ジメトキシトロポノイド(1)を直接照射すると、1の原子価異性体2がさらに転位した3が得られた。この転位反応は2-メトキシトロポノイド(5)の原子価異性体6から7で詳細に調べられ、ケテン中間体からCope転位で進行すると説明されていた。⁵⁾しかしながら、2から得られるケテン中間体BからCope転位すると、元の2が再生し、3にはならず、この機構では説明できない。従って、2から3へは[1s, 3a]転位で進行することを明らかにした。



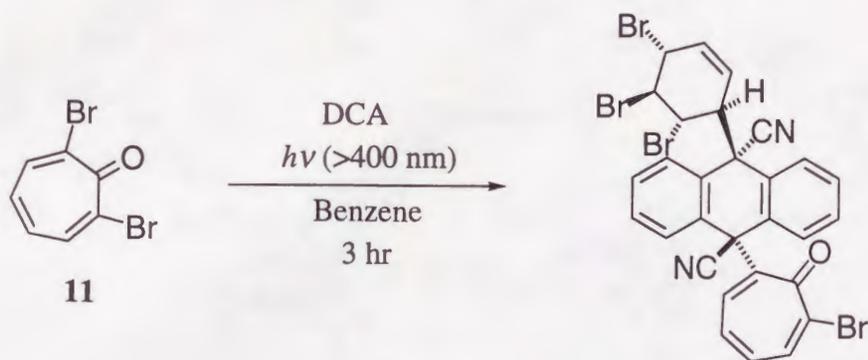


3) 電子不足な 2-ブロモトロポン(8)及び 2,7-ジブロモトロポン(11)との反応では、置換反応が起こった。11 の場合、溶媒の極性によって反応様式が異なった。極性溶媒中では、電子移動過程は吸熱的 ($\Delta G=5-6$ kcal/mol)であるが、電子移動過程を経て、イオン性中間体の生成が示唆された。後続する置換反応過程で逆反応が起こらなければ、生成物に至る過程が可能になると考えている。



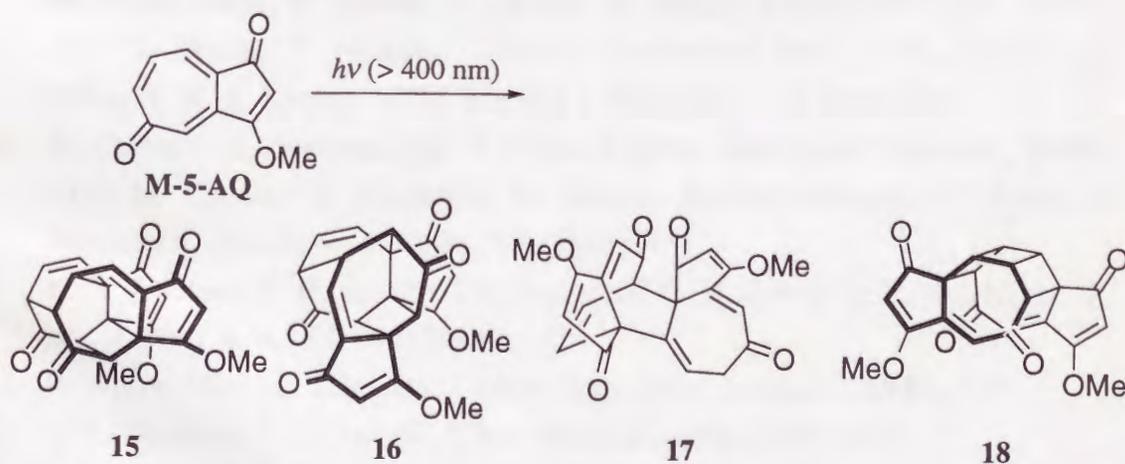
4) 非極性溶媒のベンゼン中では、ベンゼンが反応することを、重ベンゼンを用いて証明した。この時、軽水素化ベンゼン中では得られなかったイオン性中間体を経由した生成物が得られた。重ベンゼンと軽ベンゼンを比べると、重ベ

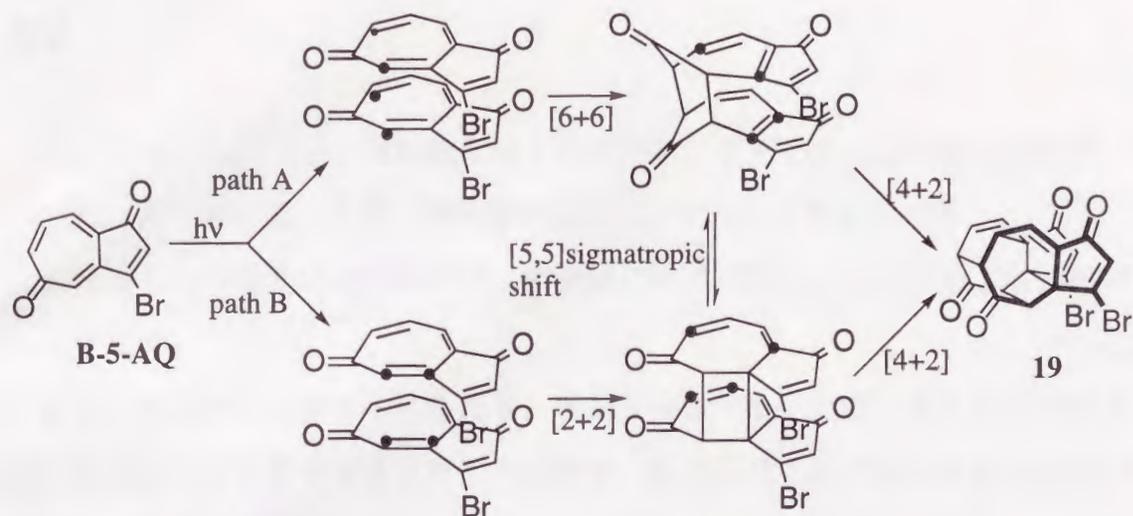
ンゼンの方が密度が高い。従って、拡散速度が遅くなるために重ベンゼンの攻撃が遅くなり、水の攻撃が優先したと考えた。



5) アズレンキノンの光反応では、置換基により反応性が異なった。プロモアズレンキノンは HH 体のみが得られたが、メトキシアズレンキノンは複数の生成物が得られたり、1,7-アズレンキノンは不活性であった。また、アズレンキノンの 2 量化は、 $[2+2]\pi$ 付加後、分子内 Diels-Alder 反応で起こると解釈した。一般に、ベンゾキノンを代表されるキノンは種々のオレフィンやアセチレン類と光反応することが知られている。アズレンキノンの場合は、アセチレン類との付加反応は起こらず、よりトロポンの性質に近いと結論できる。

また、2-シクロアルケノン⁶⁾と比べると、最初の付加の立体化学や濃度効果が異なるが、2 量化は三重項状態を経由したと考えている。





以上、数種の性質の異なるトロポノイドの光反応を行い、興味ある知見が得られた。ここで得られた結果は、従来、エネルギー的に不利とされていた系でも反応する可能性があることを示しており、今後の展開が期待できる。

文献

- 1) O. L. Chapman, D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3642 (1960); W. G. Dauben, K. Koch, S. L. Smith, O. L. Chapman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2616 (1963); A. C. Day, M. A. Ledlie, *Chem. Commun.*, **1970**, 1265; T. Mukai, T. Tezuka, Y. Akasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5025 (1966); A. S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5026 (1966); T. Tezuka, Y. Akasaki, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1397; T. Tezuka, Y. Akasaki, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 5003; I. D. Reingold, K. S. Kwong, M. M. Menard, *J. Org. Chem.*, **54**, 708 (1989).
- 2) M. Cavazza, M. Zandomenighi, F. Pietra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1336; M. Cavazza, R. Cimiraglia, M. Persico, M. Zandomenighi, F. Pietra, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **61**, 329 (1991).
- 3) K. S. Feldman, J. H. Come, R. J. Kosmider, P. M. Smith, D. P. Rolella, M.-J. Wu, *J. Org. Chem.*, **54**, 592 (1989).
- 4) S. Wu, A. Mori, H. Takeshita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 919.
- 5) O. L. Chapman, L. D. Lassila, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2449 (1968).
- 6) J. J. Ruhlen, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4944 (1967).

謝辞

本研究は、九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻選択反応学講座において、森 章教授、竹下 齊名誉教授のもとで行われたものです。

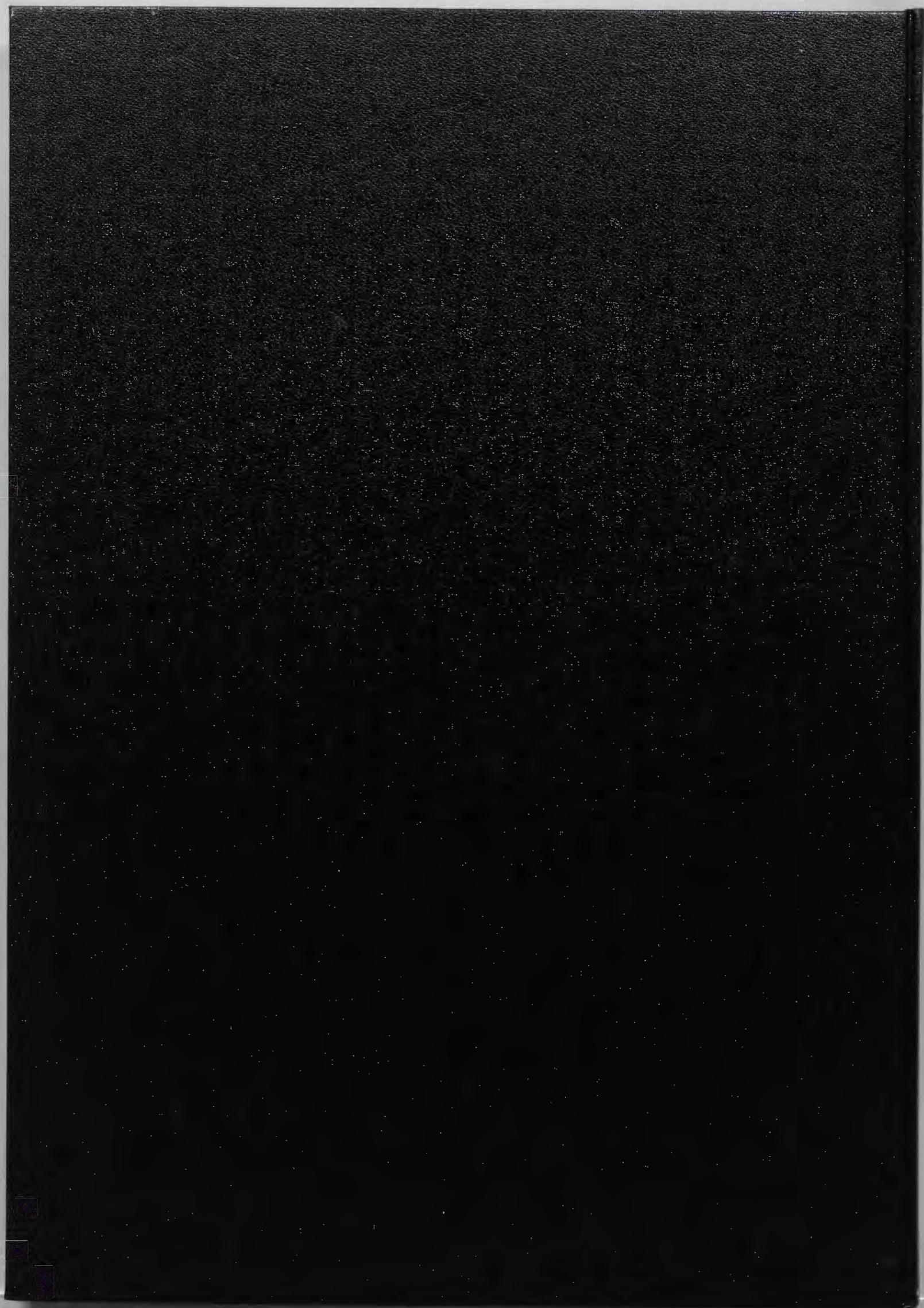
終始変わらぬ暖かい御指導並びに御鞭撻に深く感謝し、ここに心よりお礼申し上げます。

また、本論文を完成するにあたり、有益な御教示をいただいた九州大学総合理工学研究科分子工学専攻又賀俊太郎教授、材料開発工学専攻筒井哲夫教授に感謝の意を表します。

加藤修雄助教授と初井敏英講師には、有益な御助言と御指導を賜りました。ここに深く感謝致します。

特種測定等快く引受てくださいました加藤修雄助教授、池田裕加里博士、木下智子さんに感謝致します。

さらに、各種スペクトルの測定を行って頂いた機能研のオペレーターの方々に感謝致します。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

