

# トロポノイドおよびアズレノイド類の電子状態と反応性

栗原, 照夫

<https://doi.org/10.11501/3060417>

---

出版情報 : 九州大学, 1991, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

## 第一節 序

アズレンはナフタレンの異性体に相当する炭化水素であるのにも拘わらず青紫色の非ベンゼン系芳香族化合物として知られており、理論的にも合成化学的にも興味を持たれる化合物である。<sup>55)</sup> また、グアイアズレンは空気中に放置すると緑色、紫色、赤色、橙色などの色とりどりの酸化生成物を与えることは古くから化学者の注目を引いていたが、その生成物の構造は殆ど解明されていなかった。

野副<sup>56)</sup> とその共同研究者らはここ数年、天然系のグアイアズレンの他に母体アズレンおよびモノメチル体、4,6,8-トリメチルアズレン、その他各種のアズレン類の自動酸化を各種条件下で研究し、非常に多数の興味ある化合物を単離し、その生成経路についても考察を行った。

一方、アズレンキノンに関する研究は、Hafner,<sup>57)</sup> 野副<sup>58)</sup> らの初期の研究に続いて、守田<sup>59)</sup> らは種々のアズレンキノンの合成を報告した。これに対して、Scott<sup>60)</sup> らは、16種のアズレンキノン類の理論計算を行い、物理化学的性質を予言したばかりでなく、半導体や化学治療剤としても有望であろうと述べ、そして1,7-と1,5-アズレンキノンを安定な結晶として合成し、不安定な1,4-と1,6-アズレンキノンはDiels-Alder型の付加物として単離した。

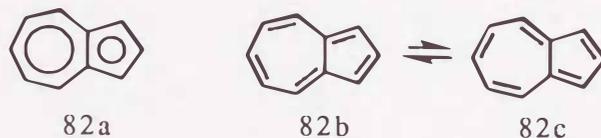
このアズレン類の酸化反応機構を考察する一助としてアズレン類の電子状態をMNDO, STO-3G法で計算し、特に酸化的二量化反応およびアズレンキノンの生成経路につき検討した。また、アズレン骨格に窒素原子を一つあるいは二つ導入することによりアズレンより安定なアザアズレン類<sup>64)</sup> が期待され、理論的にも合成的にも興味を持たれる。そこで、著者はアズレン、アルキルアズレン、アザアズレンおよび関連化合物の安定性の起因をGimarcのTCS則、相原の芳香族性理論を適用して検討した。

## 第二節 アズレン類, アルキルアズレン類およびアザアズレン類の安定性と電子状態

### 4. 2. 1. アズレンの電子状態

Robertson<sup>6 8)</sup>らはアズレン分子の X 線結晶解析の結果, 分子の対称性は Cs であると報告した。Hanson<sup>6 9)</sup>はトリニトロベンゼン-アズレン錯体の X 線結晶解析の結果より, Robertson らの結果を支持している。気体のアズレン分子の幾何構造は電子線回折<sup>7 0)</sup>の結果から C<sub>2v</sub> とされているが未だ完全には解明されていない。溶液中では, <sup>1</sup>H NMR スペクトル<sup>7 1)</sup>は  $\delta=6.92-8.12$  ppm の範囲にシグナルがあり, 反磁性環電流があることを示している。また, <sup>13</sup>C NMR スペクトル<sup>7 3)</sup>は 6 個のグループに対応するシグナルがあるだけである。従って, 分子の対称性は C<sub>2v</sub> である。赤外およびラマンスペクトル<sup>7 3)</sup>も C<sub>2v</sub> 構造を基にした解析よりそれらの基準振動が説明されている。初期の理論的取り扱い<sup>7 4)</sup>はナフタレンとの対応から双極子モーメント, 電子スペクトルの相違, 化学反応性, 安定性について HMO, PPP 法からの研究が主であった。

その後, Dewar, Kollmar<sup>7 5)</sup>らはアズレン分子の対称性は C<sub>2v</sub> よりも Cs 対称性として取り扱う方が実測の双極子モーメントとの一致が良いとしている。また, Scott<sup>6 0)</sup>らも Cs 対称性として MINDO/3, STO-3G 法で計算している。一方, Haddon<sup>7 6)</sup>らは精密な分子軌道計算を行ない, STO-3G レベルでは Cs 対称性の方が C<sub>2v</sub> 対称性よりもエネルギーがより小さく安定であるが, 6-31G レベルでは逆に C<sub>2v</sub> 対称性の方が 2.6 kcal/mol 安定であると報告した。しかしながら, 双極子モーメントの実測値 (0.80, 1.08 D) に対し, STO-3G では 1.81 D (C<sub>2v</sub>), 1.17 D (Cs), 6-31G では 1.73 D (C<sub>2v</sub>) と大きく, Cs 対称性の方が実測値との一致は良いと報告した。また最近, Said, Jug<sup>7 7)</sup>らは Cs 対称性の方が全エネルギーが大きく安定であるとし, より対称性の低い二つの構造間の速い交換の平均として C<sub>2v</sub> 対称性を発現するのではないかとしている。このような異なる結論に対し, 著者も再検討を行なった。



STO-3G 法による **82a** ( $C_{2v}$ ) と **82b** ( $C_s$ ) の計算結果は, 全エネルギーの差は 0.001 Hartree であり **82a** ( $C_{2v}$ ) の方が僅かながら安定であるが, その差は小さい。

今回, 著者が計算した MNDO, AM1<sup>37)</sup> による生成熱 ( $\Delta H_f$ ) および双極子モーメントの結果を Table 1 に示す。

Table 1. Calculated Heats of Formation and Dipole moments of **82**

	$\Delta H_f$ (kcal/mol)		$\mu$ (D)	
	MNDO	AM1	MNDO	AM1
<b>82a</b> ( $C_{2v}$ )	74.34235	85.09924	1.596	1.874
<b>b</b> ( $C_s$ )	72.14004	84.42007	0.999	1.521
<b>c</b> ( $C_s$ )	72.14235	84.43087	1.012	1.513

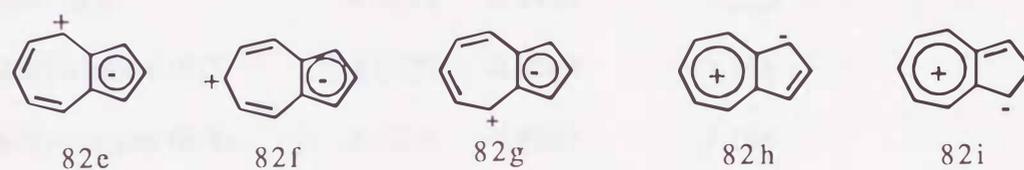
Table 2. Equilibrium Geometries of Azulene (**82**)

R <sup>a)</sup>	<b>82a</b>	<b>82b</b>	<b>82c</b>	<b>82d</b>	$C_{2v}$ <sup>b)</sup>	$C_s$ <sup>b)</sup>	$C_s$ <sup>c)</sup>
1 - 2	1.411	1.456	1.374	1.413	1.391	1.458	1.365
2 - 3	1.411	1.374	1.456	1.412	1.391	1.339	1.442
3 - 3a	1.427	1.473	1.389	1.427	1.396	1.463	1.365
3a - 4	1.401	1.365	1.441	1.400	1.392	1.342	1.439
4 - 5	1.400	1.442	1.364	1.402	1.389	1.454	1.367
5 - 6	1.399	1.365	1.441	1.400	1.391	1.340	1.436
6 - 7	1.399	1.440	1.365	1.400	1.391	1.456	1.367
7 - 8	1.400	1.364	1.441	1.401	1.389	1.338	1.434
8 - 8a	1.401	1.440	1.365	1.401	1.392	1.454	1.367
8a - 1	1.427	1.388	1.473	1.427	1.396	1.347	1.432
3a - 8a	1.498	1.498	1.497	1.497	1.500	1.500	1.474

a) Bond lengths (R's) in Angstrom. b) reference 76. c) reference 77.

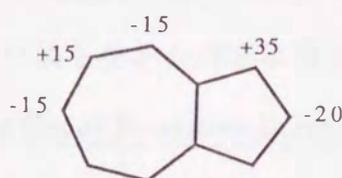
MNDO, AM1 法とも Cs 対称性の方が安定であり, 双極子モーメントの計算値も Cs 対称性の方が実測値と一致する。また, AM1 法の方が MNDO 法より双極子モーメントが大きく算出されている。対称性の低い **82b** (Cs) と **82c** (Cs) 間の Saddle point を MNDO 法で計算した。最適化した **82a-d** の原子間距離を Table 2 に示す。その結果, 遷移状態構造として **82d** が得られ, この構造は **82a** (C<sub>2v</sub>) と酷似している。**82d** の  $\Delta H_f$  は 74.354 kcal/mol であり, **82a** に近い値である。**82d** は 1689.58 i の虚の振動数を持ち, 計算した活性化エネルギーは 0.804 kcal/mol と非常に小さく,  $k_f$  も  $0.3 \times 10^7$  /sec であり, この二つの状態間の interconversion が容易に起こることを示唆している。この結果はアズレン分子の対称性が C<sub>2v</sub> とした <sup>13</sup>C NMR の実測結果と一致するが, しかし双極子モーメントの計算値は 1.5 D であり, 実測値を説明することが出来ない。双極子モーメントの実測値と計算値とのこの大きな差を如何に説明するかが今後残された問題点である。

アズレン **82** は Kekule 構造の寄与に加えて **82e-i** のような極性構造の寄与が考えられる。**82** の HMO<sup>74)</sup> による  $\pi$  電子密度からは **82h**, **82i** の寄与が大きく, PPP, MNDO (C<sub>2v</sub>) による  $\pi$  電子密度は **82h-i** すべての寄与が考えられる。



## 4. 2. 2. アルキルアズレン類の安定性と電子状態

アルキルアズレン類 (83-90) はアルキル基の置換位置により長波長側の電子スペクトルがシフトすることが知られている。<sup>7,8)</sup> その平均的なシフトは図のようになり、アルキル基が五員環部に置換した方がシフトが大きい。また、このシフトには加成性も成



り立つ。

82-90の幾何構造をMNDO法により最適化した。π HOMO軌道のエネルギー準位の不安定化が83, 86, 88, 90に見られ, 84, 85, 87では安定化の傾向にある。90においてπ HOMOおよびπ LUMOの不安定化が著しい。

Table 3. π HOMO and π LUMO Energies Level of Alkylazulenes (in eV units)

Compd.	π HOMO	π LUMO	(π LUMO / HOMO) gap
Azulene (8 2)	-8.0681	-0.8426	7.225
1-Methylazulene (8 3)	-8.0327	-0.8764	7.156
2-Methylazulene (8 4)	-8.0809	-0.8853	7.195
4-Methylazulene (8 5)	-8.0710	-0.8494	7.221
5-Methylazulene (8 6)	-8.0522	-0.8604	7.191
6-Methylazulene (8 7)	-8.0689	-0.8886	7.180
1,3-Dimethylazulene (8 8)	-8.0254	-0.9090	7.116
4,6,8-Trimethylazulene (8 9)	-8.0596	-0.9445	7.109
Guaiazulene (9 0)	-7.9988	-0.9344	7.064

Table 4 に共鳴エネルギー(RE),<sup>3)</sup> 生成熱(ΔH<sub>f</sub>), 近似共鳴エネルギー(ARE)<sup>3)</sup>を示す。

モノメチルアズレン類 83-87 の MNDO 法による生成熱(ΔH<sub>f</sub>)の安定な方からの序列は

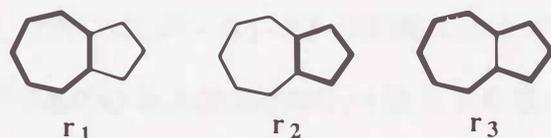
84 > 83 > 86 > 87 > 85 であり,  $\Delta H_f$  の範囲は 7.16 kcal/mol と小さい。また, 共鳴エネルギー(RE)の大きい方からの序列は 85 > 87 > 86 > 84 > 83 の順であり,  $\Delta H_f$  と RE とは逆の順である。アルキルアズレンの内, 88 のように五員環にメチル基が置換すると共鳴エネルギーは比較的小さな値を示すが, 89 のように七員環にメチル基が置換したときは共鳴エネルギーは大きくなり芳香族性が高くなる。従って, グアイアズレン 90 は  $\Delta H_f$  がアルキルアズレンの中では最も小さく, RE は最も大きいことが期待される。

Table 4. Resonance Energies and Circuit Resonance Energies of Alkylazulenes

Compd.	RE	$\Delta H_f$	ARE	Circuit Resonance Energies		
				$r_1$	$r_2$	$r_3$
82	0.1511	72.1400	0.126	-0.0067	0.0129	0.1198
83	0.1077	63.1978	0.093	-0.0331	-0.0029	0.1298
84	0.1398	61.7665	0.116	-0.0044	0.0011	0.1197
85	0.1803	68.9302	0.146	-0.0004	0.0377	0.1094
86	0.1518	66.9857	0.127	-0.0011	0.0101	0.1184
87	0.1774	67.0820	0.144	-0.0005	0.0349	0.1098
88	0.0617	54.3563	0.056	-0.0636	-0.0200	0.1406
89	0.2238	62.1365	0.176	0.0091	0.0750	0.0921
90		51.1691				

RE: Resonance energy (in  $\beta$  unit). ARE: Approximate resonance energy (in  $\beta$  unit).

$\Delta H_f$  (in kcal / mol).



これらの  $\pi$  電子系は  $r_1$ ,  $r_2$  および  $r_3$  の三つの独立な  $\pi$  環状系の成分から構成されるが, アズレン環の安定性の起因を調べる目的で, これら各  $\pi$  環状系からの共鳴エネルギーに対

する寄与を求めた。 $r_1$  の  $6\pi$  トロピリウム型および  $r_2$  の値は負か非常に小さいく、 $r_3$  の寄与が大きい。従って、これらは周辺  $10\pi$  電子系として安定化している。

#### 4. 2. 3. アザアズレン類の安定性と共鳴エネルギー

アザアズレンに対応する等電子炭化水素<sup>5)</sup>のアズレン **82** の電荷密度の最も大きい位置は 1 位であり、従ってこの位置を電気陰性度の大きい窒素原子で置き換えることにより 1-アザアズレン (**91**),<sup>7,9)</sup> 1, 3 位を 2 個の窒素原子で置き換えると 1, 3-ジアザアズレン (**97**),<sup>8,0)</sup> 1 位に次いで電荷密度の大きい 2 位を窒素で置き換えた 2-アザアズレン (**92**),<sup>8,1)</sup> 2 位と 1 位を窒素原子で置き換えることにより 1, 2-ジアザアズレン (**96**)<sup>8,2)</sup> が出来る。更に、電荷密度の小さい七員環部の炭素原子を窒素原子で置き換えることにより、4- (**93**),<sup>8,3)</sup> 5- (**94**),<sup>8,4)</sup> 6- (**95**)<sup>8,5)</sup> アザアズレンが出来る。

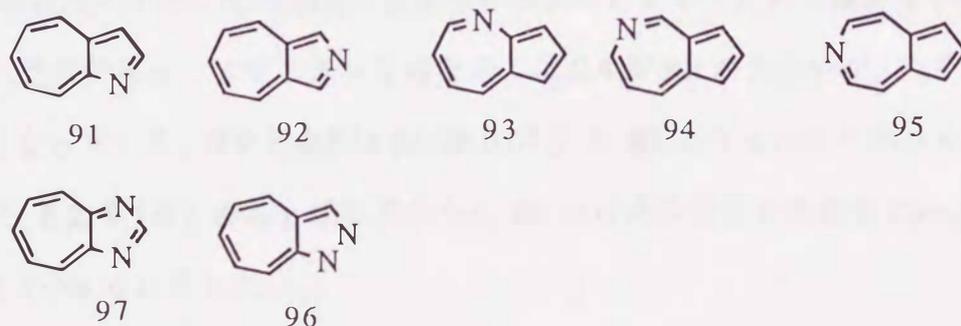
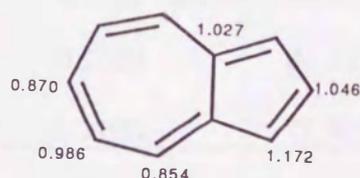


Table. 5 にアズレン **82**, アザアズレン **91-97** の共鳴エネルギー (RE), および Hess, Schaad らの RE (H-S),<sup>8,6)</sup> MNDO および MINDO/3 法により求めた生成熱 ( $\Delta H_f$ ) を示す。RE はいずれも正の値を示し、芳香族性を示している。電荷密度から予想されるように最も電荷密度の大きい 1 位をより電気陰性度の大きい窒素原子で置き換えた 1-アザアズレン **91** の RE は **82** より大きくなる。更に、1, 3 位に窒素原子が入った **97** は RE が

0.2706  $\beta$  とアザアズレン中最も大きな RE を示す芳香族化合物とみなすことが出来る。

Table 5. Resonance Energies and Heat of Formation of  
Azulene and Aza-azulenes

Compd.	RE	H-S	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	
			MNDO	MINDO/3
<b>82</b>	0.1511	0.032	72.1400	
<b>91</b>	0.2223	0.305	76.1800	82.752
<b>92</b>	0.1701	0.228	76.9517	89.312
<b>93</b>	0.0712	0.127	82.3267	85.525
<b>94</b>	0.1416	0.209	80.4498	90.235
<b>95</b>	0.0787	0.155	82.8149	92.091
<b>96</b>	0.2459		86.7939	70.827
<b>97</b>	0.2706		77.1053	74.304

RE からの安定性の大きい方からの序列は **97** > **96** > **91** > **92** > **82** > **94** > **95** > **93** であり、電荷密度の小さい七員環部に窒素原子が入ったアザアズレンはより不安定である。七員環に窒素が入ったアザアズレンのなかでは **94** が RE が大きいですが、アズレン **82** よりも小さくなっている。**93** と **95** は RE が 0.07  $\beta$  と **82** よりもかなり小さく不安定である。また、**82**, **91-97** の各  $\pi$  環状系からの RE に対する寄与を表わす Circuit resonance energy を Table. 6 に示した。

$r_1$  の  $6\pi$  トロピウム型は Circuit Resonance Energy が負か、あるいは値が小さい。また、 $r_2$  も負か値が小さい。 $r_3$  の周辺  $10\pi$  電子系からの寄与が最も大きく、アザアズレン類は周辺  $10\pi$  系として安定化していると結論される。

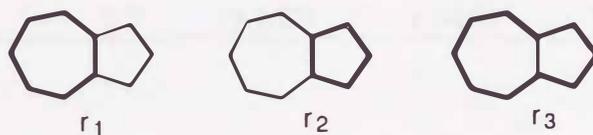
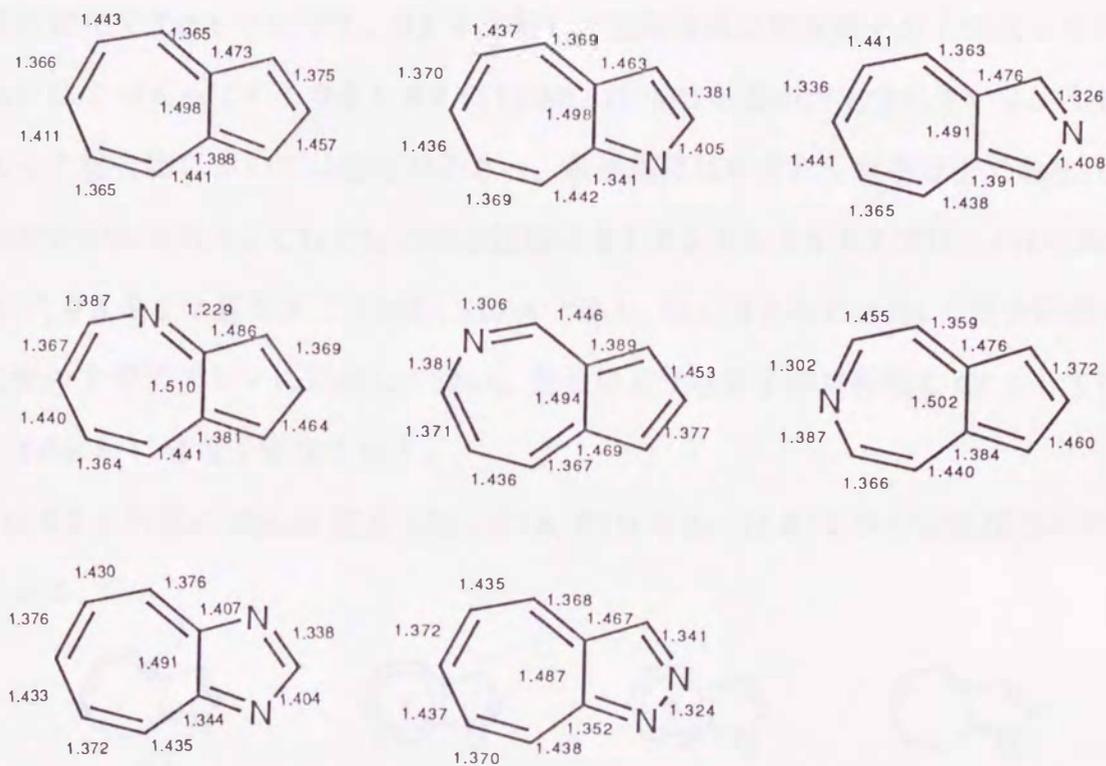


Table 6. Circuit Resonance Energies of **82** and **91-97** (in  $\beta$  unit)

Compd.	ARE	Circuit Resonance Energies		
		$r_1$	$r_2$	$r_3$
<b>82</b>	0.126	-0.0067	0.0129	0.1198
<b>91</b>	0.174	0.0375	0.0389	0.0981
<b>92</b>	0.142	-0.0106	0.0378	0.1148
<b>93</b>	0.065	-0.0263	-0.0467	0.1382
<b>94</b>	0.117	-0.0196	0.0194	0.1172
<b>95</b>	0.072	-0.0253	-0.0402	0.1376
<b>96</b>	0.192	0.0347	0.0619	0.0959
<b>97</b>	0.207	0.0692	0.0571	0.0809

Table 3.  $\pi$  HOMO and  $\pi$  LUMO energies level of **82** and **91-97** (in eV unit)

Compd.	$\pi$ HOMO	$\pi$ LUMO	( $\pi$ LUMO/HOMO) gap
<b>82</b>	-8.0681	-0.8426	7.225
<b>91</b>	-8.7407	-1.2160	7.524
<b>92</b>	-8.2682	-1.1780	7.090
<b>93</b>	-8.3358	-1.0429	7.292
<b>94</b>	-8.4526	-1.0718	7.380
<b>95</b>	-8.3677	-1.1033	7.264
<b>96</b>	-9.0330	-1.6131	7.419
<b>97</b>	-9.2699	-1.5468	7.723

Table 8.  $\pi$  Electron Densities of Azulene and Azaazulenes

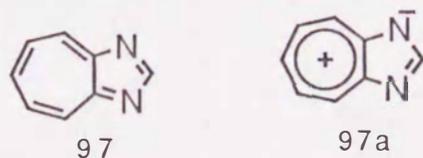
Compd.	1	2	3	3a	4	5	6	7	8	8a
<b>82</b>	1.028	0.993	1.045	1.016	0.909	1.035	0.944	1.039	0.934	1.055
<b>91</b>	1.181	0.947	1.095	1.035	0.884	1.028	0.937	1.014	0.932	0.947
<b>92</b>	0.982	1.139	0.926	1.061	0.857	1.057	0.909	1.056	0.909	1.100
<b>93</b>	1.004	0.978	1.026	0.880	1.106	0.968	0.999	1.005	0.965	1.063
<b>94</b>	1.018	1.010	0.985	1.102	0.803	1.195	0.876	1.088	0.875	1.044
<b>95</b>	1.056	0.967	1.027	1.045	0.993	0.971	1.129	0.886	0.960	0.959
<b>96</b>	1.146	1.107	0.972	1.082	0.827	1.051	0.897	1.029	0.900	0.988
<b>97</b>	1.222	0.861	1.230	1.022	0.868	1.001	0.938	0.990	0.940	0.919

アズレン骨格に窒素原子を導入したときの、 $\pi$  LUMO 軌道と  $\pi$  HOMO 軌道のエネルギー準位の変化を Table. 7 に示す。82 に比較して五員環部に窒素原子が1つ入っている 91 あるいは2つ入っている 96 と 97 の LUMO, HOMO 軌道が安定化している。七員環部に入った化合物については変化が小さい。最適構造はいずれも平面分子であり、明確な結合交替がみられる。C3a-C8a の結合距離は 91, 92, 94, 96, 97 では 1.491-1.498 Å であるが、93, 95 は若干長く 1.502-1.510 Å であり、特に 93 の C3a-N4 の結合距離は 1.229 Å と他のアザアズレンに比較して短い。構造最適化は分子の対称性を  $C_s$  として行なった。Table 8. に  $\pi$  電子密度を示す。

91 は 82 と同様に Kekule 構造の他に 91a, 91b あるいは 91c 等の極性構造の寄与が考えられる。



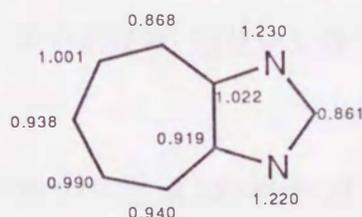
HMO<sup>3 1)</sup> および MNDO 計算の  $\pi$  電子密度を考慮すると 91 の求電子試薬の攻撃は N 原子あるいは C-3 位に対して起こり、求核試薬の攻撃位置は C-2 位と七員環炭素、特に C-4 位と C-6 位, C-8 位とが期待される。C-2 位に電子供与基が置換した 91 のニトロ化, ジアゾ化は C-3 位に対して起こり易く、ブロム化は C-2 位に電子吸引基が置換していても C-3 位に起こることが報告されており、 $\pi$  電子密度からの予想と一致する。他のアザアズレン類の求電子反応の詳細な研究例は少ない。1,3-ジアザアズレン 97 の Grignard 反応はフェニルマグネシウムブロマイドの時は C-4 位で起こり、*t*-ブチルマグネシウムブロマイドの場合はより容易に C-6 位が反応する。これらも  $\pi$  電子密度からの予想と一致する。97 は酸に安定で、塩基に弱い黄色針状品である。また、97 の電子スペクトルの可視部の吸収は 82 よりも短波長側にある。97 は Kekule 構造の他に 97a のようなイオン構造の寄与によって安定化されている。このことは 97 の双極子モーメントが 4.03 D<sup>8 8)</sup>



と大きな値を持つことから支持される。種々の計算方法により求めた**97**の双極子モーメントの結果を下に示す。

MNDO Cs: 3.972 D MINDO/3 Cs: 2.507 D AM1 Cs: 4.330D

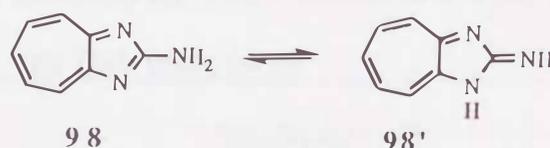
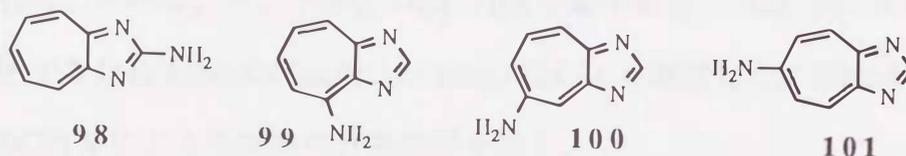
MINDO/3法による計算値は小さめであり、AM1法は大きめの値を与える。MNDO法により計算した双極子モーメントは3.96Dと実測値と一致する。**97**のHMO計算も行われており、1及び3位において $\pi$ 電子密度の高いことが示されている。<sup>87)</sup> MNDOの結果を示す。



4-アザアズレン**93**は1,2,3-トリフェニル体<sup>89)</sup>だけが知られていたが、最近、Moore<sup>83)</sup>らにより母体の合成が報告された。**93**は常温で液体であり、窒素雰囲気下では比較的安定であるが、空気中では急速に分解する深緑色の化合物と報告された。

然しながら非ベンゼン系芳香族化合物の化学の研究の歴史の中でも、今まで最も組織的に研究されてきたのは1,3-ジアザアズレン誘導体である。今までに合成された種々の1,3-ジアザアズレン類は特異的な共役系を持つアズレンの対称構造を持つ含窒素類似体として、その構造ならびに反応性の理論的取り扱いに適した化合物として興味をもたれている。しかし、その合成前駆体のトロポロン類への置換基導入が困難で、その結果、1,3-ジアザアズレン類の種類および数は限られている。例えば、アミノ基を持つものとしては、2位(**98**)、5位(**100**)および6位(**101**)の化合物が合成されている。中でもこれらアミノ誘導体(**98-101**)はピリジン、ピリミジンに於ける場合と同様に構造的に互変異性体(**98'-101'**)の寄与が考えられる。

そこで、これら異性体の安定性を MNDO 法および MINDO/3 法生成熱の比較より検討した。



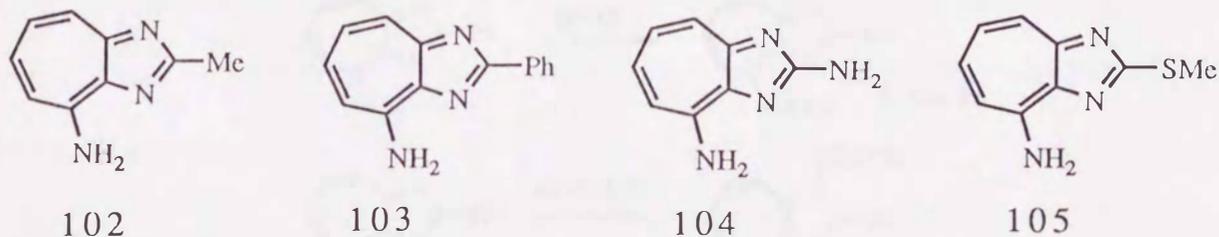
**98** の紫外および赤外スペクトルの結果は、溶液中では主として **98'** の型で存在していることを示唆している。

Table 9. Calculated Heats of formation of 98-101 and 98'-101'

	$\Delta H_f$ (kcal / mol)			
	MNDO	MINDO/3	MNDO	MINDO/3
<b>98</b>	72.479	42.976	<b>98'</b>	38.543
<b>99</b>	78.144	62.810	<b>99'</b>	50.309
<b>100</b>	81.574	66.479	<b>100'</b>	60.962
<b>101</b>	79.692	65.695	<b>101'</b>	53.834

MNDO および MINDO/3 の生成熱は、MINDO/3 法の方が、**98** の実験結果を説明することができる。MINDO/3 の結果は、**98-101** すべてイミン型のほうがより安定である。安定性の高い方からの序列は **98 > 99 > 101 > 100** である。このうち、**99** は生成熱より安定と考えられるが、現在まで合成が報告されていない。

最近、今福<sup>90)</sup> らは 2-置換 4-アミノ-1,3-ジアザアズレン類 (**102-105**) の合成を行い、



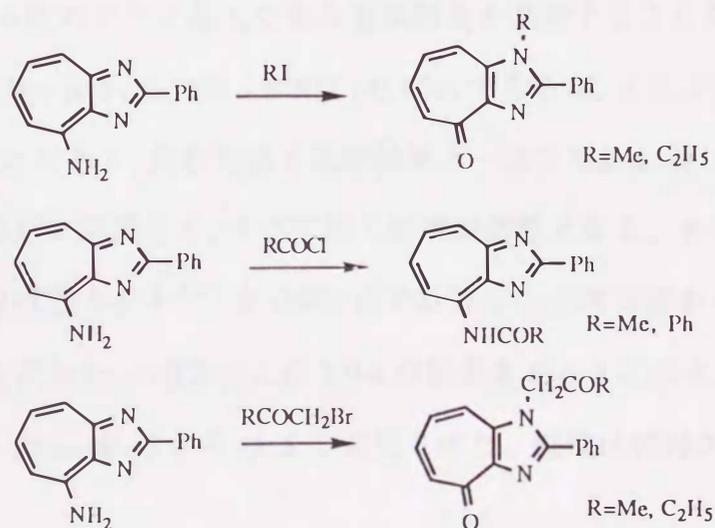
102-105 と種々の親電子反応について検討し、親電子試薬の強さにより反応部位が異なることを報告している。そこで 99, 102-105 の電子状態と反応性につき互変異性体の寄与を解明するため MINDO/3 法および HMO 法により検討した。Table 10 に MNDO法および MINDO/3 法による生成熱の計算結果を示す。

Table 10. Calculated Heats of Formation of 99 and 102-105  
and Their imino forms

		$\Delta H_f$ (kcal / mol)			
		MNDO	MINDO/3	MNDO	MINDO/3
99	78.144	62.810	99'	73.414	50.309
102	66.305	44.517	102'	61.870	31.592
103	100.671	83.845	103'	94.816	70.768
104	73.062	34.030	104'	71.411	26.734
105	67.561	39.577	105'	63.533	29.246

両計算結果とも 99, 102-105 はアミノ型よりイミノ型の方がより安定であるが、その差は約 8-14 kcal/mol となった。この内、99 は不安定と考えられ合成、単離はまだ行われていない。102 は不安定で徐々に分解するが、分解生成物は不明である。

一方、103-105 と種々の親電子試薬との反応<sup>90)</sup>を行うと、RX, RCOCH<sub>2</sub>X, HC=CCOOR では、1 位の窒素原子が活性であり、RCOX との反応では 4 位のアミノ基が活性であった。



この反応性を明らかにする目的でこれらの化合物の電子状態を比較した。一般に親電子試薬との反応は  $\pi$  HOMO 係数の大きい位置がより反応が活性である。**103-105** の  $\pi$  HOMO 係数を Table 11 に示した。 $\pi$  HOMO 係数から期待される活性位置は実験結果と異

Table 11.  $\pi$  HOMO Coefficients of **99** and **102-105** and Their imino forms

	N-1	C-2	N-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-3a	C-8a	4-N
<b>99</b>	0.039	-0.353	-0.370	0.278	0.273	-0.201	-0.070	0.080	0.001	0.064	-0.139
<b>99'</b>	0.013	-0.320	-0.195	-0.087	0.310	0.156	-0.380	-0.268	0.433	0.400	-0.410
<b>102</b>	-0.017	-0.376	-0.359	0.277	0.243	-0.214	-0.363	0.061	0.286	0.399	-0.386
<b>102'</b>	0.011	0.339	0.199	0.082	-0.294	-0.143	0.370	0.251	-0.440	-0.402	0.403
<b>103</b>	0.051	0.376	0.349	-0.274	-0.218	0.221	0.338	-0.083	-0.292	-0.386	0.373
<b>103'</b>	0.019	0.333	0.201	0.083	-0.293	-0.172	0.370	0.247	-0.442	-0.405	0.405
<b>104</b>	-0.253	-0.286	-0.354	0.301	0.141	-0.285	-0.245	0.208	0.286	0.306	-0.341
<b>104'</b>	0.187	0.294	0.242	0.059	-0.221	-0.085	0.308	0.170	-0.496	-0.381	0.385
<b>105</b>	-0.138	0.276	0.129	0.200	0.361	-0.462	-0.085	0.523	-0.412	-0.194	-0.105
<b>105'</b>	-0.027	-0.321	-0.202	-0.081	0.292	0.141	-0.366	-0.250	0.445	0.397	-0.404

なる。しかし、正味電荷 ( $q$ ) は比較的よく実験結果を説明することができる。(Fig. 1) **103** の正味電荷は N-1 位が -0.260, N-3 位が -0.267 と差が小さく、どちらが親電子試薬の攻撃を受けるのか明確でない。イミノ型 **103'** では  $4\text{-NH}_2$  (-0.258) > N-1 (-0.209) と計算され、1 位あるいは 4 位のアミノ基上である実験結果を説明することが出来る。**104** においても N-1 (-0.337) > N-3 (-0.332) >  $4\text{-NH}_2$  (-0.151) であるが、イミノ型 **104'** は N-1 (-0.283) >  $4\text{-NH}$  (-0.263) であり、比較的良く実験結果と一致する。しかし、これらの反応性指数は攻撃試薬の種類に関係なく、すべて同じ位置が活性となる。そこで、著者は試薬の性質を加味した遷移状態モデル<sup>4,5)</sup> を HMO 法で計算し、正味電荷から期待される反応性を裏付けることを試みた。**103** および **104** の結果を Fig. 2 に示す。試薬のクーロン積分  $\alpha_x = \alpha_0 + hx\beta_0$  の  $hx$  を -3 から +3 まで変化させた。縦軸は相対エネルギーでグラ

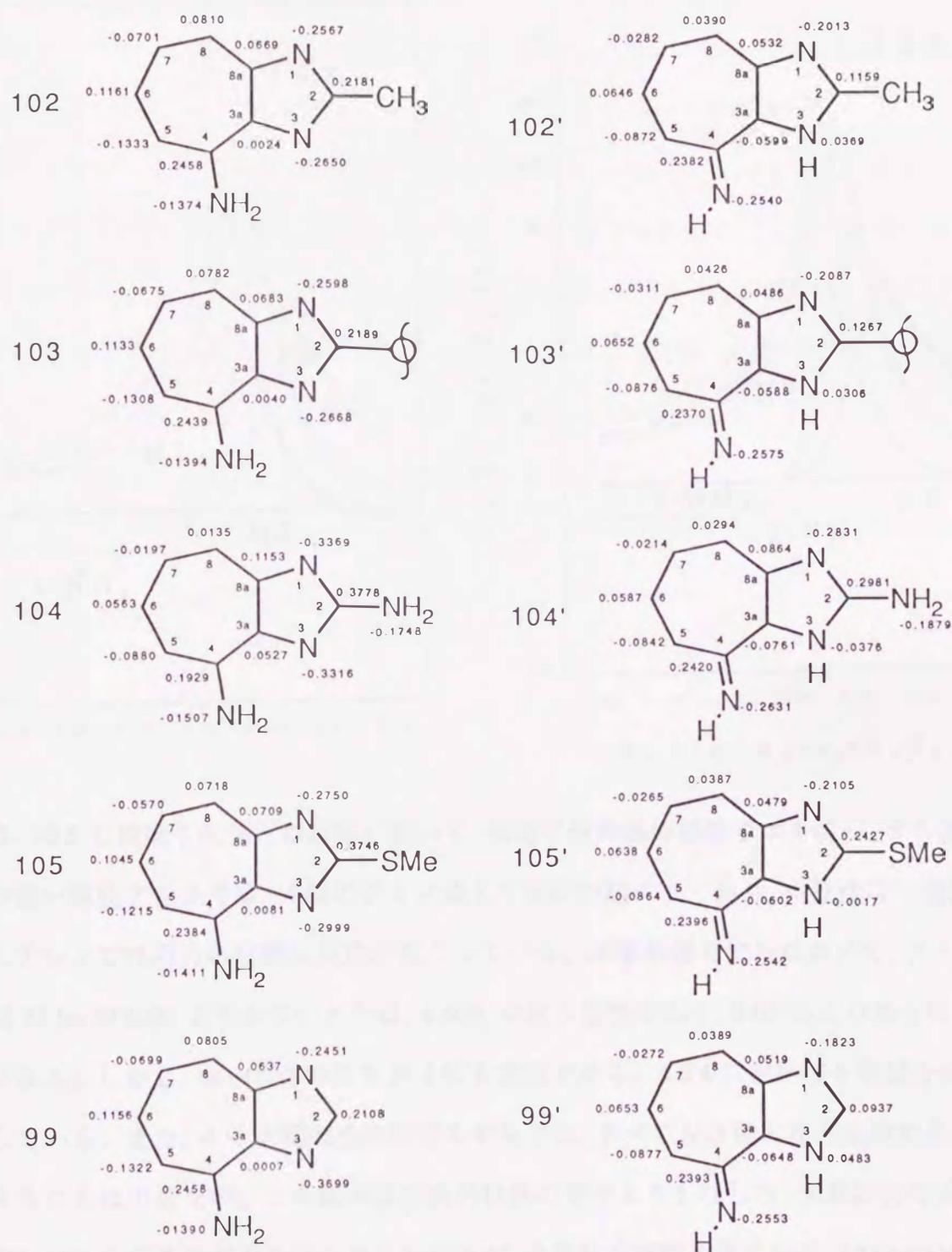
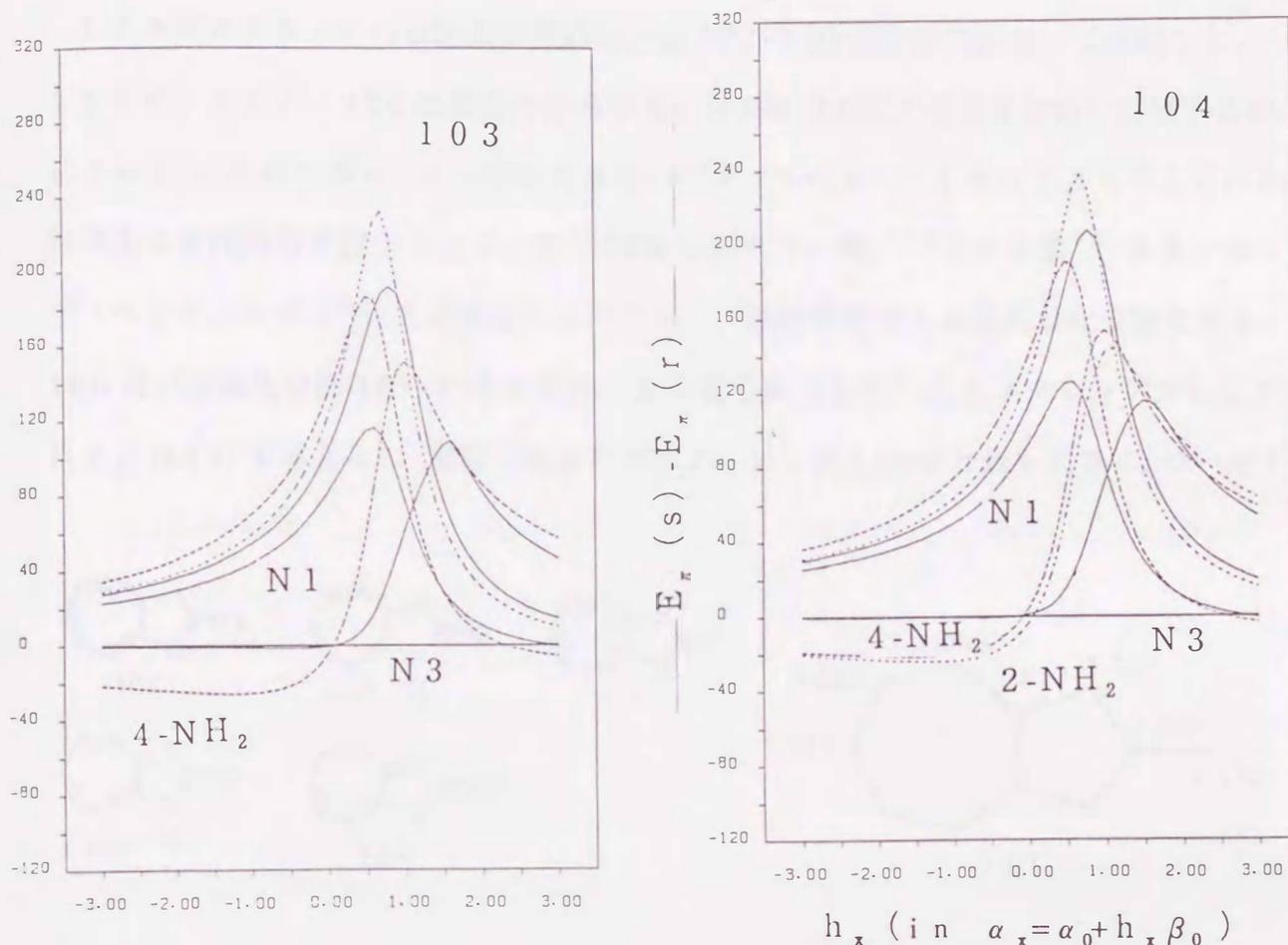


Fig. 1. Net Atomic Charge of 99,102-109 ,99' and 102'-105'

フ化した。

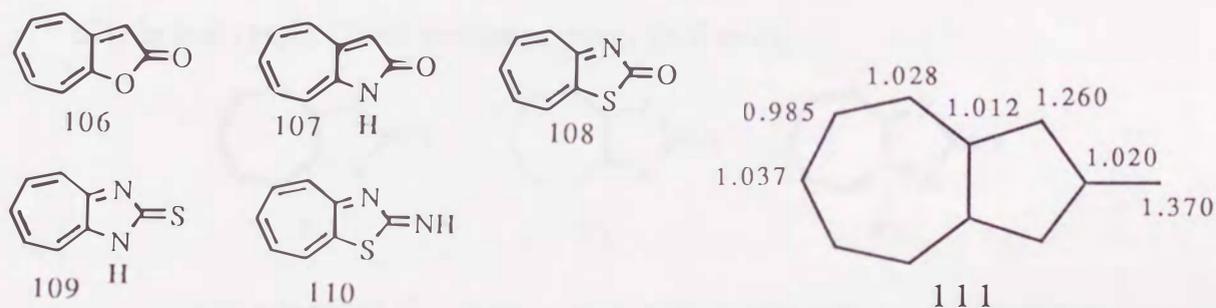


**103-105** と親電子試薬との反応において、親電子性の弱い試薬では1位が、また親電子性の強い塩化アシルでは、4位のアミノ基上で反応が起こっており、中程度の一置換活性アセチレンでは両方の位置に反応が起こっている。遷移状態モデルにおいて、アミノ型 **103** は  $h_x$  が 0.02 より小さいときは、4-NH<sub>2</sub> が最も活性であり、0.02 以上の場合は N-3 位になる。しかし、 $h_x \sim 0.02$  のとき N-1 位も活性である。**104** においても同様な傾向を示している。また、イミノ型の遷移状態モデルでは、すべて N-3 位となり実験結果を説明することは出来ない。この結果は互変異性体の寄与よりもむしろ、水素結合の因子が支配している可能性が大きいと考えられるが、水素結合状態の理論計算は MINDO/3 あるいは MNDO 法では議論できないため、より精密な非経験的分子軌道計算を必要とする。

### 第三節 シクロヘプタ[b]フラン-2-オン及び類縁化合物の安定性

1-オキサアズラノン (106) 及び類縁化合物 107-110 の安定性について検討した。

1-オキサアズラノン 106 は酸素の非共有電子対の非局在化の寄与を如何に評価するかによって、ヘテロアズレンの一族ともまたヘプタフルベンのエポキシドとも考えられる興味ある共役構造を持っている。また 106 はエナミン類,<sup>6 1)</sup> ジエン類<sup>6 2)</sup> あるいはシアノヘプタフルベン<sup>6 3)</sup> との反応によりアズレン誘導体を与える重要な化合物である。106 及び類縁化合物 107-110 に対応する等電子炭化水素<sup>5)</sup> の2-メチレンアズレンアニオン (111) を考えると、電荷密度はエキソメチレンが 1.3708 と最も大きく、ついで 1



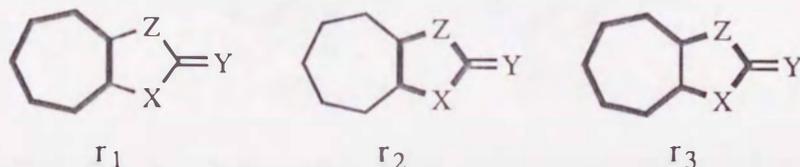
位になる。従って、エキソメチレン部分と 1 位をより電気陰性度の大きいヘテロ原子あるいは等電子的置換基で置き換えることにより 106-110<sup>7,9,9 1)</sup> を安定な化合物として設計することが出来る。これらもまた、非ベンゼン系化合物として知られるアズレノイド類である。Table 12 に共鳴 エネルギー(RE), 生成熱 ( $\Delta H_f$ ) を示す。RE は全て正であり芳香族性を示している。106-110 において  $r_1, r_2, r_3$  共すべて正であるが、特に  $r_1$  の RE に対する寄与が大きく七員環部がカチオンとして安定している事を示唆している。このことはアズレン、アルキルアズレン類、あるいはアザアズレン類と異なり電子吸引性基を置換したヘプタフルベンと同様に  $6\pi$  トロピリウム型として安定化していることを示唆している。つまり、106 はアズレンやトロポロンと同様に七員環部が陽電荷を帯びた  $6\pi$  電子系となるような極性構造の寄与が考えられる。

Table 12. Resonance Energies and Circuit Resonance Energies of **106-110**

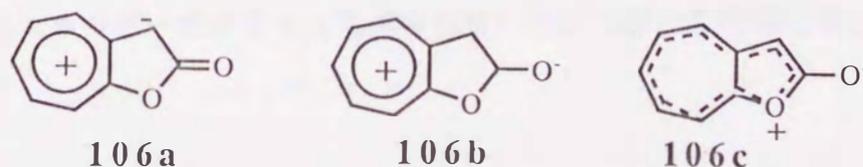
Compd.	RE	$\Delta H_f$	ARE	Circuit resonance energies		
				$r_1$	$r_2$	$r_3$
<b>106</b>	0.2015	-19.1475	0.164	0.1017	0.0279	0.0352
<b>107</b>	0.2029	20.4634	0.164	0.0985	0.0271	0.0433
<b>108</b>	0.2266	24.4820	0.179	0.1174	0.0276	0.0341
<b>109</b>	0.2188	82.0237	0.180	0.1209	0.0287	0.0305
<b>110</b>	0.2037	78.8790	0.190	0.1146	0.0259	0.0501

RE: Resonance energy (in  $\beta$  unit). ARE: Approximate resonance energy (in  $\beta$  unit).

$\Delta H_f$  (in kcal / mol). Circuit resonance energy (in  $\beta$  unit).



**106** の X 線結晶構造解析<sup>9,2)</sup>の結果は、分子は平面構造であり、また双極子モーメントは  $5.7 \text{ D}^{8,8)}$  と大きな値を有することから、**106** は **106a** 及び **106b** の寄与が大きい。

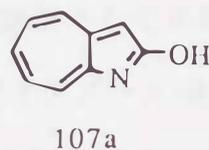
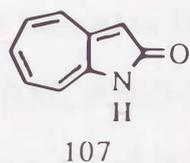


MNDO 法による双極子モーメントは  $5.11 \text{ D}$  と計算され、双極子モーメントの向きは五員環から七員環の方向である。**107** は紫外スペクトルが **106** と類似していることから **107a** よりも主として **107** として存在すると考えられる。**107** と **107a** の共鳴エネルギーは各々  $0.2029 \beta$  と  $0.2030 \beta$  と差はない。

Table 13.  $\pi$  HOMO and  $\pi$  LUMO Energies Level  
of **106-110** (in eV units)

	$\pi$ HOMO	$\pi$ LUMO
<b>106</b>	-8.6596	-1.1766
<b>107</b>	-8.3275	-0.9616
<b>108</b>	-9.2106	-1.4385
<b>109</b>	-8.4063	-1.6426
<b>110</b>	-8.8569	-1.2214

MNDO の全エネルギーは **107** が -1777.402 eV, **107a** が -1777.222 eV と **107** の方が



4.18 kcal/mol 安定である。また, **108**, **109** も安定な化合物として合成されている。

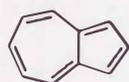
**106** は前述したようにエナミン類, ジエン類あるいはジシアノヘプタフルベンとの反応によりアズレン誘導体を与えるが,  $\pi$  HOMO 軌道は **107**, **109** が **106** より不安定化しており, 軌道エネルギーだけからは協奏環化付加反応において有望であろうと考えられる。

#### 第四節 アルキルアズレン類の酸化反応機構

最近, Scheuer<sup>6 6)</sup> らは海面下 350m の深海性の八方サンゴの青いポリープからグアイアズレンやメチルビスグアイアズレンなどの単離を報告しアズレン誘導体が生体成分として化学反応を受けていることを示している。一方, ベンゼン系芳香族におけるベンゾキノンに対応するアズレンキノンは構造的な特徴によって 16 種の可能性があるがアズレン化学における最も基本的なこの一群の酸化誘導体に関する研究は必ずしも多くはない。これまで僅かに, Hafner<sup>5 7)</sup>, 野副<sup>5 8)</sup> らの初期の研究に続いて, 日本では守田<sup>5 9)</sup> らの研究があるのみである。これに対して, Scott<sup>6 0)</sup> らは, あらゆる可能性のある 16 種のアズレンキノンの理論計算を行い, 実際に 1,7- と 1,5-キノンを安定な結晶として合成し, 不安定な 1,4-, 1,6-キノンは Diels-Alder 型の付加物として単離した。

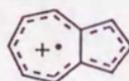
野副とその共同研究者<sup>5 6)</sup> らは, 天然系のグアイアズレン (90) の他に母体 (82) 及びメチル体 (83, 88), 4,6,8-トリメチル体 (89) その他各種のアズレン類の自動酸化を各種条件下で研究し, 非常に多数の興味ある化合物を取り出し, 構造を決定し, その可能な生成経路についても考察を行った。しかし, これら複雑な生成物の生成経路を総て理論的に解析するのは不可能であり, この節ではこの複雑な反応の考察の一助として母体 82 から 90 の電子状態を MNDO,<sup>3 7)</sup> STO-3G<sup>3 6)</sup> で計算し, 特に酸化的二量化反応, アズレンキノンの生成機構について検討した。

アズレン類の自動酸化の初期は, 先ず分子状酸素との間の電子移動によりラジカルカチオンとスーパーオキシドイオンが生成する過程か, または水素ラジカル移動によりラジカルカチオンが生成する過程のいずれかである。STO-3G で全エネルギーを比較すると, 電子移動によるラジカルカチオンの生成の方が有利であることを示した。



82

C<sub>2v</sub> -378.5893 (Hartree)  
C<sub>s</sub> -378.5882

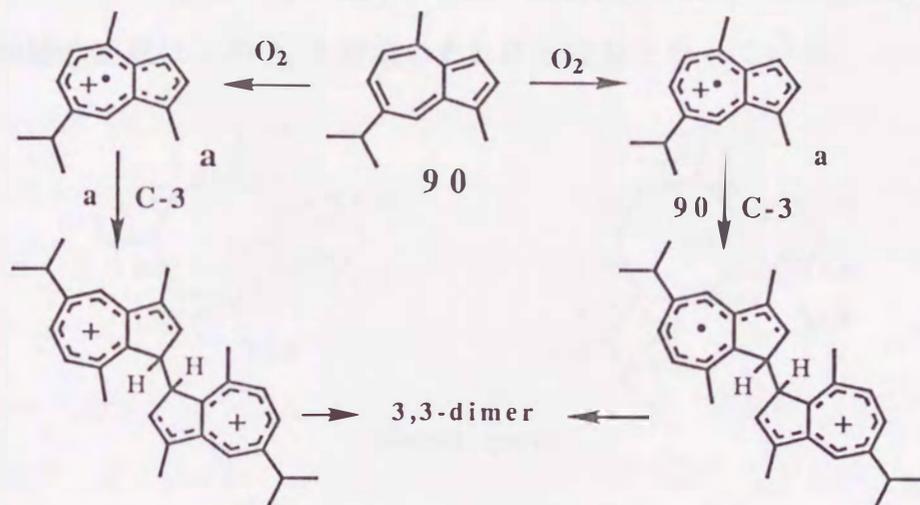


+ <sup>•</sup>OOH -524.13417 (Hartree)  
+ O<sub>2</sub> -525.86644

Azulene radical cation  
C<sub>2v</sub> -378.4823  
C<sub>s</sub> -378.4818

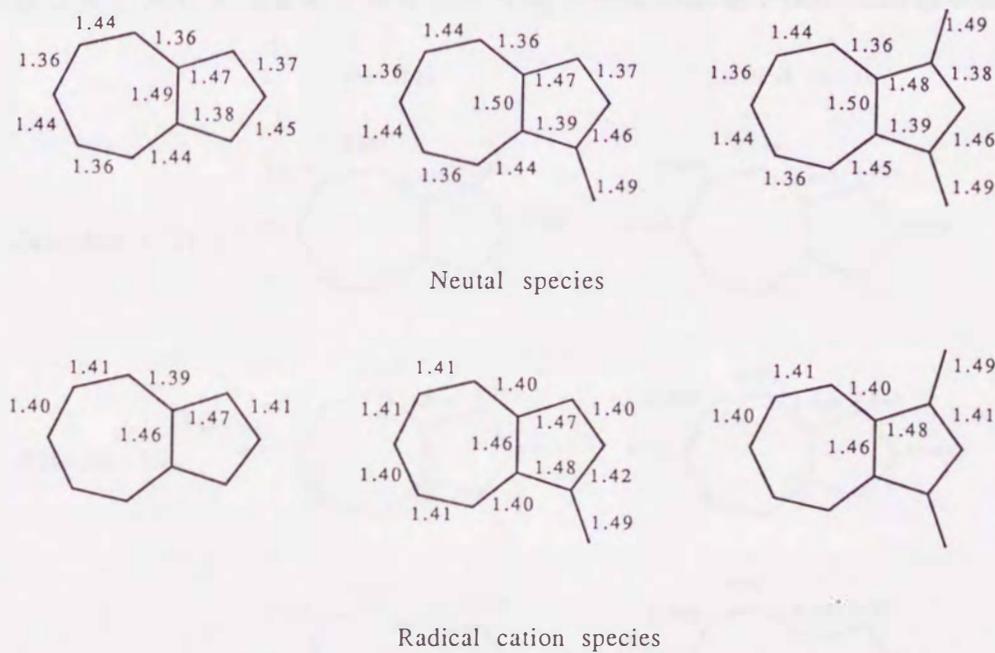
## 4. 4. 1. 酸化的二量化反応

グアイアズレン **90** の酸化的二量化反応の生成経路を示す。<sup>5,6)</sup> 生成経路よりラジカ

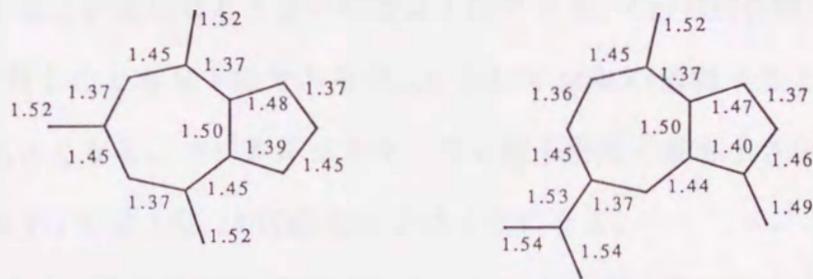


ルカチオン同士のカップリング反応か、あるいはラジラルカチオンと中性分子の反応により二量化反応が起こる機構が考えられる。

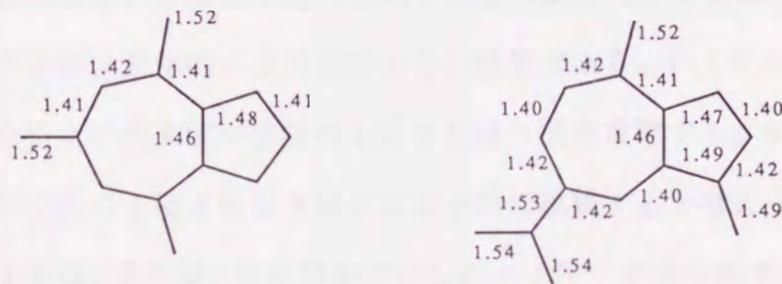
1-メチルアズレン (**83**), 1,3-ジメチルアズレン (**88**), 4,6,8-トリメチルアズレン (**89**), グアイアズレン (**90**) の中性分子とラジカルカチオンの幾何構造を MNDO 法により構造最適化した。これらの中性分子には明確な結合交替がみられ, C3a-C8a 間の距離は約 1.5



Aであり、ラジカルカチオンの C1-C8a, C3-C3a 間の結合距離が 1.47-1.49 Å であること除いて、周辺の CC 結合距離は 1.40-1.42 Å となる。また、五員環に結合したメチル基の炭素と環との結合距離は 1.49 Å、七員環のそれは 1.52 Å となっている。

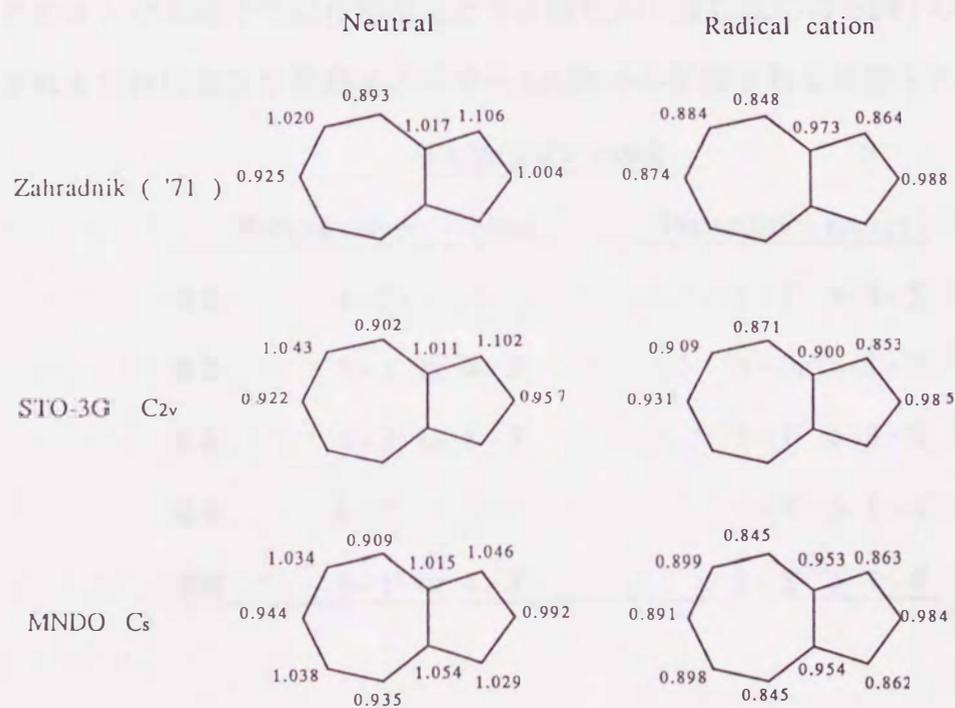


Neutral species



Radical cation species

HMO 計算よりアズレン **82** のフロンティア電子理論の求電子反応に活性な位置は C-1



位 (0.589) であり, ラジカル反応に活性な位置は C-1 (0.298) > C-6 (0.261) 位である。4, 6, 8-トリメチルアズレン **89** の求電子反応に活性な位置は C-1 位 (0.529) であり, ラジカル反応に活性な位置は C-1 位 (0.272), C-6 位 (0.272) である。また, HMO による中性のアズレン **82** の  $\pi$  電子密度の最も大きい位置は 1 位である。C<sub>2v</sub> の対称性を有するとして STO-3G で計算したときも 1 位であるが, C<sub>s</sub> として MNDO 計算すると C8a 位が最も  $\pi$  電子密度が大きくなる。ラジカルカチオンの  $\pi$  電子密度の最も小さい位置は HMO で 4 位, STO-3G (C<sub>2v</sub>) では 1 位, MNDO (C<sub>s</sub>) では 4 位になる。

従って, 酸化的二量化の場合, ラジカルカチオンが求電子的に働く時, ラジカルカチオンの  $\pi$  電子密度の小さい 4 位が中性の  $\pi$  電子密度の最も大きな C-8a 位を攻撃すると予想されるがこの位置は立体的には可能性のない位置である。1-メチルアズレン **83** の場合はラジカルカチオンの 4 位が中性の 1 位または 3 位を攻撃する。**90** ではラジカルカチオンの 4 位が中性の 1 位または 3 位を求電子的に攻撃すると考えられる。**90** の酸化的二量化では 3-3' 位, または, 3-2' 位が結合したダイマーが得られている。また, Bargon<sup>93)</sup> は電気化学的にアズレン類のポリマーの合成を報告したが, **82** では 1-1' 位が結合したポリマーを得ており,  $\pi$  電子密度による結合予想位置は実験結果と異なっている。ラジカルカチオンが求電子的に作用するときの酸化的二量化反応の HMO の  $\pi$  電子密度から予想される活性位置及び摂動エネルギー ( $\Delta E$ ) から期待される位置をまとめて示す。

#### Electrophilic attack

	<u>Radical cation - Neutral</u>	<u>Perturbation energy -</u>
<b>82</b>	4 - 8a'	1 - 1' > 1 - 5'
<b>83</b>	4 - 1' or 4 - 3'	1 - 3a' > 1 - 3'
<b>88</b>	4 - 3' or 8 - 3'	1 - 1' > 1 - 6'
<b>89</b>	4 - 3'	1 - 4' > 1 - 4'
<b>90</b>	4 - 1' or 4 - 3'	1 - 3' > 1 - 4'

Table 14. HOMO, LUMO Coefficients of **82**, **83**, **88-90** and Their Cations

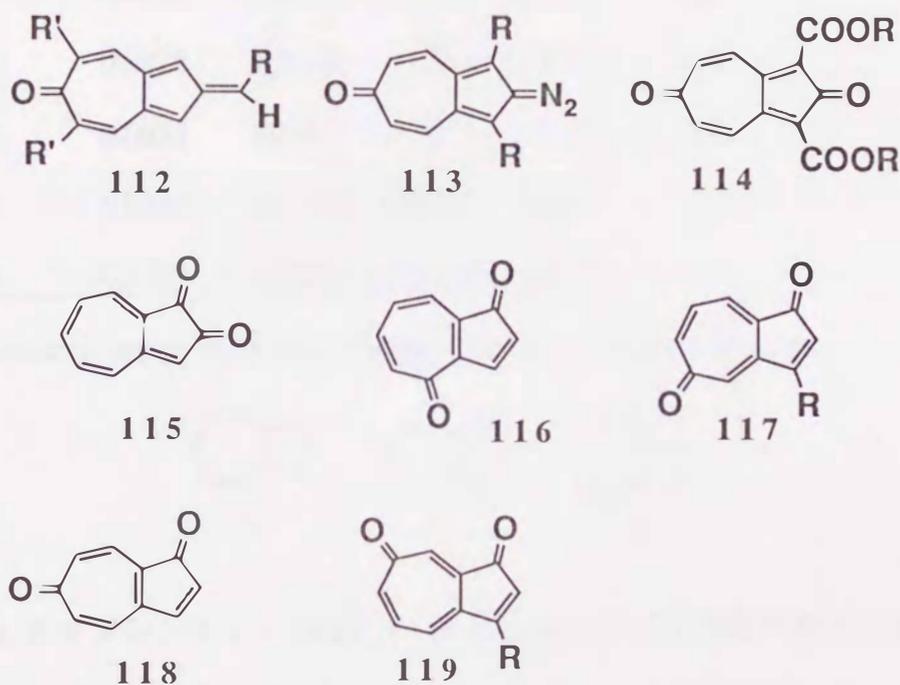
		C-1	C-2	C-3	C3a	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-8a
<b>82</b>	LUMO	-0.201	-0.329	0.267	0.369	-0.518	-0.158	0.435	-0.116	-0.218	0.317
	HOMO	-0.524	0.036	0.365	0.277	0.081	-0.343	-0.197	0.369	0.297	-0.355
<b>82'</b>	$\Psi_{\beta}$	-0.438	-0.017	0.445	0.398	-0.111	-0.404	0.022	0.387	0.059	-0.350
	$\Psi_{\alpha}$	0.517	-0.003	-0.521	-0.237	0.153	0.386	-0.002	-0.389	-0.151	0.242
<b>83</b>	LUMO	0.219	0.321	-0.263	-0.362	0.521	0.142	-0.428	0.134	0.205	-0.333
	HOMO	0.529	-0.022	-0.349	-0.276	-0.088	0.334	0.195	-0.359	-0.288	0.357
<b>83'</b>	$\Psi_{\beta}$	-0.386	-0.137	0.424	0.508	-0.259	-0.413	0.153	0.288	-0.108	-0.165
	$\Psi_{\alpha}$	0.566	0.070	-0.441	-0.301	0.110	0.388	0.030	-0.342	-0.148	0.202
<b>88</b>	LUMO	-0.230	-0.330	0.277	0.344	-0.522	-0.119	0.412	-0.155	-0.182	0.349
	HOMO	0.519	-0.048	-0.371	-0.268	-0.082	0.325	0.186	-0.356	-0.280	0.362
<b>88'</b>	$\Psi_{\beta}$	0.455	-0.011	-0.450	-0.347	0.063	0.370	0.015	-0.382	-0.099	0.381
	$\Psi_{\alpha}$	0.500	-0.000	-0.501	-0.265	0.116	0.361	-0.000	-0.361	-0.116	0.267
<b>89</b>	LUMO	0.198	0.325	-0.251	-0.391	0.502	0.181	-0.424	0.092	0.223	-0.302
	HOMO	0.520	-0.026	-0.351	-0.283	-0.095	0.342	0.215	-0.361	-0.311	0.340
<b>89'</b>	$\Psi_{\beta}$	0.074	-0.254	0.068	0.403	-0.449	-0.144	0.360	-0.150	-0.443	0.411
	$\Psi_{\alpha}$	0.519	0.005	-0.512	-0.229	0.153	0.398	0.005	-0.395	-0.157	0.220
<b>90</b>	LUMO	0.261	0.314	-0.283	-0.343	0.538	0.075	-0.391	0.185	0.135	-0.349
	HOMO	0.525	-0.022	-0.347	-0.272	-0.089	0.330	0.191	-0.366	-0.294	0.350
<b>90'</b>	$\Psi_{\beta}$	-0.151	-0.238	0.271	0.537	-0.448	-0.300	0.322	0.046	-0.343	0.183
	$\Psi_{\alpha}$	-0.510	-0.003	0.488	0.207	-0.145	-0.360	0.019	0.399	0.161	-0.240

次にフロンティア軌道間のみを考えた摂動エネルギー<sup>47)</sup>を計算した。Table 14 に **82**, **83**, **88**, **89**, **90** の中性分子の HOMO, LUMO 分子軌道係数, 及びラジカルカチオンの  $\alpha$ ,  $\beta$  軌道の係数を示す。

予測される反応活性位置と実験結果は異なっており、従って、酸化的二量化反応はラジカルカップリングによって進行すると結論される。

#### 4.4.2. アズレンキノンの生成機構

アズレンキノンに関する研究は Hafner,<sup>57)</sup> 野副<sup>58)</sup> らの初期の研究に続いて、守田<sup>59)</sup> らの 1,2-キノン, 2,6-キノンの二量体, 1,7-および 1,5-キノンのメトキシカルボニル誘



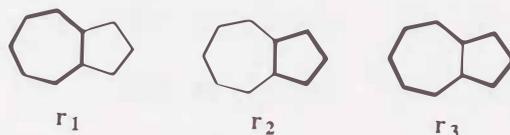
導体の合成が報告された。また、Scott<sup>60)</sup> らは、16種の可能性のあるアズレンキノン類の理論計算を行なった。Scott らの MINDO/3 法による生成熱の比較より 16 種のキノンの安定性の序列は安定性の高い方より、 $1,5 > 1,7 > 1,4 > 1,6 > 1,8 > 1,2 > 2,4 > 2,6 > 4,5 > 4,7 > 5,6$ -アズレンキノンの順であると報告した。Table 15 に相原の芳香族性理論より計算した共鳴エネルギー、Circuit resonance energy, および Scott らの MINDO/3 法による生成熱 ( $\Delta H_f$ ) を示す。

これらアズレンキノンの内、トロポン環の部分構造を持っている 1,5- と 1,7-アズレンキノン (117, 119) は生成熱より安定であり、構造中にシクロペンタジエノン環を含んでいる 2,6-アズレンキノン (114) は不安定である。また、両方の構造を有している 1,

Table 14. Resonance Energies, Circuit Resonance Energies, and Heat of Formations  
of Azulenequinones

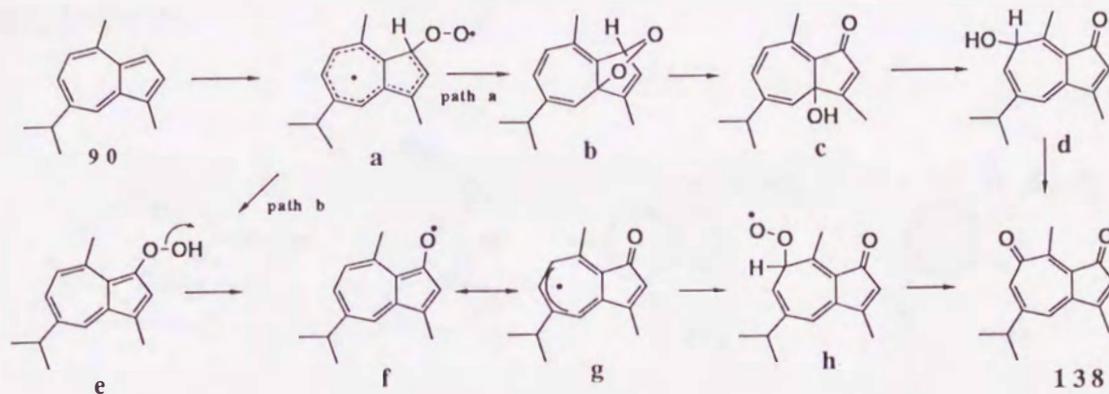
Compd.	RE	Circuit Resonance Energies			$\Delta H_f$ (kcal / mol) <sup>60)</sup>
		$r_1$	$r_2$	$r_3$	
115	0.0331	0.0509	-0.0190	0.0059	-0.4
116	0.0028	0.0458	-0.0511	0.0099	-0.8
117	0.0425	0.0482	-0.0168	0.0093	-6.4
118	0.0031	0.0463	-0.0521	0.0102	-0.6
119	0.0423	0.0482	-0.0168	0.0091	-5.3
114	-0.0353	0.0070	-0.0495	0.0137	4.7

RE : Resonance energy (in  $\beta$  unit). Circuit resonance energy (in  $\beta$  unit)



4- および 1,6-アズレンキノン (116, 118) は生成熱がほぼ中間の値を示している。共鳴エネルギーに対するシクロペンタジエノン環からの寄与を現わす  $r_2$  の値はすべて負であり反芳香族性を示している。特に 116, 118, 114 は大きくこれら化合物の不安定化の起因である。また, 1,5- および 1,7-アズレンキノンの  $r_2$  は負であるが Circuit resonance energy は小さくこれら化合物の安定化の理由と結論される。

野副とその共同研究者<sup>5,6)</sup>らはグアイアズレン 90 と 4,6,8-トリメチルアズレン 89 からのアズレンキノンの生成経路として次の機構を提出した。グアイアズレン 90 からの自動酸化によるアズレンキノンの生成経路を示す。90 からは 1,7-アズレンキノンが生成し, 89 からは 1,5- と 1,7-キノンが生成している。アズレン類は C-1 位あるいは C-3 位が活性であることを加味すると, 最初攻撃する酸素分子が最も活性な C-1 位を攻撃してより反応が開始される。



このことは、著者が行なった MNDO 法による摂動エネルギー計算<sup>4,7)</sup> からも **82, 83, 88-90** すべて C-1 位に酸素分子が接近する経路が最も有利であることを表わしている。

Table 15. Perturbation Energy- ( $\Delta E$ , in eV units)

**82** C-1 (0.685) > C-5 (0.361)

**83** C-1 (0.757) > C-3 (0.483)

**88** C-1 (0.631) > C-5 (0.292)

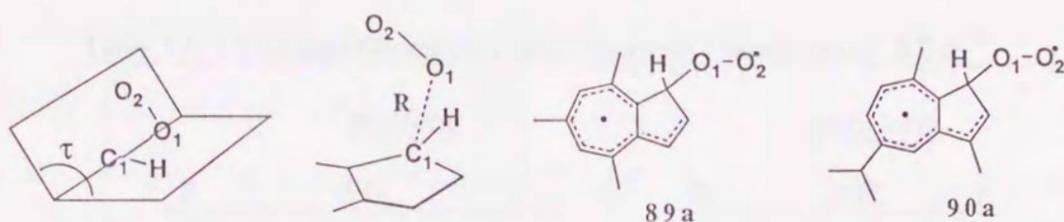
**89** C-1 (0.503) > C-3 (0.486)

**90** C-1 (0.504) > C-3 (0.485)

反応は、アズレン-酸素錯体が生成し、ビラジカル **a** が形成されることより開始される。**a** はエンドパーオキシド **b** を経て前駆体 **d** になる。**b** より OH 基の七員環上の 1,5-シフトによりヒドロキシケトン **c** になる。(経路-a) あるいは、**g** に他の酸素分子が活性である C-7 位を攻撃し **h** から **138** を生成する経路も考えられる。4,6,8-トリメチルアズレン **89** からのキノン生成も同様な経路と考えられる。この酸化反応機構の遷移状態、活性化エネルギー等の理論計算をすべて行うのは困難である。MNDO 法を用いてこの反応経路の初期段階であるビラジカル **a** の構造について計算を行なった。

グアイアズレン **90** のパ-オキシルビラジカル中間体 **90a** について、他方の酸素原子をエンド型 ( $O_2-O_1-C-H$  の二面角,  $\tau=180^\circ$ ), エキソ型 ( $\tau=0^\circ$ ) に配置し,  $C_1-O_1$  原子間

距離を 1.37 Å, O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> 原子間距離を 1.13 Å と仮定した。MNDO により次の三段階の構造最適化を行った。



最初、酸素分子周りの構造最適化を行ない、その結果を基に、仮定した反応座標に沿った数回の構造最適化を行なった。三段階目は、二段回目で得られた最適構造につきすべての構造パラメータを最適化した。最適化の結果を Table 16 に示す。

Table 16. Optimized Geometries along Reaction Coordinate of **90a**<sup>a)</sup>

<u>exo form</u>			<u>endo form</u>		
<u>R</u>	<u><math>\Delta H_f</math></u>	<u><math>\tau</math></u>	<u>R</u>	<u><math>\Delta H_f</math></u>	<u><math>\tau</math></u>
4.746	62.8485	119	5.107	62.8211	178
3.000	65.7886	150	3.000	65.7429	164
2.000	92.9848	178	2.000	93.0634	177
1.500	104.5875	176	1.500	104.4545	169
1.200	140.5148	172	1.200	140.4054	171
1.458	104.3731	173	1.466	104.6761	174

a) Bond lengths (R's) in Angstrom, dihedral ( $\tau$ ) angles in degrees, and Heat of formation ( $\Delta H_f$ ) in kcal / mol.

同様の計算を 4, 6, 8-トリメチルアズレン (**89**) について行った。**89** の中間体 **89a** のエンド型 ( $\tau=180^\circ$ ), エキソ型 ( $\tau=0^\circ$ ) に配置し **90a** と同じ過程に従い計算した。結果

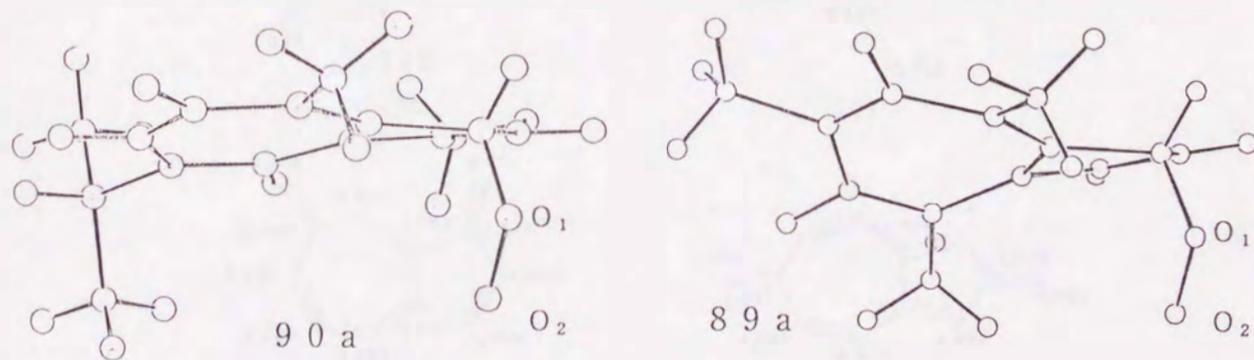
を Table 17 に示す。グアイアズレン **90** と 4, 6, 8-トリメチルアズレン **89** のビラジカル中間体 **90a** と **89a** の最初の最適化構造は酸素分子とアズレン平面は各々 4.746 - 5.107 Å, 5.263 - 5.729 Å となり, 酸素分子はアズレン平面の上に配置される。**90a** の最終の最

Table 17. Optimized Geometries along Reaction Coordinate of **89a**<sup>a)</sup>

exo form			endo form		
R	$\Delta H_f$	$\tau$	R	$\Delta H_f$	$\tau$
5.263	74.1730	117	5.729	74.1504	135
3.000	77.2705	117	3.000	77.2532	115
2.000	104.6435	167	2.000	104.4325	169
1.500	114.6781	157	1.500	114.3106	154
1.200	149.2248	167	1.200	148.6713	166
1.458	114.0520	170	1.439	114.1497	171

a) Bond lengths (R's) in Angstrom, dihedral ( $\tau$ ) angles in degrees, and Heat of formation ( $\Delta H_f$ ) in kcal/mol.

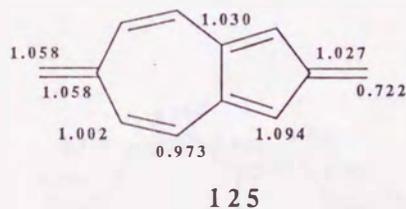
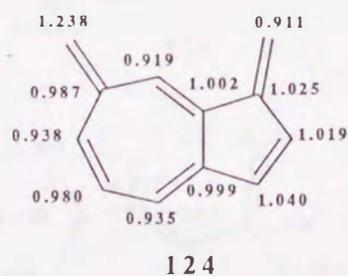
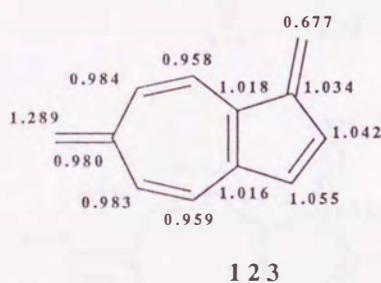
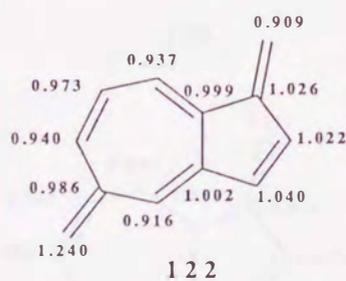
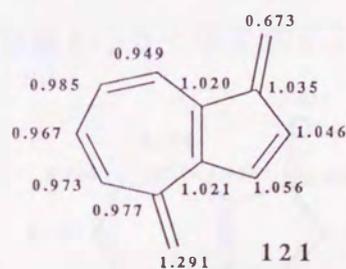
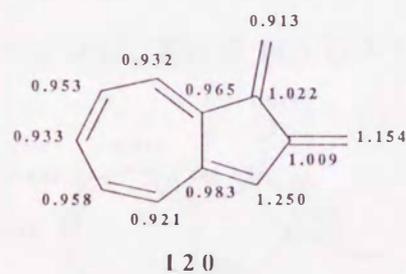
適構造 (Table 16 の最後の欄) はエンドモデルから出発しても, エキソモデルから出発しても同じ構造になる。酸素分子がアズレン平面に接近するに従い二面角が大きくなり, 他方の酸素原子は五員環の上になる。そのため, アズレン骨格は平面でなく, 七員環が



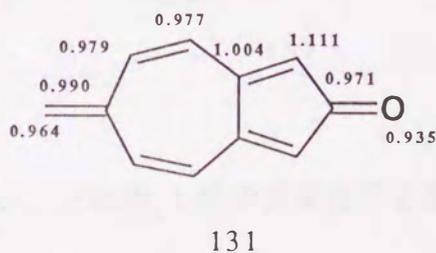
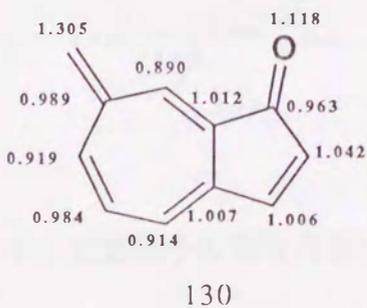
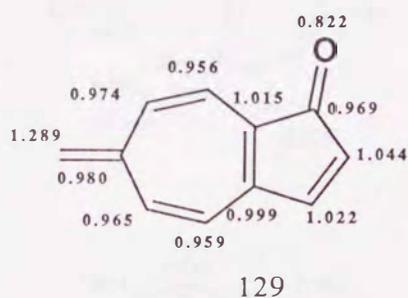
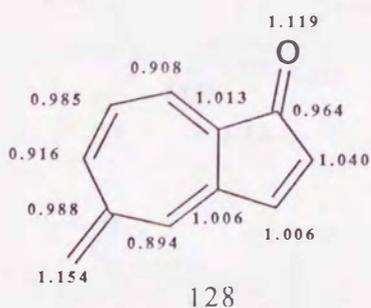
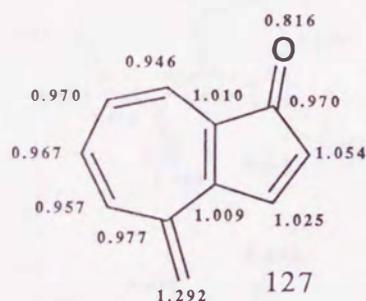
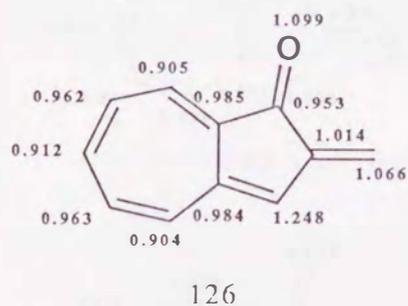
歪んだ構造になっている。このような傾向は **89** においても見られる。それ故, 反応座

標に沿った最適化の MNDO 計算はパーオキシラジカル **a** はアズレンの C-1 位に酸素分子が攻撃して形成される。しかしながら、さらに反応が進行した状態を仮定しその反応機構を理論的にすべて解析することは非常に困難である。それゆえ、著者はアズレンキノンの生成機構について Gimarc の TCS 則<sup>5)</sup> から考察した。先ず、アズレンキノン類が TCS 則に従っているか否か検討した。

1, n-アズレンキノン類(115-119) および 2, 6-アズレンキノン(114) に対応する URF は 1, n- および 2, 6-ジハイドロメチレンアズレン類である。それらの電荷密度を 120-125 に示す。120-124 において n- 位のエキソ炭素原子が環炭素原子に比較して電荷密度が大きい。従って、酸素原子を 120-124 のエキソ炭素原子に置くことが出来る。



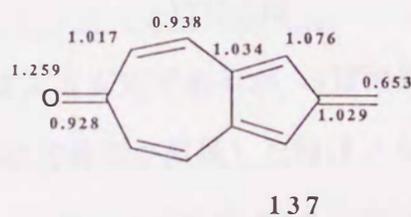
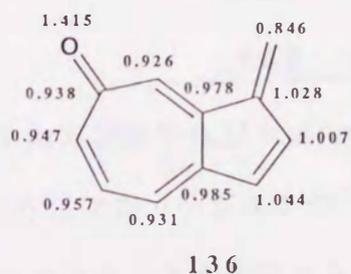
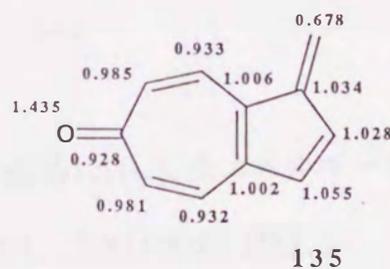
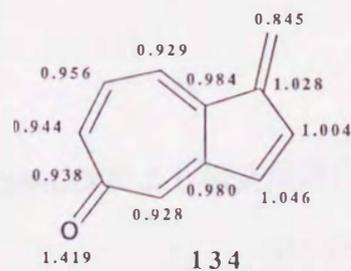
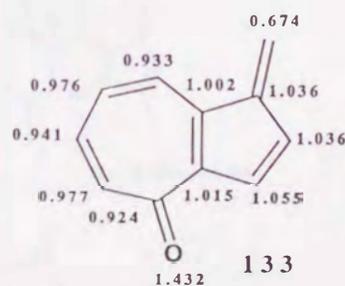
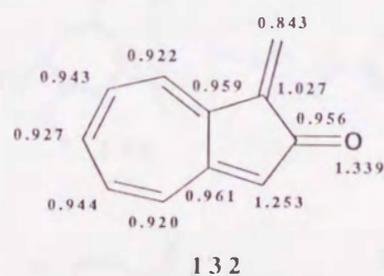
TCS 則に従えば、安定な分子にするために、URF 中の電荷密度の大きい位置すべてをヘテロ原子に置き換える必要はないが、1 位のエキソ炭素原子の電荷密度はすべて小さい。それゆえ、対応するアズレンキノンのケトン酸素原子の 1 位は TCS 則に従わない。アズレンキノンの内、不安定である 1,4- および 1,6-アズレンキノンの (116, 118) に対応する等電子炭化水素の 121 と 123 において C-1 位のエキソ炭素原子の電荷密度の小さいのが特徴的である。1, n-ジハイドロメチレンアズレン類はむしろ不安定であり、MINDO/3 法による生成熱は 120 (109.82 kcal / mol), 121 (120.73 kcal / mol), 122 (113.89 kcal / mol), 123 (117.00 kcal / mol), 124 (114.01 kcal / mol), 125 (116.58 kcal / mol) である。このようにアズレンキノンの類に対応する URF の電荷密度より二つの酸素原子を二つのエキソ炭素原子上に置き換えることは出来ず、対応するアズレンキノンの類を設計することは出来ない。次に、著者は TCS 則より電荷密度が小さく酸素原子を置き換えること



は出来ない位置である 1 位がオキシ化した, n-メチレン-1(nH)-アズブレノン類 (126 - 130) を考えた。その結果, 126-130 において, n 位の電荷密度が大きく, この位置を炭素原子より電気陰性度の大きい酸素原子に置き換えることが出来る。

従って, 1, n-アズレンキノン類は n-位のエキソ炭素原子を酸素原子で置き換えることにより設計することが出来る。しかし, 2, 6-アズレンキノンに対応する 6-メチレン-2(1H)-アズレノン (131) は 6-位のエキソ炭素原子の電荷密度は小さく, 従って, この位置をより電気陰性度の大きい酸素原子で置き換えることは出来ない。

一方, 反対に 1, n-ジハイドロメチレンアズレン類の n 位がオキシ化した 1-メチレン-n(1H)-アズレノン類を考えると対応する URF は 132-137 である。132-137 において

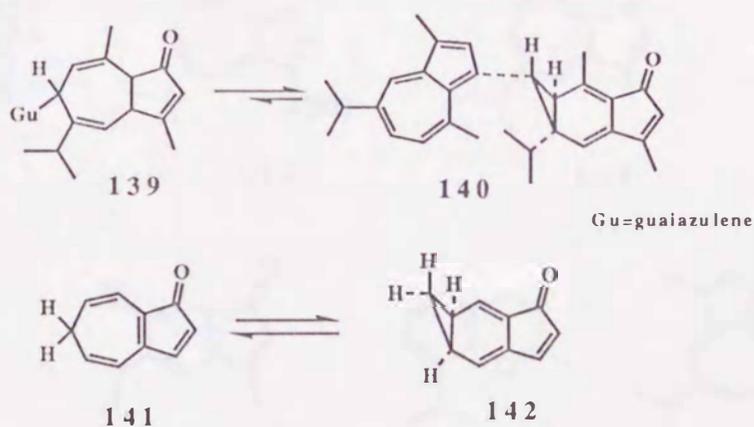


1 位のエキソ炭素原子の電荷密度は高くない。それ故, 1 位の炭素原子を酸素原子で置

き換えることは出来ない。

1, n-アズレンキノン類は対応する1, n-ジハイドロメチレンアズレン類の酸化により生成することはないが, Gimarc の TCS 則を適用する限り, 酸素分子は C-1 位を最初に攻撃し, 次に C-1 位がオキシ化したアズレンキノン類の C-n 位を酸素分子が攻撃することにより, アズレンキノン類が生成する機構が示唆され, エネルギー的にも有利な経路と考えられる。

最近, 野副<sup>9, 4)</sup>らは, 固体アズレンの自動酸化により**139**, **140**の化合物を得た。**139**と**140**は分子が大きい為, 簡略した**141**と**142**の平衡について計算した。



**141**, **142**を MNDO により構造最適化し, 生成熱 ( $\Delta H_f$ ), 全エネルギーを比較した。

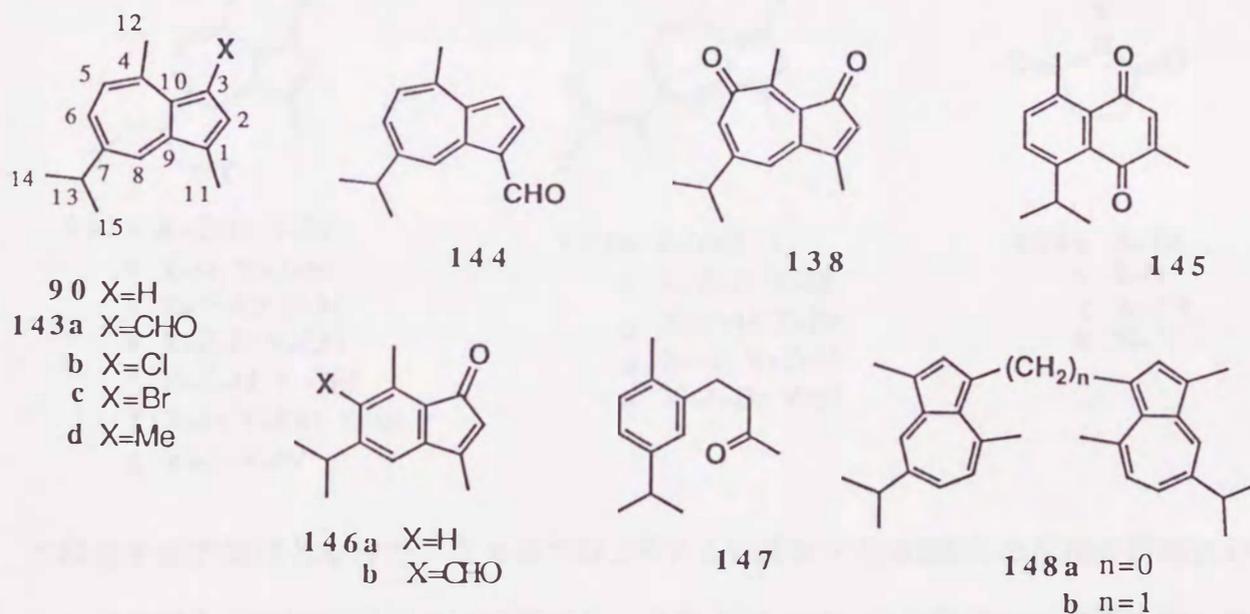
	$\Delta H_f$ (kcal / mol)	Total energy (eV)
<b>141</b>	29.734	-1711.596
<b>142</b>	31.071	-1711.538

その結果 **141**の方が僅か 0.33 kcal/mol, **142**より安定であるが, ほぼ平衡と考えられる。**140**のようにノルカラジエンの三員環部に芳香環が置換した時はノルカラジエン型が安定化<sup>5, 2)</sup>されることを加味すると **140**と**139**の平衡は **140**に僅か傾くと考えられる。

第五章. グアイアズレンと N- ブロムコハク酸イミドとの反応

第一節 序\*

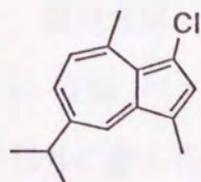
前章でグアイアズレン (90) を初めとするアルキルアズレン類の酸化的二量化反応およびアズレンキノンの生成機構について検討した。このアズレン類の自動酸化により得られた化合物は構造上, 側鎖酸化生成物 (144), アズレンキノン (138), 核の転位によるナフトキノン (145), インデノン (146), 単環性ベンゼノイド (147), カップリング生成物 (148a), 3-フォルミルグアイアズレン (143a), 3, 3'-メチレンビスグアイアズレン (148b) などである。



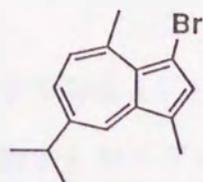
一方, Scheuer<sup>6,5)</sup> らは深海性八方サンゴの青いポリープから, グアイアズレン (90), アズレンキノン (138), 3-フォルミルグアイアズレン (143a), 3,3'-メチレンビスグアイアズレン (148b) など野副らの自動酸化生成物と同じ化合物の他に, 3-クロロ- (143b), 3-ブロモグアイアズレン (143c), 光学活性なエフアズレン (152a), ラクタラアズレン (153a) を単離した。

\* この章の内容は Collect. Czech. Chem. Commun., 56, 991 (1991) に既報である。

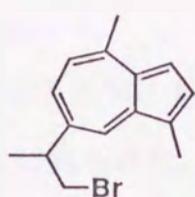
彼らはハロアズレン **143b**, **143c** および **152a** は非常に不安定であり、特に側鎖プロモ



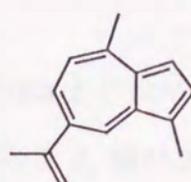
143b



143c

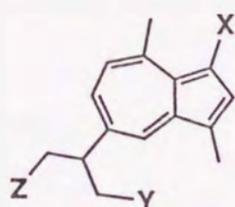


152a

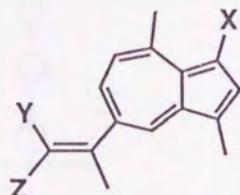


153a

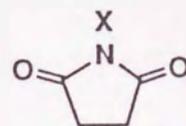
化合物 **152a** は、最も求電子置換反応に活性な位置である C-3 位にハロゲンを有しないことに注目した。これらの事実は著者にグアイアズレン (**90**) と NBS (**154a**) との反応



- 152a** X=Z=H; Y=Br  
 b X=H; Y=Z=Br  
 c X=Y=Br; Z=H  
 d X=Z=H; Y=OH  
 e X=Z=H; Y=OEt  
 f X=H; Y=OH; Z=Br  
 g X=Z=Y=Br



- 153a** X=Y=Z=H  
 b X=Z=H; Y=Br  
 c X=Y=H; Z=Br  
 d X=Br; Y=Z=H  
 e X=Z=Br; Y=H



- 154a** X=Br  
 b X=H  
 c X=(-)  
 d X=•

の研究を促す契機となった。この章では、グアイアズレンと NBS との反応の詳細といくつかの有用な合成的応用について述べる。またこのブロム化反応の反応機構に関して有益な情報を得る目的でこれら化合物の電子状態を MNDO 法<sup>37)</sup> で検討した。

## 第二節 グアイアズレンと NBS との異常反応および種々の官能基を有するアズレン類の合成

初めに、室温、ベンゼン中モル比 1:1.2 でグアイアズレン **90** と NBS との反応を検討した。予想外に多くの化合物がシリカゲル薄層上に見られた。それらを  $R_f$  値の小さい方

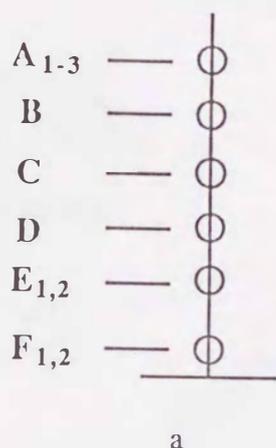
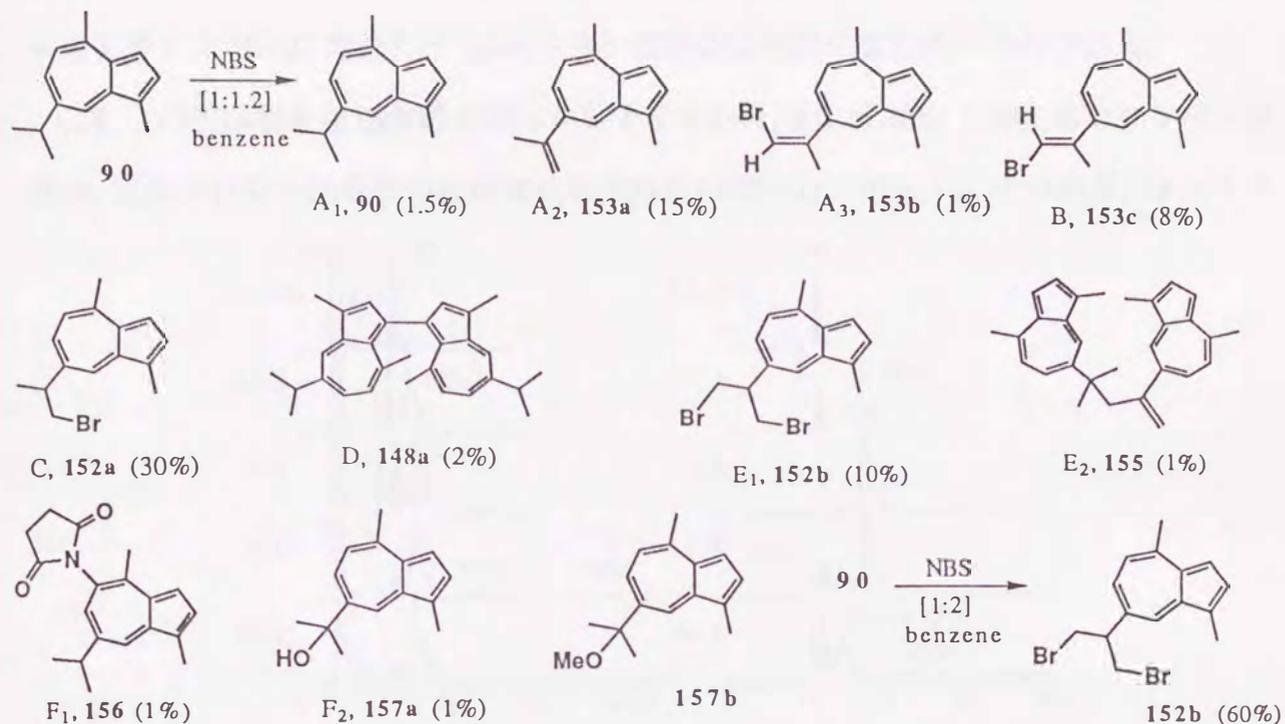


Fig. 1a. TLC diagram of the reaction products of the reaction of **90** with NBS in benzene より便宜上 A-F とした。更に同じスポットまたはバンドより二成分以上含まれている時は A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> の様に区別した (Fig. 1a)。粗生成物をシリカゲルカラムで分離後、それぞれのフラクションを TLC, HPLC およびカラムクロマトグラフィーで精製した。精製した生成物の構造は各種スペクトルデータを基に決定した。また油状化合物は 2,4,6-トリニトロベンゼン (TNB) 錯体とした。

三つの化合物 A<sub>1</sub>-A<sub>3</sub> がバンド A より分離された。化合物 A<sub>1</sub> と A<sub>2</sub> は原料のグアイアズレン **90** とラクタラアズレン (**153a**) であった。化合物 A<sub>3</sub> と B は異性体の 14-ブロモラクタラアズレン **153b** と **153c** である。A<sub>3</sub> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは 7 位の側鎖のメチルとビニルプロトンの結合定数を除けば B と類似したスペクトルを示している。

この反応で得られた化合物は出発物質 **90**, ラクタラアズレン (**153a**), 異性体である 14-ブロモラクタラアズレン **153b** と **153c**, 14-ブロモグアイアズレン (**152a**), 緑色物質の 3,3'-カップリング生成物 **148a**, 青色の 14,15-ジブロモグアイアズレン (**152b**), 13,14'-カップリング生成物の混合物を含んでいる。**152b** の 7 位の側鎖の対称構造は NMR



スペクトルにより確認され、二つのプロモメチルシグナルは異なった二つのプロトンシグナル  $\delta=3.24$  と  $3.37$  ppm を示すことより支持される。二量化生成物 **155** はマスペクトルにおいて、 $m/z$  392 ( $M^+$ ) と  $m/z$  197 ( $M^+-195$ ) の間にフラグメントピークを示さない。**155** の NMR スペクトルは、2つのアズレン核上の 10 個のシグナルと 4 つのメチル基に帰属されるシグナル以外に、2 つのメチル基と帰属される  $\delta=1.39$ , メチレンプロトンによる  $\delta=2.93$  および 2 つの異なったオレフィン性プロトンによる  $\delta=4.96, 5.03$  ppm の吸収がある。これらのスペクトルデータより、**155** の構造は 2,4-ビス(1,4-ジメチル-7-アズレニル)-4-メチル-1-ペンテンと確定した。バンド F には **156**, **157a** と構造未決定の化合物を含んでいる。

驚いたことに、グアiazulene **90** と NBS (1:1.2) との反応の主生成物は di-エフアズレン (**152a**, 30%) であり、生成物中には 3-ブロモグアiazulene (**143c**) がない。**90** をベンゼン中、二当量の NBS で処理すると **152b** が 60% 得られ、その他 **152a**, **153a-c** と構造未決定のオリゴマーが生成する。化合物 **157a** は明らかに不安定な 13-ブロモグ

アイアズレン (**157c**) から形成される加水分解生成物である。なぜなら、**157c** はメタノールを用いた HPLC の操作中 13-メトキシ誘導体に容易に変化するからである。

これらの生成物の生成機構を明らかにする目的で、**90** と NBS との反応をベンゼン溶媒中、室温で行ない生成物の経時変化を HPLC で調べた。(Fig. 1b). その結果、13-メトキシ

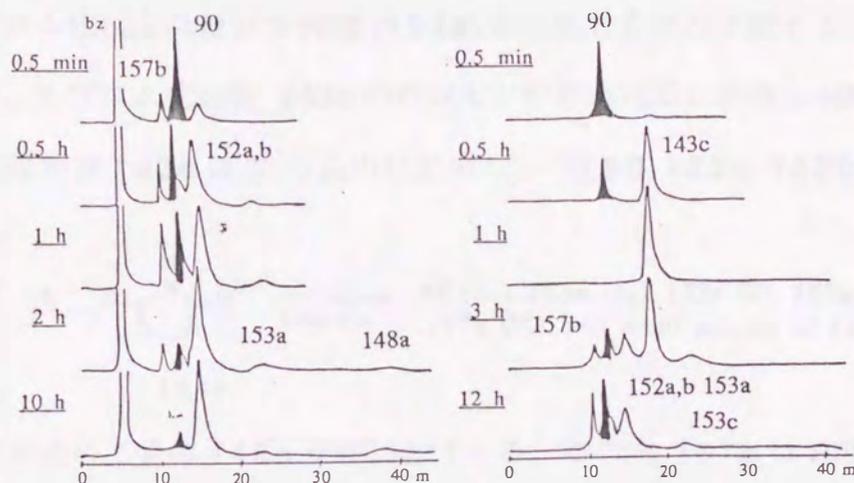
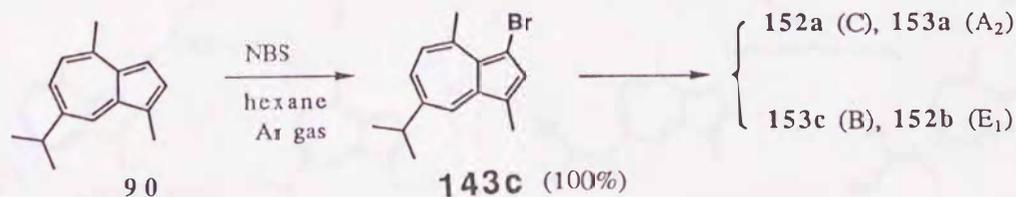


Fig. 1. Time-dependent HPLC chromatograms of the reaction of **90** with NBS in benzene (b) and in hexane (c)

シル体 **157b** は反応直後に現われ、続いて 14-ブロム体 (**152a**), **153a** およびその 14-ブロム誘導体と、14, 15-ジブロムグアイアズレン **152b** が現われる。一方、出発物質 **90** は次第に減少する。

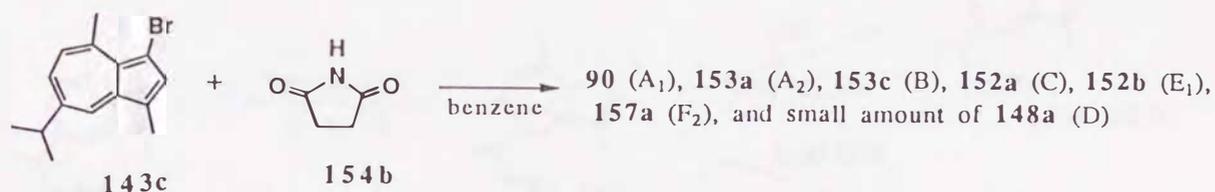
同じ反応をアルゴン雰囲気下室温、ヘキサン溶媒中に行なうと、グアイアズレン **90** に替わって単一ピークがあらわれる。(Fig. 1c) このピーク中の物質は青色油状物であり



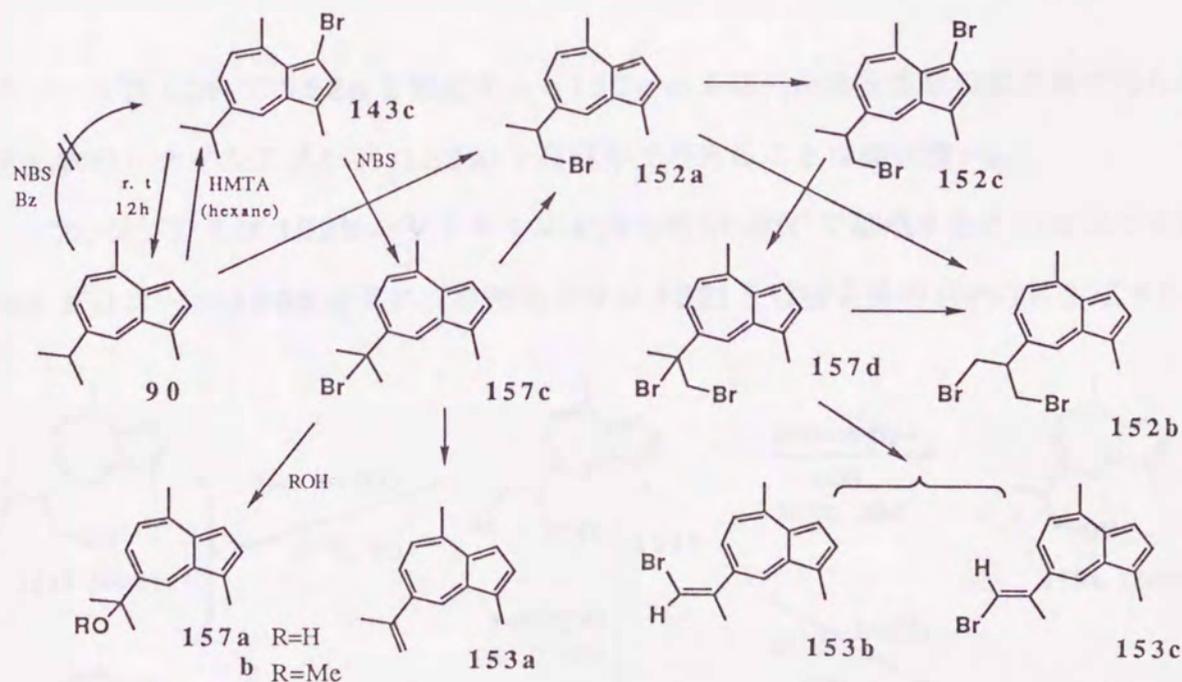
(TNB錯体, 融点123-125<sup>0</sup>C), 構造はスペクトルデータより 3-ブロモグアイアズレン (**143c**) と同定された。**143c** はヘキサン溶液中 5<sup>0</sup>C では変化しないが、室温 12 時間後では、**90** のピークが再び現われ、それ以外に**152a**, **152b** および **153a**, **153c** のピ

ークが見られる。3-ブロモグアイアズレン **143c** は空気下、ベンゼン溶媒を用いプロトン捕捉剤としてヘキサメチレンテトラミン (HMTA) の様なアミンを加えた時、**90** と NBS との反応で殆ど定量的に得られる。化合物 **143c** はアルミナカラムクロマトにより精製でき、このものはアルカリに対し安定である。

次にこのブロム化反応において NBS (**154a**) から生じるコハク酸イミド (**154b**) の効果を検討した。3-ブロム化合物 **143c** のベンゼン溶液を室温に放置し HPLC で経時変化を調べた。出発物質 **143c** は 30 分以内に消失し、一方、**90**, **152a**, **152b**, **153a**, **153c**,



**157b** および少量の二量体 **148a** が増加してくる。この内、**157b** は HPLC 分離の溶離液として用いたメタノールとの反応より生成したものである。

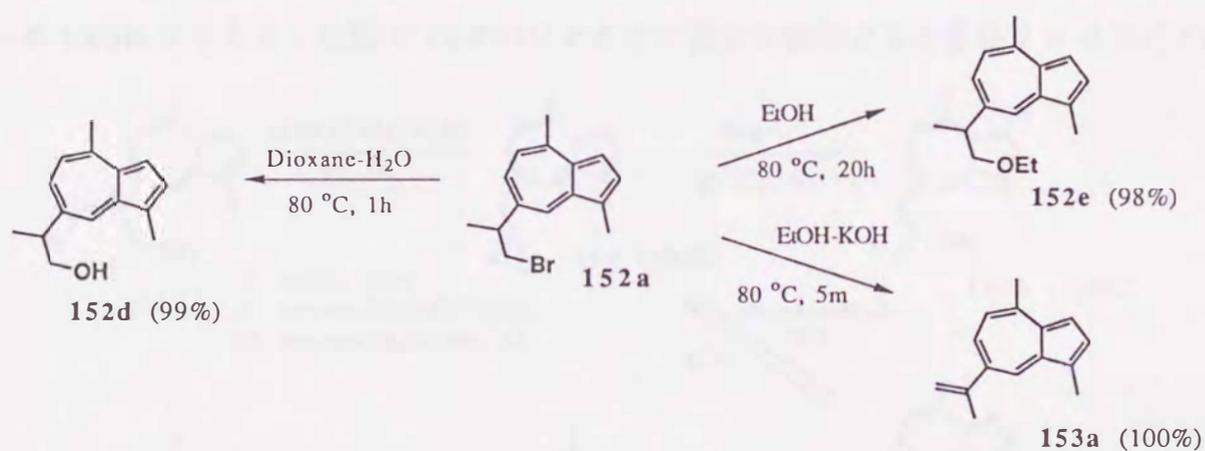


Scheme 4

以上の結果をまとめると (1) グアイアズレン (**90**), カップリング化合物 **148a**, ジブロム化合物 **152b** および不飽和化合物 **153a**, **153b**, **153c** はモノブロム化合物 **143c** の

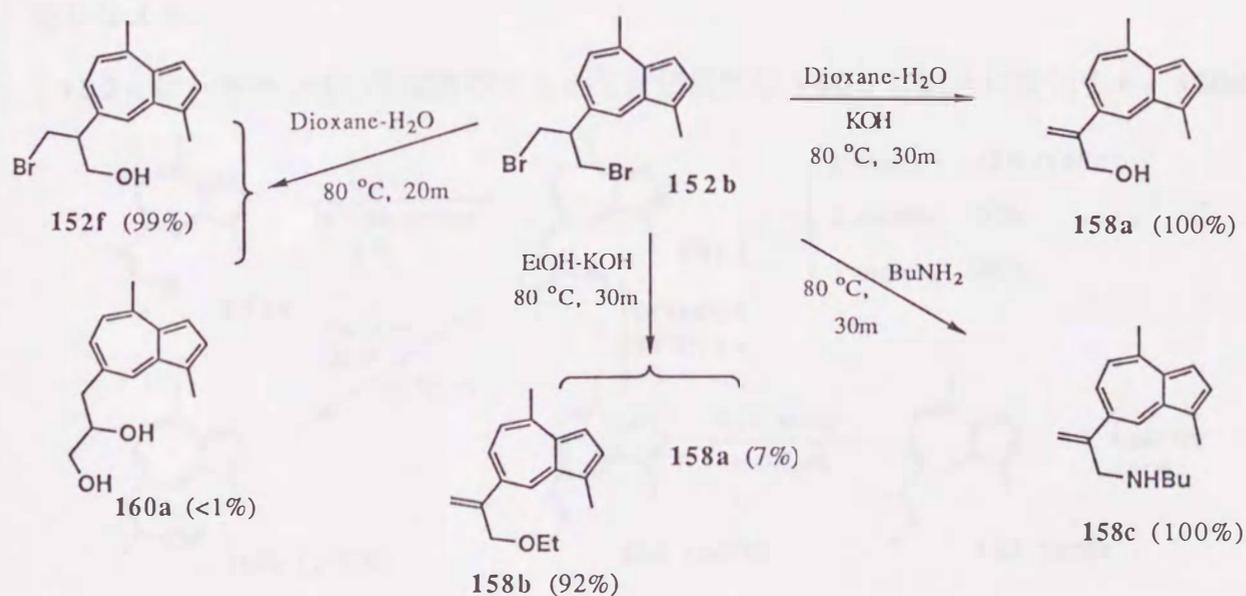
純粋な溶液から生成する。(2) **143c** の C-3 位のブロム原子のイソプロピル側鎖への容易な移動はスキーム 4 に示したように不安定な C-13 ブロム化化合物を経て進行する。(3) それらの反応はヒドロキノンの存在で起こらない。従って、グアイアズレン **90** と NBS との反応は分子間ラジカル機構を経るものと考えられる。

側鎖ブロム体 **152a** と **152b** の化学的性質を検討した。ジオキサン-H<sub>2</sub>O 1:1 中 **152a** を加熱すると、第一アルコール (**152d**) が定量的に生成する。エタノール中あるいはエ



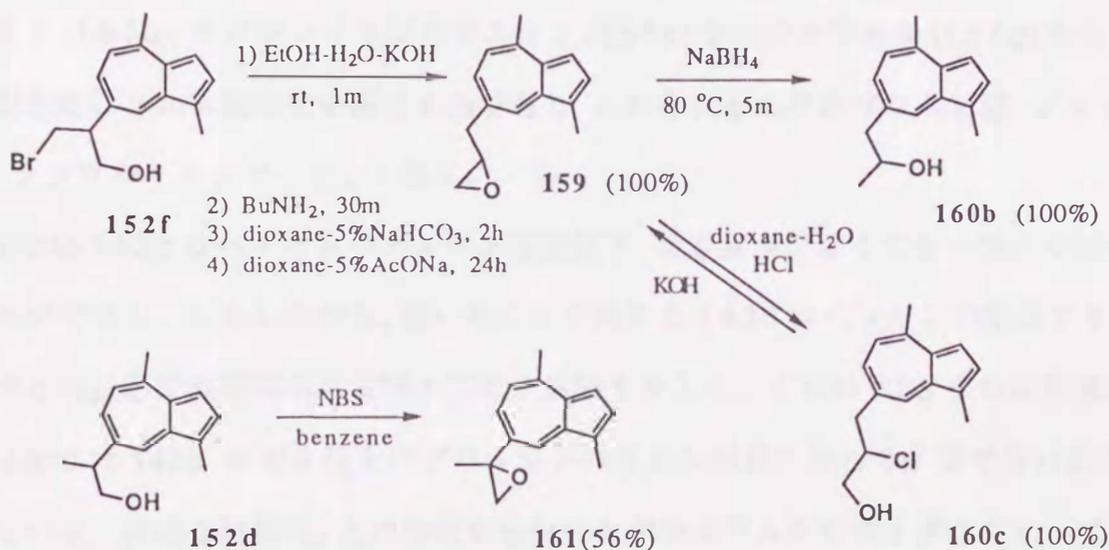
タノール性 KOH で **152a** を処理すると **152e** および天台烏薬成分の脱水素で得られる天然物のラクタルアズレン (**153a**) を高収率で与えることは興味深い。

一方、ジブロモ体 **152b** をジオキサン-H<sub>2</sub>O 溶媒中、80°C で加熱すると、1% 以下の転位したグリコール **160a** と共にブロモヒドリン **152f** をほぼ定量的 (99%) に生成する。



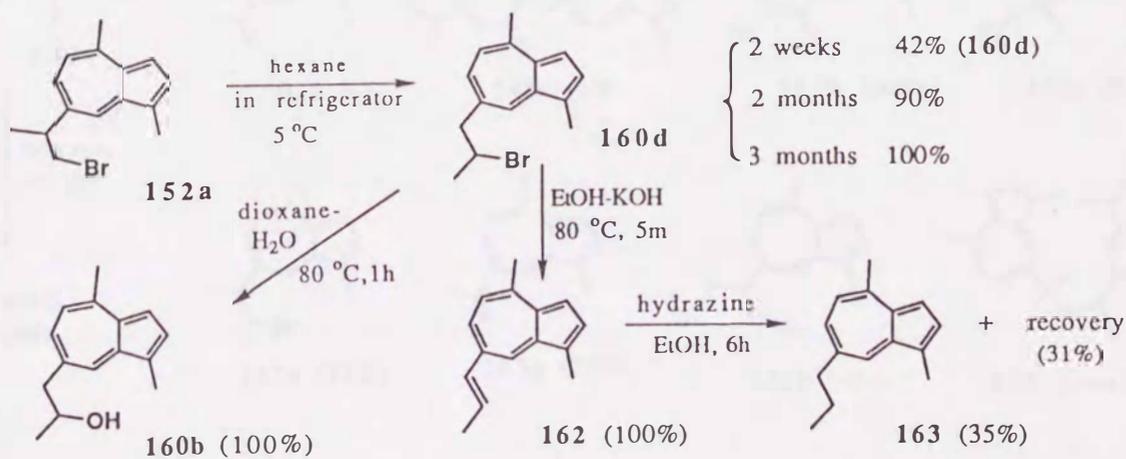
**152b** をジオキサン-H<sub>2</sub>O-KOH, または 80°C でエタノール性 KOH とブチルアミンで処理すると, 側鎖が官能基化されたラクタルアズレン誘導体 **158a**, **158b** と **158c** を定量的に与える。驚いたことに, **152f** を希アルカリで処理すると転位したエポキシド **159** を殆ど定量的に与える。この反応は NaHCO<sub>3</sub>, AcONa 及びブチルアミンの様な弱い塩基でも容易に起こる。

生成したエポキシド **159** を水素化ホウ素ナトリウムで還元すると定量的に第二アルコール **160b** を与える。塩酸で **159** のジオキサン溶液を酸化すると直接クロロヒドリン



**160c** を与え, このものはアルカリ処理により出発物質 **159** へ変換することが出来る。ベンゼン中 **152d** と NBS との処理は 56% の収率でエポキシド **161** と構造未決定の生成物を与える。

**152a** はヘキサン中, 冷蔵庫中에서도さえも直鎖異性体 **160d** に徐々に変化する。**160d**

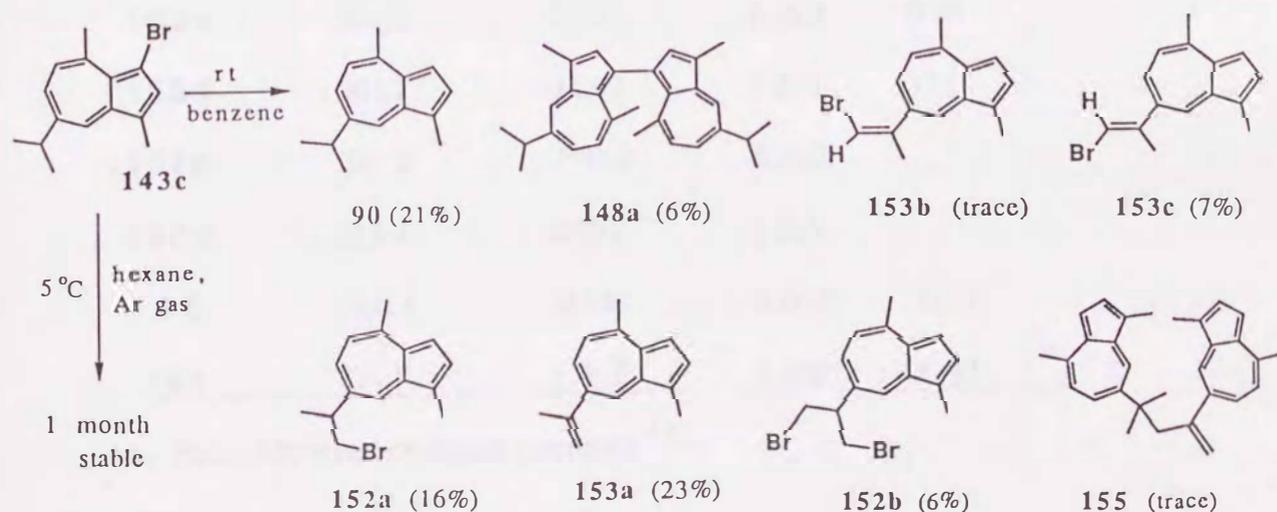


をジオキサン-H<sub>2</sub>O またはエタノール性 KOH, 80°C で処理すると **160b** とオレフィン **162** を定量的に与える。オレフィン **162** をヒドラジンで還元すると主生成物として異性体 1,4-ジメチル-7-プロピルアズレン (**163**) を生成する。

従って、通常の方法によっては合成することが困難である種々の官能基側鎖を持つアズレン誘導体を容易に得ることができた。

グアイアズレン (**90**) と NBS とのこの異常な反応の反応経路を明かにする目的で、次に純粋な 3-ブロモグアイアズレン **143c** の反応を調べた。これは NBS (**154a**), コハク酸イミド (**154b**), スクシンイミジルアニオン (**154c**) またはラジカル (**154d**) の存在により引き起こされる複雑化を避ける為であり、これらはそれぞれプロトン源, プロトン受容体, ラジカルキャリアーとして働く。

化合物 **143c** はヘキサン中アルゴン雰囲気下, 冷蔵庫中少なくとも一箇月は保存することができる。しかしながら, 驚いたことに純粋な **143c** はベンゼン中室温で **90** と NBS との反応で直接得られる物と同じ生成物を与える。これは NBS または関連化合物 **154b-d** は **143c** の C-3 位上のブロム原子の容易な移動に対して必要でないことを示唆している。反応 2 時間後, 上の溶液からシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離すると, グアイアズレン **90** (21%), 二量体 **148a** (6%), **152a** (16%), **153a** (23%), **153b** (微量), **153c** (7%), **155** (微量) と未同定である物質が単離された。



ジブロム化合物 **152b** とその関連化合物 **153b-c** と共に **90** と二量体 **148a** が得られたことは注目に値する。前述したように、**143c** の C-3 位のブロム原子のシフトは hidroキノンの存在により妨害され、水素源としてのコハク酸イミド (**154b**) により促進される。これは反応が臭素原子によるラジカル機構を経て進行することを示唆している。

### 第三節 グアiazulen と NBS との反応機構

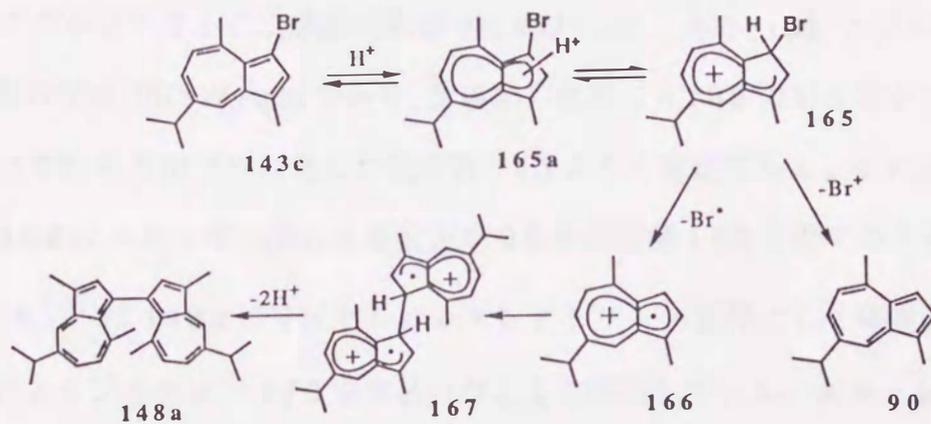
次に著者は 3-ブromoグアiazulen (**143c**) の C-3 位のブロム原子の移動を検討するため、**143c** と関連化合物の電子状態を MNDO 法で計算した。幾何構造の最適化は構造パラメータすべてについて行なった。計算した化合物の骨格の対称性は Cs とした。

Table 18. Results of calculations and measured oxidation potentials on guiazulenes

Compound	$\Delta H_f$ kJ / mol	$\pi$ -LUMO eV	$\pi$ -HOMO eV	Eox <sup>a</sup> V
<b>90</b>	214.4	-0.934	-7.999	0.65
<b>143c</b>	235.9	-1.111	-8.203	
<b>143d</b>	216.9	-1.176	-7.741	0.53
<b>148a</b>	506.3	-1.118	-7.603	0.40
<b>152a</b>	234.7	-0.936	-8.124	0.72
<b>152b</b>	379.1	-0.977	-8.176	0.77
<b>153a</b>	301.5	-0.853	-8.029	0.70
<b>153d</b>	361.7	-1.092	-8.210	0.71
<b>157c</b>	261.2	-0.966	-8.160	
<b>160d</b>	215.4	-0.921	-8.103	
<b>88</b>	260.4	-0.945	-8.060	0.83
<b>164</b>	316.7	-1.417	-8.398	0.93

a Eox : Measured oxidation potentials<sup>95)</sup>

**143c** と関連化合物の酸化電位 ( $E_{ox}$ ) の値は 宮仕, 鈴木<sup>95)</sup>らによりサイクロボルタンメトリーによって測定した値である。Table 18 に MNDO 法による生成熱 ( $\Delta H_f$ ),  $\pi$  HOMO,  $\pi$  LUMO 準位及び酸化電位を示す。**143c** の生成熱は 235.7 kJ/mol と計算され, **90** と **143d** はそれぞれ 214.2 と 216.7 kJ/mol であり, これらの化合物は熱力学的に安定な分子である。アズレン核の C-1 位あるいは C-3 位にアルキル基が置換すると生成熱および酸化電位の低下を引き起こしている。スキーム 5 に示した様にアズレン系の C-1 位と C-3 位は容易にプロトン化される。それ故, 化合物 **143c** は酸性下, **165a**, **165** を経て



Scheme 5

ブロムカチオンとグアイアズレン **90** を生じる。しかしながら, ベンゼンに **143c** を溶解し, ハイドロキノンを加えると **143c** は全く安定である。それ故, ブロムラジカルの発生は **165** から電子移動によって形成されることを示唆している。これはグアイアズレン **90** の酸化電位 (0.65 V) が低いことによる。中間体 **165**, **166** の生成熱は, それぞれ 914.8, 856.7 kJ/mol であり **143c** ( $\Delta H_f$ : 235.7 kJ/mol) より不安定な分子である。それらの中間体はブロムカチオンまたはラジカルを脱離して, より小さな  $\Delta H_f$  を持つ, より安定な分子に移行すると仮定する。**166** とブロムラジカルの生成熱の和は 990.2 kJ/mol であり, **90** とブロムカチオンの生成熱の和は 1684 kJ/mol と算出され, 生成熱の比

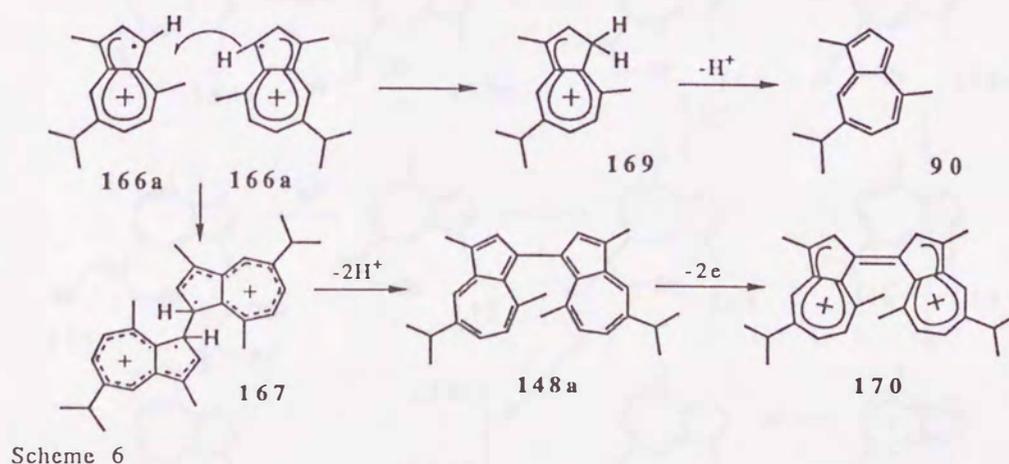
較よりラジカルカチオン **166** とブロムラジカルの生成の方が **90** とブロムカチオンの生成より有利な経路である。3,3'-二量体 **148a** は相対的に低収率であるが、**148a** の生成はスキーム 5 に示した **166** からの生成経路が支持される。

**143c** をメタノールで処理すると臭素原子を有しない 3,3'-二量体 **148a** とグアイアズレン **90** と未同定な暗褐色塩と共に、メトキシ基を持つ二量体および三量体を生成する。これはブロムラジカルがそれらの条件のもとで脱離することを示している。

**143c** のヘキサン溶液を室温、減圧下で蒸発したとき、**90** と **148a** およびマススペクトル中、フラグメントピークを示さない暗褐色の物質を与える。

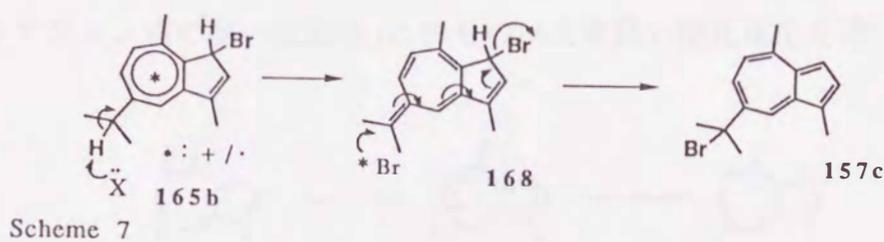
**169** とブロムラジカルの生成熱の和は  $928.9 \text{ kJ/mol}$  であり、**165** とプロトンラジカルの生成熱の和は  $1075 \text{ kJ/mol}$  であり、生成熱の比較より **166** の C-3 位がプロトン化した化合物 (**169**) の方がブロム化した化合物 **165** よりも安定である。それ故、ラジカルカチオン **166** はエネルギー的により安定な **90** を共役酸 **169** を経て与える。

宮仕, 鈴木<sup>95)</sup> は **148a** はサイクロボルタンメトリーの結果として可逆的な二段階の電子移動によりジカチオン **170** を容易に与えると観察している。スキーム 6 に示した

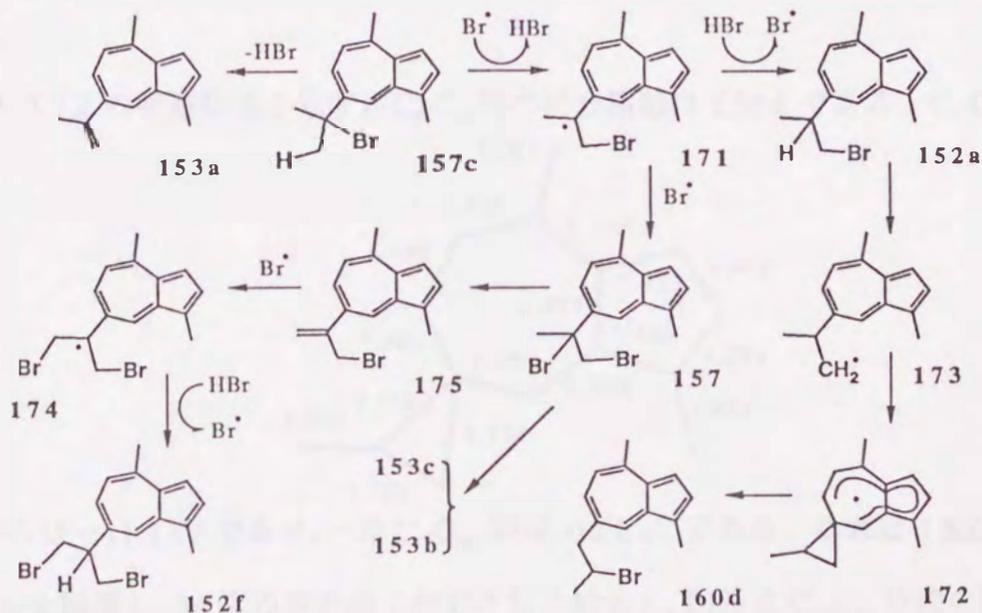


様に, **90** とデハイドロジカチオン **170** の両方ともラジカルカチオン **166a** の二量化後に生成されることが可能である。

次の問題はスキーム 4, 7, 8 に示した様に, 3-ブロモグアイアズレン **143c** のブロム原子の C-3 位より C-13 位を経て C-14 位あるいは C-15 位への容易な移動についてである。スキーム 7 に示した機構により **157c** が生成することが考えられる。生成した C-13 ブロ



ム化合物 **157c** ( $\Delta H_f = 260.8 \text{ kJ/mol}$ ) は **143c** ( $\Delta H_f = 234.5 \text{ kJ/mol}$ ) より不安定であるので, **157c** はより安定な C-14 ブロム化合物 **152a** ( $\Delta H_f = 234.5 \text{ kJ/mol}$ ) に非プロトン

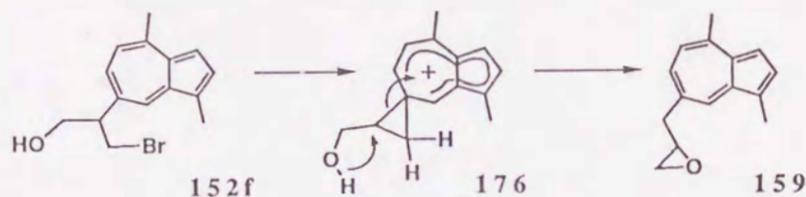


Scheme 8

溶媒中転位するか、あるいは反応に使用した水またはアルコールにより**157a**, **157b**を与える。

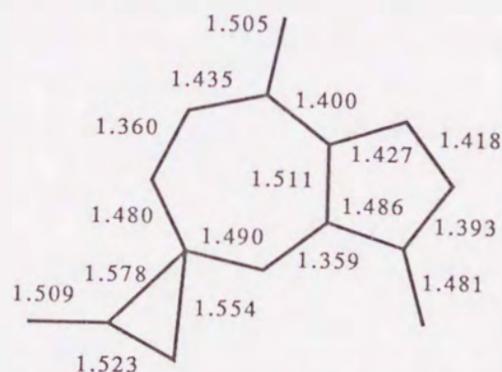
14-ブロモグアイアズレン (**152a**) はヘキサン中、徐々にその直鎖異性体 **160d** に変化する。これはスキーム 8 に示した様に、非古典的ラジカル **172** を経て進行すると考えられる。

**152f** のエポキシド **159** への加溶媒分解はアズレノニウムイオン (**176**) を経て 1,4-ジメチルアズレン核の高い反応性 (このものは大変低い酸化電位を持つ) を有する  $\pi$  電



子系の隣接基関与効果によって引き起こされる。直鎖プロペニル化合物 **162** の生成は異性化したブロム化合物 **160d** から生じ、**152d** の加溶媒分解によって直接生じるものではない。

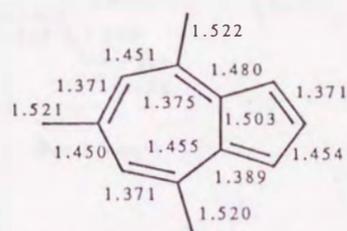
ラジカル **172** の最適構造を示す。C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> 間の結合距離は 1.55Å である。C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub> 間の結



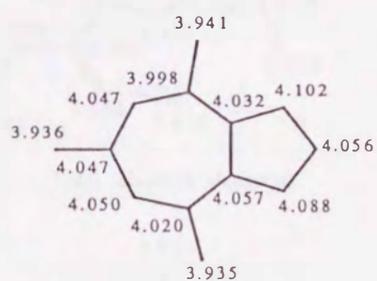
合エネルギーは  $-11.7$  eV であり、一方 C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> 間は  $-12.2$  eV である。これは **152a** がプロムラジカルを脱離し、14位の炭素原子が C-7位と結合し、同時に C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>位間の結合が開裂し、**160d** を与えることを示唆している。**160d** の生成熱は  $215.2$  kJ/mol であり、C-13 ブロム化合物 **157c** はより小さな生成熱を持つより安定な化合物へ転位する。興

味あることに3-メチルグアイアズレン **143d** は大変低い酸化電位を示し、ベンゼン中、直ちにポリマー化し、室温においても急速に自動酸化される。

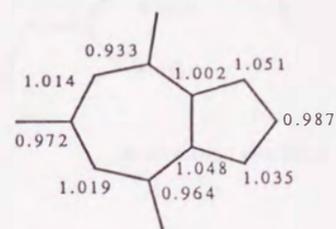
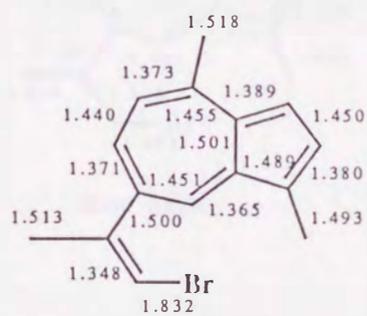
いくつかの中性化合物の MNDO 法による最適構造の結合距離, 全電子密度,  $\pi$  電子密度を示す。



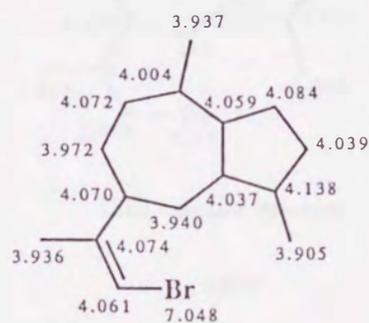
Bond length



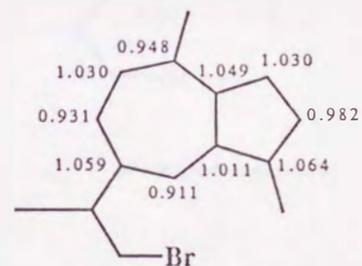
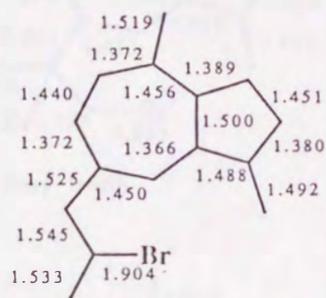
Total electron densities

 $\pi$ -electron densities

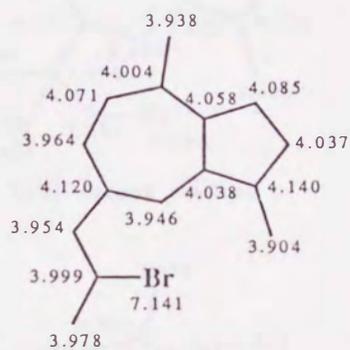
Bond length



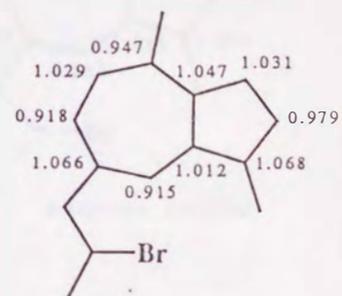
Total electron densities

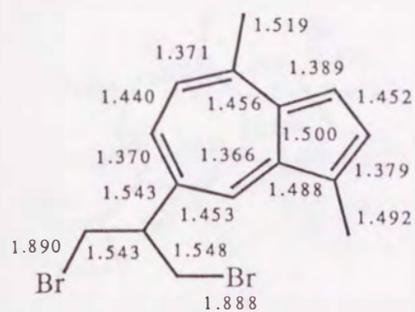
 $\pi$ -electron densities

Bond length

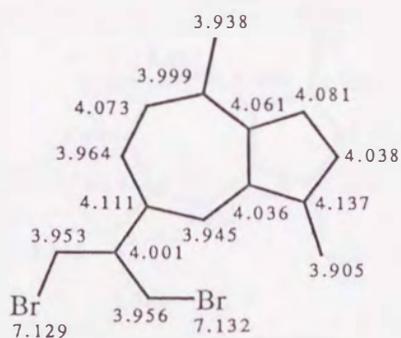


Total electron densities

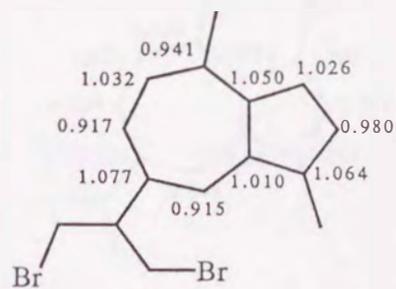
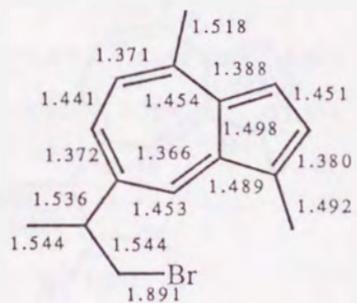
 $\pi$ -electron densities



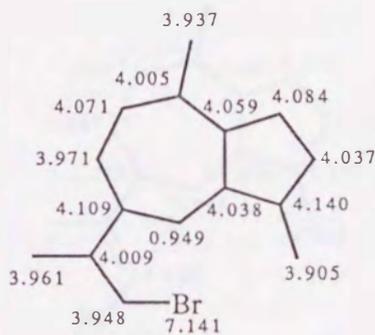
Bond length



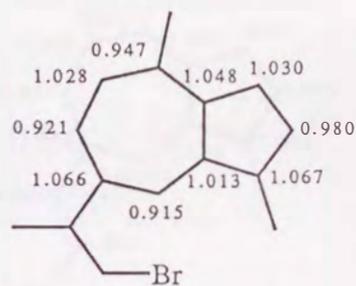
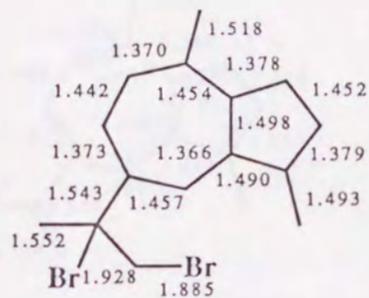
Total electron densities

 $\pi$ -electron densities

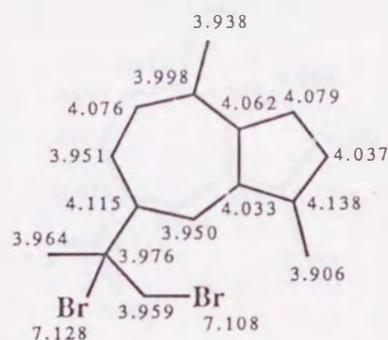
Bond length



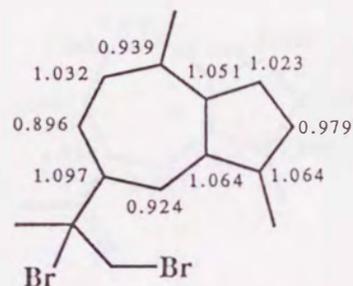
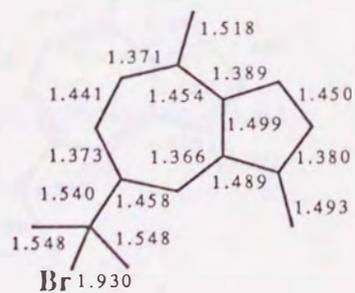
Total electron densities

 $\pi$ -electron densities

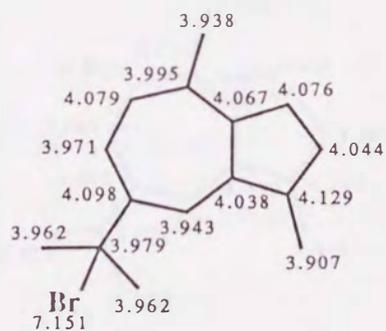
Bond length



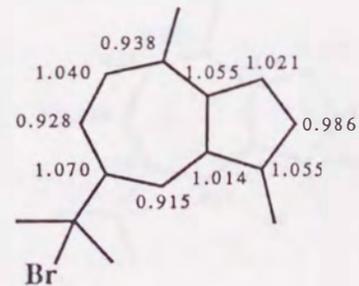
Total electron densities

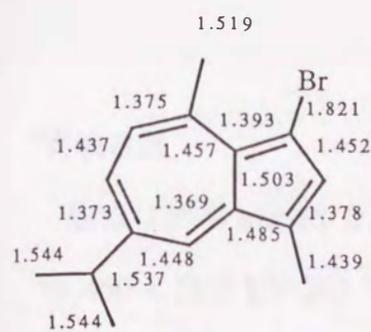
 $\pi$ -electron densities

Bond length

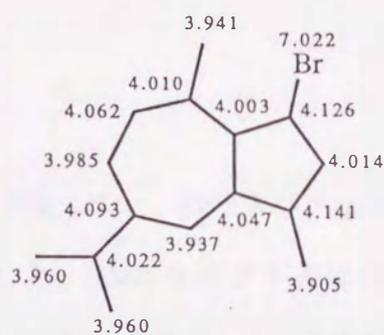


Total electron densities

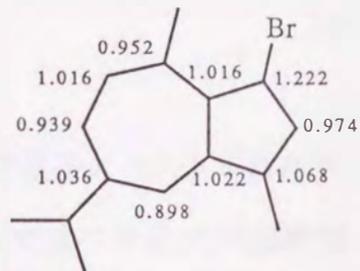
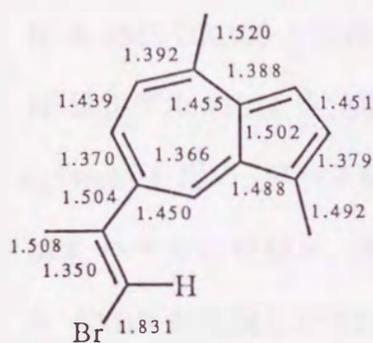
 $\pi$ -electron densities



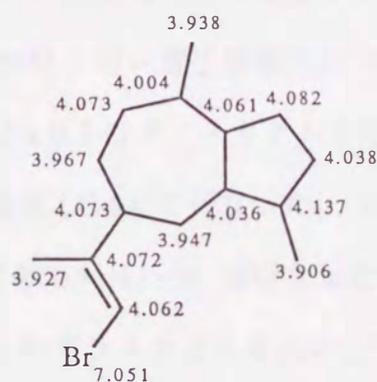
Bond length



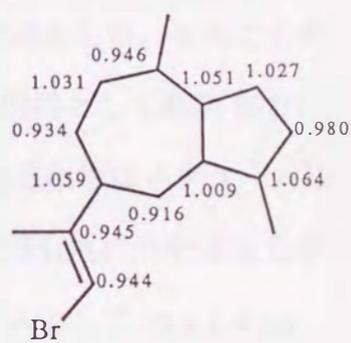
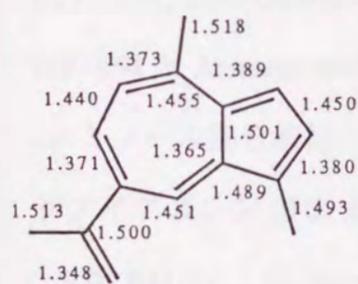
Total electron densities

 $\pi$ -electron densities

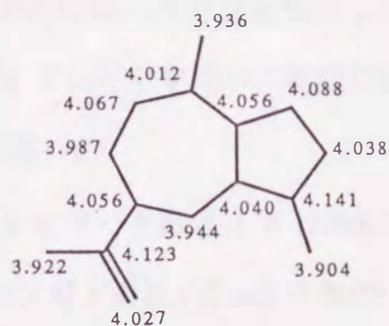
Bond length



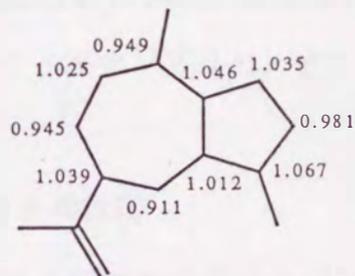
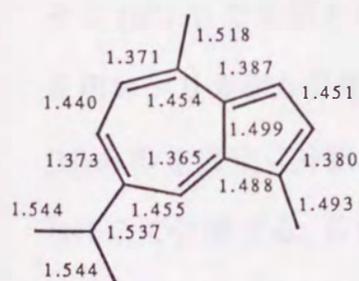
Total electron densities

 $\pi$ -electron densities

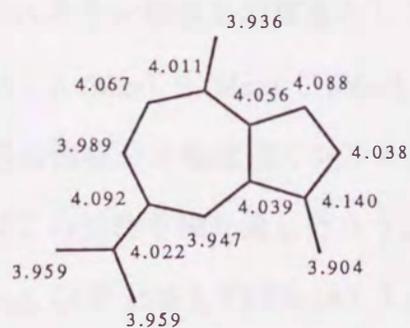
Bond length



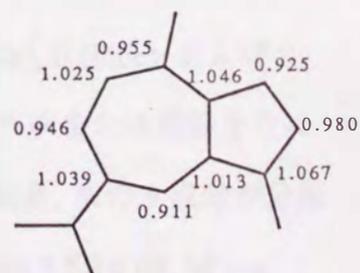
Total electron densities

 $\pi$ -electron densities

Bond length



Total electron densities

 $\pi$ -electron densities