

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 :

第七章 結語

電子計算機の発達に伴い、非経験的分子軌道法の計算が盛んに行われる様になってきている。しかしながら、STO-3G 法範囲においても本論文で取り上げた様なトロポノイド、アズレノイド類は系が大きく物理的経済的困難が伴う。そこでこの論文では主としてMNDO法を用いてトロポノイド、アズレノイド及び関連化合物の電子状態と反応性を議論した。また必要に応じて合目的な分子軌道法を用いた。さらに静岡大学相原教授のグラフ理論を用いた芳香族性理論をこれらの化合物に適用し芳香族性について議論した。また対応する等電子炭化水素化合物の電荷密度の大きい位置を炭素原子より、より電気陰性度の大きな原子で置き換えて出来る化合物はより安定であるとするGimarcのTopological Charge Stabilization 則 (TCS 則) をこれらの化合物に適用し安定性について論じた。

その結果トロポロン、アズレン、アルキルアズレン類、アザアズレン類およびシクロヘプタ[b]フラン-2-オンおよび類縁化合物は正の共鳴エネルギーを有する芳香族化合物と見做すことができ、GimarcのTCS 則を満たすことが明らかになった。また、トロポロン、トロポロン骨格を有する天然物類も GimarcのTCS 則を充分満たす化合物であり、それらの安定性の起因の一つの理由を明らかにすることが出来た。更に、アズレン、アルキルアズレン、アザアズレン類は周辺 10π 電子系として安定化しているのに対して、オキサアズラノン七員環部の 6π トロピリウム型として安定化しており、安定性の起因が異なる事をも明らかにすることが出来た。興味あることにトロポノイド、アズレノイド類の基本骨格であるトロポロン、アズレンの気体状態および液体状態の幾何構造についてはその分子の対称性が C_{2v} か C_s であるか未だ不明である。また、トロポロン、トロポロンの STO-3G, MNDO 法の分子軌道法による計算結果は明確な結合交替が認められ、芳香族性を有する摂動を受けたポリエノンとしてその化学性物理性が発現している。また、計算した双極子モーメントと測定値との不一致がトロポロン、アズレンについて特に大きく今後残された解決されるべき問題点でもある。

トロポノイド, アズレノイドおよび関連化合物の電子状態と反応性について, 反応性指数 f_r^N , LUMO 係数, π 電子密度等から期待される活性予想位置を論じたが, 取り上げた化合物の反応性を化合物個々には説明が可能であり, 例えば, 求核置換反応に対し活性な位置を予測できるが, すべての化合物を統一的に論じることは出来なかった。分子間相互作用理論は, Klopman の摂動エネルギーの適用を試みたが, 試薬との分子間相互作用のみではこれらの反応性をすべて統一的に解釈することは出来ず, 溶媒との相互作用を表わす溶媒和の項を分子軌道的にどう表現し適用するかが, 今後残された問題点である。トロポノイド, アズレノイド及び関連化合物の電子状態と反応性について論じたが今後, 分子軌道法の精度を高めた計算を行う必要がある。

参考文献

- 1) H. J. Dauben, Jr. , H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 876 (1951).
W. Von. E. Doering, F. L. Detert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 876 (1951).
R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* 2670 (1951); M. J. S. Dewar, *Nature, Lond.* 166, 790 (1950); Y. Kurita , M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 24, 13 (1951).
- 2) 総説および論文。野副鉄男他, "非ベンゼン系芳香族化合物", 大有機化学第13巻, 朝倉書店, 東京 (1960); D. Lloyd, "Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds", Elsevier, (1984), およびそこで引用されている文献; F. Pietra, *Chem. Rev.*, 73, 293 (1973); P. L. Pauson, *Chem. Rev.*, 55, 9 (1955).
- 3) a) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2750 (1976). b) J. Aihara, *J. Org. Chem.*, 41, 2488 (1976). c) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6840 (1976). d) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2048 (1977). e) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 3540 (1978). f) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 558 (1979). g) J. Aihara, *ibid.*, 101, 5913 (1979). h) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2689 (1980). i) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5704 (1981). j) J. Aihara, *Pure. Appl. Chem.*, 54, 1115 (1982). k) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 298 (1985). l) J. Aihara , W. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 223 (1988).
- 4) M. J. S. Dewar , G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 685 (1965).; M. J. S. Dewar , C. de Llano, *ibide*, 91, 789 (1969); M. J. S. Dewar , A. J. Harget, *Proc. R. Soc., Ser. A*, 315, 443 (1970); M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6321 (1969); M. J. S. Dewar , N. Trinajstic, *Tetrahedron*, 26, 4269 (1970).; M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic, S. D. Worley, *Tetrahedron*, 26, 4505 (1970).; M. J. S. Dewar , N. Trinajstic, *Theor. Chim. Acta*, 17, 235 (1970).; M. J. S. Dewar , N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1453 (1970).
- 5) a) B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1979 (1983). b) B. M. Gimarc , J. J. Ott,

- J. Am. Chem. Soc., 108, 4298 (1986). c) J. J. Ott , B. M. Gimarc, J. Am. Chem. Soc., 108, 4303 (1986). d) J. Aihara, Bull. Chem.Soc.Jpn., 60, 2268 (1987). e) J. Aihara , Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2309, 3129 (1988).
- 6) L. Pauling, " The Nature of the Chemical Bond," Cornell University Press, Ithaca, NY (1960), Chap. 3.
- 7) T. Kurihara, S. Ishikawa, T. Nozoe, J. Aihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 2531 (1990).
- 8) A. Streitwieser, Jr., " Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," Wiley, New York (1961).
- 9) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc., 95, 3907 (1973).
- 10) B. Pullman , A. Pullman, Rev. Mod. Phys., 32, 428 (1960).
- 11) W. Von E. Doering, D. W. Wiley, Tetrahedron, 11, 183 (1960); M. Neuenschwander , W. K. Schenck, Chimia, 26, 194 (1972); W. K. Schenck, R. Kyburz, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta, 58, 1099 (1975); B. M. Trost, R. C. Atkins, L. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 95, 1285 (1973).
- 12) N. L. Bauld , Y. S. Rim, J. Am. Chem. Soc., 89, 6763 (1967); H. J. Dauben, D. F. Rhoades, *ibid.*, 89, 6764 (1967).
- 13) H. A. Dugger , A. Dreiding, Helv. Chim. Acta 59, 747 (1976); T. Machiguchi, H. Otani, Y. Ishii, T. Hasagawa, Tetrahedron Lett., 1987, 203; T. Machiguchi, H. Mizuno, T. Hasegawa, Y. Ishii, H. Otani, Chem. Lett., 1987, 1983.
- 14) D. J. Bertelli, T. G. Andrews, P. O. Crews, J. Am. Chem. Soc., 91, 5286(1969).
- 15) E. W. Collington , G. Jones, J. Chem. Soc. C, 2656 (1969); J. Thiele , E. Weitz, Ann., 377, 1 (1910); B. Fohlich, Synthesis, 4, 564 (1972); J. Thiele , J. Schneider, Ann., 369, 287 (1909); J. Thiele , K. G. Falk., *ibid.*, 347, 112 (1906); F. G. Bordwell , M. Winn, J. Org. Chem., 32, 42 (1967); M. Sato, T. Tanaka, J. Tsunetsugu, S. Ebine, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2395 (1975).

- 16) N. L. Bauld, Y. S. Rim, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 179 (1967); C. E. Hudson, N. L. Bauld, *ibid.*, 95, 3822 (1973).
- 17) M. Stiles, A. J. Libbey, *J. Org. Chem.*, 22, 1243 (1957).
- 18) J. Gripenberg, *Acta Chem. Scand.*, 2, 639 (1948); A. B. Anderson, J. Gripenberg, *ibid.*, 2, 644 (1948); H. Erdtman, J. Gripenberg, *ibid.*, 2, 625 (1948); H. Erdtman, J. Gripenberg, *Nature*, 161, 719 (1948); W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 297 (1953); T. Nozoe, A. Yasue, K. Yamane, *Proc. Japan Acad.*, 27, 15 (1951); T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 11, 295 (1936).
- 19) R. E. Corbett, C. H. Hassall, A. W. Johnson, and A. R. Todd, *Chem. Ind. (London)*, 626 (1949).
- 20) R. E. Corbett, A. W. Johnson, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1950, 6.
- 21) M. J. S. Dewar, *Nature*, 155, 50 (1945).
- 22) R. E. Corbett, A. W. Johnson, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1950, 147..
- 23) M. J. S. Dewar, *Nature*, 155, 141, 479 (1945); A. R. Battersby, R. B. Herbert, E. McDonald, R. Ramage, J. H. Clements, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1741 (1972)
- 24) K. Gorler, W. Molls, H. U. Siehl, J. Strahle, C. Westphal, *Ann.*, 1982, 1006.
- 25) T. W. Evans, W. H. Dehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3647 (1930).
- 26) R. D. Haworth, B. P. Moore, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1045.
- 27) T. Nozoe, M. Sato, T. Matsuda, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 37, 407 (1953).
- 28) M. Hirama, A. Kawamata, S. Ito, *Chem. Lett.*, 1979, 855.
- 29) T. Asao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 151 (1961).
- 30) H. Takeshita, A. Mori, T. Nagao, T. Nagamura, *Chem. Lett.*, 1988, 175.
- 31) E. J. Forbes, M. J. Greogy, T. A. Hamor, D. J. Watkin, *Chem. Comm.*, 114 (1966).; D. J. Watkin, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc. (B)*, 2167 (1971).; D. W. J. Cruickshank, G. Filippini, O. S. Mills, *Chem. Comm.*, 101 (1972).

- 32) M. J. Barrow, O. S. Mills, and G. Filippini, *Chem. Comm.*, 66 (1973).
- 33) M. Ogasawara, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 3277 (1972).
- 34) A. di. Giacomo, C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4411 (1952); Y. Kurita, S. Seto, T. Nozoe, K. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 25, 272 (1953).
- 35) D. J. Bertelli, T. G. Andrews, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 4467; D. J. Bertelli, T. G. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5280 (1969).
- 36) QCPE Program No. 437.
- 37) J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.*, 8, 86 (1988), QCPE Program No. 549.
- 38) H. J. Dauben, H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 876 (1951).; T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase, T. Nagase, *Proc. Japan Acad.*, 28, 477 (1952).; W. von. E. Doering, F. L. Detert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 876 (1951).; H. Jun, *Spectrochim. Acta. Part A*, 24, 1951 (1968).; A. Krebs, B. Schrader, *Ann.*, 709, 46 (1967).; R. A. Coburn, G. O. Dudek, *J. Phys. Chem.*, 72, 1177 (1968).
- 39) H. Hosaya, J. Tanaka, S. Nagakura, *Tetrahedron*, 18, 859 (1962); Z. Yoshida, T. Kobayashi, *Theor. Chim. Acta*, 20, 126 (1971); R. Perben, T. Marey, J. Arriau, *J. Heterocycl. Chim.*, 913 (1975).
- 40) A. Julg, M. Bonnett, *Tetrahedron*, 20, 2243 (1964); H. Kuroda, T. Kunii, *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, 7, 220 (1967).
- 41) Y. Kurita, T. Nozoe, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 24, 10 (1951).
- 42 a) L. Weiler, *Canad. J. Chem.*, 50, 1975 (1972). b) H. Sekiya, Y. Nagashima, Y. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3229 (1989).
- 43) H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Acta Cryst.*, B29, 81 (1973).
- 44) F. Pietra, *Accounts Chem. Research.*, 12, 132 (1979).
- 45) O. Chalvet, R. Daudel, T. F. W. Mckillop, G. H. Schmid, *Tetrahedron.*, 26, 339 (1970).; O. Chalvet, R. Daudel, T. F. W. Mckillop, *ibid.*, 26, 349 (1970); O. Chalvet,

- R. Daudel, G. H. Schmid, J. Rigandy, *ibid.*, 26, 365 (1970).
- 46) M. Hirota, H. Masuda, Y. Hamada, I. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1498 (1979).
- 47) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).
- 48) K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7301 (1973).
- 49) K. Imafuku, K. Kamachi, Y. Matsuda, H. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 2447 (1979).
- 50) R. M. Magid, C. R. Grayson, D. R. Cowsar, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4819.
- 51) 総説. 竹内, *有機合成化学*, 43, 40 (1985).
- 52) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 2907; H. Gunther, *ibid.*, 1970, 5173.
- 53) D. M. Hayes, S. D. Nelson, W. A. Garland, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1255 (1980).
- 54) D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.*, 94, 877 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21, 865 (1982).
- 55) 総説および論文, K. Hafner, *Angew. Chem.*, 70, 419 (1958); *Angew. Chem. Int. Ed. Eng l.*, 3, 167 (1964); E. Heilbronner, "Non-Benzenoid Aromatic Compounds," ed by D. Ginsburg, Interscience, New York, N.Y. (1959), pp.171-276, その他, W. Keller-Schierlein and E. Heilbronner, *ibid.*, pp. 277-338.
- 野副鉄男他, "非ベンゼン系芳香族化合物", *大有機化学第 13 卷*, 朝倉書店, 東京 (1960), pp. 439-534; T. Nozoe, S. Ito, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, 19, 33 (1961); A. G. Angerson, R. G. Anderson, *J. Org. Chem.*, 27, 3578 (1962); D. Lloyd, "Non-Benzenoid Con jugated Carbocyclic Compounds," *Elsevier, Amsterdam* (1984), pp. 351-377.
- 56) T. Nozoe, S. Takekuma, M. doi, Y. Matsubara, H. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 1984, 627; Y. Matsubara, S. Takekuma, K. Yokoi, H. Yamamoto, T. Nozoe, *ibid.*, 1984,

- 631; Y. Matsubara, S. Takekuma, K. Yokoi, H. Yamamoto, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1415 (1987); S. Takekuma, Y. Matsubara, H. Yamamoto, T. Nozoe, *ibid.*, 60, 3721 (1987).
- 57) K. Hafner, K. H. Vopel, G. Ploss, C. Konig, *Ann. Chem.*, 661, 52 (1963).
- 58) T. Nozoe, S. Asao, H. Susumago, M. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1471 (1974).
- 59) T. Morita, M. Karasawa, K. Takase, *Chem. Lett.*, 1980, 197; T. Morita, F. Ise, K. Takase, *ibid.*, 1982, 1303.
- 60) L. T. Scott, M. D. Rozeboom, K. N. Houk, T. Fukunaga, H. J. Linder, K. Hafner, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5169 (1980); L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.*, 1983, 363; L. T. Scott, P. Grutter, R. Chamberlain, III, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4852 (1984); L. T. Scott, C. M. Adams, *ibid.*, 106, 4857 (1984).
- 61) 高瀬, 安並, *有機合成化学協会誌*, 39, 1172 (1981).
- 62) P.-W. Yang, C.-P. Wu, T.-S. Hang, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, H. Okae, T. Nozoe, *Heterocycles*, 29, 1225 (1989).
- 63) G. R. Tian, S. Sugiyama, A. Mori, H. Takeshita, M. Higashi, H. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 1136 (1989).
- 64) 総説. 西川, 阿部, *Heterocycles*, 1981, 15, 547; 木村, *ibid.*, 39, 690 (1981).
- 65) M.K.Li, P.J.Scheuer, *Tetrahedron Lett.*, 25, 4707 (1984).
- 66) T. Nozoe, S. Ishikawa, K. Shindo, *Chem. Lett.*, 1989, 353.
- 67) T. Nozoe, K. Shindo, H. Wakabayashi, T. Kurihara, S. Ishikawa, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 56, 991 (1991).
- 68) M. Robertson, H. M. M. Shearer, G. A. Sim, D. G. Watson, *Acta Crystallogr.*, 15, 1 (1962).
- 69) A. W. Hanson, *ibid.*, 19, 19 (1965).
- 70) O. Bastiansen, J. L. Derissen, *Acta. Chem. Scand.*, 20, 1319 (1966).

- 71) W. G. Schneider, H. J. Berstein, J. A. Pople., J. Amer. Chem. Soc., 80, 3497 (1958);
A. J. Fry, B. W. Bowman, P. A. Leermakers., J. Org. Chem., 32, 1970 (1967);
D. J. Bertelli, T. G. Andrews, P. O. Crews., J. Amer. Chem. Soc., 91, 5286 (1969);
A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant, W. H. Litchman., J. Amer. Chem. Soc., 92,
2386 (1970).
- 72) A. J. Jones, T. D. Alger, D. M. Grant, W. M. Litchman, J. Am. Chem. Soc., 92,
2386 (1970); S. Braun, J. Kinkeldei, Tetrahedron., 33, 1827 (1977); S. Braun, J.
Kinkeldei, L. Walther., Org. Magn. Reson., 14, 466 (1980); P. R. Wells, K. G.
Penman, I. D. Rae, Aust. J. Chem., 33, 2221 (1980); T. A. Holak,
S. Sadigh-Estandiarg, F. R. Carter, D. J. Sardella, J. Org. Chem., 45, 2400 (1980);
Z. W. Qiu, D. M. Grant, R. J. Pugmire, J. Am. Chem. Soc., 104, 2747 (1982).
- 73) J. W. Sidman, D. S. McClure, J. Chem. Phys., 24, 757 (1956);
D. Steele., J. Mol. Spectrosc., 15, 333 (1965); Spectrochim. Acta, 22, 1275 (1966).
- 74) A. L. Sklar, J. Chem. Phys., 5, 669 (1937); C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins,
Rec. Sci. Instr., 15, 929 (1947); G. W. Wheland, D. E. Mann, J. Chem. Phys., 17,
264 (1949); Mann, Platt, Klevens, J. Chem. Phys., 18, 481 (1949); R. D. Brown,
Trans. Faraday. Soc., 44, 984 (1948); W. Moffitt, J. Chem. Phys., 22, 320 (1954); R.
Pariser, J. Chem. Phys., 25, 1112 (1956); R. Zahradnik, J. Michl, Coll. Czech. Chem.
Commun., 30, 3173 (1965); R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Lett., 3,
37 (1969); R. E. Christoffersen, J. Am. Chem. Soc., 93, 4104 (1971).
- 75) M. J. S. Dewar, Pure. Appl. Chem., 44, 767 (1975); H. J. Kollmar, J. Am. Chem. Soc.,
101, 4832 (1979).
- 76) R. C. Haddon, K. Raghavachari, J. Am. Chem. Soc., 104, 3516 (1982), J. Chem. Phys.,
79, 1093 (1983).
- 77) M. Said, D. Magnau, J. P. Malrieu, M. A. G. Bach, J. Am. Chem. Soc., 106, 571

- (1984); K. Jug, T. Kruger, *J. Chem. Phys.*, 87, 5895 (1987).
- 79) T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, T. Terasawa, *Chem. Ind (London)*, 1954, 1357;
S. Seto, T. Nozoe, *Proc. Japan Acad.*, 32, 756 (1956); C. Wentrap, J. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (12), 3705 (1984).
- 80) T. Nozoe, T. Mukai, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3352 (1954); T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase, I. Murata, K. Matsumoto, *Proc. Japan Acad.*, 29, 452 (1953).
- 81) R. Kreber, G. Vogt, M-L. Schultz, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 14, 821 (1975);
G. Seitz, R. A. Olsoen, T. Kaempchen, R. Matusch, *Chem. Ber.*, 112, 2087 (1979).
- 82) W. Treibs, *Chimia (switz.)*, 1972, 26, 627.
- 83) O. Meth-Cohn, C. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 21, 1246 (1983).
- 84) K. Hafner, M. Kreuder, *Angew. Chem.*, 1961, 73, 657.
- 85) K. Hafner, *Chimia*, 1973, 27, 640; *Lectures in Heterocyclic Chemistry*, 1976, 3, 33
- 86) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron*, 1975, 31, 295.
- 87) H. Kon, *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, I, 38, 67 (1954).
- 88) Y. Kurita, M. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5460 (1957).
- 89) M. K. Conner, E. Legoff, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 2687.
- 90) N. Ishida, K. Imafuku, *J. Heterocycl. Chem.*, 27, 887, (1990).
- 91) T. Nozoe, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.*, 13, 232 (1956); 野副鉄男, *有機合成化学協会誌*, 15, 497 (1957).
- 92) Y. Sasada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 332, 165, 171 (1959).
- 93) R. J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.*, 64, 76 (1986) およびそこに引用されている文献.
- 94) Y. Matsubara, S. Matsui, S. Takekuma, H. Yamamoto, T. Nozoe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989, 838 ; T. Matsubara, M. Morita, S. Matsui, S. Takekuma, H. Yamamoto, S. Ito, N. Morita, T. Asao, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1841, (1990).

- 95) T. Miyashi, T. Suzuki, T. Nozoe, Unpublished results.
- 96) T. Nozoe, T. Kitahara, K. Takase, M. Sasaki, Proc. Japan Acad., 32, 349 (1956)
- 97) a) T. Fukunaga, Presented at the 23rd IUPAC Congress, Boston, 1971, Abstr., p.103;
b) private communication to T. Nozoe (1971).
- 98) a) T. Nozoe, H. Okai, T. Someya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2185 (1978). b) K. Shindo, S. Ishikawa, T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 165 (1985). c) K. Shindo, S. Ishikawa, T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1158 (1989).
- 99) T. Nozoe, T. Asao, K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 34, 146 (1961); *ibid.*, 39, 1980 (1960).
- 100) K. Shindo, S. Ishikawa, T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 165 (1985).
- 101) T. Nozoe, S. Ishikawa, K. Shindo, Heterocycles, 28, 733 (1989).
- 102) Y. Yamashita, K. Hagiya, G. Saito, T. Mukai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 271 (1988).
- 103) D. G. Farnum, Adv. Phys. Org. Chem., 11, 123 (1975); G. J. Martin, M. L. Martin, S. Odier, Org. Magn. Reson., 7, 2 (1975); S. Flizar, G. Cardinal, M-T. Beraldin, J. Am. Chem. Soc., 102, 5287 (1982); H. Baumann, H. Olsen, Hev. Chim. Acta, 61, 2202 (1978); B. Eliasson, D. Johnels, I. Sethson, U. Edlund, K. Mullen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1990, 897.
- 104) Y. Kawazoe, M. Ohnishi, Chem. Pharm. Bull., 11, 243 (1963).
- 105) H. H. Jaffe, QCPE Program No. 315 (1975).
- 106) J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory," McGraw-Hill, N. Y (1970).
- 107) J. Metzger, A. Pullman, Compt. rend., 226, 1613 (1948); S. Nagakura, H. Hosoya, Bull. Chem. Soc. Jpn., 25, 179 (1952).
- 108) H. C. Loguet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 45, 173 (1949).
- 109) T. Nozoe, K. Shindo, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, Heterocycles, 29, 1459 (1988);

- T. Nozoe, H. Okai, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2307 (1989); H. Wakabayashi, S. Ishikawa, H. Oaki, T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2840 (1985); T. Nozoe, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, Heterocycles, 29, 1005 (1989).
- 110) H. Wakabayashi, T. Kurihara, S. Ishikawa, J. Okada, T. Nozoe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2131 (1991).
- 111) T. Nozoe, H. Okai, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, Chem. Lett., 1988, 1589.
- 112) C. Kabuto, J. Okada, A. Kawamata, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, T. Nozoe, to be published elsewhere.

化合物 240 の結晶データは次の通りである。空間群 $P2_1/C$ の単斜晶系,

$a=10.320(1)$, $b=16.333(5)$, $c=11.937(4)$ Å, $\beta=97.71(3)$, $V=1994(1)^3$.

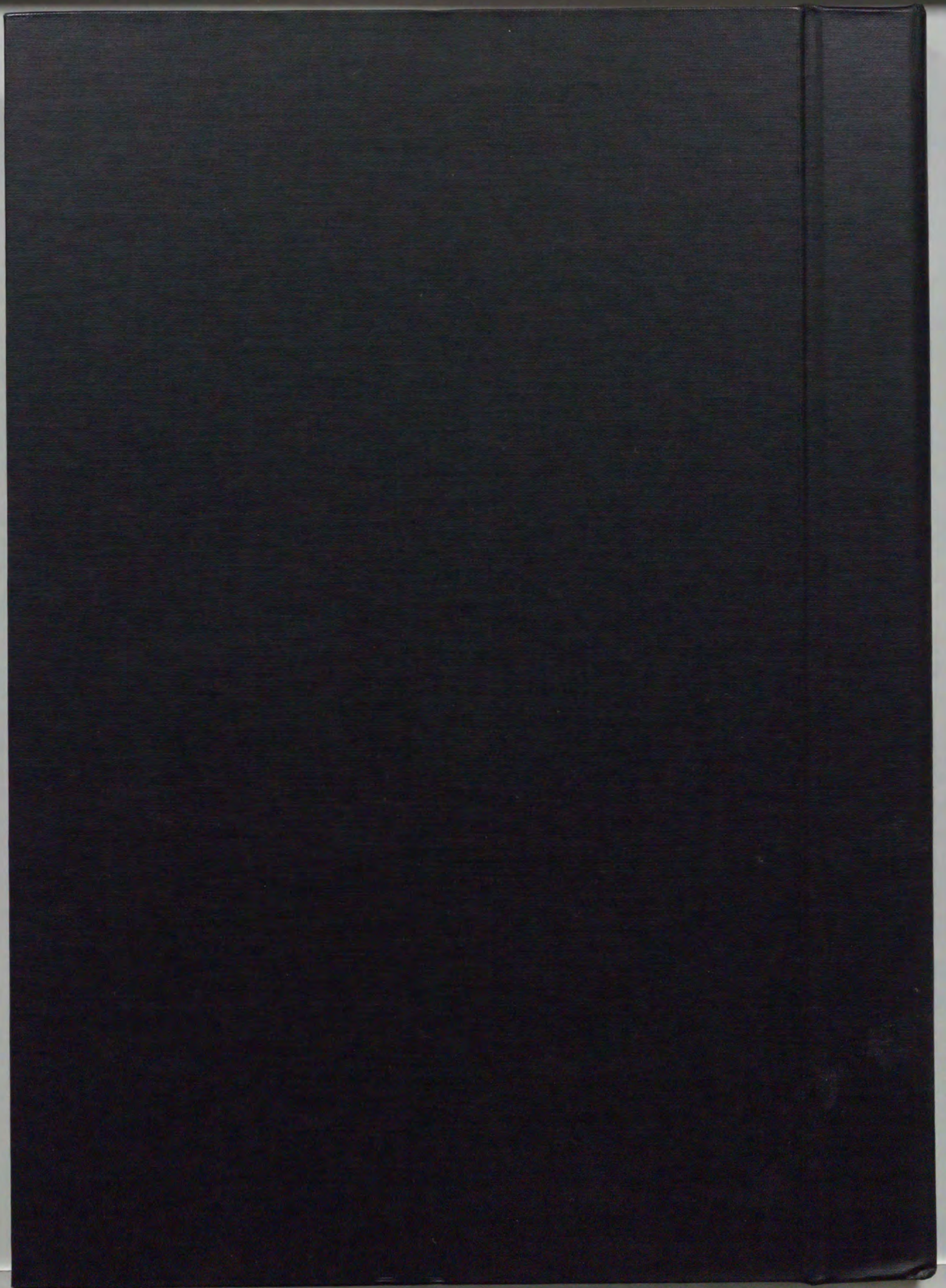
3334 の独立な反射データ ($2\theta < 126^\circ$) を理学 AFC-5 自動回折装置を用いて測定した。最終 R 値は 0.0620 である。

謝辞

本研究の機会をお与え戴き、終始ご懇切なご指導とご配慮賜りました東北大学名誉教授野副鉄男先生に深く感謝申し上げます。芳香族性を論じる際、種々ご助言とプログラムの使用に関しご便宜を賜りました静岡大学相原惇一教授に厚く御礼申し上げます。また諸々のご助言とご指導戴きました城西大学石川澄雄教授、九州大学竹下齊教授、岡山大学山本啓司教授、熊本大学今福公明教授に感謝致します。また、本論文の完成にあたり種々ご教示をいただいた九州大学大学院総合理工学研究科小川禎一郎教授、西村幸雄教授、九州大学理学研究科稲津孝彦教授に感謝します。

NMR スペクトル測定にご便宜をお計り戴きました微生物化学研究所長繩博博士、X線結晶解析にご尽力ご指導戴きました東北大学甲千寿子博士に御礼申し上げます。

その他、本研究に有形無形のご指導とご声援を戴きました城西大学新藤君男博士、若林英嗣博士および計算の実施に対し多数の学生諸氏のご支援とご好意に心より感謝致します。



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



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

