

大有機化学

第十三卷

非苯系芳环化合物

大有機化学

13

非ベンゼン系芳香環化合物

小竹無二雄監修

朝倉書店

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久保田尚志	大阪市立大学教授・理学博士
後藤良造	京 都 大 学 教 授・理学博士
日 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思いあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十余年の鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の变革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまうのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなって来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまったとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であって、いくらか理想に走った傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第 13 卷 非ベンゼン系芳香環化合物

執 筆 者

の 副 てつ お
野 副 鉄 男

東北大学理学部 教授，理学博士

たか せ か へい
高 瀬 嘉 平

東北大学理学部，理学博士

まつ ひら ひさし
松 村 久

熊本大学理学部 助教授

あさ お よし のぶ
浅 尾 豊 信

東北大学理学部，理学博士

きく ち かつ お
菊 地 勝 夫

山形大学文理学部 助教授，理学博士

い どう しやう
伊 東 徹

東北大学理学部，理学博士

(執 筆 順)

装 幀 原 弘

目 次

トロピリウムイオンおよびトロポノイド

野副鉄男・高瀬嘉平・松村 久

1. 緒 論	1
1.1 芳香族化学の概要	1
1.2 トロポノイド類	5
1.3 そのほかの非ベンゼン系芳香族	10
1.4 そのほかの一般事項	17
2. 天然産トロポロン類の構造	21
2.1 テルペン系トロポロン類	22
2.2 微生物代謝生成物	30
2.3 プルプロガリン誘導体	34
2.4 トロポロン系アルカロイド	36
3. トロピリウムイオン	45
3.1 トロピリウム塩の合成法	45
3.2 トロピリウム塩の性質	49
3.3 縮環状ベンゼン核を有するトロピリウム陽イオン	60
4. トロポ ン	65
4.1 トロポ ン類の合成法	65
4.2 単環性トロポ ン類の性質	74
4.3 ベンゼン核と縮環したトロポ ン類	81
4.4 トロポ ン各論	83
5. 単環式モノオキシトロポ ン (一般論)	100
5.1 2-オキシトロポ ン類	101
5.2 3- および 4-オキシトロポ ン	133
6. 単環式モノオキシトロポ ン (各論)	144
6.1 トロポ ンとその異性体	144

6.2	メチルおよびエチルトロポロン類	155
6.3	プロピルおよびブチルトロポロン類	159
6.4	シクロアルキル基またはポリメチレン環をふくむもの	166
6.5	アリール基をもつトロポロン類	167
6.6	アルケニル側鎖を有するトロポロン類	171
6.7	スチリルトロポロンおよび関連化合物	175
6.8	ジトロポロニル	177
7.	トロポロンのエーテル, トシラートおよびハロトロポン	178
7.1	総 論	178
7.2	アルコキシトロポン	202
7.3	トシラート	208
7.4	ハロトロポン類	209
8.	ポリハロトロポン, ハロトロポロンとそのエーテル	214
8.1	2個以上の活性基をもつトロポノイド (概説)	214
8.2	ポリハロトロポン	246
8.3	ハロオキシトロポン	250
8.4	ハロオキシトロポンのエーテル	260
9.	ニトロ, ニトロソおよびアゾトロポロン	261
9.1	ニトロトロポロン類	261
9.2	ハロニトロトロポロン類	271
9.3	ニトロソトロポロン類	274
9.4	アゾトロポロン類	281
10.	オキシトロポロンとそのエーテル	290
10.1	オキシトロポロン	290
10.2	オキシトロポロンのエーテル	298
10.3	オキシトロポロンのハロゲン置換体とそのエーテル	302
10.4	側鎖に水酸基を有するトロポロン類	304
11.	アミノおよびヒドラジノ基を有するトロポノイド	309
11.1	アミノトロポン類	310
11.2	アミノオキシトロポン	323

11.3	ヒドラジノトロポン	343
12.	イオウ含有トロポノイドおよび関連化合物	352
12.1	オキシトロポンチオン (メルカプトトロポン)	352
12.2	メルカプトトロポロン	359
12.3	イオウのほかにもアミノまたはヒドラジノ基をふくむもの	362
12.4	トロポンスルホン酸	363
13.	カルボニル, シアンおよびカルボキシル基を有するトロポノイド	365
13.1	カルボニル基を有するトロポノイド	365
13.2	シアン基を有するトロポノイド	375
13.3	カルボキシル基を有するトロポノイド	379
14.	ベンゼン核と縮環したトロポロン	396
14.1	3,4-ベンゾトロポロン	397
14.2	4,5-ベンゾトロポロン	407
14.3	4-オキシ-2,3-ベンゾトロポンおよび類似体	411
14.4	ジベンゾトロポンおよび関連化合物	413
15.	コルヒチンおよび関連化合物	416
15.1	緒 論	416
15.2	コルヒチンおよび類似体とそれらの誘導体	418

アズレンおよびヘプタフルベン

野副鉄男・浅尾豊信

16.	アズレンの化学 (概説)	439
16.1	天然物よりの生成と構造決定	439
16.2	アズレン類の合成と命名法	446
16.3	一般的性質	449
17.	アズレン系炭化水素	465
17.1	一般的製法	465
17.2	化学 性	472
17.3	各 論	478
18.	ニトロ, アゾ, ハロゲンおよびイオウをふくむアズレン類	487

18.1 一般製法	487
18.2 一般化学性	488
18.3 各 論	489
19. オキシンおよびアミノアズレンならびにアリリデンアズレニウム塩	492
19.1 オキシアズレンおよびそのエーテル	492
19.2 アミノアズレン (付, ヒドラジノアズレン)	495
19.3 アリリデンアズレニウム塩および関連化合物	497
20. オキソ, シアンおよびカルボキシル基を有するアズレン類	501
20.1 アズレン系アルデヒドおよびケトン	501
20.2 アズレンカルボニトリル (シアンアズレン)	508
20.3 アズレンカルボン酸類	513
21. ヘプタフルベン類	528
21.1 一般的製法	528
21.2 一般的性質	530
21.3 各 論	533

複素環をふくむトロポイド

野副鉄男・菊地勝夫

22. 概 説	535
22.1 分類, 命名法および一般的製法	535
22.2 一般的性質	543
23. フランおよびチオフェン環を縮環したトロポイド	548
23.1 1-オキサアズラノン	548
23.2 フロトロポンおよびフロトロポロン	553
23.3 フロアズレン (アズレノフラン)	556
23.4 チエノトロポンおよびチエノトロポロン	557
23.5 チエノアズレン	558
24. ピロール環を縮環したトロポイド	559
24.1 1-アザアズレン	559
24.2 1-アザアズラノン	566

24.3	ピロトロポンおよびピロトロポロン	572
24.4	ピロアズレン類	575
25.	2個以上のヘテロ原子をふくむ五員複素環と縮環したトロポイド	576
25.1	シクロヘプタオキサゾール誘導体 (オキサゾトロポロン類)	576
25.2	シクロヘプタチアゾール誘導体 (1,3-チアザアズロン類)	578
25.3	シクロヘプタイミダゾール誘導体 (1,3-ジアザアズレン類)	579
25.4	シクロヘプタピラゾール誘導体 (ピラゾトロポロン類)	587
25.5	シクロヘプタトリアゾール誘導体 (トリアゾトロポロン類)	592
26.	六員複素環を縮環したトロポイド	593
26.1	シクロヘプタピリジン誘導体 (ピリドトロポロン類)	593
26.2	シクロヘプタピランおよびピロン誘導体	596
26.3	シクロヘプタベンゾチアジン誘導体 (ベンゾチアジノトロポロン類)	597
26.4	シクロヘプタピラジンおよびキノキサリン誘導体 (ピラジノおよび キノキサトロポロン類)	599
26.5	シクロヘプタピリダジンおよびピリミジン誘導体 (ピリダジノおよび ピリミドトロポロン類)	603
26.6	その他の六員複素環を縮環した誘導体	604
27.	複素環を側鎖にふくむトロポイド	604
27.1	五員複素環をふくむトロポイド	604
27.2	六員複素環をふくむトロポイド	606

シクロペンタジエニル化合物およびその
ほかの芳香族化合物

野副鉄男・伊東 敬

28.	シクロペンタジエニル化合物	609
28.1	金属シクロペンタジエニル (メタロセン)	609
28.2	各 論	621
28.3	イリド類とフルベン誘導体	631
29.	小環状および大環状芳香族化合物	636
29.1	シクロプロベニル化合物	636

29.2 シクロブタジエンおよび関連化合物	639
29.3 シクロオクタテトラエン誘導体	647
29.4 大環状芳香族化合物 (シクロポリオレフィン)	647
30. そのほかの擬芳香族化合物	650
30.1 フルバレン, ヘプタフルバレンおよびセスキフルバレン	650
30.2 ペンタレンおよびヘプタレン	655
索 引	657

トロピリウムイオンおよびトロポノイド

野副鉄男・高瀬嘉平・松村 久

1. 緒 論

まず古典的芳香族の概要をのべてから本編に取り扱う非ベンゼン系芳香族の歴史と概要を示し、さらにトロポノイドの命名についてのべる。

1.1 芳香族化学の概要

1.1.1 ベンゼン系芳香族

1852年 Frankland によってはじめて原子価の概念が導入され、Kekulé (1857) や Couper (1858) らによって炭素が四価であること、および炭素原子がつぎつぎと結びついて炭素連鎖を形成しうることが示された。ついで両者および Butlerov (1859, 1861) が独立に化学構造式を工夫し、当時までに知られていた比較的簡単な脂肪族化合物の構造がつぎつぎと解明され有機化学発展の基礎があたえられた。しかし、その当時知られていた化合物のなかにはたとえば、シャム産の安息香、トルーバルサム、クヘノトウ油、バニラ豆またはニッケイ皮などのような香料や樹脂類から取り出された安息香酸、トルエン、ベンズアルデヒド、ワニリンまたはケイ皮酸などのようないくつかの化合物があるが、これらは酸化分解を行なってもそのなかにフェニル基と名づけられる6個の炭素原子の集団 (C_6H_5) がそのまま残りやすいことがわかった。しかし当時の構造説では説明できないままに、これらの化合物はその出発原料の芳香にちなみ、芳香族化合物 (aromatic compound) と名づけられて脂肪族と区別して取り扱われていた。これらの化合物の母体たるベンゼンは1825年 Faraday が石炭ガスの導管中にたまった液体中からみいだしたが、のちに Hofmann (1845) によってコールタールの初留部の精留によって得られるようになり、これからいろいろ研究されるようになった。また、Mitcherlich (1834) は前述のような芳香族化合物の酸化生成物として得られやすい安息香酸を石灰と乾留することでベンゼン

をあたえることをみだしてから、ベンゼン自体の特異性のみでなく、芳香族化合物の母体としての意味でも化学者の大きな注目を引いた。

ベンゼンは C_6H_6 という組成からみて非常に不飽和度が高いと考えられるのに、実際には相当に安定な化合物で、一般のオレフィン類とことなつて臭素などと付加体をあたえず、ハロゲン、濃硝酸または濃硫酸などと強く処理すると置換体をあたえる点が脂肪族との大きな相違点であつた。そしてこのような特異性は一般にベンゼン核をふくんだ化合物にみられることがわかり、かおり（香）とは無関係に芳香族性（aromatic character, aromaticity）とよばれるようになった。種々の置換反応において生成される異性体の数の考察その他から、Kekulé (1865)¹⁾ はベンゼンに対してシクロヘキサトリエンに相当する構造式〔1〕を提出し、その後異性体の数からベンゼンに对称性の構造をあたえる必要を感じたので、前述の構造式の六員環内の二重結合の位置は固定したものではなく、〔1a〕と〔1b〕の二式間に高速



〔1a〕



〔1b〕

度で振動しているものであると説明をつけ加えた²⁾。しかしながら、当時の化学者らはこの構造式ではベンゼンの安定性（不飽和性の欠如）を説明することができないとして反駁し、Claus (1867), Dewar (1867), Armstrong (1887), および Bacyer (1887) などの種々の平面構造式のほかに、Ladenburg (1869) の立体的構造式なども提出された。しかし、いずれにしてもこれらの式でベンゼン核の特異性（芳香族性）の問題を説明することはできなかった。上述のほかに Thiele (1899) は二重結合における部分原子価と共役二重結合という考えを取り入れて、ベンゼンに対して〔2〕



〔2a〕



〔2b〕

のような構造式を提案した³⁾。この式は構造の対称性と、二重結合性の低下という点では今日の考えとかなり合致している。

電子が発見されるにおよんで単結合や二重結合などが一組または二組の電子の共有ということで説明されるようになり、Kekulé 構造、そのほかの種々のベンゼン構造式も電子の記号をもちいて書かれるようになったが、もちろんこれだけではこの問題の解決とはならなかった。

その後、有機化学的方法のほかに X 線や電子線回折、双極子モーメントなどの物理的方法も構造研究に取り入れられるようになり、ベンゼン核は各辺の長さが $1.39 \text{ \AA}$ の正六

1) F. A. Kekulé, *Bull. soc. chim. France*, **3**, 98 (1865); *Ann.*, **137**, 129 (1866). 2) F. A. Kekulé, *Ann.*, **182**, 77 (1872). 3) J. Thiele, *Ann.*, **306**, 87 (1899); J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, **27**, 784 (1914).

角形平面構造を有することが確立された。他方では、Hückel¹⁾(1931)や Pauling²⁾(1931, 1935)などが、量子力学的取り扱いを導入してベンゼン核の微細構造、6個の π 電子による特異な電子状態を明らかにした。そして今日ではベンゼン核が二つの Kekulé 式 [1a] および [1b] の共鳴混成体であり、1モルについて36kcalの共鳴エネルギーを得て安定化しているものと考えられている。

ベンゼン核はその安定性のためにはなほだ生成されやすく、また種々の陽性試薬による置換反応によってつぎつぎと新しい誘導体ができるからその数はきわめて多数に上り、ベンゼン系の芳香族化合物は有機化合物のなかでも最も主要な部分を占めるにいたった。

1.1.2 そのほかの環状ポリオレフィンと複素環化合物

ベンゼンの構造問題が論議されている間に、ピリジン [3] のような Kekulé 構造式に似た六員環状の複素環化合物のみでなしに、ピロール [4] やチオフェン [5] のような不飽和五員



[3]



[4]



[5]

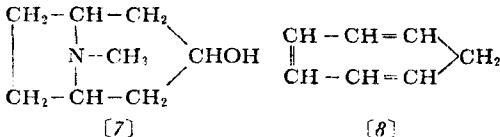
環状の複素環化合物も程度の差はあれ芳香族的性質（安定性と置換反応）を示すことが知られてきた。

したがってベンゼン以外の炭素環状のポリオレフィンにも芳香族的性質が期待された。シクロペンタジエン [6] はコールタール中の粗ベンゼンから分離されたがその骨格はピロールやチオフェンに似ていて、2個の二重結合のほか



[6]

に1個の飽和のメチレン基をふくんでいるが、[6]は放置しただけでも重合して二量体をあたえやすく、かつ置換体をあたえない点で芳香族的性質を示さない。Ladenburg³⁾や Merling⁴⁾らはナス科植物のアルカロイドの一種、アトロピン加水分解生成物たるトロピン [7] から脱水な



[7]

[8]

得て、これをトロピリデン (Tro-

pilidin, tropilidene) と命名した。これは合成的にも得られて構造が確立された⁵⁾が黄色の不安定な液体でベンゼンのような芳香族的性質はまったくみられなかった。このような

1) E. Hückel, "Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen", Verlag Chemie (1938). 2) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Cornell Univ. Press (1960); ポーリング (小泉正夫訳), "化学結合論", 第1版, 共立. 3) A. Ladenburg, *Ann.*, 217, 74 (1883). 4) G. Merling, *Ber.*, 24, 3108 (1891). 5) R. Willstätter, *Ber.*, 34, 129 (1901).

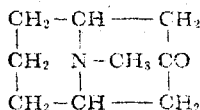
五員環または七員環の化合物は少なくとも1個の飽和のメチレン結合を有しているが、シクロブタジエン〔9〕やシクロオクタテトラエン〔10〕は環内二重結合が全部共役系 (closed conjugate system) をなしている点でベンゼンと似ている。したがってこれらの環状ポリエンの合成は多くの化学者によって試みられたが、シクロブタジエン〔9〕はごく最近までまったく合成に成功せず、たとえてきたとしても安定ではありえな



〔9〕



〔10〕



〔11〕

いと考えられるにいたった。Willstätter¹⁾はザクロのアルカロイド、プソイドベンチエリン〔11〕の組織的分解によって C_8H_8 のシクロオクタテトラエン〔10〕を合成したが、これも不安定で酸化還元を受けやすく、また臭素や臭化水素を付加するなど、まったく芳香族の特性を示さなかった。このようなことから、一方では Willstätter のこの研究結果に疑いをもつ人も出てきたが、1940年ころになって Reppe はテトラヒドロフランを溶媒とし、シアン化ニッケルを触媒として高圧下にアセチレンを環化重合して、好収率でシクロオクタテトラエンを合成することができた。この研究結果から、Willstätter の研究が確認されるとともに種々の興味ある性質が判明したが、それ自体芳香族の性質をもたない環状オレフィンであることが明らかにされた。X線や電子線回折によってもシクロオクタテトラエン〔10〕は単結合 (1.54 Å) と二重結合 (1.34 Å) の両方を交互にもった立体的な構造を有していることが確認されるにいたった。以上の事実から炭素環状ポリエンとして芳香族の特性を示すのは、ひとりベンゼン核を有する化合物 (benzenoid, benzoid) のみであるということになった。

1.1.3 芳香族の 6π 電子構造

ベンゼン核の Kekulé 構造式に対して最も難点となったのは環内炭素原子の第四の原子価の問題であった。Bamberger²⁾はピリジン〔9〕のみでなく、ピロール〔4〕やチオフェン〔5〕のような五員環状の複素環化合物でも相当にじりしい芳香族性を有することに注目して、Armstrong-Baeyer の構造式 (centric structure)〔12〕と同様な構造式をピリジン〔3a〕やチオフェン〔5a〕にあてた。そしてこの際、中央に向かった5本の原子価がこれらの特性に関係しているものと考えた。これは窒素やイオウが五価や四価としても結合しうること



〔12〕



〔3a〕



〔5a〕

1) R. Willstätter, E. Waser, *Ber.*, **46**, 517 (1915). 2) E. Bamberger, *Ber.*, **24**, 1758 (1891); **26**, 1946 (1893); *Ann.*, **273**, 373 (1893).

を考えに入れたのであるが、この6本の原子価の深い意味について説明することはできなかった。

電子論の原子価説が出現するようになってまもなく、ベンゼンに対してもKauffmann¹⁾, Robinson²⁾ および Ingold³⁾ によって電子構造式があたえられ、ベンゼン核や複素環とその芳香族性の関係についても考察されるようになった。

この際、Robinson²⁾ はベンゼン核や六員環または五員環状の複素環が芳香族性を示すの



[13]



[3b]



[5b]

はその環内の二重結合（五員環状複素環の場合

にはヘテロ原子の非共有電子対も加わって）にもとづく“芳香族的六電子群”（aromatic sextet）によるものであることを強調した。この aromatic sextet を示すのには Thiele の構造式 [2b] または [13] のような構造式が好都合であると考え、ピリジンやチオフェン環の場合にも [3b] や [5b] のように表示できるとした。そのうちこの 6π 電子系芳香族の構造は量子力学の導入により Hückel や Pauling らによって合理的に説明されるようになった。Hückel⁴⁾ はかれの創案による分子軌道法によってベンゼン核の安定性を解明した際に、ベンゼン核以外にも $C_5H_5^-$ や $C_7H_7^+$ のような 6π 電子系のものだけでなく、一般に $(4n+2)$ 個の π 電子を有する共役環状系もベンゼン環同様の安定性をもつであろうことを予言した。しかし、この当時はこのような物質の存在することが知られていなかったために一般の化学者の注目を引かないままにあった。ところがここ数十年以来、この種の非ベンゼン系芳香族化合物⁵⁾ が天然物のなかから発見されたばかりでなく、合成的にも多数得られるようになってきた。

1.2 トロポノイド類

1.2.1 研究の動機とトロポロン化学の出現

トロポノイド化学の出現は内外ともに特殊の天然物の研究にはじまっている。ペニシリンが医薬として偉大な効果を有することが判明してから特にイギリスで微生物の代謝生成物の研究が盛んになったが、Raistrick ら (1936, 1942) はアオカビの一種の培養液からステビタチン酸やブベルリン酸をみいだし研究したが、割合簡単な組成を有するにもかか

1) H. Kauffmann, "Die Valenzlehre", Enke, Stuttgart (1911). 2) W. O. Kermack, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 121, 427 (1922); J. W. Armit, R. Robinson, *ibid.*, 127, 1604 (1925). 3) C. K. Ingold, E. H. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1310; F. R. Goss, C. K. Ingold, *ibid.*, 1928, 1268. 4) E. Hückel, *Z. Physik.*, 70, 204 (1931); "Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen", p. 71-85, Verlag Chemie (1938). 5) D. Ginsburg 編, "Non-Benzenoid Aromatic Compounds", Interscience (1959).