

[Chem. Pharm. Bull., 29, 2856 (1981)]

**Physicochemical Study on Lueco Triarylmethane Dyes: Unusual Carbon-Carbon Bond Cleavage Involving an Elimination of Dimethylaniline**

MASAYUKI KUZUYA, TAMOTSU USUI, FUMIO MIYAKE, SEIJI ITO  
SIGENORI NOZAWA, TAKACHIYO OKUDA

ロイコトリアリルメタン色素類の物理化学的研究; **Dimethylaniline** の脱離を伴う異常炭素-炭素結合切断について

葛谷昌之, 臼居 保, 三宅二三夫, 伊藤誠二, 野沢成則, 奥田高千代

ロイコトリアリルメタン系色素類がもつ物理化学的諸性質に関する研究の一環として, 光呈色性ロイコ色素である (1) の  $\text{POCl}_3$  との反応を検討した。(1a~c) を  $\text{POCl}_3$  を還流加熱すると一位のクロール化とともに4位の dimethylanilino 基が脱離した 1-chlorophthalazine 体 (3a~c) が単一生成物として得られた。この反応はより, 緩和な条件下での検討結果から一位のクロール化に引続き, 脱 dimethylaniline 化が進行した事が明らかになった。一方, methoxy 基をもつ化合物 (1d) では脱 anisole 化は進行せず, また HCl 中や TFA 中では異種の挙動を示す事より, この芳香環の脱離を伴う特殊な炭素結合切断は  $\text{POCl}_3$  中の大きな分極率をもつ P 原子と高いエネルギーをもつ dimethylaniline の HOMO との相互作用が大きな因子の一つである事を提案した。

1a; crystal violet hydrazide (CVH), 1b; malachite green hydrazide (MGH), 1c; 4-(p-dimethylamino-phenyl)-3,4-dihydro-2(1H)-phthalazinone, 1d; 4-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-3,4-dihydro-2(1H)-phthalazinone.

[Chemistry Lett., 1593 (1981)]

**Correlation between Siteselectivity and HOMO-LUMO Energy Separation; Evidence for Rapid Equilibrium of Quinonoid Ketene via Benzocyclobutenone**

MASAYUKI KUZUYA, FUMIO MIYAKE, TAKACHIYO OKUDA

位置選択性と HOMO-LUMO エネルギー差との相関; **Benzocyclobutenone** を経る Quinonoid Ketene の速い平衡の証拠

葛谷昌之, 三宅二三夫, 奥田高千代

光呈色性ロイコトリアリルメタン色素類の低温酸化によって誘導された 1(4H)-フタラジノン類の脱窒素化は, quinonoid ketene を発生し, 一つの dimethylaniline 環と分子内閉環を行なうが, 異種の芳香環を有する quinonoid ketene の分子内閉環はその siteselectivity に対し知見を与える為の実験となる。

両部位の CNDO/2 法による MO 計算結果はアニリン系芳香環との閉環においてのみ, quinonoid ketene 部位の LUMO と芳香環部位の HOMO による相互作用が大きく, 配向は antarafacial 型閉環が進行する事を示唆した。事実他の置換基をもつ芳香環とは通常の  $6\pi$  electrocyclization のみが進行し anthrone 体を与えた。しかしその生成物比による siteselectivity の結果は両部位の HOMO-LUMO エネルギー差に相関した。これは cis-trans 異性関係の2種の quinonoid ketene の benzocyclobutenone を経る速い平衡が存在している事に対する初めての証拠である。