

〔J. Mol. Struct., 70, 127 (1981)〕

### Vibrational Spectra of Cyclobutanecarbonyl Chloride and Bromide and Their $\alpha$ -Deuterated Compounds

KAZUHIKO HANAI, J. E. KATON\*

#### Cyclobutanecarbonyl chloride および bromide とそれらの $\alpha$ -重水素化合物の振動スペクトル

花井一彦, J. E. KATON\*

Cyclobutanecarbonyl chloride についてはすでに液体および固体状態において COCl 基が同じ equatorial 配置をもつ conformer として存在しているという振動スペクトルによる報告があるが、一方、電子線回折の結果によると、気体状態では *gauche*-like axial と *gauche*-like equatorial の conformer の混合物として存在している。本報では、cyclobutanecarbonyl chloride のみならず bromide およびそれらの  $\alpha$ -重水素化合物についても気体、液体および結晶状態 (20-60K) の赤外スペクトルおよび液体のラマンスペクトルを測定し、詳細に比較検討した。その結果、気体状態と液体状態ではスペクトルは互いによく似ていること、結晶では chloride の場合  $1134\text{ cm}^{-1}$  吸収帯が、bromide の場合  $1123\text{ cm}^{-1}$  吸収帯が消失すること、 $700\text{ cm}^{-1}$  以下の領域でも結晶化により 2本の弱い吸収帯が消失することから、液体状態に於ても気体状態と同じように少なくとも 2種類の conformer が存在することがわかった。 $\alpha$ -重水素化合物では対応する吸収帯が  $945\text{ cm}^{-1}$  付近に見出されるので、 $1134\text{ cm}^{-1}$  ( $1123\text{ cm}^{-1}$ ) 吸収帯は less stable conformer の  $\alpha$ -CH 変角振動に帰属することができる。その他のバンドについても関連化合物についての報告を参考にして帰属を行なった。

\* Department of Chemistry, Miami University

〔Heterocycles. 15, 1061 (1981)〕

### Synthesis and Cycloaddition Reactions of 1,3-Diphenyl -2, 8-dihydrodibenzo [*e, h*] -8-thiaazulen-2-one (Thiaazulenocyclone) with Acetylenes, Olefins and Benzyne

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, MITSUHIITO OKITSU

#### 1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenzo [*e, h*] -8-thiaazulen-2-one (Thiaazulenocyclone) の合成と Acetylenes, Olefins および Benzyne との環化付加反応

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 興津光人

1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenzo [*e, h*] -8-thiaazulen-2-one (thiaazulenocyclone) (1) は 10,11-dihydrodibenzo [*b, f*] thiepin-10, 11-dione と dibenzyl ketone から得られる 1,3-diphenyl-1, 2, 8-trihydro-12b-hydroxydibenzo [*e, h*] -8-thiaazulen-2-one を *p*-toluenesulfonic acid または pyridine-SOCl<sub>2</sub> で処理して合成した。1 とアセチレン化合物との反応では、〔2+4〕付加物から脱カルボニル化して tribenzothiepin 誘導体を生成した。電子不足の *N*-phenylmaleimide との反応では、2種の〔2+4〕付加物の異性体混合物が得られ、それは加熱すると脱カルボニル化反応する。Maleic anhydride との反応でも同様の反応生成物を得た。Acenaphthylene や norbornene などのオレフィンでも Diels-Alder 付加物を生成するが、生成物を加熱すると retro Diels-Alder 反応を起した。Benzyne との反応でも〔2+4〕付加物が脱カルボニルした生成物を得た。

Thiaazulenocyclone と phencyclone の反応性の相違を frontier orbital interaction から比較して考察を加えた。