

[Tetrahedron Lett., 24, 2271 (1983)]

Photochemistry of Novel Azabicyclic Compounds: Concerning the Site- and Regioselectivity of Di- π -methane Transformations of 5, 6-Benzo-2-azabarrelenes

MASAYUKI KUZUYA, MICHIMIRO ADACHI, AKIHIRO NOGUCHI
TAKACHIYO OKUDA

新規な含窒素ビシクロ化合物の光化学：5, 6-ベンゾ-2-アザバレン類の
ダイパイメタン転位の位置及び配向選択性について

葛谷昌之, 安立道弘, 野口章公, 奥田高千代

新規な含窒素ビシクロ系ヘテロ環のベンゾ-2-アザバレン類の一つである5,6-ベンゾ-2-アザバレンールにおけるアセトン三重項光増感ダイパイメタン転位は複数の光転位生成物を与え、その生成物比は置換基とともに環の非対称構造に由来する配向選択性によって制御された。イミノエーテル橋をもつ本環系の配向選択性は、興味あることに、アミド橋をもつ類縁の5,6-ベンゾ-2-アザバレン類のそれと類似の結果であった。またこれらの非対称ビシクロ系化合物が示すダイパイメタン転位の配向選択性発現の因子はMO計算結果の知見等から定説である架橋中間体に至る第一過程よりむしろ架橋中間体から生成物に至る第二過程の速度差が重要な因子であることを提案した。

[Tetrahedron Lett., 24, 4237 (1983)]

Concerning Methoxy Substituent Effect and Topotactic Assistance by Methylene Chain on Photocyclization of n-Methylene Dicinamates

MASAYUKI KUZUYA, MITSUSHI TANAKA, TAKACHIYO OKUDA

n-メチレンジシンナメート類の光環化におけるメトキシ置換基効果と
メチレン鎖による分子配列効果について

葛谷昌之, 田中充士, 奥田高千代

ポリメチレンジシンナメート類の光照射によりトランス-シス光平衡がすみやかに達成されるが、3-メトキシ置換は分子内光環化を著しく促進した。またメチレン鎖による両シンナモイル部位の分子配列効果はいずれの置換体においてもトリメチレン鎖が最大であったが、3-メトキシ体においてはテトラ-, ペンタメチレン鎖も大きな効果を示した。CNDO/S-CI法による励起電子構造計算結果は、最低励起一重項状態が3-メトキシ置換によりベンゼン環からビニレン部位の分子内電荷移動の寄与を大きくすることが示され、その置換基効果は最低励起一重項状態におけるビニレン炭素の不对電子密度とよい相関関係を示した。したがって3-メトキシ置換体はその置換基の摂動により、分子内エキシプレックス形成が容易になる電子構造をもつこと、およびポリメチレン鎖の分子内配列効果との相乗的作用によってその光環化がいちじるしく促進されたものと考えられる。