

クムレン化合物の光化学

山 本 和 正

は じ め に

クムレン化合物の光励起状態の理論的な研究およびその化学反応性に関する研究は、ここ10年間で大きな進展をみた。この分野の研究に関して山本¹⁾, Huntsman²⁾, Steinmetz³⁾ および Johnson⁴⁾ らの総説がある。近年、光電子移動反応によって発生させたアレンカチオンラジカルの研究が相次いで報告され、その化学的性質や立体構造が明らかにされつつある。ここでは、アレン化合物およびプタトリエン化合物の光化学について最近の成果をまじえて解説したい。

1. クムレン化合物の光励起状態の理論

クムレン化合物の励起状態における立体構造と電子状態の理論的な研究は、W. Borden, R. Hoffmann, L. Schaad および R. Johnson らによって行われた。Borden⁵⁾ や Schaad⁶⁾ らは半経験的分子軌道法又は ab-initio 法を用い、アレン分子は励起状態でその最底一重項 および 最底三重項から π 結合の回転を起こして平面構造になることを予測した⁷⁾。Hoffmann⁸⁾ は拡張 Hückel 法によってクムレン化合物の基底状態と励起状態における分子のねじれに対するエネルギー変化を計算し、励起状態の分子は π 結合が 90° 回転した構造が安定であり (図-1)、アレンの場合はこの回転の他に炭素-炭素骨格の折れ曲がりも起こることを明らかにした。

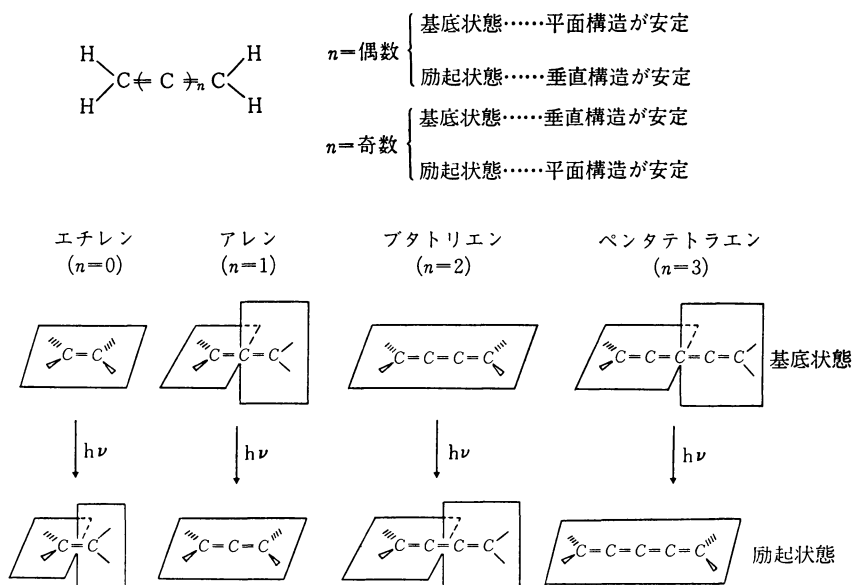


図-1 クムレン化合物の励起状態における立体構造

Johnson⁹⁾ らは励起状態のアレン分子の Sudden Polarization¹⁰⁾ の可能性を調べるために、ab-initio CI 法と MCSCF 法を用いて、基底状態と励起状態におけるアレン分子のねじれと折れ曲がりに対するエネルギー計算を行った。そして、アレン分子の励起状態一重項状態には双性イオン構造を持つ2つの安定な状態、(1)と(2)が存在すること(図-2)、アレン分子のこの極性はエチレン分子の場合の様に突然生ずるのではなく、メチレン基の回転に伴って徐々に現れてくることを結論した。

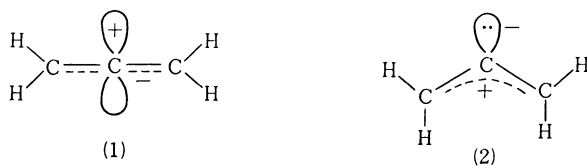


図-2 アレンの励起一重項状態の双性イオン構造

励起三重項状態のアレン分子の安定な立体構造に関して Borden⁵⁾ らは平面構造を推定し, Hoffman⁸⁾ や Johnson⁹⁾ らは平面かつ折れ曲がり構造を提案した。また, Johnson¹¹⁾ らは励起三重項状態のアレン分子とシクロプロピリデン分子との相関を明らかにした (図-3)。

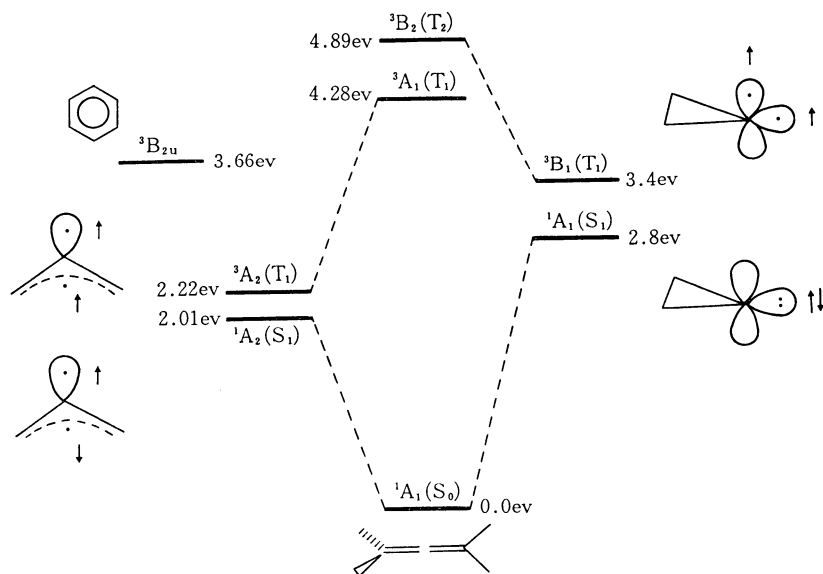


図-3 アレンとシクロプロピリデンの相関図

これによれば, アレンの最底三重項状態 (3A_1) はアレンの平面かつ折れ曲がり三重項状態 (3A_2) と相関し, アレンの高準位の 3B_2 状態はシクロプロピリデンの最底励起三重項状態 (3B_1) と相関する。アレンのベンゼン増感光反応においては, 励起三重項ベンゼン ($^3B_{2u}$) による基底状態 (1A_1) のアレンから 3A_2 状態へのアレンおよび 3B_1 状態のシクロプロピリデンへの非垂直遷移エネルギー移動が可能になるため, 両方の活性種が反応に関与すると思われる。一般に, 液相ではより発熱的な反応が起こりやすく, 気相においては僅かな発熱的な反応の方がむしろ優先する。従って, この場合液相では

3A_2 状態のアレンが関与する反応が主流となり、これに対して気相ではアレンのシクロプロピリデンへの閉環が主反応になると考えられる。

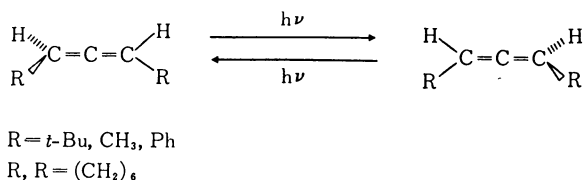
2. クムレン化合物の光化学反応

アレン化合物の光反応

アレン化合物の光反応は次の様に分類される。1) ラセミ化反応 2) 転位反応 (1, 2-水素移動, 1, 2-フェニル基移動, 1, 2-炭素移動, 1, 3-転位, その他の転位反応) 3) 開裂反応 4) シクロプロピリデン生成反応 5) 極性付加反応 6) 環化付加反応 7) アレンラジカルカチオンの反応

1) ラセミ化反応

アルケンは光励起状態で容易に π 結合の回転を起こして Cis-trans 異性化を行うことが知られている。アレンも光励起状態から π 結合の回転を起こす。この場合はラセミ化反応となる。この反応は可逆的であり、アレンの励起一重項および励起三重項のいずれの状態からも進行する。アルケンの光異性化反応に比べてアレン化合物の光ラセミ化反応の例は少なく、詳細な研究は行われていない¹¹⁾¹²⁾。



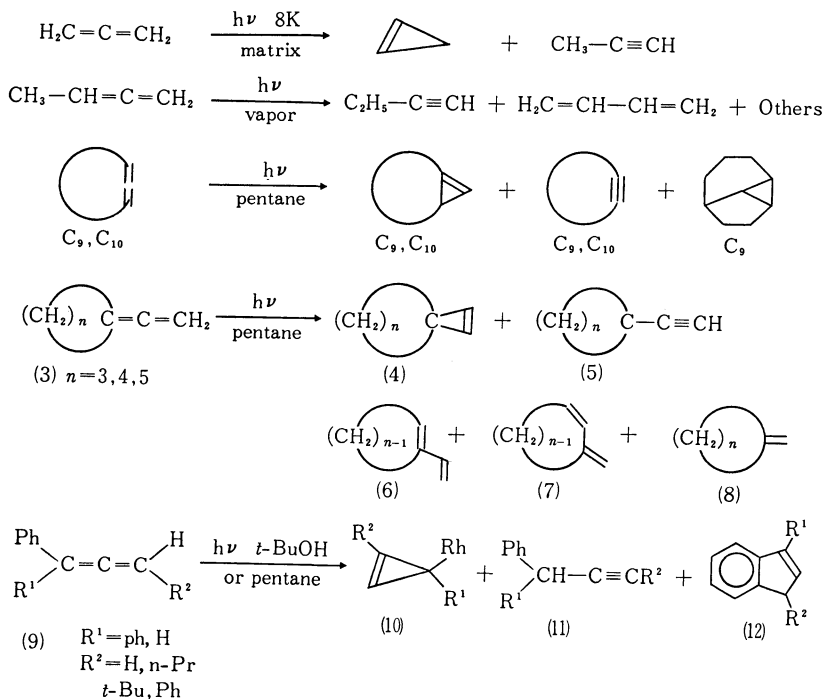
アレン化合物の光学分割が光学活性増感剤を用いた光反応¹³⁾や円偏光⁴⁾を利用して試みられたが、分割後のアレン化合物の光学純度はいずれの場合も低く、数%の値であった。

2) 転位反応

(イ) 1, 2-水素移動反応

この反応は鎖状¹⁴⁾、環状アレン¹¹⁾¹⁵⁾ および芳香族置換アレン¹⁶⁾ の光反応

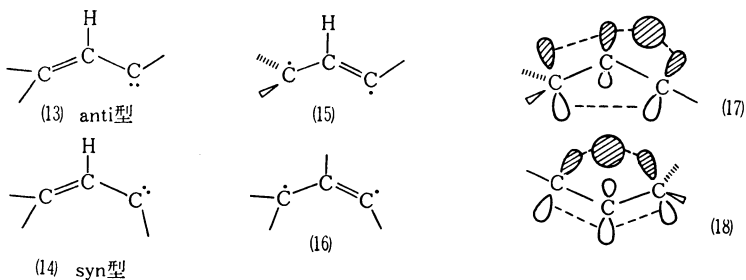
において見い出されており、アレン化合物が引き起こす最も一般的な反応のひとつである。反応はアレン化合物の励起一重項が関与し、シクロプロペン化合物およびアセチレン化合物が生成物として得られる。



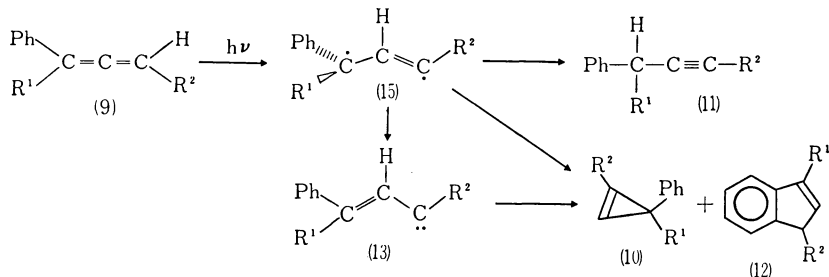
エキソ環アレン (3) においては、4員環と5員環の場合、1-2-水素移動の他に、1, 2-炭素移動反応 (生成物に (7) を与える) が、5員環および6員環では脱炭素反応 (生成物に (8) を与える) も同時に起こる。フェニル置換アレン (9) の光反応ではインデン誘導体 (12) が主生成物になる。

アレンのシクロプロペンおよびアセチレンへの転位反応において、1, 2-水素移動によって生成するビニルカルベンがそれらの共通の中間体と考えられている¹⁷⁾。しかしながら、芳香族置換アレンや環状アレンの場合、別途に発生

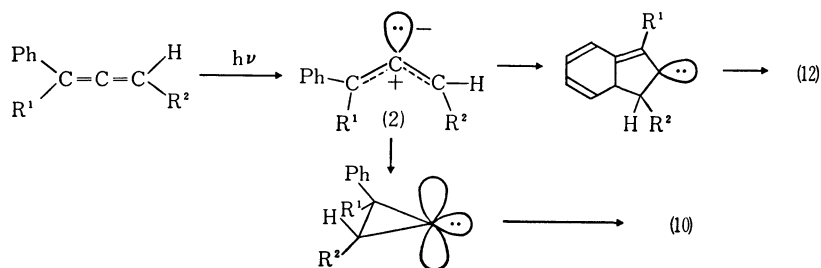
させた同じ構造を持つビニルカルベンがシクロプロペン化合物を与えるがアセチレン化合物は与えないことから、それらの中間体としてビニルカルベン(13)の他に立体構造が異なるビニルカルベン(14)やビニルメチレンラジカル(15), (16)又は協奏的な反応(17), (18)が考えられた。



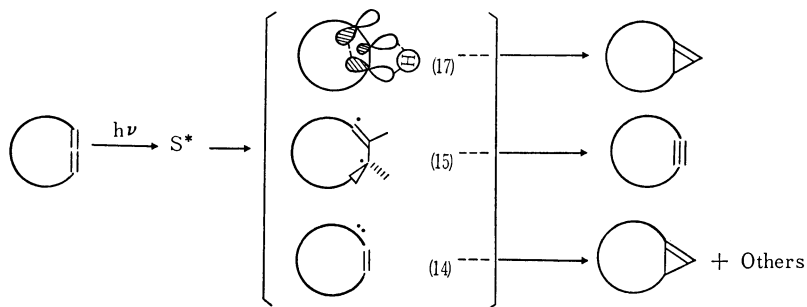
Steinmetz らは¹⁸⁾、フェニル置換アレン(9)の光反応においては、まず励起状態の anti 型および syn 型ビニルメチレンラジカル(16)が生成し、次でそれぞれ基底状態のビニルカルベン, (13)と(14)になり、その anti 型からシクロプロペン化合物とインデン化合物が, syn 型からはアセチレン化合物が生成すると説明した。一方, Johnson らは¹⁹⁾同様な光反応に対して次の反応機構を提唱した。すなわち, 最初に励起状態のビニルメチレンラジカル(15)が生成し, これは π 結合の回転によってビニルカルベン(13)へ異性化すると共に, 2 回目の 1, 2-水素移動反応を起こしてアセチレン(11)になる。中間に生成したビニルカルベン(13)は分子内反応によってシクロプロペン(10)



とインデン(12)を与える。(10)と(12)は直接(15)からも生成する。更に、彼等は理論的計算および重水素効果の実験から、アレン(9)の励起状態から1回目の1, 2-水素移動が起きて励起状態の(15)が生成し、(15)は2回目の1, 2-水素移動によって基底状態のアセチレン(11)に異性化すると推定した。(10)と(12)の生成について、Steinmetz および Johnson らは双性イオン構造を持つ中間体(2)を経由する機構も否定出来ないとしている。一般に、イオン種は極性溶媒中で生成しやすいので、そうした反応条件下では(2)を経由する機構が関与するかも知れない。



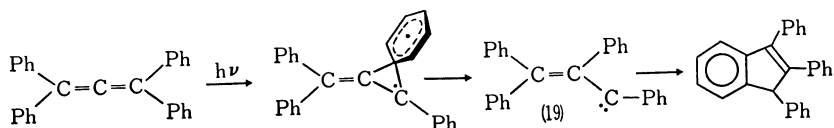
さて、環状アレンに関しては、1,2-シクロノナジエンの光反応の例がある²⁰⁾。液相では、シクロプロペン化合物は協奏的1, 2-水素移動反応(17)によって、またアセチレン化合物はビニルメチレンラジカル(15)から生成する(メチル置換シクロノナジエンの場合、シクロプロペン化合物は主にビニル



メチレンラジカル経由で生成する²¹⁾。一方、気相中の光反応では、シクロプロペン化合物は協奏反応(17)の他にビニルカルベン(14)からも生成することが明らかにされている。

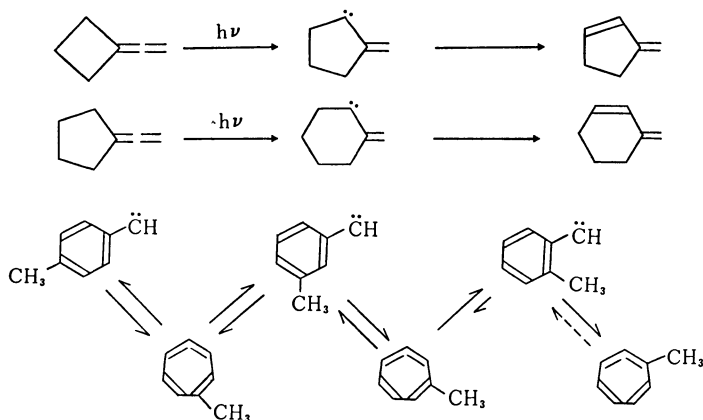
(ロ) 1, 2-フェニル基移動反応

フェニル基が転位する反応は次に示す例のみである¹⁹⁾。反応中間体にビニルカルベン(19)が考えられている。この反応でシクロプロペン化合物が生成しないのは、その遷移状態におけるフェニル基同士の立体障害によるものと思われる。



(ハ) 1, 2-炭素移動反応

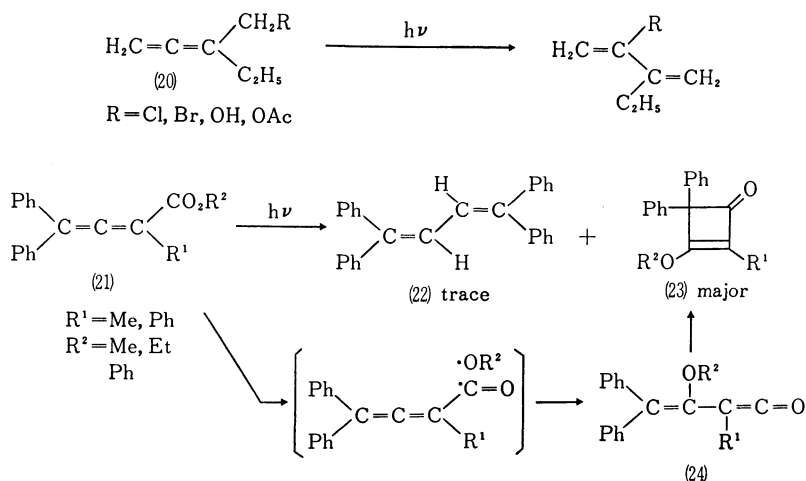
既に、エキソ環アレンの光反応において、1, 2-水素移動の他に 1, 2-炭素移動反応に由来する生成物が得られることを述べた²²⁾。反応はカルベン中間体経由で説明される。Chapman らは²³⁾光によって発生させたフェニルカルベンが 1, 2-炭素移動反応を通してシクロヘプタテトラエンと相互交換する



ことを明らかにした。

(二) 1, 3-転位反応

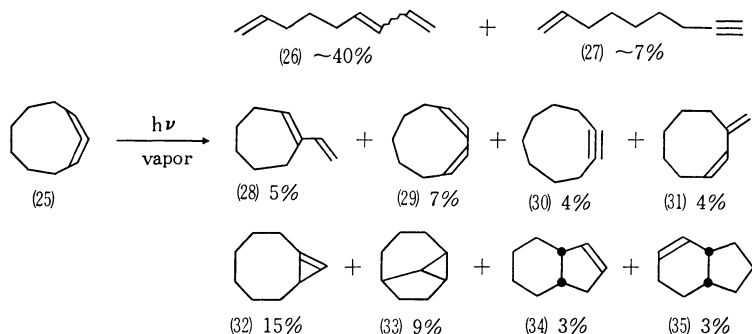
アレン化合物の1, 3-転位反応に関する例は次のとおりである。化合物(20)の光照射²⁴⁾は段階的なラジカル機構で生成物を与える²⁴⁾。アレンカルボン酸



エステル(21)の光反応²⁵⁾もラジカル機構で進む。シクロブテノン(23)の生成機構は、光によってまず(21)のエステル結合が開裂し、次でアルコキシラジカルの分子内1, 3-転位によってケテン(24)が生成し、これが分子内環化して(23)になると説明されている。R²がフェニル基の場合、1, 3-転位生成物(23)は得られず、光 Fries 転位反応が起きて対応する転位生成物を与える。

1, 2-シクロノナジエンの気相での光照射は、1, 2-水素移動反応や 1, 3-水素移動反応および 1, 3-炭素移動反応も起こるが、開裂反応が主反応となり多様な生成物を与える²⁰⁾。開裂反応は後述することにして、ここでは 1, 3-転位反応について述べる。

化合物(28)は 1, 3-炭素移動反応で、また化合物(29)は協奏的 1, 3-水素移動反応で生成すると考えられている。後者は 1, 2-水素移動反応が2回起

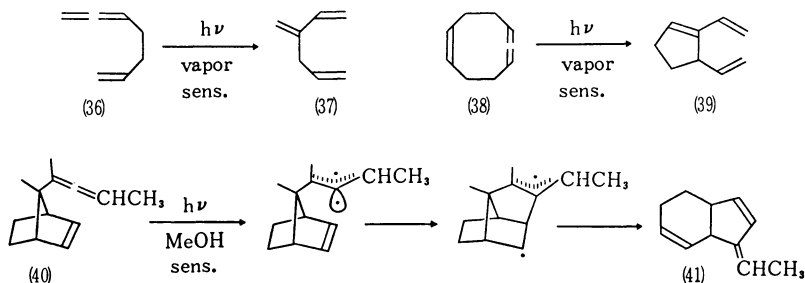


きて生成するとしても説明可能である。エキソ環アレンの光反応において、化合物(6)も 1, 3-水素移動反応による生成物である。これまで、アセチレン化合物はアレン化合物から分子内 1, 2-水素移動反応が 2 回起きて生成すると説明して来たが、協奏的な 1, 3-水素移動反応（その遷移状態は(18)）によって直接アセチレン化合物が生成する機構も否定出来ない。

(ホ) その他の転位反応

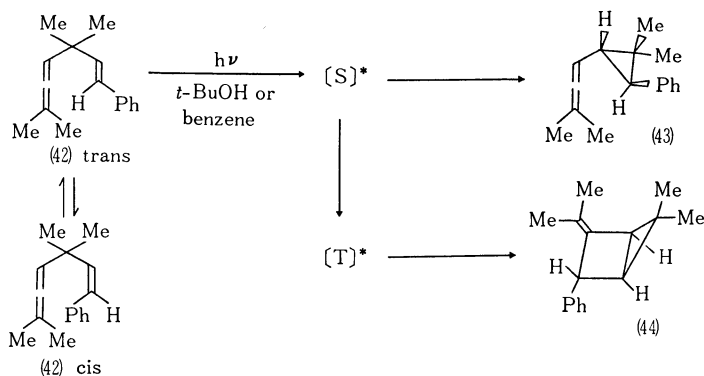
光 Cope 転位反応は B. T. X 等を増感剤に用いるトリエン化合物(36), (38)および(56)の光反応において見いだされている。Cope 転位生成物(37), (39)はトリエンの振動励起状態から 1, 3-転位が 2 回又は 3, 3-転位が起きて生成すると説明された²⁶⁾。

一方, Johnson⁴⁾ はこれらの反応の中間に折れ曲がり平面構造を持つ三重項状態 (³A₂) を考え, 反応はラジカル機構で進むとした。Duncan²⁷⁾ らもア



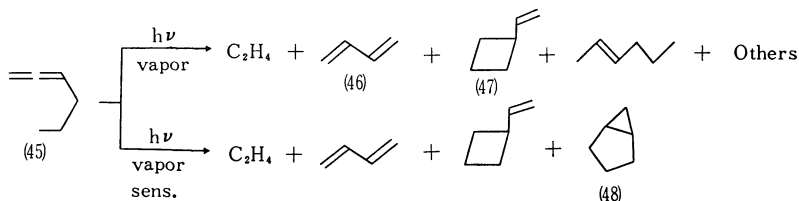
レン(40)の光反応で Cope 転位生成物(41)を得て, Johnson の反応機構を支持した。

Di- π -methane 転位反応が (42) のアレンで起こることが報告されている²⁸⁾。反応は(42)のトランス異性体の励起一重項が関与し, シス異性体は直接には関係しない。この反応は三重項増感剤を用いて行くと, Di- π -methane 転位生成物(43)は得られず, (2+2)環化付加物(44)のみを与えることから, 次の反応機構が示された。

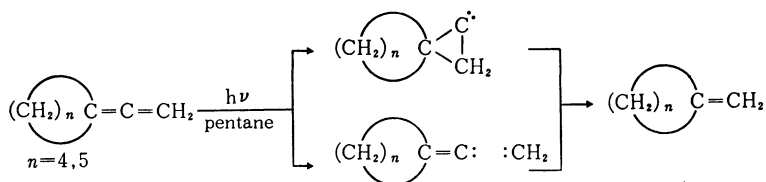


3) 開裂反応

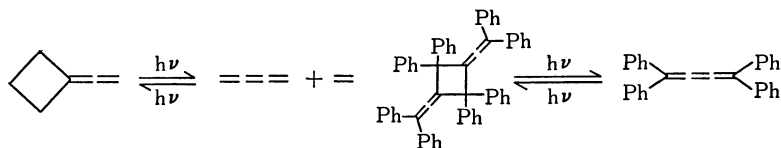
1,2-ヘキサジエン(45)は気相中直接光照射又はベンゼン増感光照射によってエチレンとブタジエン(46)に開裂する。Ward ら²⁶⁾はこれについて振動励起状態の(45)からビラジカル中間体を經由する機構あるいは協奏反応で進む機構を考えたが, Johnson は⁴⁾ 次に示すビラジカル機構を提案した。



成すと考えられている⁸⁰⁾。

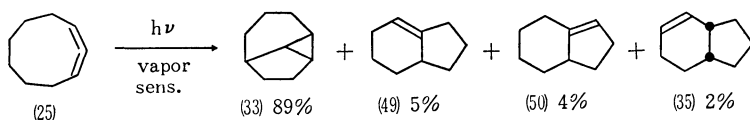


次の様な開裂反応も知られている³⁰⁾³¹⁾。これらの反応はいずれも光可逆的である。



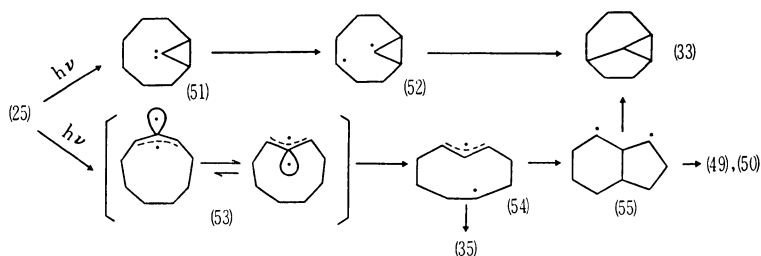
4) シクロプロピリデン生成反応

1,2-シクロノナジエン(25)は気相中ベンゼン増感光照射により収率よくトリシクロ化合物(33)を与える²⁰⁾²⁶⁾。



Ward ら²⁶⁾は(33)の生成機構について、中間体に三重項状態のシクロプロピリデン(51)を考え、Borden³²⁾ はそれを理論的に考察した。最近になってJohnson ら²⁰⁾は次の反応機構を提案した。

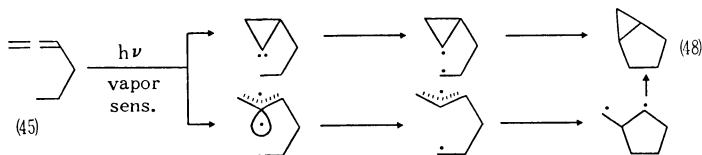
アレン(25)は励起三重項状態のベンゼンとの間で非垂直遷移エネルギー移動を起こし、三重項状態のシクロプロピリデン(51)に異性化する。(51)は分子内水素引き抜きでビラジカル(52)になり、次で分子内カップリングを経て化合物(33)となる。化合物(35)、(49) および (50) は³A₂状態のアレン(53)



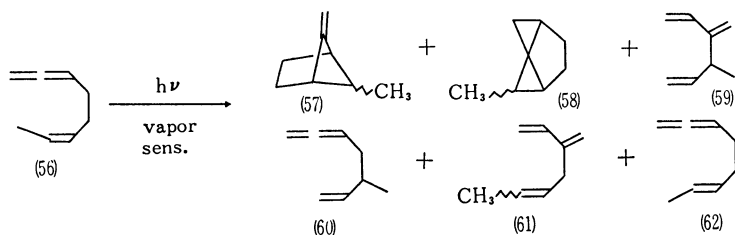
を經由して生成し、(53)はまた(33)の生成にも関与する。シクロプロピリデン(51)を經由して(33)を与える機構は、1,2-シクロデカジエンの気相中増感光反応で、三重項状態のシクロプロピリデンが生成し、この中間体からトリシクロ化合物のみが得られることから支持されている³³⁾。

アレン(25)の気相中直接光照射においても低収率(9%)ではあるがトリシクロ化合物(33)が得られる。一般に、単純なアルケンは分子内系間交差が起きにくいこと、別途に発生させた一重項状態のシクロプロピリデン(51)がトリシクロ化合物(33)に異性化せず、開環してシクロノナジエン(25)になることから、この場合は 1A_2 状態のアレンから一重項状態の(54)が生成し、ビラジカル中間体(55)を経て(33)になる機構が考えられた。

Ward ら²⁶⁾は 1,2-ヘキサジエン(45)のベンゼン増感光反応でビシクロ化合物(48)を得て、その生成の中間体に三重項状態のシクロプロピリデンを考えた。(48)の生成について、Johnson⁴⁾は 3A_2 状態のアレンが関与するビラジカル経由でも説明可能であるとした。



1,2,6-オクタトリエン(56)のベンゼン増感光反応においてもトリシクロ化合物(58)が生成する³⁴⁾。

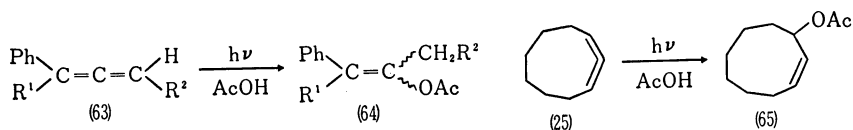


(58)はシクロプロピリデン経由で、その他の化合物はビラジカルやフリーラジカル経由で生成すると考えられているが、Johnson⁴⁾は1,2-ヘキサジエンの光反応の場合と同じく、(58)の生成もビラジカル経由で説明出来るとした。

5) 極性付加反応

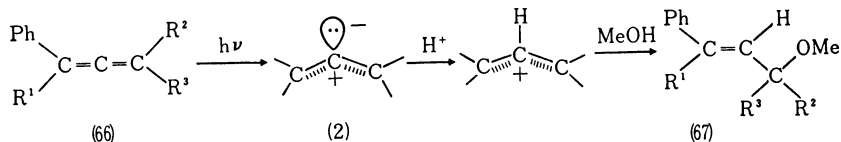
アルケンに関する光極性付加反応は広く研究されている。一般に、鎖状アルケンの反応は双性イオン構造を持つ励起三重項状態が関与する。これに対して6員環や7員環の環状アルケンでは、励起三重項状態から歪を持ったトランス体が生成し、これがプロトン溶媒と反応して生成物を与える。8員環以上のアルケンの場合、歪みのないトランス体が生成するので極性付加反応は起こらない。さて、クムレン化合物の光極性付加反応は今まで4例ほど知られており、いずれもアレン化合物に対するものである。

藤田ら³⁵⁾は酢酸中フェニル置換アレンの光照射を行ない、ビニルアセテート(64)を得ると共に増感実験および消光実験より反応が主に励起三重項状態から進むことを見出した。1,2-シクロノナジエンの場合は生成物にアリルエーテル(65)を確認している。

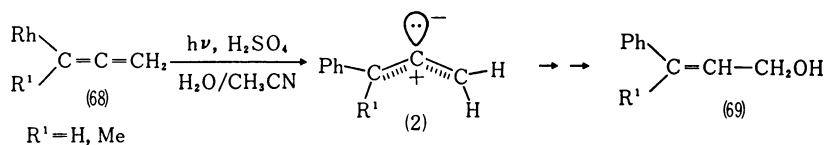


Johnson は³⁶⁾はフェニル置換アレン(66)および1,2-シクロノナジエンの

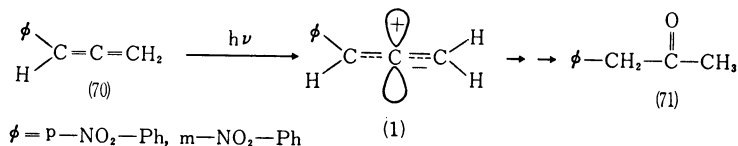
メタノール中での光反応を試み、いずれの場合もアリルエーテルを得た。また、増感実験より反応が励起一重項状態から起こることを認めて次の反応機構を提出した。双性イオン構造(2)は、アレンの励起一重項状態における安定な電子状態のひとつであることが理論的に計算されている⁹⁾。



フェニルアレン(68)および(70)の硫酸—アセトニトリル水溶液中での光反応が Refizadeh らによって行われた。(68)の光反応生成物はアリルエーテル(69)であった³⁷⁾。反応が励起一重項状態を経由して進むことから、この場合も中間体に(2)の双性イオン種が考えられた。



ベンゼン環に電子吸引性のニトロ基を導入したニトロ置換フェニルアレン(70)の光反応では、(68)の場合と異なり、反応は励起三重項状態から起こり、プロトン付加が逆の生成物であるケトン(71)が得られた。この結果から、著者らはニトロ置換フェニルアレンの励起三重項状態に(1)の双性イオン構造を推定した。

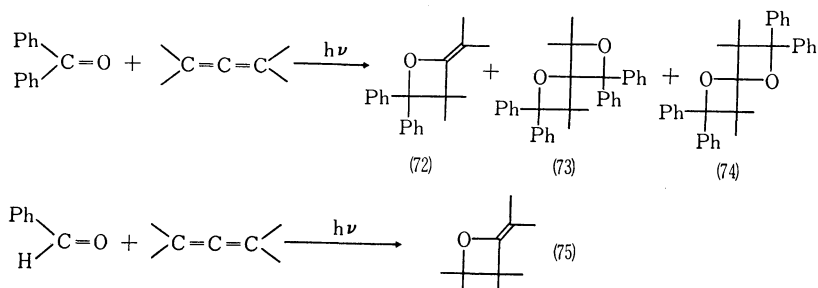


藤田と Johnson および Rafizadeh らのフェニル置換アレンに対する光極性付加反応の研究は、プロトンのアレンへの付加配向性が異なる結果を与えた。Johnson ら³⁶⁾ はこの原因を明らかにするために、メタノール中テトラフェニルアレンのキサントンによる増感実験を試み、カチオンラジカル経由で生成物にビニルエーテルを得て、藤田らの反応がカチオンラジカル経由で進んでいると考えた。しかしながら、(63)の酢酸中での光反応がニトロ置換フェニルアレンの場合と同様に励起三重項状態より進むことから、ビニルアセテート(64)が(1)の様な双性イオン種を経由して生成する可能性を否定することは出来ない。

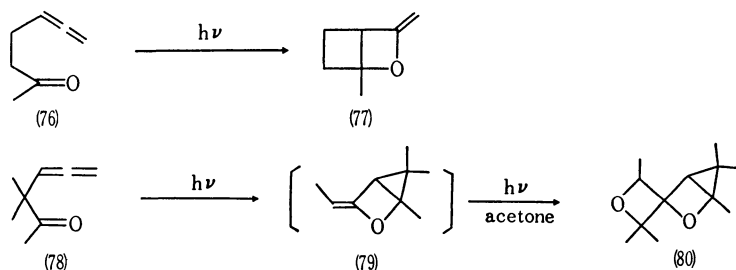
6) 環化付加反応

アレンが関与する光環化付加反応は比較的良好に知られており、それらの研究成果は Hopf³⁸⁾, Past³⁹⁾ および Johnson⁴⁾ らによって簡潔にまとめられている。ここでは最近の研究を含めて紹介する。

この分野の最初の例はアレンとケトンとの反応であった。テトラメチルアレンとベンゾフェノンからオキセタン(72)およびジオキセタン(73)と(74)が生成する⁴⁰⁾。ケトンの代りにベンズアルデヒドを用いるとオキセタン(75)のみが得られる⁴¹⁾。

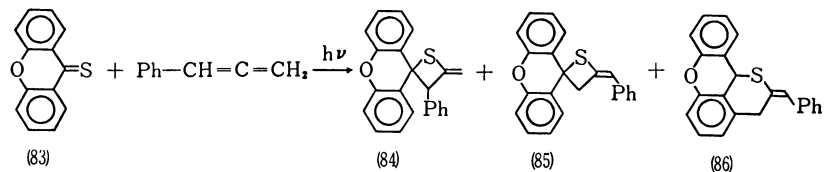
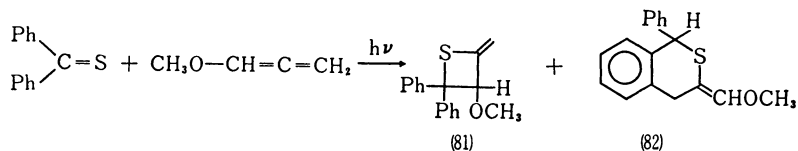


アレンのケトンへの分子内環化付加反応は次の例が知られている。アレニルケトン(76)は光照射により分子内〔2+2〕付加を起こしてオキサビシク



ロ化合物(77)を与える⁴²⁾。アセトン溶媒中(78)の光照射は、分子内環化付加物のビシクロ体(79)を与えるが、これは更に励起したアセトンと速かに反応してスピロ化合物(80)になる⁴³⁾。

アレンのチオケトンに対する光付加反応は次の2例が知られている。メトキシアレンはチオペンゾフェノンと反応してチエタン(81)および〔4+2〕

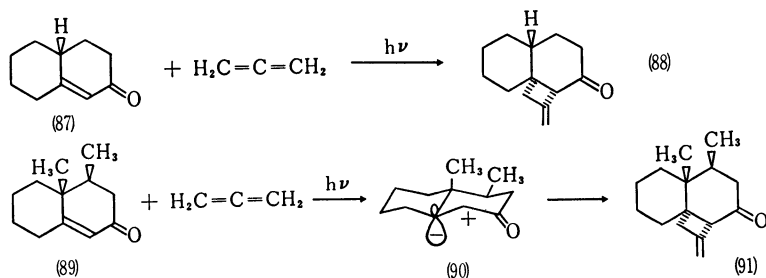


環化付加化合物(82)を与える⁴⁴⁾。フェニルアレンとチオキサントン(83)の反応においても、2種類のチエタン、(84)と(85)および〔4+2〕付加体のチオピラン(86)が得られる⁴⁵⁾。

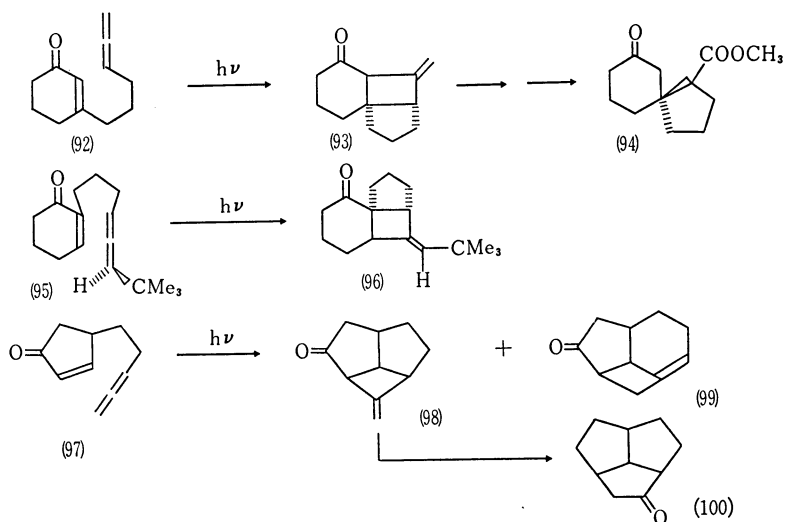
アレンのエノンへの分子内および分子間光環化付加反応も報告されている。この反応は高い位置および立体選択性が認められるので天然物合成に有用である。この分野の仕事は Kossanyi⁴⁶⁾, Baldwin⁴⁷⁾ および Schuster⁴⁸⁾

らによってまとめられている。

アレンのビシクロエノン(87)への分子間環化付加反応は、立体選択的にかつ高収率で1:1付加体(88)を与える⁴⁹⁾。エノン(89)からも環化付加体(91)が得られる⁵⁰⁾

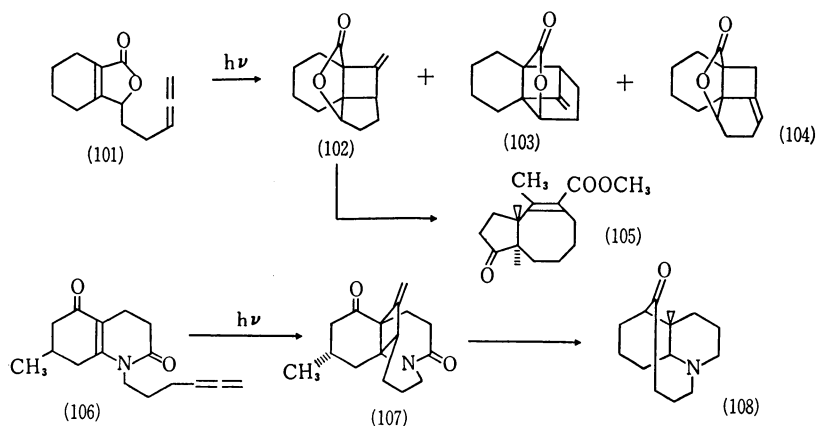


これらの反応の立体選択性を説明するために、 β -炭素原子上に負電荷が分布する椅子型の立体構造をとる中間体(90)が推定された⁴⁹⁾⁵¹⁾。この他にシクロペンテノン、シクロヘキセノン、分子内に窒素原子を含むエノンやキノロンとアレンとの光反応も知られている⁵²⁾。



アレンルエノン類の分子内環化付加反応について代表的な例を挙げておく。エノン(92)は高い収率でトリシクロケトン(93)を与える⁵²⁾。この生成物はスピロ化合物(94)の合成の前駆体として有用である。(95)の6員環エノンの場合は、高い立体選択性で収率よく(96)が得られる⁵³⁾。(97)のエノンは生成物に(98)と(99)を与える⁵⁴⁾。前者は容易にトリキナン誘導体(100)に変換することが出来る。

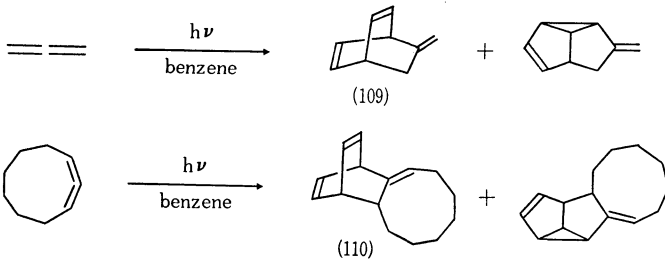
アレンルエノン(101)の場合、生成物に(102)、(103)および(104)が33:16:7の割合で得られる。(102)はエステル(105)の合成原料になる⁵⁵⁾。(106)のエノンの光反応は環化付加体(107)を与える⁵⁶⁾。この生成物はエピリコポディン(108)の前駆体として重要である。



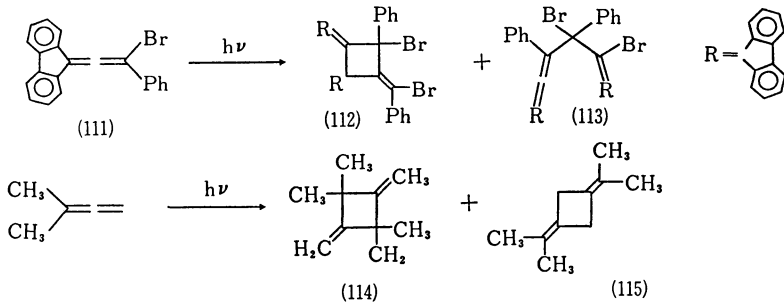
以上ここで紹介した光反応は、励起したケトンやチオケトンおよび励起エノンと基底状態のアレンとの間の反応である。

芳香族化合物とアレンとの光環化付加反応が Gilbert らによって見いだされた⁵⁷⁾。ベンゼンとアレン又は 1, 2-シクロノナジエンとの光反応は、励起一重項状態のベンゼンと基底状態のアレン化合物が関与し、主生成物に 1, 4-環化付加体、(109) 又は (110) を与える。

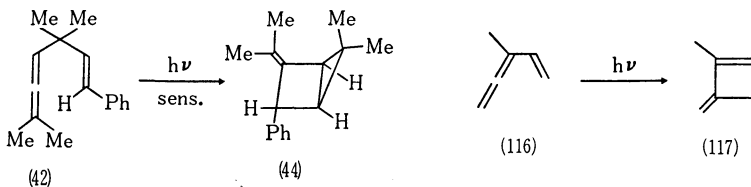
アレン化合物の熱二量化反応に関する報告は多いが、光二量化反応につい

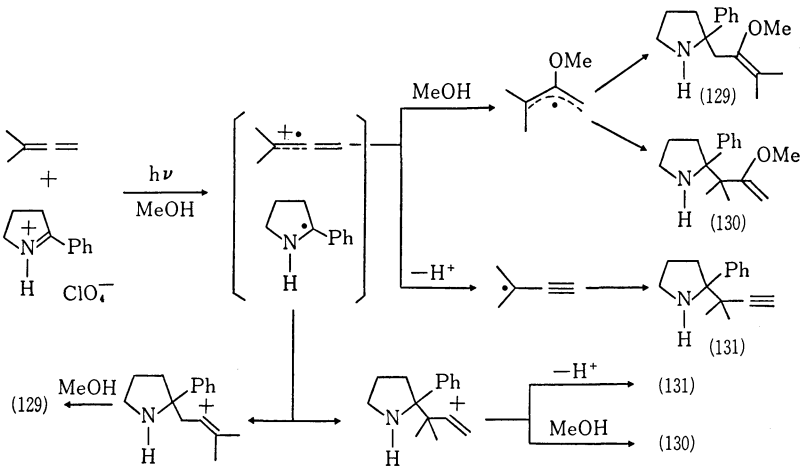
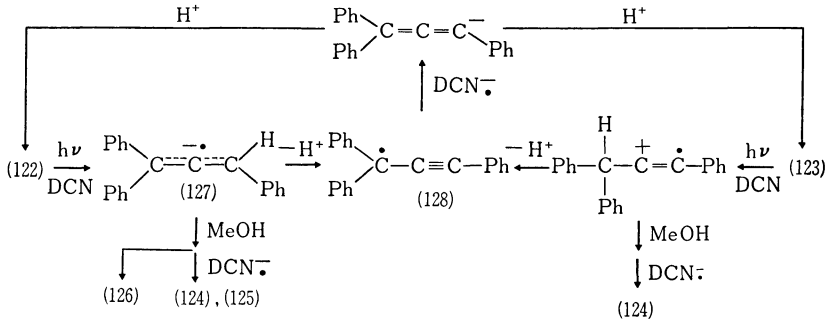
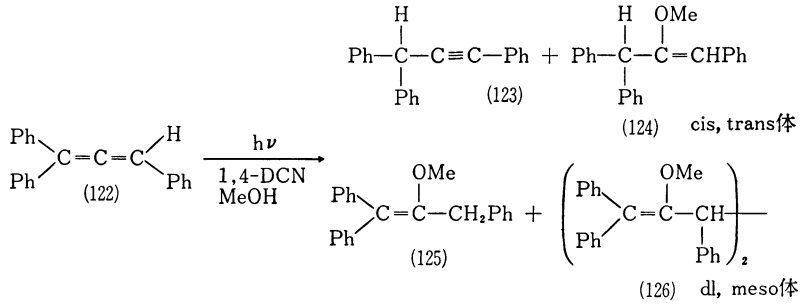


ては次の2例が知られているにすぎない。プロモアレレン (111) は直接光照射により2種類の二量体, (112) と (113) を与える⁵⁸⁾。〔2+2〕環化付加体の前者はプロモアレレンの励起一重項状態から, 後者は三重項増感実験より励起三重項状態を経由して生成することが明らかにされた。ジメチルアレレンの場合は次の様な二量体, (114) および (115) を与える⁵⁹⁾。



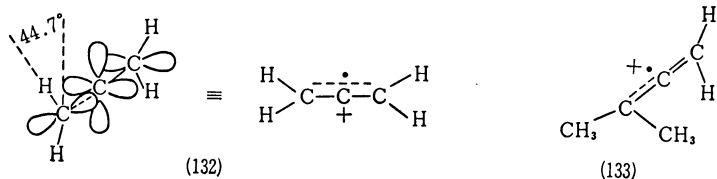
転位反応のところで述べたが, アリールアレレン(42)は励起三重項状態を経由して分子内環化付加体(44)を与えることが知られている²⁸⁾。ビニルアレレン



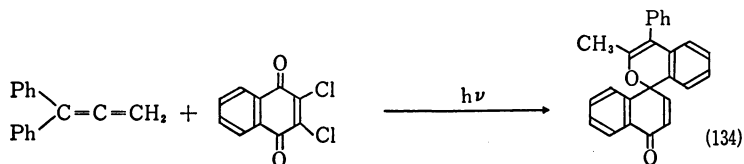


Mariano ら⁶²⁾ はアレンカチオンラジカルの化学反応性や電子状態ならびに立体構造を知るために、各種アレンの光電子移動反応および理論的計算を行った。前頁にジメチルアレンの反応とその機構を示す。生成物はアレンと電子移動増感剤との 1:1 付加体、(129) と (130) および (131) であった。

カチオンラジカル種の電子状態とその立体構造は SCF (UHF) 法による計算から次の様に推定された。無置換のアレンカチオンラジカルは分子末端がおおよそ 45° 回転した直線構造 (132) が安定であり、その中心炭素原子には正電荷が、末端炭素原子には不対電子が局在化している。一方、1,2-ジメチルアレンカチオンラジカルはジメチルアレンと同じ立体構造 (133) を持ち、正電荷と不対電子はメチル基が置換している C=C の π 結合に局在化する。

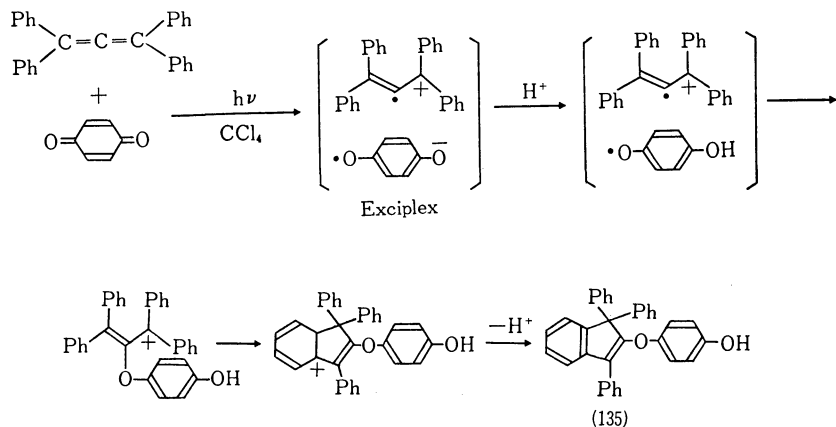


キノン類を増感剤に用いるフェニル置換アレンの光電子移動反応も研究されている。ジフェニルアレンはジクロロナフトキノンと〔4+2〕環化付加反応を起こしてスピロピラン (134) を与える⁶⁴⁾。フェニルアセチンではスピロピランの他に〔2+2〕環化付加生成物も得られる。



一方、テトラフェニルアレンとベンゾキノンの光反応ではインデン誘導体 (135) が生成する⁶⁵⁾。この系に酸を添加すると (135) の生成が促進される

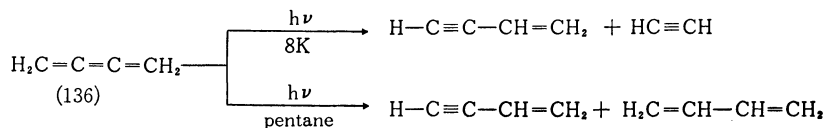
ことや、この光反応の過渡吸収スペクトルにエキサイプレックス由来の吸収帯がみられ、また、アセトニトリル中の光反応においてはアレンのカチオンラジカルとキノンのアニオンラジカルの吸収帯が観測されることから、次の反応機構が提案された。



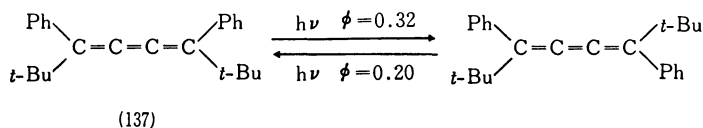
ブタトリエン化合物の光反応

ブタトリエン類の光反応はアレン化合物に比べて極めて少ない。この分野の仕事は筆者や Johnson によってまとめられているが、ここでは筆者らの未発表のデータも含めて紹介する。

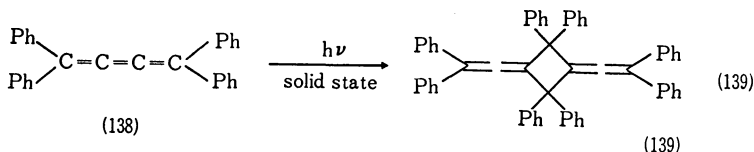
1, 2, 3-ブタトリエン (136) を 8K の低温で光照射すると、水素移動反応および炭素間開裂反応が起こり、ビニルアセチレンとアセチレンが生成する⁶⁶⁾。この反応はペンタン中で行うとビニルアセチレンのほかに 1, 3-ブタジエンが得られる⁶⁷⁾。これらの反応の詳細な機構は明らかでない。



置換ブタトリエン (137) の光 *Cis-trans* 異性化反応が報告されており、反応の量子収率も測定されている。平衡時の *シス*体と*トランス*体の割合は 39.5 : 60.5 であった⁶⁸⁾。

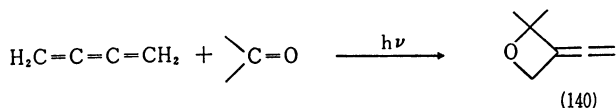


テトラフェニルブタトリエン (138) は固相で太陽光を照射すると、二量化してビスアレン (139) を生ずる。この生成物は (138) を液相で光照射しても得られない⁶⁹⁾。

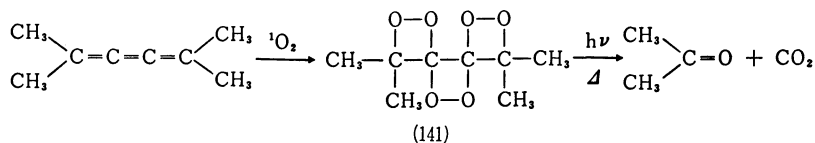


筆者ら⁷⁰⁾ は (138) のメタノール又は酢酸中での光極性付加反応を試みたが生成物はまったく得られなかった。この結果は、対応するフェニル置換エチレンやアレンが容易に光プロトン化を受けて生成物を与えることと対象的である。ブタトリエンはエチレンやアレンと同様にその励起状態において電荷の分離が起きて、プロトンの攻撃を受けることが可能であろう。一方、二重結合を多く持つクムレン化合物ほど僅かなエネルギーで π 結合の回転を起こすことが知られている⁸⁾。ブタトリエンの場合は*シス-トランス*異性化がプロトン化に比べてたいそう容易に起こるため、プロトン付加生成物は得られないのであろう。なお、常温で安定な環状クムレン、1, 2, 3-シクロデカトリエンのペンタン又はメタノール中での直接光照射および増感光照射が試みられたが、いずれの場合もポリマー以外の生成物は得られなかった⁷¹⁾。

ブタトリエンと励起状態のアセトンとの反応でアレンオキセタン (140) が生成することが知られている⁷²⁾。



光増感反応で発生させた一重項酸素とテトラメチルブタトリエンとの反応も知られている⁷³⁾。反応生成物のトリスジオキセタン (141) は不安定であり、光や熱によって容易にアセトンと二酸化炭素に分解する。



お わ り に

ここ10年の間に、アレン化合物に関してその励起状態における電子状態や立体構造および化学反応性が解明されて来た。しかしながら、他のクムレン化合物の光反応の研究は数少なく、その理論的な研究もほとんど行われていない。一般に、クムレン化合物は熱的あるいは化学的に不安定なものが多く、合成上の制約を受けるための研究の対象になりにくい。その中で、比較的安定なブタトリエン化合物について、若干の光反応が報告されており、ブタトリエンの励起状態における化学的性質が明らかにされつつある。今後、この分野の研究が一層進展することを期待したい。

文 献

- 1) K. Yamamoto, Konan Joshi Daigaku Kenkyu Kiyo, 17, 141 (1980).
- 2) W. D. Huntsman, "The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Com-

- pounds", Wiley, 1980, Part 2, p. 650.
- 3) M. G. Steinmetz, R. Srinivasan, and W. J. Leigh, *Rev. Chem. Intermed.*, 5, 57 (1984).
 - 4) R. P. Johnson, "Organic Photochemistry," Marcel Dekker, 1985, Vol 7, p. 75.
 - 5) W. T. Borden, *J. Chem. Phys.*, 45, 2512 (1966).
 - 6) L. J. Schaad, L. A. Burnelle, and K. P. Dressler, *Theoret. Chem. Acta.*, 15, 91 (1969).
 - 7) この分野に関してはその他次の文献がある。
R. Seeger, R. Krishnan, J. A. Pople, and P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7103 (1977); A. Rauk, A. F. Drake, and S. F. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2284 (1979).
 - 8) R. Hoffmann, *Tetrahedron*, 22, 521 (1966).
 - 9) B. Lam and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7479 (1983).
 - 10) L. Salem, *Acc. Chem. Res.*, 12, 87 (1979).
 - 11) T. J. Stierman and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3971 (1985).
 - 12) W. T. Borden, Ph. D. Dissertation, Harvard University, 1968; O. Rodriguez and H. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 679 (1971); J. M. Hornback, 17th Annual Report on Research Under Sponsorship of the Petroleum Research Fund, American Chemical Society, 1972, p. 121.
 - 13) C. S. Drucker, V. G. Toscano, and R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6482 (1973).
 - 14) O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.*, 511 (1975); R. D. Doepker and K. L. Hill, *J. Phys. Chem.*, 73, 1313 (1969); Z. Diaz and R. D. Doepker, *J. Phys. Chem.*, 81, 1442 (1977).
 - 15) T. J. Stierman and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2492 (1983); J. D. Price and R. P. Johnson, *ibid.*, 107, 2187 (1985).
M. G. Steinmetz, R. Srinivasan, and W. J. Leigh, *Rev. Chem. Intermd.*, 5, 57 (1984); M. G. Steinmetz, E. J. Stark, Y.-P. Yen, R. T. Mayes, and R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7209 (1983).
 - 16) M. G. Steinmetz, R. T. Mayes, and J. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 3518 (1982); M. G. Steinmetz and R. T. Mayes, *ibid.*, 107, 2111 (1985); M. W. Klett and R. P. Johnson, *ibid.*, 107, 3963 (1985); M. G. Steinmetz, R. Srinivasan, and W. J. Leigh, *Rev. Chim. Intermd.*, 5, 57 (1984); M. W. Klett and R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, 2523 (1983).
 - 17) O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.*, 511 (1975).

- 18) M. G. Steinmetz and R. T. Mayes, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2111 (1985).
- 19) M. W. Klett and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3963 (1985).
- 20) T. J. Stierman and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3971 (1985).
- 21) T. J. Steirman, W. C. Shakespeare, and R. P. Johnson, *J. Org. Chem.*, 55, 1043 (1990).
- 22) M. G. Steinmetz, E. J. Stark, Y.-P. Yen, R. T. Mayes, and R. Sirinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7209 (1983); M. G. Steinmetz, R. Sirinivasan, and W. J. Leigh, *Rev. Chem. Intermd.*, 5, 57 (1984).
- 23) O. L. Chapman, R. J. McMahon, and P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7973 (1984).
- 24) J. Raffi and C. Troyanowsky, *Tetrahedron*, 32, 1751 (1976); *C. R. Acad. Sci.*, 271c, 533 (1970).
- 25) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, R. Prewo, J. H. Bieri, and H. Heimgartner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 708 (1986).
- 26) H. R. Ward and E. Karafiath, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2193 (1968); *ibid.*, 91, 522, 7475 (1969).
- 27) J. A. Duncan, L. Y. Aki, M. J. Absalon, K. S. Kwong, and R. T. Hendricks, *J. Org. Chem.*, 53, 196 (1988).
- 28) D. C. Lankin, D. M. Chihal, N. S. Bhacca, and G. W. Griffin, *Tetrahedron Lett.*, 4009 (1973); *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7133 (1975).
- 29) R. D. Doepker and K. L. Hill, *J. Phys. Chem.*, 73, 1713 (1969); Z. Diaz and R. D. Doepker, *J. Phys. Chem.*, 81, 1441 (1977).
- 30) M. G. Steinmetz, R. Sirinivasan, and W. J. Leigh, *Rev. Chem. Intermed.*, 5, 57 (1984).
- 31) G. Kaupp, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 17, 150 (1978).
- 32) W. T. Borden, *J. Chem. Phys.*, 45, 2512 (1966); *Tetrahedron Lett.*, 447 (1967).
- 33) J. D. Price and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2187 (1985).
- 34) H. I. Karan, *J. Org. Chem.*, 46, 2186 (1981).
- 35) K. Fujita, K. Matsui, and T. Shono, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6256 (1975).
- 36) M. W. Klett and R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, 1107 (1983); T. J. Stierman and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3971 (1985).
- 37) K. Rafizadeh and K. Yates, *J. Org. Chem.*, 49, 1500 (1984).
- 38) H. Hopf, "The Chemistry of the Allenes", Academic Press, 1982, Vol. 2, Chpt. 5, p. 525.
- 39) D. J. Pasto, *Tetrahedron*, 40, 2805 (1984).

- 40) D. A. Arnold and A. H. Glick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 813 (1966).
- 41) H. Gotthardt, R. Steinmetz, and G. S. Hammond, *J. Org. Chem.*, 33, 2774 (1968).
- 42) J. K. Crandall and C. F. Mayer, *J. Org. Chem.*, 34, 2814 (1969).
- 43) W. Kudrawcew, B. Frei, H. R. Wolf, and O. Jeger, *Heterocycles*, 17, 139 (1982).
- 44) H. J. T. Bos, H. Schinkel, and Th. C. M. Wijsman, *Tetrahedron Lett.*, 3905 (1971).
- 45) J. Kamphuis, J. G. Hupkes, R. G. Visser, and H. J. T. Bos, *Rec. Trav. Chim.*, 101, 114 (1982).
- 46) J. Kossanyi, *Pure Appl. Chem.*, 51, 181 (1979).
- 47) S. W. Baldwin, *Org. Photochem.*, 5, 123 (1981).
- 48) H. F. Schuster and G. M. Coppola, "Allenes in Organic Synthesis", Wiley, 1982, Chap. 9, p. 305.
- 49) G. Marini-Bettolo, S. P. Sahoo, G. A. Poulton, T. Y. R. Tsai, and K. Wiesner, *Tetrahedron*, 36, 719 (1980).
- 50) R. B. Kelly, J. Zamecnik, and B. A. Beckett, *Can. J. Chem.*, 50, 3455 (1972).
- 51) K. Wiesner, *Tetrahedron*, 31, 1655 (1975).
- 52) E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu, and R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5570 (1964); P. E. Eaton, *Tetrahedron Lett.*, 3695 (1965); F. E. Ziegler, G. R. Reid, W. L. Studt, and P. A. Wender, *J. Org. Chem.*, 42, 1991 (1977); W. Stensen, J. S. Svendsen, O. Hofer, and L. K. Sydnese, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, B42, 259 (1988); D. Becker, Z. Harel, and D. Birnbaum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 377 (1975); D. Becker, Z. Harel, M. Nagler, and A. Gillon, *J. Org. Chem.*, 47, 3297 (1982); H. Becker, M. Nagler, Z. Harel, and A. Gillon, *J. Org. Chem.*, 48, 2584 (1983); D. Becker and N. Haddad, *Tetrahedron Lett.*, 6393 (1986).
- 53) D. Becker, N. Haddad, and Y. Sahali, *Tetrahedron Lett.*, 4429 (1989).
- 54) W. G. Dauben, V. P. Rocco, and G. Shapiro, *J. Org. Chem.*, 50, 3155 (1985); W. G. Dauben and G. Shapiro, *J. Org. Chem.*, 49, 4252 (1984); W. G. Dauben and G. Shapiro, *Tetrahedron Lett.*, 989 (1985); W. G. Dauben, G. Shapiro, and L. Luders, *ibid.*, 1429 (1985).
- 55) R. M. Coates, P. D. Senter, and W. R. Baker, *J. Org. Chem.*, 47, 3597 (1982); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1011 (1980).
- 56) K. Wiesner, V. Musil, and K. J. Wiesner, *Tetrahedron Lett.*, 5643 (1968).

- 57) D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, and A. Gilbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 664 (1972); J. C. Berridge, J. Forrester, B. E. Foulger, and A. Gilbert, *J. Chem. Soc. Parkin I*, 2425 (1980).
- 58) K. Veda and F. Toda, *Chem Lett.*, 257 (1975).
- 59) Ya. M. Slobodin, *Zh. Org. Khim.*, 24, 1556 (1988).
- 60) G. Maier, H. P. Reisenauer, and H. -A. Freitag, *Tetrahedron Lett.*, 121 (1978).
- 61) T. Greibrokk, *Tetrahedron Lett.*, 1663 (1973).
- 62) M. W. Klett and R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6615 (1985).
- 63) K. Somekawa, K. Haddaway, P. S. Mariano, and J. A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3060 (1984); K. Haddaway, K. Somekawa, P. Fleming, J. A. Tossell, and P. S. Mariano, *J. Org. Chem.*, 52, 4239 (1987).
- 64) K. Maruyama, H. Imahori, *J. Org. Chem.*, 54, 2692 (1989).
- 65) K. A. Schnapp, R. M. Wilson, D. M. Ho, R. A. Caldwell, and D. Creed, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3700 (1990).
- 66) O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.*, 511 (1975).
- 67) M. G. Steinmetz, E. J. Strak, Y. -P. Yen, R. T. Mayes, and R. Srinivasan *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7209 (1983).
- 68) R. Kuhn and B. Schulz, *Chem. Ber.*, 98, 3218 (1965).
- 69) K. Brand, *Chem. Ber.*, 54, 1987 (1921); R. O. Uhler, H. Shechter, and G. V. D. Tiers, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3397 (1962); Z. Berkovitch-Yellin, M. Lahav, and L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 918 (1974).
- 70) M. W. Klett and R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, 1107 (1983); K. Yamamoto, private communication.
- 71) R. P. Johnson, *Chem. Rev.*, 89, 1111 (1989).
- 72) J. K. Crandall and D. R. Paulson, *Tetrahedron Lett.*, 2751 (1969).
- 73) W. Sander and A. Patyk, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 26, 475 (1987).