

# アレン化合物の光化学反応

山 本 和 正

は じ め に

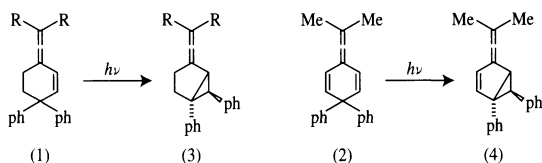
8 年前、筆者はクムレン化合物の光化学について解説したが<sup>1)</sup>、その後もこの分野において合成化学的および化学反応性の観点から興味深い研究が数多く報告されている。ここでは、アレン化合物の光反応について最近の研究を中心に解説したい。

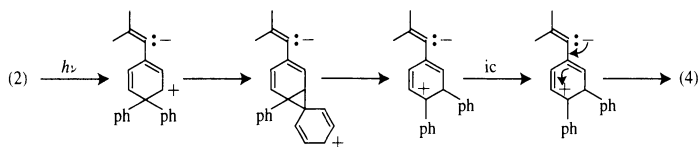
## アレン化合物の光反応

アレン化合物はさまざまなタイプの光反応を行うが、転位反応、付加反応、その他の反応について述べる。

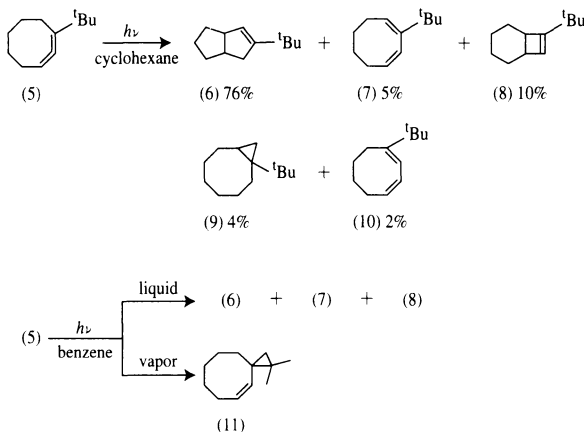
### 1) 転位反応

Zimmerman ら<sup>2)</sup>は、アレン化合物 (1) および (2) について、それぞれシクロヘキセノン、シクロヘキサジエノンとの光反応の類似性を調べるために、これらの化合物の光反応を試み、化合物 (1)、(2) がいずれも励起一重項状態から 1, 2-フェニル基転位反応を起こし、ビシクロ誘導体 (3) または (4) に異性化することを明らかにすると共に、次のような反応機構を提案した。

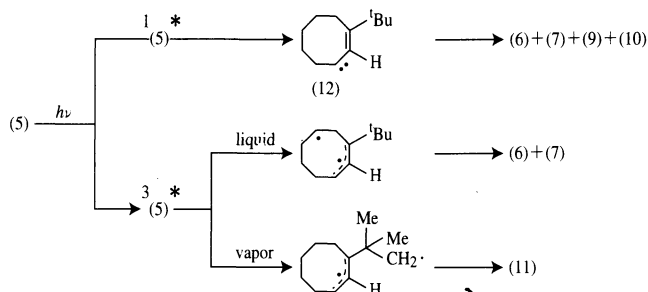




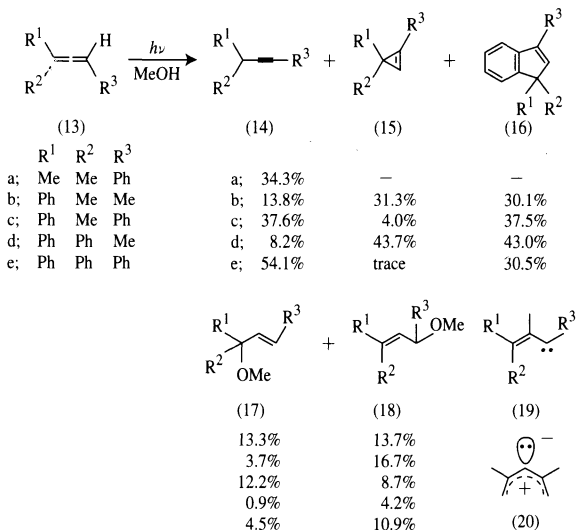
1, 2-水素移動反応について、次の例が知られている。アルキル置換環状アレン (5) のシクロヘキサン中での光照射は、生成物に (6), (7), (8), (9) および (10) を与える<sup>3</sup>。ビスシクロブテン化合物 (8) は (7) の光反応生成物である。一方、ベンゼン増感光照射 (液相) の条件では、生成物が (6), (7), (8) となり、(6) と (7) の生成比はほぼ 1 : 1 である。この場合、気相での光反応は別の生成物 (11) を与える。



これらの実験結果から、次の反応機構が示された。(5) の励起一重項状態から 1, 2-水素移動反応が起こり、ビニルカルベン中間体 (12) が生成し、この中間体から化合物 (6), (7), (9) および (10) が生成する。この反応機構は、別途に発生させたビニルカルベンが同様な化合物 (但し、生成比は異なる) を与えることから支持される。一方、(5) の励起三重項状態からは分子内水素引き抜き反応が起こり、液相では化合物 (6) と (7) を、気相では化合物 (11) を与えるとしている。



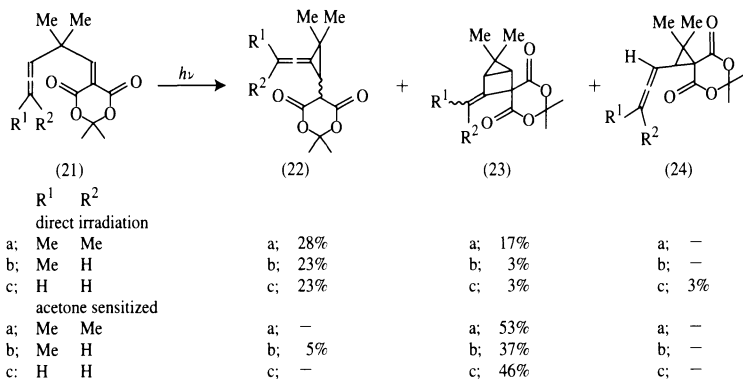
フェニル置換鎖状アレン (13) のメタノール中での光反応においても、溶媒のメタノールがアレンに極性付加した化合物 (17), (18) のほかに、ビニルカルベン中間体 (19) 由来の生成物であるシクロプロペン誘導体 (15) およびインデン誘導体 (16) が得られる<sup>4)</sup>。



その他の化合物 (14), (17), (18) の生成機構は次のとおりである。1) 2 回の 1, 2-水素移動反応によるアルキン (14) の生成 2) ビニルカルベン中間体 (19) または双性イオン構造を持つ中間体 (20) とメタノールの反応

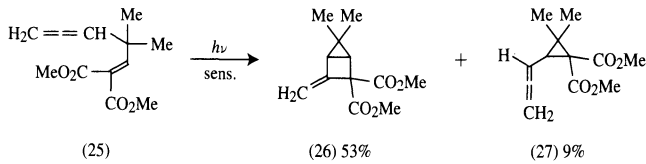
によるエーテル (17), (18) の生成。 $R^1, R^2$  がいずれもフェニル基の場合, インデン誘導体が主生成物になるのは, カルベン中間体とプロトンの付加反応よりも, カルベン中間体の分子内環化反応が優先して起こるためと考えられる。

アレニルエンジオン類 (21) を直接光反応すると, アレン化合物 (22) および分子内 [2+2] 環化付加化合物 (23) が生成する<sup>5)</sup>。

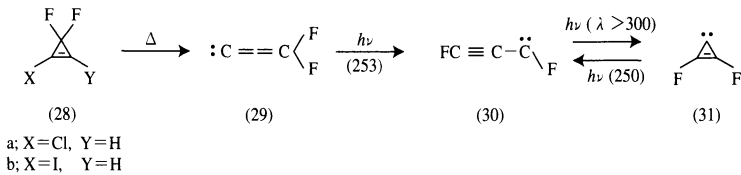


$R^1, R^2$  がともに水素原子の場合, 低収率であるがジ- $\pi$ -メタン転位反応生成物 (24) が得られている。一方, アセトン増感光照射では, (23) がほぼ唯一の生成物である。従って, (22) と (24) の生成は (21) の励起一重項状態 (おそらく分子内 CT 励起一重項状態) が関与し, (23) の生成には励起三重項状態 (多分, 分子内 CT 励起三重項) が関与していることが示唆される。なお, (22) は (21) のジ- $\pi$ -メタン転位反応中間体の分子内 1, 3-水素移動反応またはプロトン移動反応によって生成する。

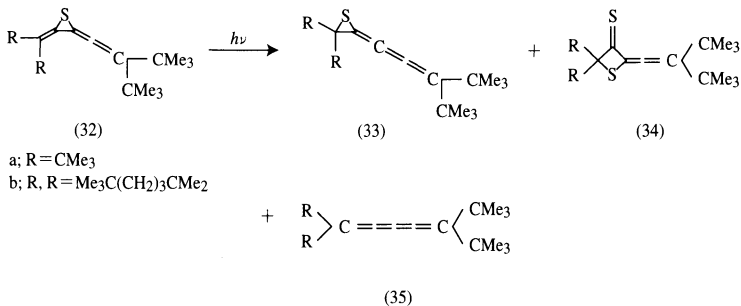
一般に, ジ- $\pi$ -メタン転位反応は励起一重項状態から起こるが, 励起三重項状態が関与する例が知られている。Tsuno ら<sup>6)</sup>は, アレニルジカルボン酸エステル (25) のアセトン増感光反応を試み, 環化付加体 (26) のほかにジ- $\pi$ -メタン転位反応生成物 (27) を得て, この反応が励起三重項状態から進むことを見い出している。

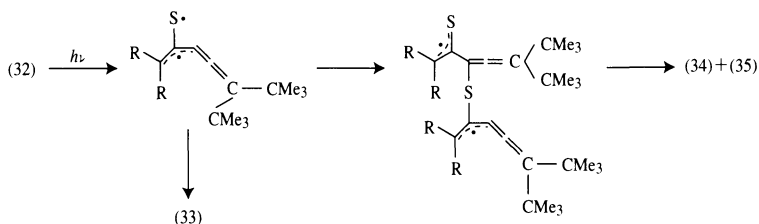


フッ素原子やイオウ原子およびシリル基が転位する光反応が報告されている。Reisenauer ら<sup>7)</sup>は、シクロプロペン化合物 (28) をマトリックス中閃光熱分解を行い、カルベン (29) の生成を確認した。(29) は 254 nm の光によってフッ素原子が転位してプロパギリデン (30) に異性化する。また、(30) は 300 nm 以上の光を吸収してシクロプロピリデン (31) に異性化する。

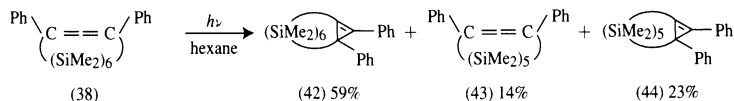
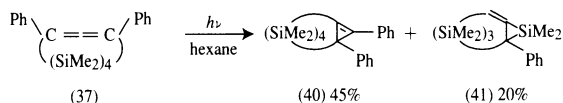
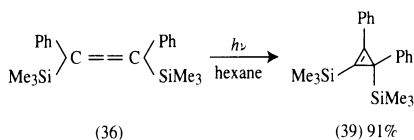


エビスルフィド (32) は光照射により炭素-イオウ結合が均一開裂して、エビスルフィド (33), チオケトン (34) およびペンタテトラエン誘導体 (35) を与える<sup>8)</sup>。これらの化合物の生成機構は次のとおりである。





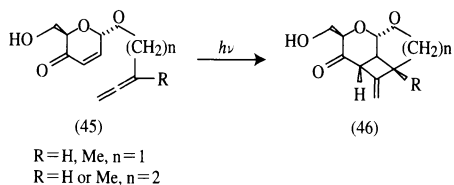
シリル基が置換したアレン化合物 (36)～(38) の光反応がある。鎖状アレン (36) を光照射すると、トリメチルシリル基が 1, 2-転位した化合物、シクロプロペン体 (39) が 91% の収率で生成する<sup>9)</sup>。同様に、環状アレン (37), (38) も光反応生成物にシクロプロペン誘導体 (40), (42) を与える。(38) の光反応の場合、転位反応のほか、脱ジメチルシリレン化による環縮小反応が起こり、ペンタシラシクロオクタジエン (43) およびその光転位反応生成物 (44) が得られる。



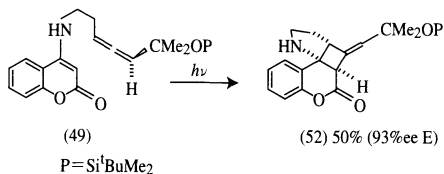
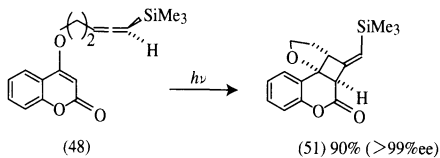
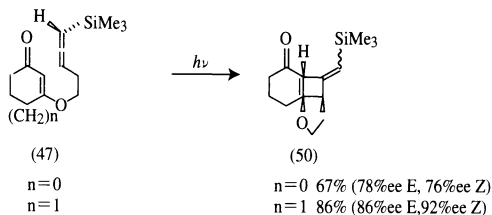
## 2) 付加反応

分子内環化付加反応, 分子間環化付加反応, その他の付加反応について述べる。

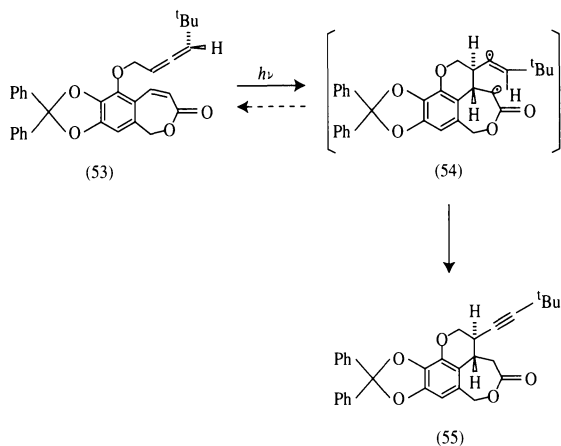
Barille ら<sup>10)</sup>は、アレニルエノン (45) の光照射を行い、高い立体選択性で収率よく分子内 [2+2] 環化付加体 (46) を得ることに成功した。



Carreira ら<sup>11)</sup>は、シリル基が置換したアレニルエノン (47) およびアレニルエノエート (48), (49) の光反応を試み、いずれの場合もエナンチオ選択的分子内環化付加反応が起こり、化合物 (50), (51), (52) が 50~90% の収率 (エナンチオ過剰率は 76~99%) で生成することを見出した。



更に、第3ブチル基が置換したアレニルエノエート (53) では、エナントิโอ過剰率が92%の生成物 (55) が得られることも報告している<sup>12)</sup>。



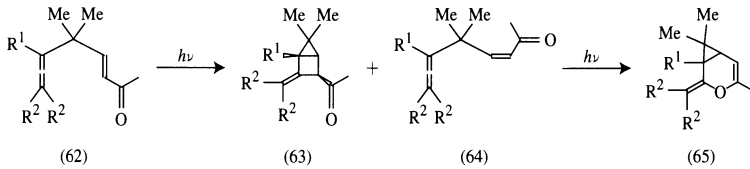
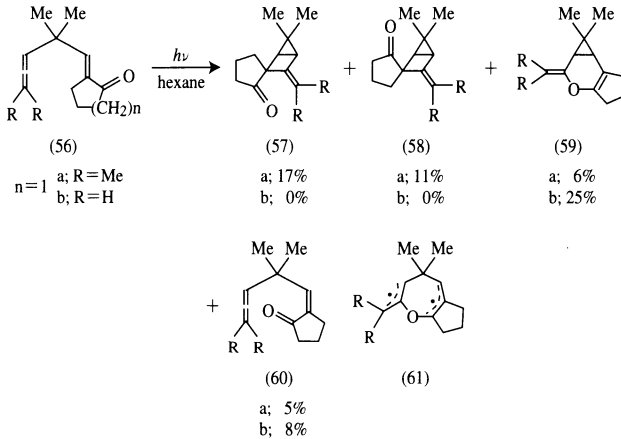
この光反応で高い不斉誘導が観察されるのは、重水素化した (53) の光反応の結果から、1) エナントイオ選択的環化付加反応が中間体 (54) を経て段階的に進むこと 2) 中間体 (54) が出発物質 (53) に戻るよりも早く分子内水素引き抜きが起きて (55) が生成するためとしている。

次のようなアレニルエノン (56) はヘキサン中光照射により、E-Z 異性化反応 (反応生成物は (60))、[2+2] 環化付加反応 (反応生成物は (57)、(58)) およびオキサジールス・アルダー反応 (反応生成物は (59)) を起こす<sup>13)</sup>。

ピロン誘導体 (59) は、(56) の Z-異性体 (60) の励起一重項状態からビラジカル中間体 (61) を経て生成すると考えられているが、励起三重項状態の関与の可能性も否定できないとしている。一方、6員環エノン ( $n=2$ ) の光照射は、E-Z 異性化反応が優先的に起こり、環化付加化合物は得られていない。

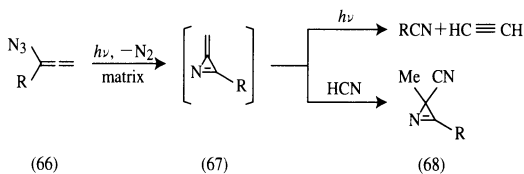
同様な光反応が鎖状アレニルエノン (62) においても起こる。(62) の溶液中での光照射は主生成物に環化付加体 (63) を与える<sup>14)</sup>。





この光反応を PMMA または種々のポリマーマトリックス中で行うと、(63) はほとんど生成せず E-Z 異性化反応が主反応となり、光照射の継続でピラン体 (65) を主生成物として与える。溶液中とポリマーマトリックス中の反応の差異は、分子の自由度の差に帰すると考えられる。

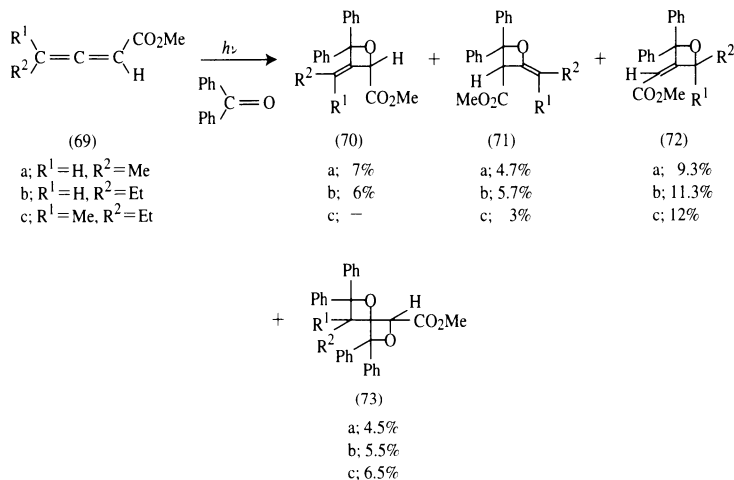
Banert ら<sup>15)</sup> は、アジドアレン (66) を低温マトリックス中で光照射を行い、分子内環化付加化合物のメチレン-2 H-アジリン (67) が生成することを分光学的手段によって確認した。



(67) は光照射によりニトリル ( $R=H$  の場合はシアン化水素) とアセチレンに分解する。また、この化合物はシアン化水素に捕捉されてアジリン誘導体 (68) になる<sup>16)</sup>。

分子内環化付加反応を起こすアレン化合物は、これらのほかに前述したアレニルエンジオン類やアレニルジカルボン酸エステルが知られている。

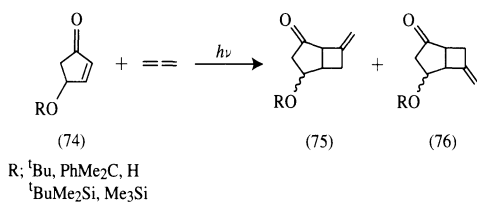
アレンカルボン酸エステル (69) はベンゾフェノンと分子間環化付加反応を行い、オキセタン (70), (71), (72) およびジオキセタン (73) を生成する<sup>17)</sup>。



オキセタン生成反応は、通常励起したベンゾフェノンの酸素原子が電子豊富な二重結合を攻撃する。この光反応で興味深いことは、その酸素原子がアレンカルボン酸エステルのアレン結合の電子豊富な二重結合と電子欠如の二重結合の両方を攻撃することである。鎖状ケトンとオレフィンの光反応で、励起したケトンが励起したオレフィンの電子欠如の二重結合を攻撃することから<sup>18)</sup>、本反応も同様な反応機構が提案されている。

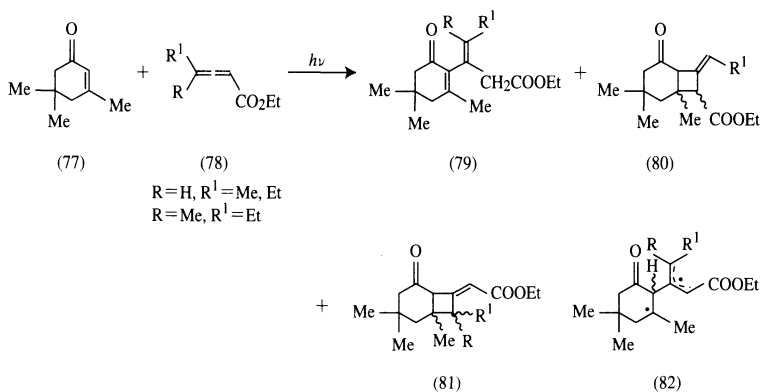
環状エノン類とアレン化合物の分子間環化付加反応は次の例が知られている。シクロペンテノン誘導体 (74) とアレンの光反応は、置換基  $R$  の種類

に関係なく head-to-head 環化付加体 (76) がほぼ 9:1 の割合で生成する<sup>19)</sup>。



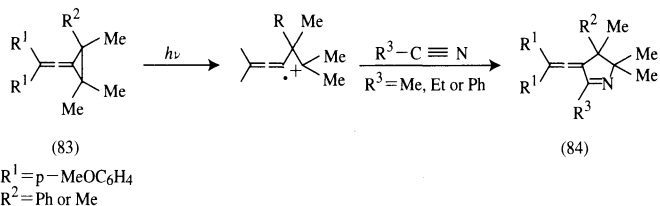
一方、シクロヘキセノン誘導体 (77) とアレンカルボン酸エステル (78) の光反応では、(79) の 1:1 付加化合物が主生成物として得られる<sup>20)</sup>。

(79)~(81) の生成機構については、(82) の励起三重項ビラジカル中間

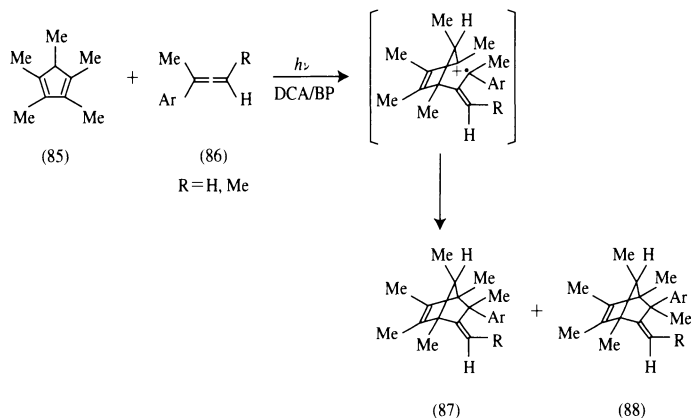


体が関与する機構が提案されている。

Mizuno ら<sup>21)</sup>は、ビニリデンシクロプロパン (83) とニトリルの光誘起電子移動反応を試み、生成物に [3+2] 環化付加化合物 (84) を得た。ただし、R<sup>1</sup> がフェニル基の場合この光反応は進行しない。

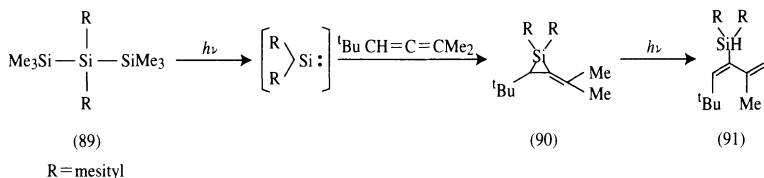


ペンタメチルシクロペンタジエンと電子豊富なアレンとの光誘起電子移動反応を利用したディールス・アルダー反応が知られている<sup>22)</sup>。



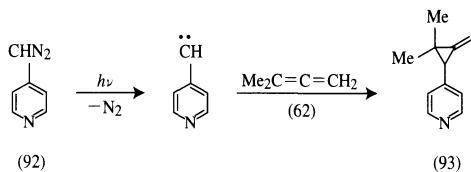
この光反応の反応種はシクロペンタジエンのカチオンラジカルである。なお、反応系にビフェニル等の補助増感剤が存在しないと、反応は進行しない。

光分解によって発生したシリレンやカルベンとアレンとの反応がある。Ando ら<sup>23)</sup>は、ヘキサメチルトリシラン誘導体 (89) とアレンの光反応を行い、ジメチルシリレンがアレンに付加した化合物 (90) を得た。(90) は光照射により容易に開環して (91) に異性化する。

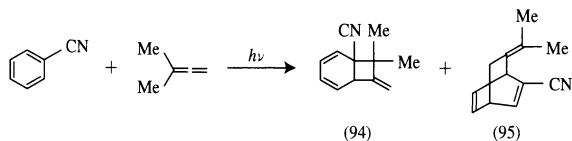


Creary ら<sup>24)</sup>は、ピリジルジアゾメタン (92) とアレンの光反応で、メチレンシクロプロパン誘導体 (93) を得ている。

ベンズニトリルとアレン化合物の分子間環化付加反応が見い出されている<sup>25)</sup>。生成物は [2+2] 環化付加体 (94) と [4+2] 環化付加体 (95) であ

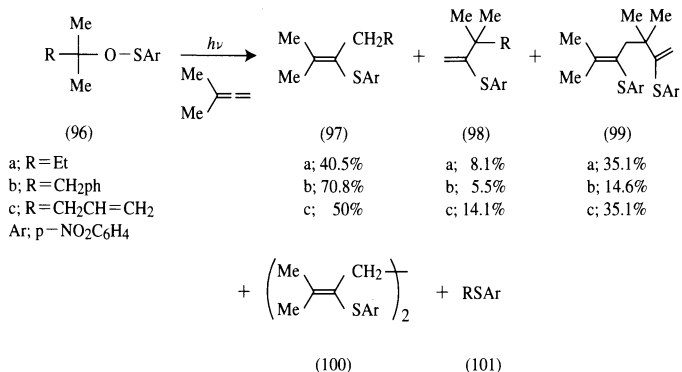


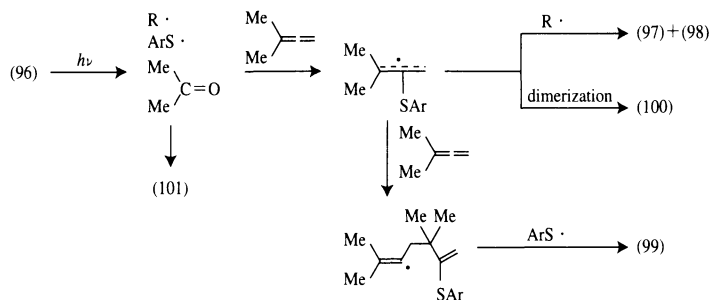
る。これらの化合物はエキサイプレックス経由で生成する。



### 3) その他の光反応

一般に、アルキルスルフェネート類は、光照射により分解してアルコキシラジカルが生成し、次いでこのラジカルによる水素引き抜きあるいは付加が起こり、アルコキシラジカル由来の生成物が得られる。しかし、(96) のアルキルスルフェネートは、光分解によって生成するアルコキシラジカルが不安定であり、更にアルキルラジカルとアセトンに分解するため、生成物はアルキルラジカル由来のものになる。(96) とジメチルアレンとの光反応では、アレンにアルキル基が付加した化合物 (97) と (98) が生成する<sup>26)</sup>。

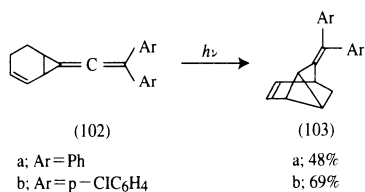




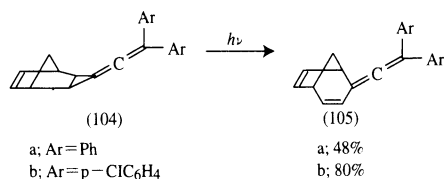
この光反応で生成するアリールチイルラジカルは、位置選択的にアレンの中心炭素に付加する。

ビニリデンシクロプロパン化合物 (102) の光照射は、生成物に三環性化合物 (103) を与える<sup>27)</sup>。

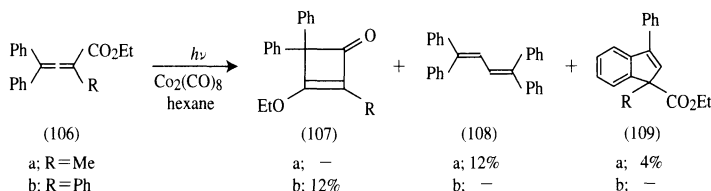
反応は (102) の励起一重項が関与し、水素引き抜きが起きたのち、生成したピラジカル中間体が分子内結合して (103) が生成すると考えられている。



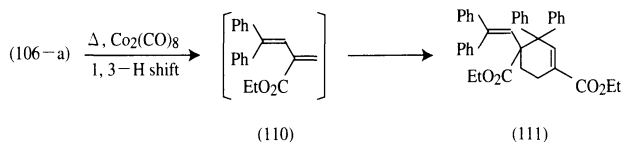
同様な化合物 (104) の光反応では、(102) とは異なり励起三重項が反応に関与する。化合物 (105) の生成機構は明かでない。



アレンカルボン酸エステル (106) はヘキサン中光照射によって、主生成物にシクロブテノン誘導体 (107)、副生成物にテトラフェニルブタトリエン (108) を生成することが知られている<sup>28)</sup>。この光反応において  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  が共存すると、メチル置換体 (106-a) の場合は (108) とインデン誘導体 (109) が生成し、フェニル置換体 (106-b) では (107) のみが生成する<sup>29)</sup>。

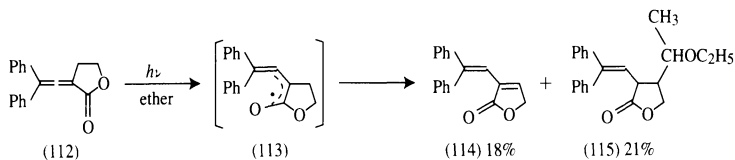


一方, (106-a) および (106-b) の  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  共存下の熱反応は, 前者がジールス・アルダー付加体 (111) を与えるのに対して, 後者は付加体を与えない。

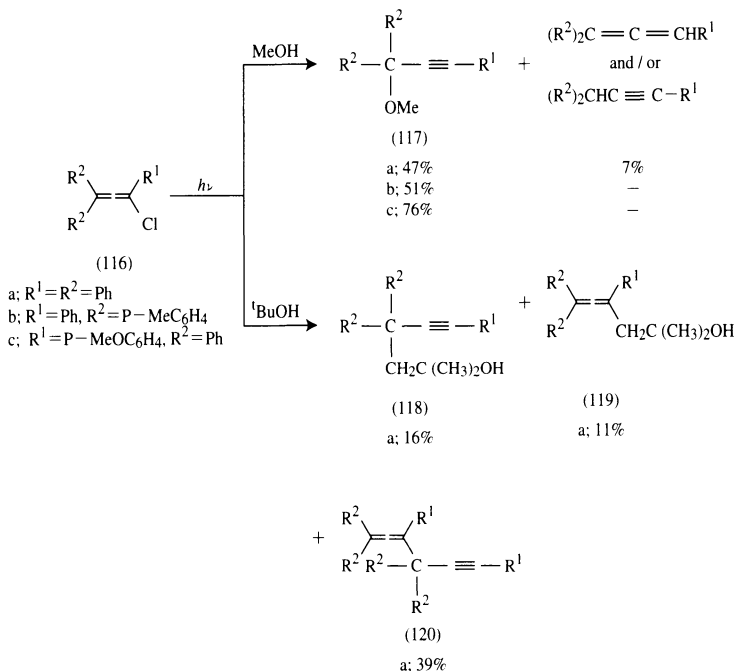


この結果から, ブタジエン誘導体 (108) の生成に関して次のように考察される。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  存在下 (106-a) の光反応では, 1, 3-水素移動反応生成物 (110) が光分解して (108) を生成するが, (106-b) の場合はアレン基の中心炭素の  $\beta$  位に水素原子が存在しないので, 1, 3-水素移動反応で生成する (110) の様な 1, 3-ジエン化合物は得られず, 従って (108) の生成はないと考えられる。

ラクトン (112) もヘキサン中  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  共存下光照射を行うと (108) が生成する。一方, エーテル中では光励起した (112) は溶媒から水素を引き抜いてラジカル中間体 (113) となり, 次いで分子内水素移動およびラジカル同士の結合を起こしてエノエート (114) およびラクトン (115) を生成する。



Taniguchi ら<sup>30)</sup>は、塩素置換フェニルアレン (116) の光反応を行い、メタノールやエタノール中ではアレニルカチオン由来の生成物 (117) が、第3級ブタノール中ではアレニルラジカル由来の生成物 (118), (119) およびラジカル2量体 (120) が得られることを明らかにした。



第3級ブタノール中でエーテル化合物が得られないのは、(116) の光分解で生成したアレニルカチオンと溶媒の求核置換反応が第3ブチル基の立体障害によってさまたげられるためと考えられている。



## お わ り に

光励起したアレン化合物は種々の反応を引き起こすが、多くの新しい光反応が見い出されて、その光化学反応の多様性に興味がつきない。また、アレン化合物の分子内および分子間光環化付加反応は、高い位置および立体選択性を示すことから、天然物合成に極めて有用であり、今後益々その応用が期待される。

## 文 献

- 1) 山本, 甲南女子大学研究紀要, 27, 67 (1990).
- 2) H. E. Zimmerman, M. R. Baker, R. C. Bottner, M. M. Morrissey, and S. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 459 (1993).
- 3) J. D. Prica and R. P. Johnson, *J. Org. Chem.*, 56, 6373 (1991).
- 4) W. Kirmse, I. K. Strehlke, and S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7007 (1995).
- 5) T. Tsuno and K. Sugiyama, *Chem. Lett.*, 503 (1991).
- 6) K. Sugiyama and T. Tsuno, *Chem. Express*, 7, 929 (1992).
- 7) G. Mari, T. Preiss, and H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, 127, 779 (1994).
- 8) N. Tokitoh, T. Suzuki, and W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, 30, 4271 (1989).
- 9) F. Hojo, T. Shimizu, and W. Ando, *Organometallics*, 13, 3402 (1994).
- 10) A. Tenaglia and D. Barrille, *Synlett*, 776 (1995).
- 11) M. S. Shepard and E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2597 (1997); M. S. Shepard and E. M. Carreira, *Tetrahedron Lett.*, 38, 16253 (1997).
- 12) C. A. Hastings, J. D. Ringgenberg, and E. M. Carreira, *Tetrahedron Lett.*, 38, 8789 (1997).
- 13) K. Sugiyama, M. Yoshida, and T. Tsuno, *Heterocycles*, 38, 1721 (1994).
- 14) 津野, 高柳, 杉山, 光化学討論会講演要旨集, B 032, 92 (1998).
- 15) K. Banert, M. Hagedorn, E. Knözinger, A. Becker, and E. U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 60 (1994).
- 16) K. Banert and M. Hagedorn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 103 (1990).
- 17) M. P. S. Ishar and R. P. Grandhi, *Tetrahedron*, 47, 2211 (1991).
- 18) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry" Benjamin/Cummings, 1978, P.

- 432; G. Jones, "Organic Photochemistry" Marcel Dekker, 1981, vol. 5, Chpt. 1, P. 1; H. A. J. Carless, "Synthetic Organic Photochemistry" Plenum Press, 1984, Chpt. 8, P. 425.
- 19) W. Stensen, J. S. Svendsen, O. Hofer, and L. K. Sydnese, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 259 (1988).
- 20) R. P. Ghandi and M. P. S. Ishar, *Indian J. Chem. Soc., Sect. B*, 28 b, 381 (1989).
- 21) K. Mizuno, K. Niki, H. Sugita, and Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, 34, 6563 (1993).
- 22) M. Schmitt, C. Woehle, and I. Bohn, *Chem. Eur. J.*, 2, 1031 (1996).
- 23) W. Ando and H. Saso, *Tetrahedron Lett.*, 27, 5625 (1986).
- 24) X. Creary and M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *Tetrahedron Lett.*, 29, 749 (1988).
- 25) 長谷川, 富室, 妹尾, 大熊, 早稲田大学理工学研究所報告, 38 (1985).
- 26) D. J. Pasto and F. Cottard, *J. Org. Chem.*, 59, 4642 (1994).
- 27) K. Mizuno, H. Sugita, K. Isagawa, M. Goto, and Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, 34, 5737 (1993).
- 28) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, R. Prew, J. H. Bieri, and H. Heimgartner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 708 (1986).
- 29) L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, and H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, 70, 1070 (1987).
- 30) T. Kitamura, S. Miyake, S. Kobayashi, and H. Taniguchi, *Chem. Lett.*, 929 (1985).