

クムレン化合物の光化学反応

山 本 和 正

Photochemical Reactions of Cumulenes

YAMAMOTO Kazumasa

Abstract : This paper describes photochemical rearrangements such as 1,2-transfer of the alkylthio or alkyl-seleno group and Di- π -methane rearrangement, intra- or intermolecular photochemical cycloaddition reactions, oxa-Diels-Alder reaction, cis-trans isomerization, photo-polar addition reaction, and some other miscellaneous photochemical reactions of allenes and heterocumulenes.

はじめに

著者は、これまで数回に渡ってクムレン化合物の光化学反応について論述してきた¹⁾。最近、Mizuno²⁾および Shimizu³⁾はアレン化合物の光化学反応に関する総説を著し、前者はビニリデンシクロプロパン類の光シストランス異性化反応、光極性付加反応、光酸素酸化反応等について、後者は鎖状アレンと環状アレンの光化学反応性、アレンとオレフィンの光環化付加反応について詳述している。ここでは、多様な反応性を示し、有機合成上重要なクムレン化合物の光反応について、ここ数年間に報告された研究を系統的にまとめて述べてみたい。

1. アレン化合物の光反応

アレン化合物が引き起こす光反応を 1) 転位反応 (1, 3-転位反応) 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) 3) その他の反応 (シストランス異性化反応, 開裂反応等) に分類する。

1) 転位反応

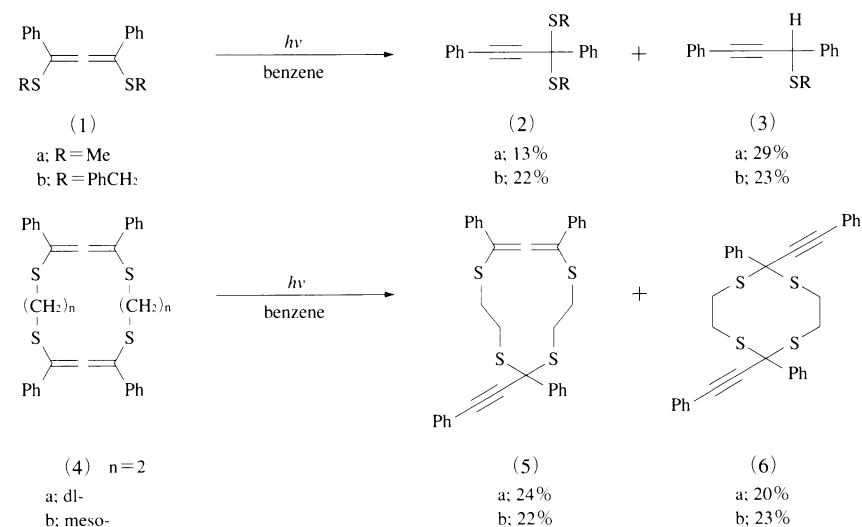
Shimizu らは⁴⁾、イオウ置換アレン誘導体 (1) および (4) の光反応を試み、(1) は光照射によってアルキルチオ基が、1, 3-転位した化合物 (2) と水素原

子が付加した化合物 (3) を与え、ビスアレン (4) は化合物 (5) の他に分子内で 1, 3-転位反応が 2 回起きて生成する化合物 (6) に異性化することを報告している。なお、この 1, 3-転位反応は協奏的な [1, 3] 次シグマトロピー反応ではなく、分子内でアルキルチオ基の 1, 2-転位が 2 回起こる段階的な反応であることが示唆されている (Scheme 1)。

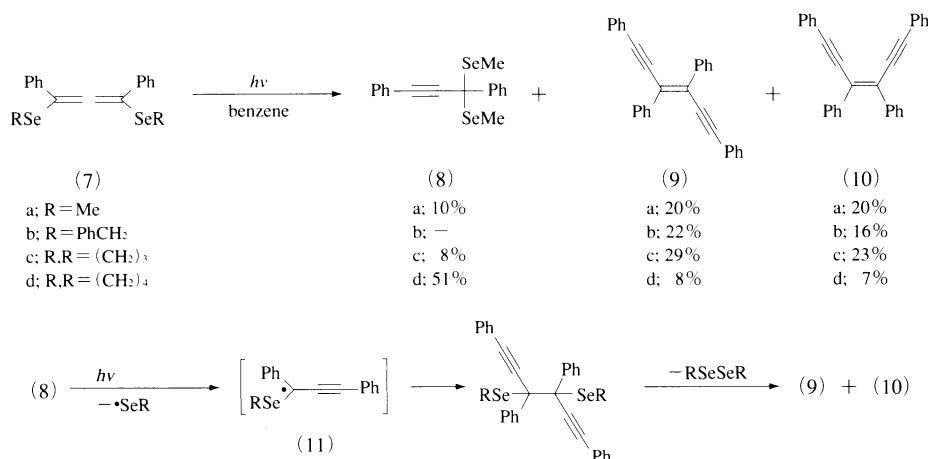
セレンが置換した鎖状および環状アレン (7) の光反応も試みられている⁵⁾。化合物 (7) の光照射はアルキルセレン基の 1, 3-転位反応生成物 (8) と二次生成物のエンジイン化合物 (9) および (10) を与えた。エンジインは、生成物 (8) の炭素-セレン結合の光開裂によって発生したラジカル種 (11) がカップリングしたのち、脱アルキルセレン化によって生ずる (Scheme 2)。

2) 付加反応

Tsuno らは⁶⁾、アレン化合物 (12), (15) の直接および三重項増感光照射を行い、[2+2] 環化付加体 (13), (16) が生成することを明らかにした。(12-a) および (15-a) の場合は、環化付加体の他にジ- π -メタン転位反応生成物 (14-a), (17-a) がそれぞれ 10 % の収率で得られている。また、(15-a) では環化付加体 (16-a) と (15-a) の Z-異性体 (18) の生成が競争するけれども、光照射を続けると (16-a) が主生成物となる。(12), (15) のアセトン増感光照射がいずれも生成物に [2+2] 環化付加体のみを与えること



Scheme 1



Scheme 2

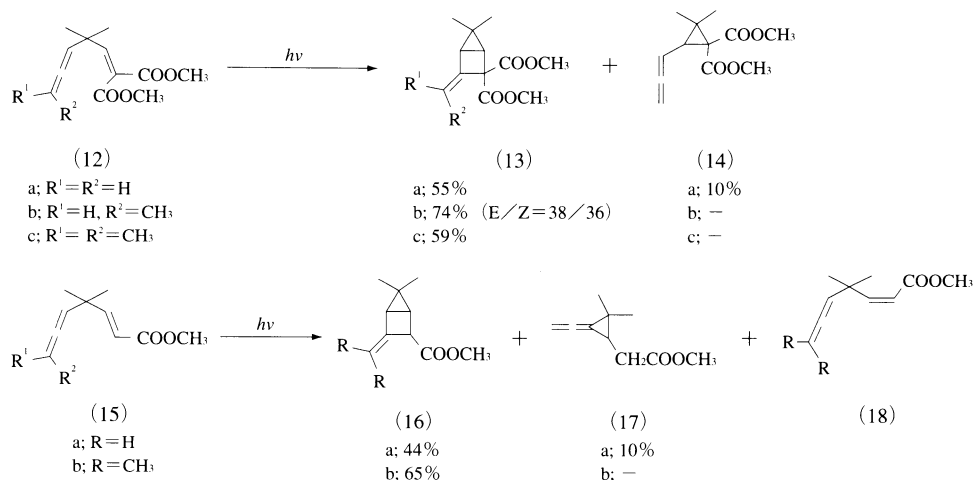
から、この環化付加反応は励起三重項経路で進むと考えられている (Scheme 3)。

フェニル基またはシアノ基が置換した類似の化合物 (19) および (25) の光反応は若干様相を異にする⁷。(19-a) のヘキサン中での直接光照射は主に [2+2] 環化付加体 (20-a) とジヒドロピラン誘導体 (21-a) を生じ、(19-b) は環化付加体 (20-b) と (20-b) からの二次生成物 (23-b) を与えた。アセトン ($E_T=377 \sim 344$ KJ/mol) およびその他の三重項増感剤を使用した (19) の光照射は、交差共役トリエン化合物 (22) が主生成物になることから、その生成には (19) の励起三重項が関与していると思われる (Scheme 4)。

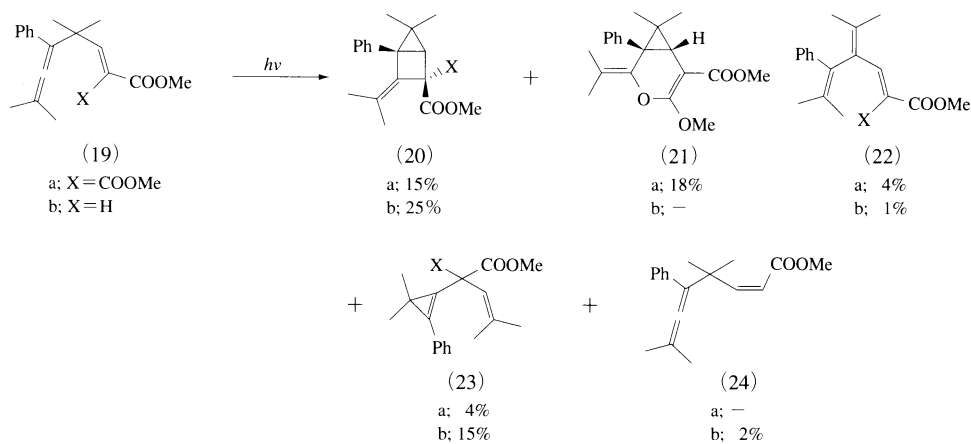
化合物 (25) をヘキサン中で直接光照射した結果を

Scheme 5 に示す。(25-b) および (25-c) は主にジ- π -メタン転位反応生成物 (28-b), (28-c) を与えるが、(25-a) ではそれはまったく生成しない。

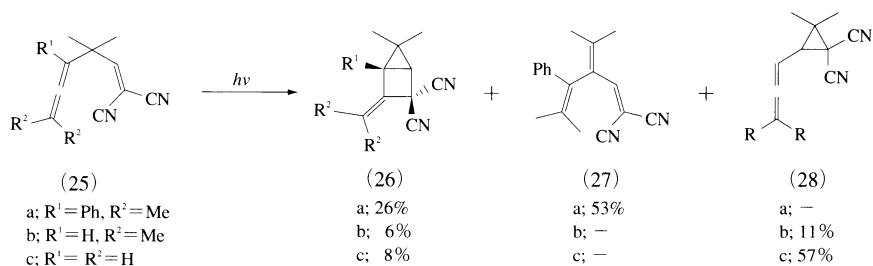
一方、アセトン (三重項増感剤として働く) 中の (25-a) の光照射はトリエン化合物 (27-a) のみを、三重項増感剤にミヒラーケトン ($E_T=253$ KJ/mol) を使用した場合は環化付加体 (26-a) のみを与えた。更に、(25-b) および (25-c) のアセトン中での光照射生成物がいずれも環化付加体 (26-b), (26-c) であることから、環化付加体 (26) と交差共役トリエン化合物 (27) の生成は励起三重項経路であることを示している。以上の光照射の結果から、化合物 (19) および (25) の光反応の選択性はビニル部位の置換基の種



Scheme 3



Scheme 4



Scheme 5

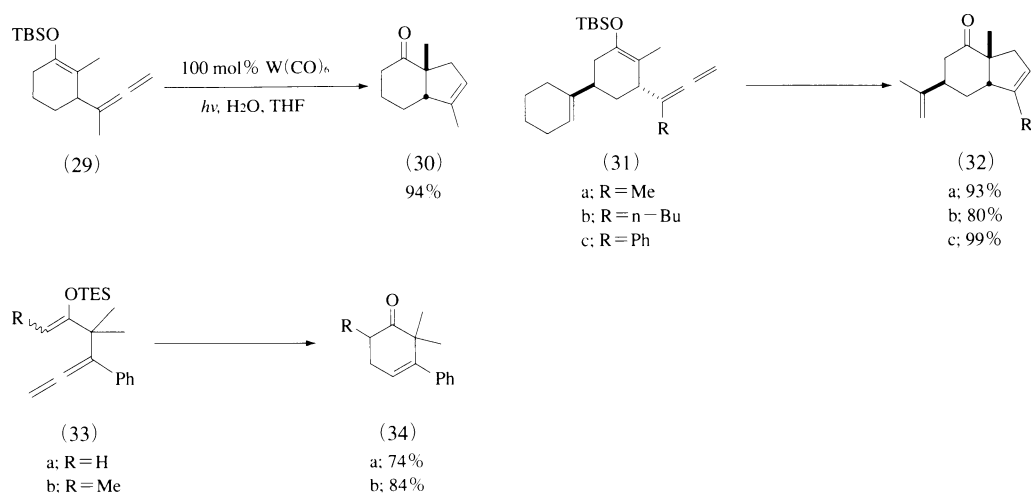
類と三重項増感剤の三重項エネルギーの値に支配されることが明らかにされた。

Miura らは⁸⁾、アレン化合物 (29), (31) および (33) を $W(CO)_6 \cdot H_2O \cdot THF$ 混合条件下で光照射を行い、位置および立体選択的に分子内環化付加体 (30), (32), (34) を高収率で合成することに成功している (Scheme 6)。

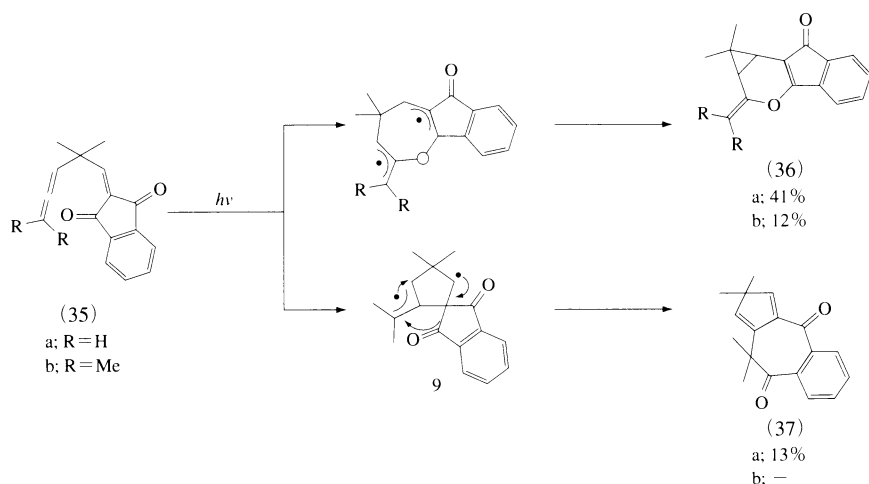
分子内にケトン基を持つアレン誘導体、アルキリデンインダー 1, 3-ジオン (35), アルキリデンシクロ

アルカノン (38) およびアルキリデンペンター 2, 4-ジオン (43) の光反応の試みが Tsuno らによって行われた^{9, 10)}。化合物 (35) は、励起一重項状態から分子内オキサーディールスーアルダー反応が起こり、ピラン誘導体 (36) を与える。(35-a) の場合は (37) が副生してくる (Scheme 7)。

一方、化合物 (38) の光照射は (38) の Z-異性体 (39), ジヒドロピラン誘導体 (40) および分子内 [2+2] 環化付加体 (41), (42) を生成する。なお、



Scheme 6



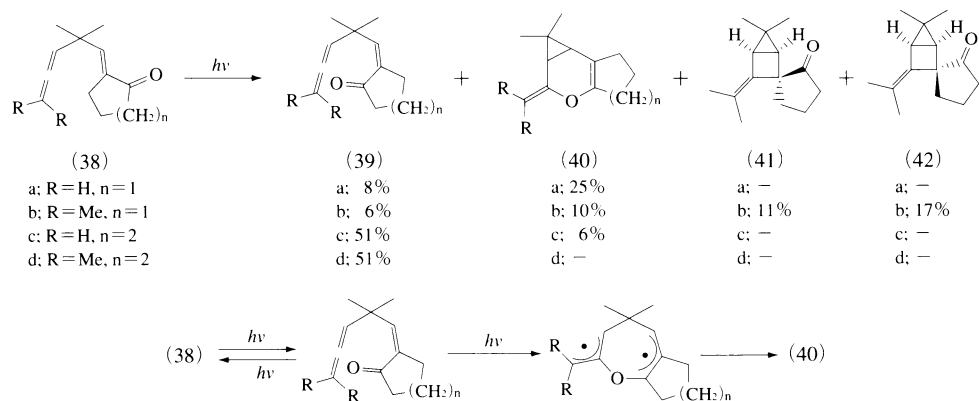
Scheme 7

(38) から (40) への分子内オキサーディールスーアルダー反応は (39) を経由して進む (Scheme 8)。

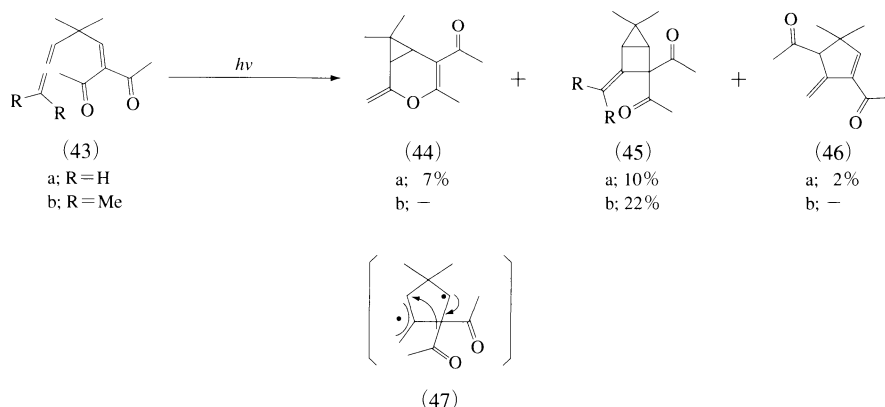
化合物 (43-a) は (38) と同様な光化学反応性を示して生成物 (44-a), (45-a) を与えるが, アレニル部位にメチル基が置換した (43-b) では分子内 [2+2]

環化付加体 (45-b) のみが生ずる。シクロペンテン誘導体 (46-a) はラジカル中間体 (47) からアシル基が分子内で 1, 3-転位して生成する (Scheme 9)。

メタノール-アセトン混合溶媒中, アルキル置換アレノ (48) とシアノ置換ベンゼン (49) またはシアノ



Scheme 8



Scheme 9

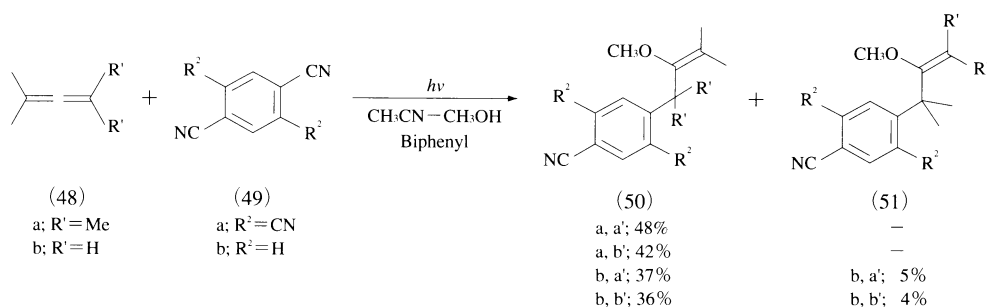
置換ナフタレン (52) の光照射が行われ、メタノールがアレン部位の中心炭素原子に付加したアレンーアリーニール-メタノールの 1:1:1 付加体を得られている (Scheme 10)¹¹⁾。

化合物 (50), (51) は Scheme 11 に示す光誘導電子移動反応を経て生成する。また、反応系に存在するビフェニルは電子供与体として反応効率を高める働きをしている。

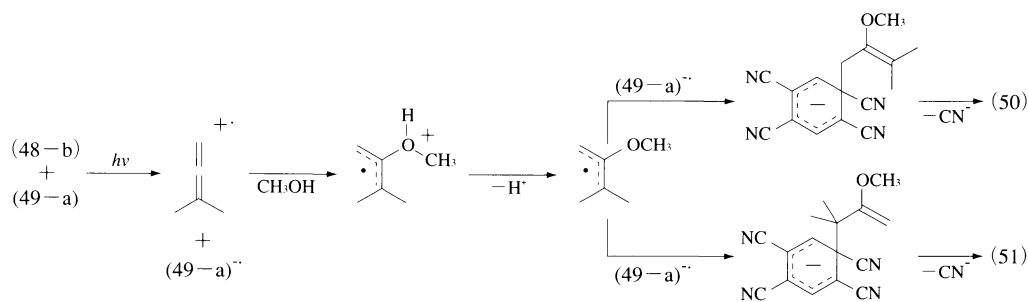
アレンとジシアノナフタレン (52) の光反応は (49) の場合とは少し異なった結果を示す。反応は光誘導電子移動から始まるが、シアノ基の脱離は起こらずに分子内に 2 個のシアノ基を持つ 1:1:1 付加体

(53) を与える。この付加体は、光を速やかに吸収して側鎖のオレフィン部位とベンゼン環との間で [2+2] 環化付加反応を起こし、シクロブタン環を持つ化合物 (54) および (55) を生成すると共に、更にメタノールと反応して 1:1:2 付加体 (56), (57) を与える。なお、(57-a) は酸性条件下で容易に加水分解されてケトン (58) になる。(48-b) と (52) の光反応において、ビフェニル無添加の条件下ではディールス-アルダー反応が電子移動反応より優先するため、[4+2] 環化付加体 (59) が主生成物となる (Scheme 12)。

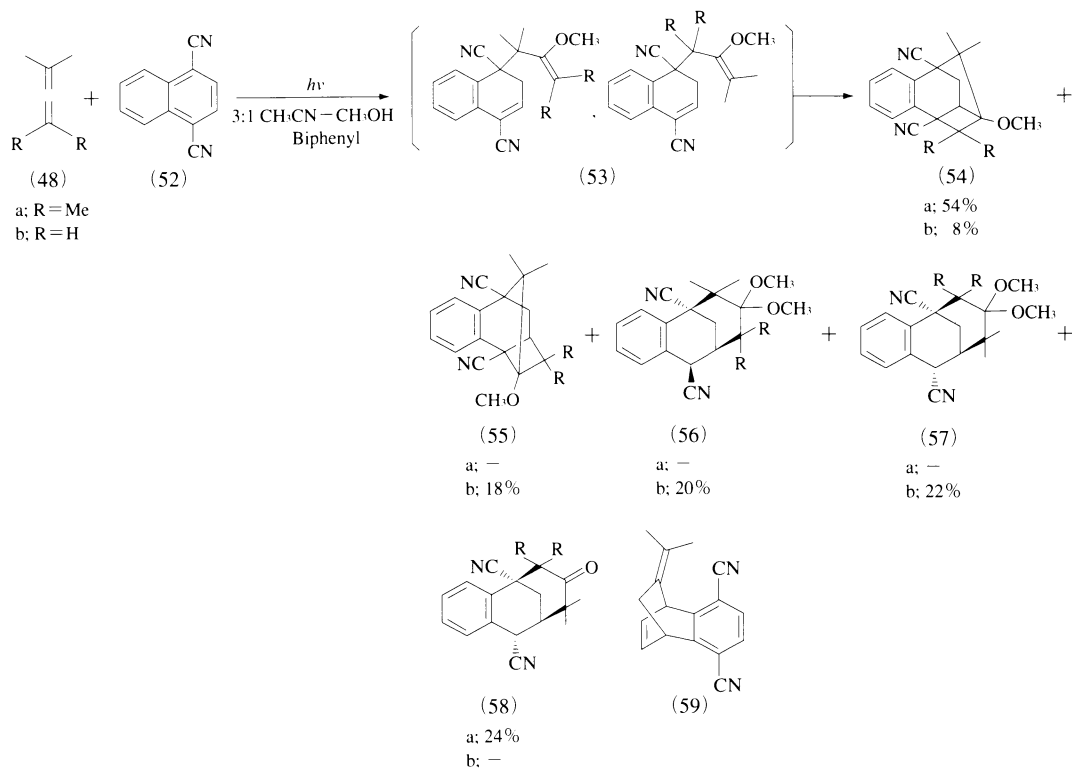
アルケン共存下、ビニリデンシクロプロパン (60) は三重項増感光照射によってシクロプロパン環が均等



Scheme 10



Scheme 11



Scheme 12

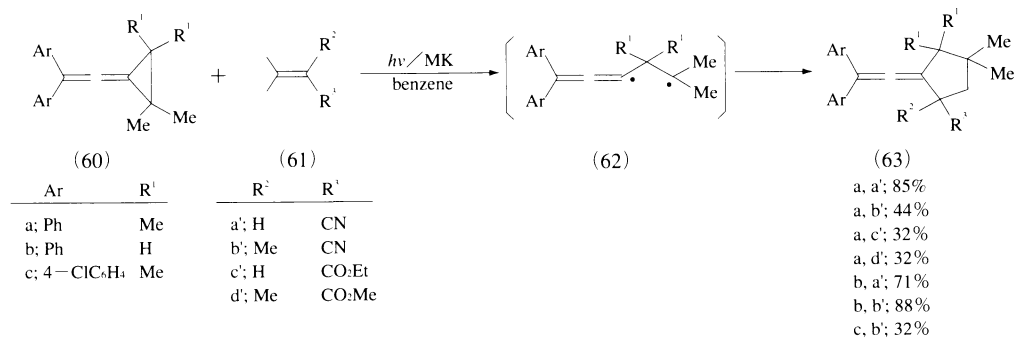
開裂してビラジカル中間体 (62) となり、ついでアルケンと反応して高収率でビニリデンシクロペンタン (63) を生成することが明らかにされた (Scheme 13)¹²。

光反応を利用した有機セレン化合物の合成が Ogawa ら¹³ によって成功している。アレン (64-a) とジフェニルジセレニドを光照射すると収率よく 1:1 付加体 (65) が生ずる。ところが、ジフェニルジスルフィドとの反応では対応するスルフィド化合物は得られない。しかしながら、ジフェニルジセレニドとジフェニルジスルフィドの 1:1 混合物共存下での光照射は、位置選択的にチオセレン化反応が起こり、チオセレン化合物 (66) および (67) を与える (Scheme 14)。

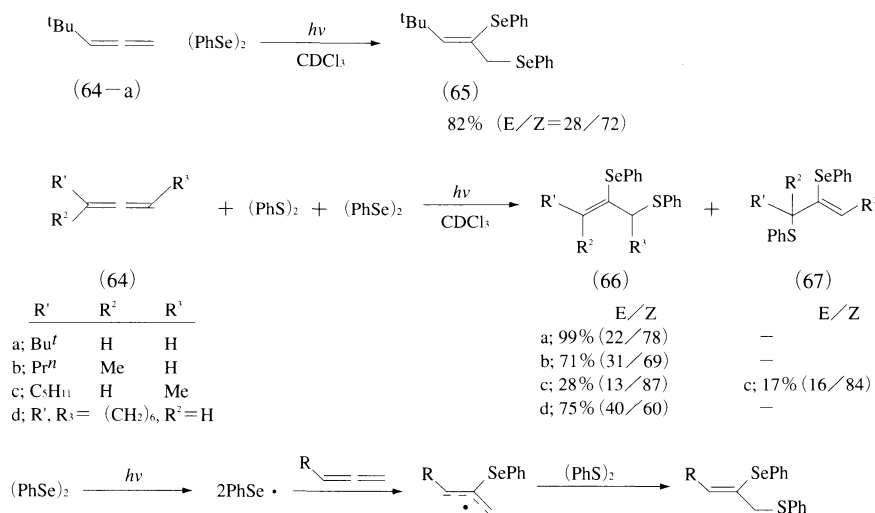
このチオセレン化の反応機構としてラジカル機構が提案されている。

フッ化アルキル化合物の合成を目的にアルキル置換アレン (68) と C₁₀F₂₁I の光反応が試みられ、生成物にパーフルオロアルキル基がアレンの末端炭素原子に、ヨウ素原子が中心炭素原子に結合した化合物 (69) および (70) が得られた (Scheme 15)¹⁴。なお、この光反応には、光励起した C₁₀F₂₁I の炭素-ヨウ素結合が均等開裂し、発生したパーフルオロアルキルラジカルが基底状態のアレンを攻撃するという反応機構が考えられている。

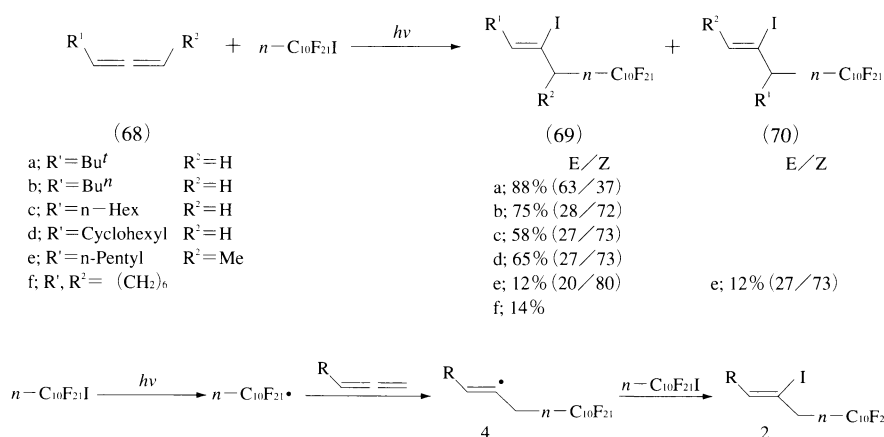
Kamal らは¹⁵, n-π* 状態に励起したアレンケトン類の極性構造の知見を得るために、メタノール中で化合物 (71) の光極性付加反応を試み、生成物 (73) のメ



Scheme 13



Scheme 14



Scheme 15

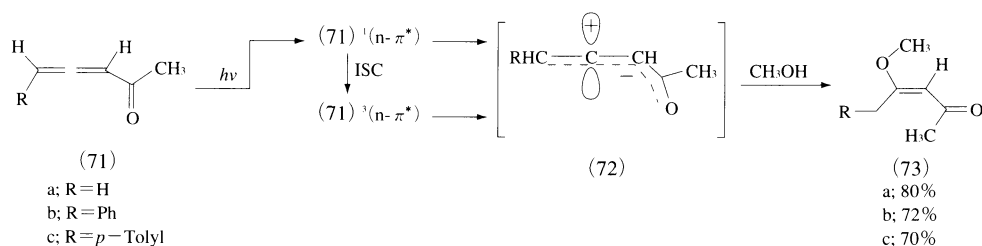
トキシ基の結合位置から、(72) のようなアレニル基の中心炭素原子に陽イオンが局在化している双性イオン構造を推定した (Scheme 16)。

3) その他の反応

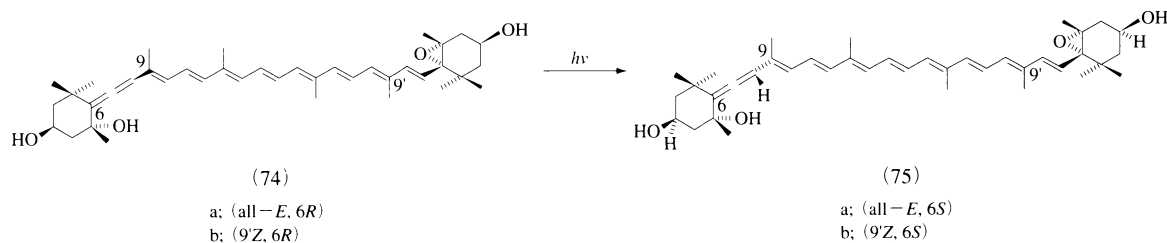
Strand らは¹⁶⁾、ネオキシサンチン (74) のアレニル部位に関する光異性化反応の最適条件を確立する研究を行い、ベンゼン溶液中、ジフェニルジセレンドを触媒に (74) を紫外線 A で光照射することにより、最高

77% の転化率で光学異性体 (75) が生成することを報告した (Scheme 17)¹⁶⁾。

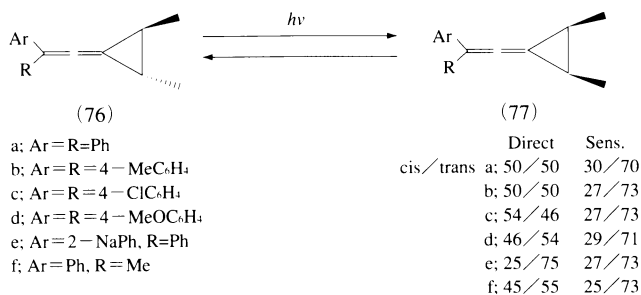
ビニリデンシクロプロパン誘導体 (76) の光シストランス異性化反応が Mizuno らによって検討された¹⁷⁾。この反応の光定常状態におけるシス体 (77) とトランス体 (76) の割合は、直接および三重項増感光照射において、それぞれおよそ 50 : 50, 30 : 70 であった (Scheme 18)。この差違は、異性化反応が前者では励起一重項状態から、後者の場合は励起三重項状態



Scheme 16



Scheme 17



Scheme 18

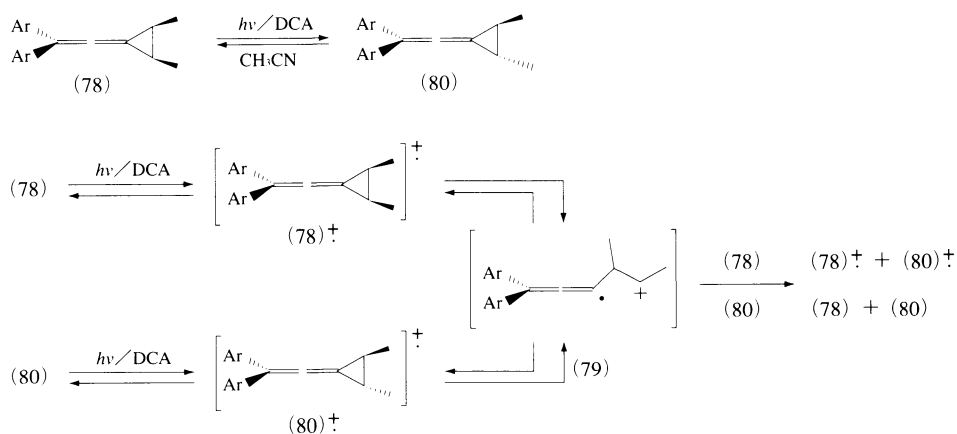
から進むという、それぞれ励起状態の反応性の違いによって説明される。(76-e) は、いずれの光照射条件においてもシス体とトランス体の割合がほぼ同じ値になることから、それぞれの励起状態の反応性の違いは認められない。

(76) と同様な化合物 (78) の (80) へのシストランス異性化反応において、ジシアノアントラセンを三重項増感剤に使用すると、ラジカル機構で進む

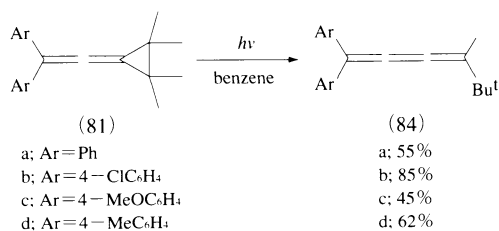
(76) の場合と異なり、反応は (78) から発生したカチオンラジカル種 (79) が連鎖キャリアーとして働く電子移動連鎖機構に変わる (Scheme 19)¹⁸⁾。

一方、シクロプロパン環に 4 個のメチル基を持つビニリデンシクロプロパン (81) は光照射によって効率よくブタトリエン誘導体 (84) に異性化する (Scheme 20)¹⁹⁾。

この異性体はシクロプロパン環の C₁-C₂ 結合の均等



Scheme 19

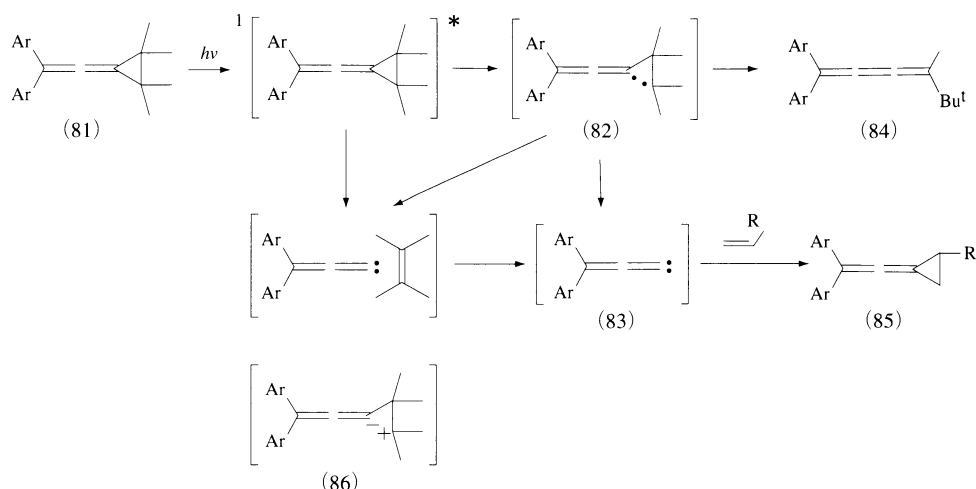


Scheme 20

開裂によって発生した 1, 3-ビラジカル中間体 (82) からメチル基の分子内 1, 2-転位によって生成する。反応系にアルケンを添加すると、低収率ながらアルケンが付加した化合物、ビニリデンシクロプロパン (85) が得られることから、反応中間体として (82) の他にジアリールビニリデンカルベン (83) が同時に

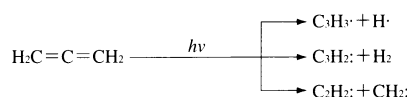
生成していると考えられる。三重項増感実験はメチル基の転位反応が増感されず、カルベン中間体の生成もみられないという結果を与えた。また、この反応をメタノール中で行ったが、(81)とメタノールの付加体

は得られなかった。これらの実験結果から、反応中間体は(86)のような極性イオン構造をとらず、反応はScheme 21に示すような励起三重項を経由するラジカル反応機構が提案された。



Scheme 21

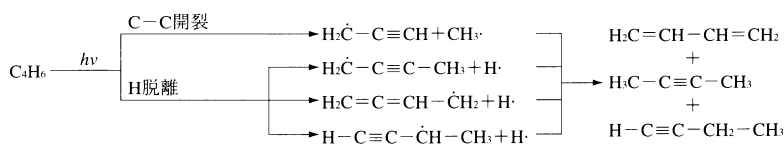
波長 157 nm の紫外線によるアレンの光分解反応が検討された²⁰⁾。主な分解経路は 1) 炭素-水素結合開裂 2) 水素分子脱離 3) メチレン生成であり、それぞれの分解生成物 H, H₂, CH₂ の相対収率は、1 : 0.5 : 0.27 であった (Scheme 22)。



Scheme 22

Lee らは²¹⁾、193 nm の波長を用いて、1, 2-ブタジエンの光分解の機構を Ab initio G2M(MP 2)//B3LYP/6

-311G 法によって詳細に研究した。次にその分解機構および生成物を示す (Scheme 23)。



Scheme 23

2. ヘテロクムレン化合物の光反応

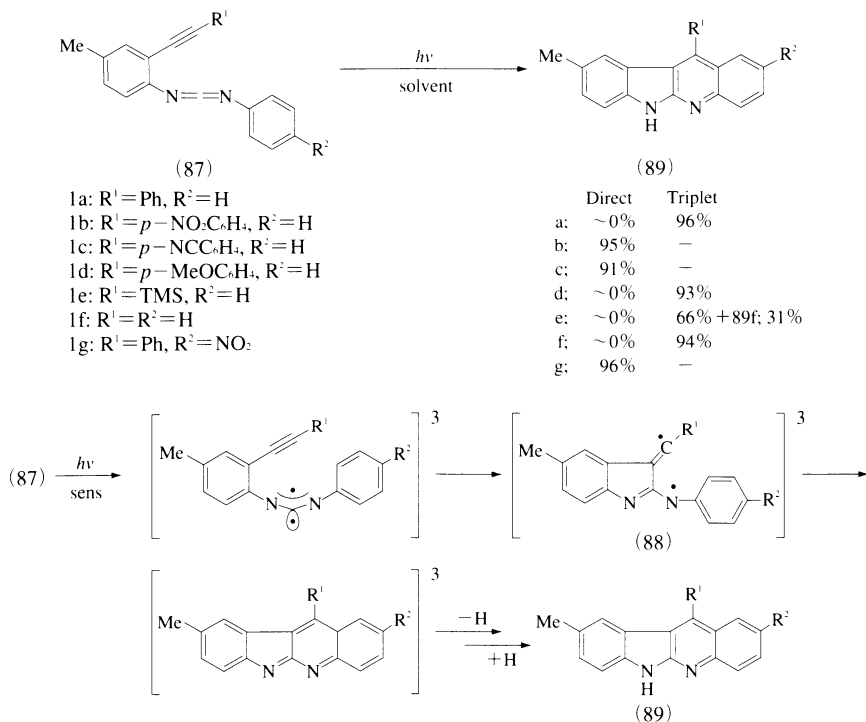
筆者らは²²⁾、以前にケテンイミン類の光極性付加反応を試み、ケテンイミンと溶媒の 1 : 1 付加体が高い収率で得られることを見出している。ここでは、最近報告されたカルボジイミド類およびケテンイミン類の光反応について述べる。

Schmitte らは²³⁾、カルボジイミド (87) の光照射を行い、R¹ または R² が電子吸引基の場合高い収率で分子内環化付加体、インドロキノリン (89) を得た。反応にアセトンやトルエン等の三重項増感剤を使用すると、収率が著しく向上することから、光照射によって

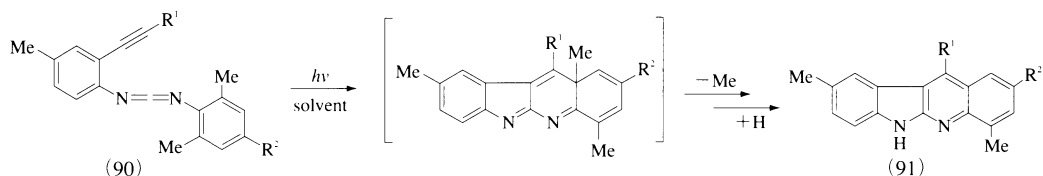
(87) のカルボジイミド部位が励起したのち、励起三重項を経てピラジカル種 (88) が生成し、ついで分子内環化に至るといふ反応機構が考えられた (Scheme 24)。

(87) のフェニル基のオルト位をメチル基で置換した化合物 (90) の場合は、ベンゼン環からメチル基が脱離したのち溶媒から水素を引き抜いて生成物 (91) となる (Scheme 25)²⁴⁾。

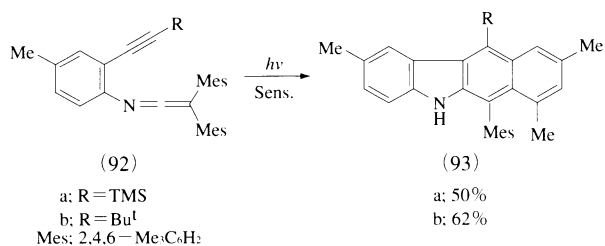
ケテンイミン (92) の光反応は、カルボジイミドのそれと同様に励起三重項経由でメチル基の脱離と溶媒から水素の引き抜きが起こり、環化化合物 (93) を与える (Scheme 26)。



Scheme 24



Scheme 25



Scheme 26

お わ り に

近年、硫黄、セレン等のヘテロ原子を含むアレン化合物およびヘテロクムレン化合物の光反応に関する研究報告が徐々に増えている。これらの化合物は炭素原子のみから成るクムレン化合物にはみられない特異な光化学反応性を示し、また有機合成化学の見地からも興味深いものがあり、今後更なる研究が期待される。

文 献

- 1) 山本, 甲南女子大学研究紀要, 17, 141 (1981); 27, 67 (1991); 35, 181 (1999).
- 2) K. Mizuno, N. Ichinose and Y. Yoshimi, J. Photochem. Photobiol., C, 1, 167 (2000).
- 3) T. Shimizu, CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology (2nd Edition), 24/1~24/3 (2004).
- 4) T. Shimizu, K. Sakamaki, D. Miyasaka and N. Kamigata, J. Org. Chem., 65, 1721 (2000).
- 5) T. Shimizu, D. Miyasaka and N. Kamigata, J. Org. Chem., 66, 1787 (2001).

- 6) T. Tsuno and K. Sugiyama, *Bull. Shem. Soc. Jpn.*, 72, 519 (1999).
- 7) T. Tsuno, H. Hoshino, R. Okuda and K. Sugiyama, *Tetrahedron*, 57, 4831 (2001).
- 8) T. Miura, K. Kiyota, H. Kusama, K. Lee, H. Kim, S. Kim, P. Ho Lee and N. Iwasawa, *Org. Lett.*, 5, 1725 (2003).
- 9) T. Tsuno and K. Sugiyama, *Heterocycles*, 57, 2129 (2002).
- 10) T. Tsuno, M. Yoshida, Iwata and K. Sugiyama, *Tetrahedron*, 58, 7681 (2002).
- 11) D. Mangin, D. R. Arnold, T. S. Cameron and K. N. Robertson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 48 (2001).
- 12) K. Mizuno, H. Sugita, T. Hirai, H. Maea, Y. Otsuji, M. Yasuda, M. Hashiguchi and K. Shima, *Tetrahedron Lett.*, 42, 3363 (2001).
- 13) A. Ogawa, R. Obayashi, M. Doi, N. Sonoda and T. Hirao, *J. Org. Chem.*, 63, 4277 (1998).
- 14) A. Ogawa, M. Imura, N. Kamada and T. Hirao, *Tetrahedron Lett.*, 42, 2489 (2001).
- 15) K. Kamal, K. Sumanjit and Ishar, M. P. S, *Indian J. Chem., Sect. B*, 39 B, 643 (2000).
- 16) A. Strand and S. L. Jensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 595 (2000).
- 17) K. Mizuno, H. Sugita, T. Hirai and H. Maeda, *Chem. Lett.*, 1144 (2000).
- 18) K. Mizuno, K. Nire, H. Sugita and H. Maeda, *Tetrahedron Lett.*, 42, 2689 (2001).
- 19) K. Mizuno, H. Maeda, H. Sugita, S. Nishioka, T. Hirai and A. Sugimoto, *Org. Lett.*, 3, 581 (2001).
- 20) S. Harich, Y. T. Lee and X. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 1187 (2000).
- 21) H. Y. Lee, V. V. Kislov, S. H. Lin, A. M. Mebel and D. Neumark, *Chem. Eur. J.*, 9, 726 (2003).
- 22) 藤田, 山本, 安達, 庄野, 光化学討論会講演要旨集 III, 1630 (1974).
- 23) M. Schmittel, D. Rodriguez and J. P. Steffen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39, 2152 (2000).
- 24) M. Schmittel, D. Rodriguez and J. P. Steffen, *Molecules*, 5, 1372 (2000).