4,6-ジメチル-2-ピロンと二,三のエチレン置換体 との光環化付加反応

(1982 年 8 月 16 日 受 理)

下 茂 徹 朗*・染 川 賢 一・隈 元 実 忠

4,6-ジメチル-2-ピロン (DMP) とアクリロニトリル, アクリル酸メチルまたはエチルビニルエーテルとの光増感反応で4種の [2+2] 環化付加物, *exo*-7-置換 *cis*-2-オキサビシクロ[4.2.0]オクト-4-エン-3-オンおよびその *endo* 体, *exo*-7-エトキシ-*cis*-3-オキサビシクロ[4.2.0]オクト-4-エン-2-オンおよびその *endo* 体と 3-置換 2-アセトニル-2-メチル-1-シクロブタンカルボン酸を得た。またアクリル酸メチルとの反応では光 [4+2] 付加反応を経たと思われる 3,5-ジメチル安息香酸メチルも得た。

DMP との付加位置および配向にはエチレン置換体の種類により選択性がみられ, アクリロニトリルおよびアクリル酸メチルはおもに DMP の 5,6-位に付加し置換基は 7-位であり, エチルビニルエーテルは DMP の 3,4-位で置換基は 7-位であった。

これらの生成には 56kcal/mol 以上の三重項エネルギーをもつ増感剤が必要であり, 反応に関与する DMP の三重項エネルギーは 56kcal/mol と推定された。DMP とエチレン置換体との反応性は アクリロニトリル>アクリル酸メチル>エチルビニルエーテル の順に減少し, 一般的な α, β -不飽和カルボニル化合物とエチレン置換体との反応の場合とは逆であった。

1 緒 言

著者らは複素環ジエノン類を用いた合成研究の一環として, これまで $\alpha, \beta: \gamma, \delta$ -不飽和ラクタムの 2-ピリドンとエチレン置換体との光化学反応で 3-置換 1,2,3,4-テトラヒドロ-2-アゾニンならびに [2+2] 環化付加物を得, 多重度による生成物の違いなど反応機構を解析した¹⁾²⁾。

今回は $\alpha, \beta: \gamma, \delta$ -不飽和ラクトンである 4,6-ジメチル-2-ピロン (以下 DMP と略記する) について研究を行なった。これまで $\alpha, \beta: \gamma, \delta$ -不飽和ラクトンとエチレン置換体との光付加を目的とした反応例はクマリン類にあるだけで³⁾⁴⁾, 2-ピロン類を用いたものはない。2-ピロン類は 2-ピリドン類と同様な光原子価異性化や光二量化を行なうことから⁵⁾⁶⁾, そのエチレン置換体との光反応には [4+2] 環化付加, [2+2] 環化付加, 2-ピリドン

と同様の環拡大反応など多様な可能性があり興味もたれる。

2 実 験

2.1 試 料

DMP (mp 50~51°C) は文献⁷⁾により合成した。アクリロニトリル, アクリル酸メチル, エチルビニルエーテル, アセトニトリル, ベンゼンなどの反応試薬, 溶媒, クロマトグラフィー用展開溶媒ならびに三重項増感剤は市販一級品を常法で精製して用いた。TLC およびカラムクロマトグラフィーにはワコーゲルを用い, 特殊な場合に Merck 社の塩基性活性アルミナを用いた。NMR シフト試薬, Eu(dpm)₃ は同仁薬化学研究所製であり, GC 用充填剤は Silicone UCW 98 (10%) / Chromosorb W (AW) であり, キャリヤーガスには窒素を用いた。

2.2 光化学反応と生成物の分離

DMP 24mmol とエチレン置換体 240mmol に三重項増感剤としてベンゾフェノンまたはキサントン 5.1~7.7mmol を加え, アセトニトリルまたはベンゼン 200 ml に溶解し窒素ガスを流入させながら, パイレックスフィルター下, 400 W 高圧水銀灯 (理工科学産業製) で光照射した。反応液は減圧濃縮し, おもにカラムクロマトグラフィーで分離を行なった。なお各溶出部における生成物の分離の程度は TLC または GC で確認した。以下各反応ごとに述べる。

2.2.1 DMP とアクリロニトリルとの反応: 増感剤にキサントンを用いて 5 時間光照射後アセトニトリルを減圧留去し, カラ

鹿児島大学工学部応用化学科, 890 鹿児島市郡元

- 1) a) K. Somekawa, T. Shimo, K. Tanaka, S. Kumamoto, *Chem. Lett.*, 1975, 45.
b) 染川賢一, 下茂徹朗, 牟田英昭, 隈元実忠, 日化, 1976, 1443.
- 2) 染川賢一, 隈元実忠, 日化, 1977, 1489.
- 3) J. W. Hanifin, E. Cohen, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 1419.
- 4) D. J. Haywood, R. G. Hunt, C. J. Potter, S. T. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 2458.
- 5) B. S. Huang, R. G. S. Pong, J. Laureni, A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4154 (1977).
- 6) W. H. Pirkle, L. H. Mckendry, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5279.

7) N. R. Smith, R. H. Wiley, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV p. 337 (1963).

ムクロマトグラフィーのベンゼン-アセトン (6:1) 溶出部から生成物 [1a] (mp 116~118°C, 収率 20%), ついで [2a] (mp 91~94°C, 収率 19%), ベンゼン-アセトン (2:1) 溶出部から [3a] (mp 117~120°C, 収率 3%) が得られた。

[1a] 分析値 C 67.22%, H 6.22%, N 8.06%

[2a] 分析値 C 67.28%, H 6.26%, N 7.79%

$C_{10}H_{11}NO_2$ としての

計算値 C 67.76%, H 6.25%, N 7.93%

[3a] 分析値 C 61.34%, H 6.65%, N 7.06%

$C_{10}H_{13}NO_3$ としての

計算値 C 61.51%, H 6.71%, N 7.20%

2.2.2 DMP とアクリル酸メチルとの反応: 増感剤にベンゾフェノンを用いて 15 時間光照射後ベンゼンを減圧留去し, カラムクロマトグラフィーのベンゼン-アセトン (50:1) 溶出部から生成物 [4b] (3,5-ジメチル安息香酸メチル, 収率 5%), ベンゼン-アセトン (20:1) 溶出部から [1b] (液体, 収率 28%), [2b] (mp 108~109°C, 収率 2%), アセトン溶出部から [3b] (mp 121~123°C, 収率 8%) が得られた。

[1b] 分析値 C 62.59%, H 6.68%

[2b] 分析値 C 62.56%, H 6.79%

$C_{11}H_{14}O_4$ としての

計算値 C 62.84%, H 6.71%

[3b] 分析値 C 57.89%, H 7.21%

$C_{11}H_{16}O_5$ としての

計算値 C 57.88%, H 7.06%

2.2.3 DMP とエチルビニルエーテルとの反応: 増感剤にキサントンをを用いて 5 時間光照射後アセトニトリルを減圧留去し, カラムクロマトグラフィーによりベンゼン-アセトン (6:1) 溶出部から生成物 [5] (液体, 収率 38%), [6] (液体, 収率 30%) および DMP の [2+2] 二量体 (mp 156~158°C, 収率 2%)⁸⁾, ベンゼン-アセトン (4:1) 溶出部から [7] (mp 156~158°C, 収率 0.4%) が得られた。

[5] 分析値 C 66.98%, H 7.85%

[6] 分析値 C 67.01%, H 7.83%

$C_{11}H_{16}O_3$ としての

計算値 C 67.35%, H 8.16%

[7] 分析値 C 67.33%, H 6.43%

$C_{14}H_{18}O_4$ としての

計算値 C 67.74%, H 6.45%

2.3 生成物の塩基性活性アルミナ処理⁹⁾

径 8mm のカラムに塩基性活性アルミナ 1.0~4.0g を詰め, クロロホルムを用いて [1a], [1b], [2a], [2b], [5], [6] の 7~80mg を展開し, それぞれ 100, 89, 100, 90, 69, 64% を回収した。

2.4 DMP の三重項増感エネルギーの測定

DMP 1.2mmol, エチルビニルエーテル 11mmol, 8 種類の増感剤 (増感エネルギー E_T : 50~74kcal/mol) それぞれ 0.26mmol およびアセトニトリル 10ml の溶液を 8 本のバイレックス

ス製反応管に入れ回転させ, 400W 高圧水銀灯を用い 70mm の距離から光照射し, 生成物 [5] および [6] の経時変化を GC で定量した。なお増感剤を添加しない場合には生成物のピークはみられなかった。

2.5 DMP とエチレン置換体との反応率の測定

DMP 0.24mmol, エチレン置換体 (アクリロニトリル, アクリル酸メチル, エチルビニルエーテル) それぞれ 2.4mmol, ベンゾフェノン 0.05mmol および溶媒としてベンゼン, アセトニトリル, エタノール 2.0ml の溶液を 9 本のバイレックス製 NMR サンプル管に入れ回転させ, 2.4 項と同様の装置を用い 5 時間光照射した。反応液の DMP の減少量および生成物の生成比は GC で定量した。なお DMP とエチレン置換体との光反応では増感剤を添加しないと生成物のピークはみられず, 一方, 増感反応では DMP の二量化などの副反応は微量であり無視した。

2.6 分析

融点は未補正值である。元素分析は九州大学理学部中央元素分析所に依頼した。IR は日本分光 DS 301 型, ¹H-NMR は日本電子 MH-100 型, MS は日本電子 JMS-01 SG 型, および GC は柳本 G-80 型 (FID 法) で測定した。

3 結果と考察

3.1 光化学反応の生成物

DMP の二量体と [4b] 以外の生成物は, 元素分析と MS データの親イオンなどから DMP とエチレン置換体との 1:1 付加物または 1:1 付加物の加水分解物と推察される。さらに IR と ¹H-NMR データから図 1 の 5 種の型 [1], [2], [3], [5], [6] の構造をもつ化合物と結論された。以下構造決定を各型ごとに述べる。

3.1.1 2-オキサビシクロ[4.2.0]オクト-4-エン-3-オン類の構造: IR 特性吸収として [1a], [1b], [2a] および [2b] ではそれぞれ 1710cm⁻¹ 付近に共役ラクトンのカルボニル吸収, 1650cm⁻¹ 付近に共役炭素-炭素二重結合吸収, また [1a], [2a] にはともに 2240cm⁻¹ にシアノ基の吸収があり, [1b], [2b] には 1730cm⁻¹ 付近に非共役形のエステルカルボニル吸収がある。

表 1 にこれらの化合物の ¹H-NMR データを示した。すなわち各化合物について第 1 列目に各プロトンの化学シフト (δ), 2 列目にスピン結合定数 (J) を記した。なお 2 個の 8-位プロトンについては 6-H と遠隔スピン結合が観測された方を 8-H' とした。いずれの化合物にも δ 5.82~6.03 にオレフィン性プロトンが 1 個あり, この値は *N*-メチル-2-ピリドンの 5,6-位付加物の 4-H²⁾ とほぼ同じ値であることから, これらの生成物はアクリロニトリルまたはアクリル酸メチルが 2-ピロン環の 5,6-位へ付加した [2+2] 環化付加物である。さらに [1a] および [2a] は 7-H の方がほぼ四重線, [1b] および [2b] は NMR シフト試薬の使用により 6-H が幅広い二重線であったことから, シアノ基またはエステル基の位置は 7-位と結論される。

つぎに表 1 に示した立体構造, すなわち [1a], [1b] では六員環と四員環との環接合が *cis* で, 置換基 X が *exo* 位にあり, 一方, [2a], [2b] は *cis-endo* 形付加体であるとの判断には 1,3-ジメチルウラシルの *trans* [2+2] 環化付加物の構造決定などに用いられている塩基性活性アルミナ処理⁹⁾ で変化しなかったこと

8) P. de Mayo, R. W. Yip, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 84.

9) a) E. J. Corey, J. D. Bass, R. Lemahieu, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5570(1964).

b) J. A. Hyatt, J. S. Swenton, *ibid.*, 94, 7605(1972).

Fig. 1 Photoreactions of 4,6-dimethyl-2-pyrone(DMP) with ethylenes

Table 1 ^1H -NMR data of type [1] and [2] compounds (from TMS, in CDCl_3)

Compound (X)								
	1-CH ₃	4-H	5-CH ₃	6-H	7-H	8-H	8-H'	CO ₂ CH ₃
[1a] (CN)	1.72	5.90	2.00	3.16	2.90	2.98	2.58	
[1b] (CO ₂ CH ₃)	1.52	5.82	1.96	3.06	3.00	2.60	2.60	3.76
[2a] (CN)	1.55	6.03	2.09	3.16	3.36	2.68	2.68	
[2b] (CO ₂ CH ₃)	1.56	5.86	1.76	3.23	3.30	2.88	2.22	3.64

Table 2 MS data of type [1] and [2] compounds

Compound	: m/e (Relative abundance (%)) ; Assigned ion
[1a]	: 177(2) ; M^+ , 124(86) ; DMP, 96(100) ; DMP-CO
[1b]	: 211(1) ; $\text{M}+1$, 210(0.3) ; M^+ , 124(57) ; DMP, 96(100) ; DMP-CO
[2a]	: 178(1) ; $\text{M}+1$, 124(60) ; DMP, 96(100) ; DMP-CO
[2b]	: 211(2) ; $\text{M}+1$, 210(0.4) ; M^+ , 124(55) ; DMP, 96(100) ; DMP-CO

と、四員環部の遠隔スピン結合の有無、[1a]と[2a]、[1b]と[2b]の化学シフトの比較により行なった。すなわち[1a]、[2a]、[1b]、[2b]は塩基性活性アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーでいずれもなんら変化なく大部分回収され、6-Hと8-H'に遠隔スピン結合(3Hz)が観測されたことから、六員環と四員環はcis結合と判断される。さらにtrans接合体では六員環部に存在するカルボニルのIR吸収がそのひずみのためにcis体より 30cm^{-1} 程度高波数にずれたとされている¹⁰⁾が、本報の類似化合物ではそのような差認められなかった。

つぎに[1a]と[2a]および[1b]と[2b]の7-Hの化学シフトを比較すると、[1a]および[1b]が[2a]および[2b]よりいずれも高磁場にある。このことは $\text{C}_4\text{-C}_5$ の二重結合により[1a]、[1b]の7-Hが遮蔽されたためと考えられる。また[1b]と[2b]の5-CH₃の化学シフトを比較すると、[2b]が[1b]より高磁場にあることから[2b]の5-CH₃は7-位のエステルカルボニルにより遮蔽されていると考えられる。

以上のことから、[1a]と[1b]はDMPの5,6-位にエチレン置換体が置換基をexo位にしてcis接合体で[2+2]環化付加した化合物(5,6-cis-exo体)であり、[2a]と[2b]は同様の付加ながら置換基の位置がendo位の付加体(5,6-cis-endo体)

10) M. Umehara, T. Oda, Y. Ikebe, S. Hishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1075(1976).

Table 3 $^1\text{H-NMR}$ data of type [3] compounds (from TMS, in CDCl_3)

Compound (X)	1-H Coupling const., J (Hz)	2-CH ₃	3-H	4-H	5-H	6-CH ₃	COOH	CO ₂ CH ₃
[3a]	2.92 (or 2.90 ~3.04)	1.52	2.90~3.04 (or 2.92)	2.44~2.64	3.16, 2.90	2.20	9.64	
(CN)	$J_{1,4}=J_{1,4'}=7$ (or $J_{3,4}=J_{3,4'}=7$), $J_{5,5'}=19$							
[3b]	2.96 (or 3.18)	1.24	3.18 (or 2.96)	2.18~2.60	2.94, 2.74	2.09	9.88	3.66
(CO ₂ CH ₃)	$J_{1,4}=10$, $J_{1,4'}=6$ (or $J_{1,4}=J_{1,4'}=8$), $J_{3,4}=J_{3,4'}=8$ (or $J_{3,4}=10$, $J_{3,4'}=6$), $J_{5,5'}=17$							

Table 4 $^1\text{H-NMR}$ data of [5] and [6] (from TMS, in CDCl_3)

Compound	1-H Coupling const., J (Hz)	4-CH ₃	5-H	6-CH ₃	7-H	8-H	8-H'	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃
[5]	2.87 $J_{1,8}=6$, $J_{1,8'}=11$, $J_{7,8}=J_{7,8'}=6$, $J_{8,8'}=13$	1.88	4.78	1.18	3.78	2.50	2.50	3.40	1.18
[6]	2.50 $J_{1,8}=9$, $J_{1,8'}=10.5$, $J_{7,8}=6$, $J_{7,8'}=8$, $J_{1,7}=2$	1.94	4.84	1.24	3.72	2.20	2.56	3.48	1.20

と結論される。

[1a], [1b], [2a] および [2b] のおもな MS データと開裂の解析を表2に示した。

3.1.2 シクロブタンカルボン酸類の構造: 生成物 [3a], [3b] は DMP の 3,4-位との付加物の加水分解物であった。すなわち, IR 特性吸収としては [3a], [3b] についてそれぞれ 1715, 1725 (幅広) cm^{-1} にアセチル基のカルボニル吸収, 1632, 1635 cm^{-1} にカルボン酸のカルボニル吸収があり, また [3a] には 2235 cm^{-1} にシアノ基の吸収がある。[3b] の 1725 cm^{-1} にはエステルカルボニルの吸収も重なっているものと推定される。

表3にこれらの化合物の $^1\text{H-NMR}$ データを示した。いずれの化合物にも δ 9.64, 9.88 にカルボン酸のヒドロキシル基のプロトンがあり, また δ 3.16, 2.90 および δ 2.94, 2.74 に非対称中心の効果による非等価なメチレンプロトン 5-H, 5-H' がある。[3a] および [3b] は 1-H (または 3-H) がほぼ三重線であったことから, シアノ基またはエステル基の位置は 3-位と結論される。

3.1.3 3-オキサビシクロ[4.2.0]オクト-4-エン-2-オン類の構造: IR では [5], [6] とともに 1762 cm^{-1} に非共役ラク톤のカルボニル吸収, 1700 cm^{-1} に非共役炭素-炭素二重結合の吸収があり, 3.1.1 で述べた [1] および [2] と異なり, DMP への 3,4-位付加を示唆している。表4にこれらの $^1\text{H-NMR}$ データを示した。いずれの化合物にも δ 4.78, 4.84 にオレフィン性プロトンが1個あり, この値は *N*-メチル-2-ピリドンの 3,4-位付加物の 5-H²⁾ の値とほぼ同じであったことから, [5], [6]

は DMP の 3,4-位にエチルビニルエーテルが [2+2] 環化付加したものである。また 7-H がそれぞれほぼ三重線であったことから, エトキシル基の位置は 7-位と結論される。

六員環と四員環の結合が *cis* でエトキシル基の位置の *endo*, *exo* については型 [1] と [2] の結合と同様に塩基性活性アルミナ処理, 四員環部の遠隔結合定数の有無によった。すなわち, [5] と [6] はアルミナ処理で変化せず [6] だけに遠隔スピ結合定数 $J_{1,7} \approx 2\text{Hz}$ が確認されたことから, [5] を 3,4-*cis-exo* 体, [6] を 3,4-*cis-endo* 体と判断した。

3.1.4 DMP の二量体: 2.2.3 で得られた DMP の2種の二量体は [2+2]⁹⁾ および [4+2] 二量体 [7] であった。

[7] は IR では 1758 および 1705 cm^{-1} にそれぞれ非共役および共役ラク톤のカルボニル吸収があり, $^1\text{H-NMR}$ では δ 6.04 および 6.00 にオレフィン性プロトンが2個あり, δ 2.12, 1.96, 1.62 および 1.42 に4種類のメチルプロトンがある。2-ピロン類の二量体¹¹⁾とこれらのデータとの比較により [7] を DMP の

11) M. Van Meerbeek, S. Toppet, F. C. De Schryver, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2247.

Fig. 2 Sensitization of photoaddition of DMP by triplet sensitizers

1: *p*-Benzoquinone, 2: 9-Fluorenone, 3: Biacetyl
(: ([5] + [6])₀), 4: 2-Acetonaphthone, 5: Mich-
ler's ketone, 6: Benzophenone, 7: Xanthone, 8:
Acetophenone

3,6-位ともう1分子の5,6-位との[4+2]形二量体と結論した。

3.2 光環化付加反応

2.2.1~2.2.3の各反応で単離された[1], [2], [5], [6]はいずれも1:1付加体であり, 三重項増感反応から得られた。そこでDMPの三重項エネルギーを2.4項に示した方法で求めた結果を図2に示す。縦軸は増感剤ピアセテルを用い4.5時間光照射したときの[5]および[6]の生成量([5] + [6])₀に対する各種増感剤を用いて生成した[5]と[6]との相対比([5] + [6])/([5] + [6])₀, 横軸は使用した増感剤の最低三重項エネルギーである。なおこの反応は内部光照射とはほぼ同じ濃度である。この図から, [5]と[6]の生成には56kcal/mol以上の三重項エネルギーをもつ増感剤が必要であり, とくにベンゾフェノンが効果的であった。これらの結果からDMPの最低三重項エネルギーは56kcal/mol程度であると考えられる。

つぎに図2より増感効果のすぐれたベンゾフェノンを用い, DMPとエチレン置換体との光反応の経時変化を2.5項に示した方法で追跡した結果を図3に示す。縦軸は反応率, 横軸は反応時間である。図3から, 電子求引性基をもつエチレン置換体ほどDMPとの反応性はよく, 2-シクロヘキセノンとエチレン置換体との反応性¹²⁾とは逆であった。

DMPとアクリロニトリルまたはアクリル酸メチルとの反応ではおもに2-ピロン環の5,6-位との[2+2]付加が起こり, エチルビニルエーテルとの反応では2-ピロン環の3,4-位での[2+2]付加が起こったことから, オレフィンの置換基の電子的性質によりDMPの二重結合への付加位置にある程度の選択性が認められた。また付加物における置換基(シアノ, エステルまたはエトキシ基)の位置は[2+2]付加型の[1], [2], [5]および[6]では7-位, 3,4-位付加物が加水分解したシクロブタンカルボン酸[3]では, 3-位であって付加配向にも選択性があった。また付加物の生成比が[1a]/[2a]=1, [5]/[6]=1であったことなどから, DMPとエチレン置換体との光化学反応はおもに三重項ビラジカルを経る反応であると考えられる。

ところでエチレン置換体とDMPの5,6-位との[2+2]環化付加物は室温で放置しても安定であったが, DMPの3,4-位と

Fig. 3 Reactivity of DMP with ethylenes in benzene

○: Acrylonitrile, △: Methyl acrylate,
●: Ethyl vinyl ether

Fig. 4 Reaction path to [4b]

の[2+2]環化付加物は不安定であった。すなわち, アクリロニトリルの場合は加水分解した[3a]の形で得られ, アクリル酸メチルの場合は一部は[2+2]付加物となり, また一部は加水分解した[3b]として得られた。しかしアクリル酸メチルとの[2+2]付加物は単離精製が困難であり, 室温に2週間放置すると[3b]に変化した。これらのことからアクリロニトリルまたはアクリル酸メチルとDMPの3,4-位との[2+2]環化付加物の環接合は*trans*の可能性が強い。エチルビニルエーテルとの付加物も長期間放置すると¹H-NMR観察で[3]へ変化したと判断されるが, GCでは5本のピークが現われたことから, さらに二次的な分解が起こっていると思われる。

DMPとアクリル酸メチルとの光反応で3,5-ジメチル安息香酸メチル[4b]を生成したが, この反応中間体として図4に示す[4+2]付加物が推定される。しかし, 両者をベンゼン溶媒中80°Cに熱する暗反応では, [4b]は生成しなかった。したがって中間体の生成は光反応によるものである。

DMPと電子供与性基をもつエチレン置換体との[2+2]付加反応は2-シクロヘキセノン¹²⁾や4,6,6-トリメチル-2-ピリドン¹³⁾の場合と似ており, 電子求引性基をもつエチレン置換体との反応は*N*-メチル-2-ピリドン²⁾の場合と類似しているが, DMPはさらに[4+2]付加を経た生成物を与える。このようにDMPの光化学反応性は多様であり, エチレン置換体の置換基の電子的性質によりその付加様式に微妙な差のあることがわかった。

本実験の一部に協力された本学卒業生, 村社利一君, 松本 淳君に感謝いたします。

12) E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu, R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc., 86, 5570(1964).

13) 染川賢一, 下茂徹朗, 厚地幹人, 隈元実忠, 日化, 1978, 1013.

Photochemical Cycloaddition of 4,6-Dimethyl-2-pyrone to a few Substituted Ethylenes

Tetsuro SHIMO*, Kenichi SOMEKAWA and Sanetada KUMAMOTO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University; Korimoto, Kagoshima-shi 890 Japan

Photochemical reaction of 4,6-dimethyl-2-pyrone (DMP) with acrylonitrile gave two types of [2+2] cycloadducts, [1a] and [2a], and a cyclobutanecarboxylic acid derivative [3a]. In addition to similar [2+2] adducts and cyclobutanecarboxylic acid, irradiation of a mixture of DMP and methyl acrylate gave methyl 3,5-dimethylbenzoate by way of the photochemical [4+2] addition reaction followed by decarboxylation and dehydrogenation. The reaction with ethyl vinyl ether gave two different types of [2+2] cycloadducts, [5] and [6]. The structures of the products were confirmed by ¹H-NMR and MS spectra and elemental analysis as follows: [1] and [2]; *exo*- and *endo*-7-substituted *cis*-2-oxabicyclo[4.2.0]oct-4-en-3-ones. [3]; 3-substituted 2-acetonyl-2-methyl-1-cyclobutanecarboxylic acids. [5] and [6]; *exo*- and *endo*-7-ethoxy-*cis*-3-oxabicyclo[4.2.0]oct-4-en-2-one.

Addition-position and orientation were selective, depending on the electronic property of the substituent of ethylene. Namely, acrylonitrile and methyl acrylate mainly added to the 5,6-position of DMP and the substituents were located in the 7-position. Ethyl vinyl ether added to the 3,4-position and the substituent was located in the 7-position.

All of reactions were sensitized by sensitizers possessing triplet energy higher than 56kcal/mol. The reactivity of DMP with ethylenes was diminished in order; acrylonitrile > methyl acrylate > ethyl vinyl ether, and the electronic effect of ethylenes was opposite to that of reactions of α, β -unsaturated carbonyl compounds with ethylenes.

~~~~~