最近の有機光化学反応

カルボニル化合物について

徳丸 克己*・杉 森 彰**

秋 山 武 夫**・中 田 敏 夫*

Organic Photochemistry of Carbonyl Compounds.

Katsumi TOKUMARU*, Akira SUGIMORI**

Takeo AKIYAMA**, and Toshio NAKATA*

近年各種の有機化合物の光照射による反応が数多く試みられ、またこれに関する成書総説も著わされている¹⁻¹⁶⁾。光化学反応には基底状態よりもそのエネルギーが通常少くとも 50 kcal/mol は高い状態の分子が関与するので、光化学反応は熱反応とは異なった様相を呈して進行することが多く、また化合物の種類により反応ははなはだ多様である。このような多岐にわたる有機光化学反応を整理し、その基盤になる原理を解明する試みが意欲的になされているが、未だ不明の点の多いのが現状である。本稿は広汎な有機光化学反応のうち、題材をカルボニル化合物に限り、その還元、付加縮環、転位、開裂ならびに関連反応について、現在知られている事実とそれに関する基本的な考え方を述べることにしたい。

I. 序 説

多くのカルボニル化合物のスペクトルは 3,000Å 付近の波長領域に分子吸光係数の小さい吸収帯を示し、これはカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移によるものである。またホルムアルデヒドなどの脂肪族飽和カルボニル化合物で認められる 1,800Å 付近の強度の大きい吸収帯は $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移によるといわれている。さらにベンゾフェノンのスペクトルでは、3,400Å 付近に $n \rightarrow \pi^*$ 吸収帯が、

2,600Å 付近に $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯が認められる。

一般に分子が光照射を受けると、これは吸収帯に相当するエネルギーの光量子を吸収して励起状態にうつる。この励起状態はもとの基底状態 (S_0) と同じく一重項状態にあるのが通常である。このとき生成する励起状態は第一(最低)励起一重項状態 (S_1) の場合も、また第二励起一重項 (S_2) あるいはさらに高位の励起一重項 (S_n) の場合もあり得るが、第二の場合以降の際は光を輻射することなく内部転換 (internal conversion) により速かに最低励起一重項に変化し易い。この最低励起一重項状態にある分子の一分子的挙動としては、蛍光を輻射して基底状態に戻る (速度: k_f) か、無輻射遷移により基底状態に戻る (k_s) か、あるいは系間交差 (intersystem crossing) して最低励起三重項 (T_1) に遷移する (k_{ST})。また最低励起三重項の一分子的挙動としては、リン光を輻射して (k_p) あるいは無輻射遷移 (k_t) により基底状態に移る。したがって、励起状態の分子が反応をおこすさいは、その速度が上述のほかの過程ならびにあとで述べる他の分子へのエネルギー移動の過程と競争できる程度であることが必要である。

さてベンゾフェノンでは、最低励起一重項および三重項はいずれも n, π^* 励起状態で、それぞれ $S_1(n, \pi^*)$ および $T_1(n, \pi^*)$ と略記される。また第二励起状態は π, π^* 励起状態で、 $S_2(\pi, \pi^*)$ および $T_2(\pi, \pi^*)$ にあたる。したがってベンゾフェノンが光を吸収すると、その光の波長により n, π^* 遷移によりただちに $S_1(n, \pi^*)$ を生ずるか、あるいは π, π^* 遷移により $S_2(\pi, \pi^*)$ を生成し、これが速かに $S_1(n, \pi^*)$ に移る。またベンゾフェノ

- * 東京大学理学部化学教室 (東京都文京区本郷)
** 上智大学理工学部化学教室 (東京都千代田区紀尾井町)
* Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo (Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)
** Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University (Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)

ンの $S_1(n, \pi^*)$ は速かに系間交差して $T_1(n, \pi^*)$ に変化する。ベンゾフェノンの $T_1(n, \pi^*)$ はその寿命が比較的に長いので、これが光化学反応をおこし易い。ベンゾフェノンについて励起状態のエネルギー準位ならびに各準位間の遷移速度を 図 1 に示す¹⁷⁾。

図 1 ベンゾフェノンのエネルギー準位図¹⁷⁾

図中、実線の矢印は輻射遷移を点線の矢印は無輻射遷移を示す

ベンゾフェノンの例のように、一般にカルボニル化合物では光照射の結果 $T_1(n, \pi^*)$ が生成しやすく、のちに述べるようにこの励起状態が光化学反応でしばしば重要な役割を演ずる。 n, π^* 励起状態はこれを下の二種の共鳴構造式により記すことができよう。

この式のように n, π^* 励起状態では酸素原子上の電子密度は基底状態の場合よりも減少し、かつ遊離基的性格が認められる。

また光化学反応の研究にさいしてはしばしば増感剤が利用される。たとえばクマリンをエタノール中で光照射すると二量体(1)を生ずるが、ベンゼン中、ベンゾフェ

ノン存在下に光照射すると二量体(2)と痕跡の(3)を生ずる。なおベンゾフェノンを添加しないクマリンの濃いベンゼン溶液の光照射では反応がおこらない¹⁸⁾。

この現象はつぎのように理解されている。すなわち、励起一重項のクマリンはアルコール中では基底状態のクマリンに付加して(1)を与えるが、ベンゼン中では脱活され基底状態に戻る。ベンゾフェノンが存在すると、励起一重項のクマリン(励起エネルギー: 82 kcal)からベンゾフェノンにエネルギー移動がおこり励起一重項のベンゾフェノン(74 kcal)が生ずる。これは容易に系間交差して三重項にうつり、その三重項励起エネルギー(69 kcal)をクマリンに与えてこれを三重項状態(62 kcal)とする。三重項のクマリンは基底状態のクマリンに付加して(2)および(3)を与える。(クマリンをCベンゾフェノンをBと略記する。)

II. 還 元

1. ベンゾフェノンの光還元によるピナコール生成

アルコール中におけるアルデヒド、ケトン、キノンの光還元は有機化学のなかでももっとも古典的な反応の一つである。ベンゾフェノンのイソプロピルアルコール溶液を日光で照射すると(ガラス容器でよい)ベンズピナコールが結晶として析出する。150 g のベンゾフェノンをイソプロピルアルコール 850 ml にとかし一滴の酢酸を加えて反応させるのに8~10日が必要であるに過ぎない^{19, 20)}。

この反応は酸素の存在しない場合、Pitts らの検討した結果によれば、つぎの機構で進行する²¹⁾。

酸(6)が生成することから 1-メチル-1-オキシエチル遊離基(5)の生成が確かめられること

ならびに水素供与体として光学活性の *sec*-ブチルアルコール(一)- $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ を用いた時回収されたブチルアルコールはラセミ化していないのでつぎの不均化反応による遊離基の消滅が否定されることなどである。

さらにこの光還元に関与する励起状態は以下の理由からベンゾフェノンの三重項状態と考えられる。すなわち 1) 反応速度の考察から活性なベンゾフェノンの寿命が、一重項状態と考えたのでは説明できないほど長いこと²²⁾。2) 光還元さいしてナフタリンを添加するとピナコールの生成が阻害される。これはベンゾフェノンからナフタリンに励起エネルギー移動のおこっていることを示すが、ナフタリンの励起一重項エネルギー(89kcal/mol)はベンゾフェノンのそれ(74kcal/mol)より高いので励起一重項エネルギーの移動は考えられず、ベンゾフェノンの三重項状態からのエネルギー移動によると考えられること²³⁾。3) 反応が常磁性金属錯体(ジビバロイルメチド鉄(II)錯体)の添加により抑制されること²⁴⁾などである。また閃光分解による研究でもベンゾフェノンから生成する二種の中間体のうち、一種は寿命の点ならびに常磁性物質による阻害の点などから三重項ベンゾフェノンと推定されている²⁵⁾。

このようにベンゾフェノンの光還元には三重項状態の励起分子が重要であることは疑いがなく、同じ三重項状態でも構造によりその性質がいちじるしく異なるものがあり、これが反応性に顕著な影響を与えることが明らかにされつつあることは最近の注目すべき進歩といえよう。ベンゾフェノンの光還元は置換基の導入によりしばしば大きな影響を受ける。Porter らは吸収スペクトル、リン光などの研究から置換ベンゾフェノンの励起状態の性質を検討し、反応性との関連性を調べた²⁶⁾。置換ベンゾフェノンの励起状態には n, π^* 、 π, π^* および CT (電荷移動) の三種があり、置換基の導入、溶媒の変化

などはベンゾフェノンの最低励起三重項の状態を変化させ、これが反応性に反映する。三つの状態は表 1 にあげたような性質を示し、これらは吸収スペクトルの溶媒効果、リン光寿命の測定などを通じて区別できる。

表 1 置換ベンゾフェノンの励起状態と光還元反応性

励起状態	強度吸収 log ε	エネルギー領域 cm ⁻¹	溶媒による† シフト cm ⁻¹	一重項と三重項間のエネルギー差 cm ⁻¹	三重項寿命 秒	光還元量子収率	電荷分布
n, π^*	2	30,000	+800	<3,000	<0.02	1	>C=O ⁺
π, π^*	4	40,000	-600	10,000	>0.1	0.1	>C=O
CT	3~4	30,000	-2,500	>3,000	>0.1	0.01	>C=O ⁺

† 溶媒をシクロヘキサンから 2-プロパノールにした時の吸収帯の移動

すなわち 1) ハロゲン化ベンゾフェノンはその吸収スペクトル、リン光寿命などの性質がベンゾフェノンとほとんど同じで、最低三重項状態はベンゾフェノンと同じ n, π^* の性質を示し、ともに高い量子収率で還元をうける。 n, π^* 励起状態の高い反応性は前述のように不對電子が酸素原子上に局在し、遊離基的性格をつよく示すことにもとづくと考えられる。2) *p*-および *m*-位置にフェニル基を導入すると、 π, π^* 吸収は長波長に移動する。(なお n, π^* 吸収帯はあまり移動しない。) その上フェニル置換体のように共役系の長い場合には π, π^* 励起状態の一重項と三重項間のエネルギー差が大きくなることが示されるので、これらの化合物の最低励起三重項は π, π^* 励起状態になると考えられる。*p*-および *m*-フェニルベンゾフェノンの光還元の量子収率は 0.1 と小さいが、これは酸素原子上に不對電子の局在する n, π^* 励起状態とは異り、 π, π^* 励起状態では不對電子が分子中に非局在化していることに基づいている²⁷⁾。3) *p*-アミノ、*p, p'*-ジアミノ、*m*-アミノベンゾフェノンの励起状態には n, π^* でも π, π^* 励起状態でも解釈できないものがある。これらの化合物の吸収スペクトルの中にはきわめて顕著な溶媒効果を呈するものが含まれている。溶媒の極性の増加に伴い吸収帯がいちじるしく長波長に移動することは、この吸収に関与する励起状態の極性が基底状態のそれよりもきわめて大きいことを示し、この励起状態におけるつぎのような電荷移動(CT)構造の寄与が考えられる。

アミノベンゾフェノンはイソプロピルアルコールのような極性溶媒中では大きな溶媒効果のために、その最低三重項は CT 励起状態である。この CT 励起状態は π, π^* 励起状態よりもさらに水素引きぬき反応に不活性であ

る。しかし、シクロヘキサンを溶媒にした場合は CT 励起状態は溶媒効果による安定化を受けないため、最低三重項は n, π^* 励起状態である。この結果、シクロヘキサン中では *p*-アミノベンゾフェノンの光還元がおこる(量子収率 0.6)。シクロヘキサンの水素と炭素間の結合エネルギーはイソプロピルアルコールの α -炭素と水素間の結合エネルギーよりも大きいのかかわらず、シクロヘキサンからの水素ひきぬきが認められるのは興味深い。

置換基効果のもう一つの型はアルキルベンゾフェノンにおける *o*-アルキル基の効果である。ベンゾフェノンのオルト位にアルキル基を導入すると一般的にはピナコールの生成が抑制される。アルキル基の導入によってベンゾフェノンの吸収スペクトルは顕著な影響をうけないこと、またアルキル基のなかで *t*-ブチル基はピナコールの生成を妨害しないことから反応抑制の原因は励起状態の性質の中に求めることはできない。Yang, Rivas は原因がカルボニルの分子内水素ひきぬきによるエノール中間体の生成にあることをつぎの実験から確めた²⁸⁾。

1) CH_3OD 中で光照射を行うとケトンの中に D が取り込まれる。

2) アセチレンジカルボン酸ジメチルエステルを共存させるとエノール中間体に Diels-Alder 反応が起った付加物が得られる。

このエノールの Diels-Alder 反応は収率もよく合成的

応用も考えられる²⁹⁾。

1-メチル-1-オキシエチル遊離基 (5) の消滅が先にあげたベンゾフェノンとの反応のみによるかどうかに関しては問題がある。Bäckström らは光照射中に生じる長波長 (334 mμ) に強い吸収を示す安定な反応中間体を追究した³⁰⁾。この物質は酸素に鋭敏で、二酸化窒素、ジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) と反応するので遊離基性の化合物と推定されるが、1-メチル-1-オキシエチル遊離基 (5) および 1-フェニル-1-オキシベンジル遊離基 (4) のいずれよりも長波長に吸収を示し、その巾が広くかつ振動による微細構造を示さないスペクトルの特徴から遊離基 (4) および (5) の電荷移動錯体 $[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{OH}]$ であろうと推定されている。この中間体はベンゾフェノンの濃度の低いときには光反応の主生成物である。(中間体一個の生成にベンゾフェノン一分子が消費される。) ベンゾフェノンの濃度の高い場合には、この中間体はつぎの反応で消滅する。

さらに 1-メチル-1-オキシエチル遊離基 (5) には問題の多いことはピナコールの生成に光強度依存性の大きいことから窺われる³¹⁻³³⁾。このように研究しつくされているように見えるベンゾフェノンの光還元もこの他に塩基性の媒質中でピナコールからベンズヒドロールに生成物が代ること等未解決のまま残されている問題をかかえておりさらに詳しい研究が望まれる。

2. シクロブタノールの生成 励起カルボニルの水素ひきぬき反応はシクロブタノールの合成という応用を見出している。この反応は形式的には分子内の水素ひきぬきと遊離基の再結合で起る。

中間の遊離基に共役のある場合にはつぎのように六員環化合物も生成する。

最近の Schulte-Elte, Ohloff の研究によると光学活性の (7) から出発すると生成物 (8)(9) に光学活性が保たれる。この結果は単純なビラジカル機構では説明不十分でつぎのような協奏反応の機構が考えられている³⁴⁾。

(ただし 10, 11 はビラジカルによる生成物と考えられる。) 光化学的シクロブタノールの合成は化学的方法で 4 員環の合成が困難であるためその応用が注目されている。特に 20-および 11-ケステロイドの場合 *r* 位置の C-18, C-19 メチルに作用してシクロブタノールを生成する反応は興味深い³⁵⁾。

r 位より遠い水素をひきぬくつぎの興味深い例がある³⁶⁾。

III. 縮環付加反応

カルボニル化合物の関与する光化学的縮環付加反応には、以下に述べるように、不飽和結合にカルボニル基が直接に付加する反応とカルボニル基に共役した不飽和結合が付加する反応とがある。しかし、これらの反応については、その基礎的研究は一般に未だ乏しく、未解明の点が多くない。その反応の様相が比較的良好に調べられているのは最初に述べるオキセタンの生成反応にすぎない。

1. カルボニル結合の不飽和結合への付加 Paterno らはカルボニル化合物を置換オレフィンと共に太陽光で照射すると 1:1 の付加化合物が生成することを発見し³⁷⁾、後年 Büchi らはこの種の反応を改めて検討し、オキセタン (トリメチレンオキシド) の生成することを明らかにした³⁸⁾。

現在では、オキセタンの生成反応は n, π^* 励起三重項状態にあるカルボニル化合物がオレフィンに付加し、中間体としてのビラジカルを経由して進むと考えられておりこの中間体の安定性にもとづいて付加の配向性が説明されているが、付加の立体化学については詳かではない。

カルボニル化合物 $\text{RR}'\text{CO}$ と 2-メチル-2-ブテンとの光化学反応の中間体としてつぎの (12)~(15) の構造を考え得る。

この四種の構造の安定性は R および R' による共鳴効果、メチル基による起共役効果を考えると、(12), (13), (14), (15) の順に低下するはずであるから、(12) を経て生成するオキセタンがもっとも生成し易く、つぎに (13) を経るオキセタンが生成し易いであろう。たとえば、ベンゾフェノンとイソブチレンとの光化学反応では、それぞれ (12) および (13) と類似の構造の中間体を経由する (16) および (17) が 9:1 の割合で生成する³⁹⁾。

またベンズアルデヒドと2-メチル-2-ブテンとの光化学反応では、オキセタン(18)および(19)が合計収率64%, 1.6:1の割合で生成する。なおオキセタン部分のNMR測定によれば、これは考え得る四種の立体異性体の混合物であるという。またこの反応では3-または4-メチル-1-フェニル-3-ペンテン-1-オール(収率15%)およびジヒドロベンゾインのラセミ体およびメソ体の混合物(11%)も生成する⁴⁰⁾。これらはいずれもベンズアルデヒドによるオレフィンのアリル位の水素ひきぬぎを経て生成したものであろう。

オキセタン生成のさいの付加配向については、さらに多くの例を各種の芳香族カルボニル化合物と2-メチル-2-ブテンとの光反応を一括した表2に見ることができよう。さらに α, β -不飽和ケトンも照射により分子内縮環した二種のオキセタンを生成する。たとえば、6-メチル-5-ヘプテン-2-オンのペンタン中の照射では、(22)と(23)が2:5の割合で生成する⁴¹⁾。

しかし、オキセタンの生成はカルボニル化合物とオレフィンとのどのような組合せでもおこるとは限らず、両試剤の構造、ほかの反応との競争が問題となる。すなわち、2-メチル-2-ブテンは芳香族カルボニル化合物ともまたブチルアルデヒドのような脂肪族アルデヒドともオキセタンを生成するが、他方シクロヘキセンはプロピオンアルデヒドとはオキセタンを生成せず、ケトンおよび不飽和アルコールを与える⁴²⁾。

しかし、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンズアルデヒドおよびアセトンとはオキセタン等を生成する⁴³⁾。

またメチレンシクロヘキサンもプロピオンアルデヒドとの光反応ではオキセタンを生成せず、1-シクロヘキシル-2-ブタノンなどを生成するが、他方ベンズアルデヒドとはオキセタン(収率、40%)を与える⁴⁴⁾。

これらの例のように、カルボニル化合物については芳香族カルボニル化合物の方が、付加中間体が安定化するので一般にオキセタンを生成し易いが、オレフィンに関してもスチレンは一置換オレフィンであるのに脂肪族アルデヒドとオキセタンを生成する⁴⁵⁾。

またアセトンとシクロペンテンの混合物を照射するとオキセタンが生成するが、その収率は-78°Cでは28%であるが、室温では16%に減少し、温度効果が認められる。シクロペンタジエンはアセトンとの光化学反応で相当するオキセタンをシクロペンタジエンの二量体類と共に生成するが、ベンゾフェノンとの反応ではオキセタンを与えず、ジエンの二量体類が生成する⁴⁶⁾。

さらに、カルボニル化合物はフラン^{47,48)}、およびケテンイミン⁴⁹⁾との光反応でもオキセタンを生成する。またアセチレンとの光反応では生成物として α, β -不飽和カルボニル化合物が得られるが、これは四員環の中間体を経て生成すると考えられる⁵⁰⁾。

さて上に述べたように、オキセタンの生成反応ではビラジカル的中间体を考えると、付加の配向性を説明し易い。さらにこの中間体の生成に關与する光化学的に活性な化学種は以下に論ずるように、カルボニル化合物の n, π^* 励起三重項状態であると考えられている。

すなわちベンゾフェノン類のうちイソプロピアルルコール中で光還元をうけないケトンはオレフィンとともに照射してもオキセタンを生成しないといわれる³⁹⁾。たとえば4-アミノおよび4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンおよびキサントンのように光還元されにくいケトンはイソブチレンに付加しない。しかし、ベンゾフェノン、4,4'-ジメチル、4,4'-ジメトキシ、4-クロルおよび4-メチルベンゾフェノンはそれぞれイソブチレ

ンに付加して高収率でオキセタンを生成する。先に述べたように、ケトンのイソプロピルアルコール中の光還元はケトンの n, π^* 励起三重項を経ておこるので、オキセタン生成と光還元のおこり易さの対応は、オキセタン生成も光還元と同一の励起状態を経て進行することを示唆する。

つぎにカルボニル化合物の三重項励起エネルギーがオレフィンの三重項励起エネルギーよりも大きい場合には、三重項励起カルボニル化合物からオレフィンに励起エネルギーが移動してオレフィンの三重項が生成し、これは基底状態のオレフィンと反応してオレフィンの二量体を生じ、オキセタンを与えない³⁹⁾。ノルボルネンをアセトンと光照射するとノルボルネンの二量体が生成するが、ベンゾフェノンとの光照射では、ノルボルネンの二量体は生成せず、オキセタン(収率 50%)が生成する現象は、ベンゾフェノンの三重項エネルギーがアセトンの場合よりも小さいから付加をおこしやすいと説明されている³⁹⁾。

またジメチル-N (2-シアン-2-プロピル) ケテンイミンをベンゾフェノンと光照射するとオキセタン誘導体を得る⁴⁰⁾。

しかし、ケトンとして三重項励起エネルギーの高いフェニルシクロプロピルケトンを用いると、励起三重項ケトンからのエネルギー移動で三重項に励起されたケテンイミンが分解してテトラメチルスクシンニトリルを生ずる⁴⁰⁾。

しかし、ここに述べた三重項ケトンからオレフィンへのエネルギー移動に関する原則はつねに成立するとは限らないようである。2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン(三重項エネルギー: *s*-シス型 54; *s*-トランス型 60 kcal) 1モルをこのジエンよりも三重項エネルギーの高い(69 kcal)ベンゾフェノン 2モルとベンゼン中で光照射すると、ジエンの二量体は得られず、1,1-ジフェニル-2,3-

ジメチル-1,3-ブタジエンが得られ、これは中間にオキセタンを経て生成したと推定される⁵¹⁾。

最後にオキセタン生成反応に関与する三重項状態のカルボニル化合物は n, π^* 励起状態にあると考えられる点について論じたい。表 2 に見られるように、各種カル

表 2 芳香族カルボニル化合物 ArCOR と 2-メチル-2-ブテンとの光化学反応⁴⁰⁾

カルボニル化合物	りん光 $m\mu$	最低励起三重項状態	オキセタン	
			収率(20)と(21)の比	量子収率
ベンズアルデヒド		n, π^*	64	1.6:1 0.45
アセトフェノン	385	n, π^*	>9:1	~0.4†
ベンゾフェノン	415	n, π^*	>9:1	0.1
1-ナフトアルデヒド	505	π, π^*	70	1.5:1 0.05
2-ナフトアルデヒド	480	π, π^*	70	1.5:1 0.05
2-ナフチルフェニルケトン	480	π, π^*	62 主に(20)	0.005
1-アセチルナフタリン	505	π, π^*	反応しない	
2-アセチルナフタリン	480	π, π^*	反応しない	

† ベンズアルデヒドと同程度との記載につき、0.4 と記す。

ボニル化合物のうち最低励起三重項状態が n, π^* 励起状態である化合物では、2-メチル-2-ブテンとの光反応によるオキセタン生成の量子収率が比較的大きい。しかし、最低励起状態が π, π^* 励起状態であるカルボニル化合物では、量子収率は低いがおキセタンを生成する場合もまたこれを生成しない場合も認められる。以上の事実はカルボニル化合物の最低励起三重項が n, π^* 励起状態の場合におキセタンを与えるという考え方が必ずしも妥当ではないことを示している。しかも、最低励起三重項状態が π, π^* 励起状態の化合物でも、光反応がおこる場合にはその配向性は最低三重項が n, π^* 励起状態の化合物の場合と類似している。

アントラセン-9-カルボアルデヒドの最低励起三重項は π, π^* 励起状態と推定されるが、この化合物を 2-メチル-2-ブテン中で光照射すると速かに反応しておキセタンが生成し、アルデヒドの二量体は生成しない。ところが、反応系に 2,2'-ジオキシベンゾフェノンを内部フィルターとして添加し、410 $m\mu$ 以上の波長の光のみが

利用できるようにして光照射すると、オキセタンは全く生成せず、アルデヒドの二量体がアントロール、アントラキノンと共に生成する⁽⁴⁰⁾。

410mμ よりも長波長の光では、このアルデヒドは最低励起三重項 $T_1(\pi, \pi^*)$ を生成して二量化をおこなうが、410mμ よりも短波長の光では、その上の励起三重項 $T_2(n, \pi^*)$ を生じ、これがオキセタンの生成に与るとして説明が試みられているが、この問題の解明には一層の研究が待望される。

2. カルボニル酸素の芳香環への分子内付加 ベンゾインアセタートをベンゼン中で光照射すると分子内付加によりフラン誘導体(収率 15%)が生成する。なお、このほかにジヒドロベンゾインアセタートおよびフランの二量体も生成する⁽⁵²⁾。

また 3,3'-ジメトキシ化合物からのフラン誘導体生成の収率は 48% に増加するが、他方 4,4'-ジメトキシ化合物からの収率は 1% に過ぎないことは、この反応力にルボニル化合物の n, π^* 励起状態の関与することを示唆する。

3. α -ジカルボニル化合物とオレフィンとの反応 フェナントレンキノン、*o*-ベンゾキノンおよびベンジルのような α -ジカルボニル化合物はスチルベンなどのオレフィンに光付加して六員環化合物を生成する⁽⁵³⁾。

しかし、ベンゾフラン、イソクマリンなどをフェナントレンキノンと光照射すると、二重結合とキノンの一個のカルボニル結合のみが付加縮環してオキセタンが生ずる⁽⁵⁵⁾。

しかしインデンとフェナントレンキノンとの光反応ではオキセタンだけでなく、通常の六員環化合物も得られる⁽⁵⁵⁾。

4. α, β -不飽和ケトンの縮環二量化 α, β -不飽和ケトンを光照射すると二量化してシクロブタン誘導体が生成する。2-シクロペンテノンの光照射では、シン形およびアンチ形の二種のエキソ形二量体がほぼ等量ずつ生成する⁽⁵⁶⁾。

ところが、3-フェニルシクロヘキセノンの光照射ではシン形の二量体のみが得られる⁽⁵⁷⁾。

シクロペンテノンの二量化がその n, π^* 励起状態を経ているとすると、その励起状態では酸素上の電子密度が基底状態のときよりも減少するので、この状態における共鳴構造式(24)の寄与を考え得る。付加反応の中間体として(25)および(26)を考えると、前者の方が安定と考えられるのでシン形化合物が生成しやすいと想像されるが、実験結果はこの期待に反する。そこで、このように配向選択性の乏しい付加は励起一重項ケトンによる一段階反応として進むのではないかとみられる。

5. α, β -不飽和ケトンとオレフィンとの分子間縮環 2-シクロペンテノンを 10 倍モルのシクロペンテンと光照射すると付加体が生成する⁽⁵⁸⁾。

また 2-シクロヘキセノンと 15 倍モルのイソブチレンとペンタン中で光照射すると、つぎのように各種の付加物が得られる⁵⁸⁾。

ところが、2-シクロヘキセノンと 1,1-ジメトキシエチレンとの光反応では、付加配向の選択性がいちじるしく増加し、つぎの構造のビスシクロヘキソンのみが生成し、そのトランス体およびシス体の収率はそれぞれ 49 および 21% である。また二三の一置換エチレンとの付加も同様の配向性で進行する。

またシクロヘキセノンに対する各種のオレフィンの相対反応性は 1,1-ジメトキシエチレン、ビニルエチルエーテル、シクロペンテン、イソブチレン、アレンの順に減少し、アクリロニトリルはきわめて反応性に乏しい。

この反応は n, π^* 励起三重項状態のシクロヘキセノンを電子受容体、オレフィンを電子供与体とする π -錯合体の生成を経て進むと考えられている。

6. エノール化するジケトンとオレフィンとの反応⁵⁹⁾

シクロヘキセンをアセチルアセトンと光照射すると、1,5-ジケトンが生成する。

またつぎのように八員環の得られることもある。

7. 2,6-ジエノンの分子内縮環⁶⁰⁾ たとえば、つぎの反応が知られている。

IV. 転位反応

1. エポキシケトン エポキシケトンの光化学は主に α -ケトエポキシドについて研究されている⁶¹⁾。 α -エポキシケトンの光反応を開裂位置について大別すると、カルボニルの α 位の炭素と酸素間の結合開裂による 1,3-ジケトンへの転位反応、エポキシ炭素間の結合開裂による幾何異性化および原子価異性化反応と、カルボニルの β 位の炭素と酸素間の結合開裂をとともう分子内水素引きぬき反応およびラクトン生成反応に分けられる。

i. 1,3-ジケトンへの転位反応 エポキシケトン (27) は光照射により 1,3-ジケトン (28) に転位する。

例えばベンザルアセトフェノンエポキシド (29) をメタノール中で光照射すると、ジベンゾイルメタン (30) を生ずる⁶²⁾。

上例のようにこの転位反応では $C_{\alpha}-O$ 結合の開裂および β 位の水素またはアルキル基の α 位への転位が起こる。 α -エポキシケトンにおいて $C_{\alpha}-O$ 結合の開裂は光化学反応に特徴的で、一般に酸または塩基触媒および熱や遊離基開始分解では $C_{\beta}-O$ の結合開裂するのが通例である⁶³⁾。 α 位に陰性原子 X があるケトンの光反応でしばしばこの陰性原子が脱離することが知られているから、エポキシケトンの $C_{\alpha}-O$ 開裂もこの立場から見れば一般的なケトンの光反応の性格を示しているともいえる。

3-オキソ-4,5-エポキシステロイド (31) の α および β -エポキシドのいずれからでも 1,3-ジケトン (32) のみが、また (33) の α -および β -エポキシドのいずれからでも (34) のみが得られ、いずれの場合も C_{10} 位の立体配置は保持される⁶⁴⁾。

また(31)の4-メチル誘導体である(35)および(36)をジオキサン中で照射すると、それぞれC₄位の立体配置のみ異なる1,3-ジケトン(37)および(38)を得る⁶⁵⁾。(なおC₄位の絶対立体配置は決定されていない)

以上の事実は3-オキソ-4,5-エポキシステロイドの光転位反応は立体特異的に進行することを示している。したがってこの種のステロイドにおいてはC₄-O開裂と同時にC₉-C₁₀結合が開裂し、新しいC₁₀-C₄結合が形成されると考えられる。一方3,4-エポキシ-4-フェニル-2-ペンタノン(39)を照射すると、25%の収率で1-フェニル-2-メチル-1,3-ブタジオン(40)が得られ、この反応をZimmermanらはつぎの機構により説明している⁶⁶⁾。

もしステロイドの場合にもこれと同様な機構で転位がおこるならば、前に述べたC₁₀位に関する立体化学は、中間体として考えられるシクロデカン系の立体配置が比較的固定していると仮定することによって説明されよう。

つぎに一般のエポキシケトン(27)において各原子団の転位のしやすさについて述べよう。イソホロンオキシド(41)をベンゼン等の溶媒中で照射すると二種の1,3-ジケトン(42)および(43)が1:9の割合で生ずるので、メチレン基の方がメチル基より9倍転位が速い。一方エポキシケトン(44)からは(45)のみが生成し、フェニル基の移動した生成物は得られない。したがってメチレン基はフェニル基よりはるかに速やかに転位する⁶⁷⁾。

また(39)→(40)の反応ではメチル基のみが移動した生成物が得られることより、メチル基の転位はフェニル基より速い。また(29)→(30)の反応でアルデヒドが全く生成していないことより⁶¹⁾水素の方がフェニル基より速やかに転位する。以上の事実より転位のおこりやすさはつぎの順序になる。

この順序はカルボニウムイオンを含む転位の場合とは全く異なる。しかしながらエポキシケトン(46)ではひずみのある四員環化合物には転位せず、主にジケトン(47)に転位する⁶¹⁾。

ii. 分子内水素ひきぬき反応 1,1-ジメチル-2-ペンゾイルエポキシエタン(48)は64%の収率で(49)に光転位する。またエポキシケトン(50)も同様に(51)を25%の収率で与える。反応はつぎのような分子内水素ひきぬき反応を含む機構で説明される⁶⁶⁾。

しかしながら先に述べたようにエポキシケトン (39) は 1,3-ジケトン (40) のみを与える。(39) と (50) の光反応を比較すると, (39) ではケトンの励起 π 電子がカルボニル上に局在化されるために β 脱離すなわち $\text{C}_\alpha\text{-O}$ 開裂が促進され, 逆に (50) では励起 π 電子はカルボニル上のみならず, ベンゼン環上に非局在化するので β 脱離はおこらず, 水素引きぬき反応が優先するという説明が Zimmerman らにより試みられている。

iii. 幾何異性化反応 プレゴンの α -オキシド (52) を光照射すると, 立体配置に関する異性体 (53) および 1,3-ジケトンの二種の異性体混合物が得られる⁶⁷⁾。

上記の異性化反応は一般式を用いて書けば, つぎのような $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ 結合開裂を含む機構で説明される。

iv. 原子価異性化反応 インデノンオキシド (54) を光照射すると, 赤色のピリウムオキシド (55) に異性化する。酸素のないベンゼン中で (54) と (55) は熱平衡にあり, これらの比は 7×10^{-5} (25°C) である。(54) に 365 m μ の光を照射すると約 10% の割合で (55) が生成し, またベンゾフェノン (E_T : 69 kcal/mol) による増感作用を受け, 35% までが (55) に変化する。(55) は $E_T \geq 68$ kcal/mole の増感剤からのエネルギー移動で生成する (54) の三重項 ($E_T \geq 68$ kcal/mol) を経て生成し, また逆に (55) の三重項 ($E_T < 50$ kcal/mol) から (54) が生成する。⁶⁸⁾

同様の原子価異性化反応は 3,5-ジフェニルシクロペンタジエノン-1,2-エポキシドとその 4-フェニル誘導体に

ついても知られている。⁶⁹⁾

v. ラクトン生成反応 (54) を適当な条件下で光照射すると, ピリウムオキシド (55) とともにラクトン (56) を生成する。

また 3,4-ジフェニル-4,5-エポキシ-2-シクロペンテン (57) を無水エーテル中, 25°C で 260 m μ 以上の光を 10 分間照射すると定量的にラクトン (58) が得られる⁷⁰⁾。

この反応の量子収率は 0.47 で, 77°K でリン光が観察されずまた 1,3-ペンタジエンによって阻害されないのので, 反応に関与するのは三重項でなく一重項であると思われる。なおこの反応はピリウムオキシドを経ないで進むと考えられている⁷⁰⁾。

2. 環状共役差ジエノン 2,5-シクロヘキサジエノンは以下に述べるようにきわめて特異的な光転位をおこす^{35b)}。この反応は一般に (1) アルキル基の転位を含む極性反応の性格を有し, (2) 溶媒効果が大きく, かつ (3) カルボニルの α 位の置換基が顕著な効果を示す。4,4-ジフェニル-2,5-シクロヘキサジエノン (59) に 75% ジオキサン水溶液中, 25°C, 310 m μ 以上の光を約 1 時間照射すると, ホトケトン (60), ホトフェノール (61) およびホト酸 (62) がそれぞれ 10%, 22%, 42% の収率で得られ, またそのうち (61) および (62) はホトケトン (60) を経て生成することが明らかにされている⁷¹⁾。

一方ジエノン (59) を 50% 酢酸水溶液中で光照射すると, 同量のホトフェノール (61) および (63) を得る⁷²⁾。

ジエノン (59) からホトケトン (60) への転位反応は, 全体の 98% の光を吸収するアセトフェノンの存在により約 4 倍速くなるので, 反応に関与する励起状態は三重

項 (E_T : 68.8 kcal/mol) であると考えられる。しかしこの反応はナフタリン (E_T : 61 kcal/mol) により阻害されないで、転位反応は阻害を受けるより速く進むのであろう。また 77°K で観察されるリン光のスペクトルおよびその寿命から $\pi \rightarrow \pi^*$ でなく、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移が関与すると考えられる⁷³⁾。この反応について Zimmerman らが提案した下式の機構は周知の通りである。

なお 4-メチル-4-トリクロルメチル-2,5-シクロヘキサジエノン (64) をイソオクタン中で光照射すると、ビシクロケトン (65) および *p*-クレゾール (66) を生成する⁷⁴⁾。

この反応において (65) の生成は立体特異的で上記の構造の化合物のみ生じ、異性体は生成しない。(66) の生成はカルボニルの溶媒からの水素引きぬきを含むつぎの機構で説明される。

またジエノン (67) をエーテル中で光照射すると、生成物は遊離基機構で説明されるものが得られる⁷⁵⁾。

つぎにジエノンにおける α 位の置換基の影響について述べる。交差ジエノン (68) のカルボニルの隣接位である C_2 位にメチル基のあるジエノン (68a) を酸性溶媒

中で光照射すると、通常の転位生成物であるビシクロケトン (69a) と共にビシクロアルコール (70a) が生ずる。カルボニルの隣接位に置換基のないジエノン (68b) では酸性溶媒中の光照射により、(69b), (70b) のほか、(70b) とほぼ同量のスピロアルコール (71b) を生ずる。またカルボニルの別の隣接位である C_2 位にメチル基のあるジエノン (68c) では酸性溶媒中での光照射では (69c) およびスピロアルコール (71c) が生成し、ビシクロアルコールの生成は見られない⁷⁶⁾。

記号	R ₁	R ₂	R ₃
a	H	CH ₃	H
b	H	H	H
c	CH ₃	H	H
d	H	H	CH ₃

ジエノン (68) の酸性溶媒中での光反応において立体特異的に生成する二種のアルコール (70), (71) はつぎのような中間体 (72) への水の攻撃により生成すると考えられる。

つまり紙面の裏側から水が攻撃すれば (70) が得られ (a 経路)、反対に表側から攻撃すれば (71) を生成する (b 経路)。ジエノン (68) の反応より (68a) では a 経路のみで、(68b) では a, b 両経路の寄与がほぼ等しく、(68c) では b 経路のみで反応することがわかる。このようにカルボニルの隣接位にメチル基のある場合、メチル基のある炭素を含むように二重結合が生成した一方の生成物のみ与えることは、メチル基の誘起効果および超共役による電子的効果の大きいことを示している。このさいメチル基は立体的にはほとんど効果を示さない。すなわちジエノン (68d) は C_2 位に二つのメチル基があり、中間体 (72) への b 経路による水の攻撃は阻害されると考えられるが、実際には、45%の酢酸水溶液中での光照射では (70d), (71d) はそれぞれ 15%, 5% の収率で生成し、a

経路が優先するものの立体効果の影響はあまり顕著ではない⁷⁷⁾。

3. 環状共役エノン化合物 環状共役エノン化合物を光照射するとビシクロケトンに転位するが、その機構はエノンの場合とは異なるようである。テトラヒドロフェナントロン(73)を無水メタノール中で光照射すると、ビシクロケトン(74)を高収率で得る。またオクタロン(75)も同様に光照射により(76)を与える⁷⁸⁾。

この転位を交差ジェノンの場合と比較するとつぎのような顕著なちがいが認められる。まず上記の二つの反応(73)→(74), (75)→(76)では量子収率がそれぞれ0.0084, 0.0038であるが、他方4,4-ジフェニル-2,5-シクロヘキサジェノンでは0.86, サントニンでは約1であり、エノンの場合の量子収率は交差ジェノンの場合に比べてはるかに小さい。また増感剤を用いても量子収率はほとんど変化せず、したがって低い量子収率はエノンの三重項の反応性が乏しいことによるのであろう。また(73)の光転位反応ではナフタリンを阻害剤として用いた実験によると、励起エノンの転位速度はジェノンの10⁻⁴倍できわめて遅い。一方(73)をイソプロピルアルコール中で光照射すると、(74)およびピナコール(77)が5:1の比で生成する。このさい三重項阻害剤であるナフタリンを共存させても(74)と(77)の比が変化しないのでいずれも共通の励起状態を経て生成すると考えられる。

他方4,4-ジフェニルシクロヘキサジェノンの場合には転位が非常に速いために、他の分子からの水素ひきぬきは認められない。また(73)のリン光が観察されている。以上の事実からこの転位はn→π*またはπ→π*励起の三重項によるもので、つぎのような反応機構も提案されているが、C₁₀位の立体配置が95%保持されるという立体特異性を説明するには十分でない⁷⁹⁾。

また(73)を*t*-ブチルアルコール中で光照射すると、(74)および(78)をそれぞれ70%, 1.5%の収率で得る⁷⁹⁾。

一方(73)を75%酢酸水溶液中で光照射すると、(74)(78)(79)(80)(81)をそれぞれ、<2%, 5%, 30%, 1%, 3%の収率で得る⁷⁹⁾。

また4,4-ジメチル-2-シクロヘキサジェノン(82)を酢酸溶媒中で光照射すると、(83)(84)(85)(86)なる生成物をそれぞれ30~40%, 20~25%, 5~10%, 5%の収率で得る。一方*t*-ブチルアルコール中では(85)(86)をそれぞれ5%, 60%の収率で与える⁸⁰⁾。

酢酸中で(86)を光照射すると、(85)のみが得られるので酢酸溶媒中の各生成物はつぎのような反応の機構で説明されている。

4,4-ジメチル-2-シクロヘキサノン (82) が光転位して、ジエノンの場合と類似のビスシクロケトン (86) を与えるのに反し、4,4-ジフェニル-2-シクロヘキサノン (87) は別種のビスシクロケトン化合物を与える。(87) をベンゼンまたエタノール中で光照射すると、二つの立体異性体 (88) および (89) が 13.5 : 1 の比で生成する。(88) と (89) は光により互に変化する⁸¹⁾。

なおテストステロンに関しても類似の転位、二量化、ピナコール生成、還元および異性化等の興味ある光反応が報告されている^{80,82)}。

4. 2,4-シクロヘキサジエノン 2,4-シクロヘキサジエノンは(1)環開裂によりシスジエンケテンを生成、(2)6位の原子または原子団の脱離により芳香化しフェノールを生成、(3)6位のアセトキシ基が5位に転位して芳香化しフェノールを生成、および(4)ビスシクロ化合物を与える光反応を行う。たとえば 6-アセトキシ-2,4,6-トリメチル-2,4-シクロヘキサジエノン (90) をエーテル溶液中で光照射すると、主生成物として 5-アセトキシ-2,4,6-トリメチルフェノール (91) が得られる⁸³⁾。この反応についてはつぎのようなアセトキシ基の隣接基効果を含む極性反応による説明が試みられている。

2,4-シクロヘキサジエノン (92a) ($R=CH_3$), (92b) ($R=CH_2CH_3$) を無水エーテル中で光照射すると、それぞれ転位生成物 (93a), (93b) を得る⁸⁴⁾。

(92b) では予想されたカルボニルによる分子内水素ひきぬき反応は認められない。この反応で6位のメチル移動は5位のメチル基を重水素化した実験より否定されるのでつぎの機構で進むと考えられる。

5. 鎖状共役ケトン 鎖状共役不飽和ケトンに光照射すると一般に二重結合とカルボニルとの共役がくずれ、 α, β -不飽和ケトン (94) および (95) はエーテル中で光照射すると、それぞれ高収率で β, γ -不飽和ケトン (96) および (97) に異性化する⁸⁵⁾。

また (94) を重水素化したメチルアルコール中で光照射したところ、得られた異性体のケトンの α 位の水素が重水素化されているので、この反応についてつぎのような分子内水素ひきぬきを含む機構が提案されている。

ソルビン酸 (98) を無水エーテル中で高圧水銀灯により照射すると、アレン (99) を 20% の収率で得る⁸⁶⁾。

また鎖状交差ジエノンであるホルン (100) を含水メタノ

ール中で光照射すると、揮発性生成物として (101) および (102) を 94 : 6 の比で生成する⁸⁷⁾。

一方 γ 位に水素をもたない α, β -不飽和ケトンシクロプロパンを生成する。すなわち 5,5-ジメチル-3-ヘキセ-2-ノン (103a) をエーテル中で光照射すると、2時間後にシスとトランスの異性体比が一定になり、46時間後にはアセチルシクロプロパン (104a) が 38% の収率で得られる。同様に (103b) からは (104b) が 55% の収率で得られる⁸⁶⁾。

α, β -不飽和カルボン酸エステルは環状共役エノンの場合と同様に励起状態に双性イオンを考えることによってよく説明される例がある。 β -シクロプロピル- α -メチルクロトン酸エチル (105) をエーテル中で光照射すると、(106), (107), (108) および (109) がそれぞれ 6%, 13%, 5%, 21% の収率で生成する⁸⁸⁾。

(106) および (109) の生成は下記のようなシクロプロピルカルビニルカチオンを含む機構で説明される。

つぎに励起カルボニルが分子内で近接するベンゼン環に付加してフェニル転位をおこす例を述べる。*cis*-ジベンゾイルエチレン (110) をアルコール中で光照射すると、オレフィンとアルコールの 1 : 1 付加物 (111) を生成する。*trans*-ジベンゾイルエチレンは光照射によりシス体 (110) に変化し、これが転位反応をおこす。またこの化合物 (110) は三重項増感剤であるベンゾフェノンを用いた場合には全く異なった反応をし、還元生成物であるジベンゾイルエタン (112) のみが得られる。(110) はビペリレンのシス-トランス異性化をひきおこさないし、また 77°K でそのリン光は観察されない。したがって (110) の励起一重項から三重項への系間交差は効果的でないと考えられる。ベンゾフェノンが効果的な三重項増感剤であることを考えると、付加反応は一重項により、還元反応は三重項によりおこるものと考えられるから、これらの反応はつぎの機構で進むのであろう^{89, 90)}。

〔直接反応〕

〔増感反応〕

この種の転位反応は *cis*- α, β -ベンゾイルスチレンの場合にも見られる⁹⁰⁾。また励起カルボニルが共役系へ付加する例がある。 β -ヨノン (113) をエタノール中で光照射すると (114) および (115) をそれぞれ 35%, 5% の収率で得る⁹¹⁾。

6. その他の不飽和ケトン 3-ベンゾイル-1,1,3-トリフェニルプロペン (116) をベンゼン中高压水銀灯で

また 2,4-ジメチル-2,4-ジプロピル-1,3-シクロブタジオンの一立体異性体からは同一の立体配置の 1,2-ジメチル-1,2-ジプロピルエチレンが生成する⁹⁸⁾。

ヘキサメチル-1,3,5-シクロヘキサトリオンではつぎの光分解がおこる⁹⁹⁾。

3. 不飽和アルデヒドの生成

この反応は酸素により阻害されないことなどから、励起一重項による反応と考えられている。また重水素標識化合物の反応結果から、この反応は β 水素のカルボニル炭素への移動と同時またはその直後に α 開裂をおこして生成物を与えると考えられる¹⁰⁰⁾。

また α -アルキルシクロペンタノンでは置換基のある α 炭素とカルボニル炭素間が開裂してアルデヒドを与えるが、他方 3-メチルシクロヘキサノンはメチル基で置換されていない β 炭素上の水素のひきぬかれた化合物を与える¹⁰¹⁾。

シクロアルカノン (四員環乃至七員環) の気相光分解では脱一酸化炭素反応と不飽和アルデヒドへの転位とが併発するが、3130 Å の光、100°C における両反応の量子収率は表 3 の通りである。

表 3 シクロアルカノンの気相光分解 (3130 Å, 100°C) における一酸化炭素および ω -不飽和アルデヒドの量子収率¹⁰²⁾

炭素数	4	5	6	7
量子 / CO 収率	0.35	0.18	0.11	0.14
ω -不飽和アルデヒド	<0.004	<0.04	0.12	0.15

またショウノウを各種溶媒中、3130 Å の光で照射すると、通常の分子内転位生成物である不飽和アルデヒドと共に溶媒の関与する機構で生成すると考えられるケトンが生ずる¹⁰³⁾。

4. 環縮小反応 シクロヘキサノンの液相光照射では 5-ヘキセナールと共に気相ではまったく生成しなかった 2-メチルシクロペンタノンが得られる。

各生成物の気相および液相における反応の量子収率は表 4 の通りである。

表 4 シクロヘキサノンの光照射による各生成物の量子収率^{104,105)}

相	温度 (°C)	状態	量子収率		
			5-ヘキセナール	一酸化炭素	2-メチルシクロペンタノン
気相	28.9	4.8mm	0.16	0.046	0.00
液相	28	純液体	0.27	0.019	0.03

重水素標識化合物に関する結果は、この反応では β -水素の α -炭素への移動がおこることを示す¹⁰⁵⁾。

またシクロオクタノンでは二通りの環縮小反応がおこる¹⁰⁵⁾。

5. 立体化学的異性化 アンドロステロン (118) をジオキサン中で光照射すると C_{13} のメチル基の立体配置の異なるルミアンドロステロン (119) が得られ、また逆に (119) は光照射により (118) に戻るので、この転位は中間にビラジカルを経由すると考えられる^{106,107)}。エストロンも同様に光照射下にルミエストロンに可逆的に転位する¹⁰⁷⁾。

(昭和 41 年 9 月 17 日受理)

文 献

- 1) C.R. Masson, V. Boekelheide, W.A. Noyes,

- Jr., "Technique of Organic Chemistry" ed. A. Weissberger, Vol. 2, Interscience Publishers, New York (1956) p. 257
- 2) A. Schönberg, "Preparative Organische Photochemie" Springer Verlag, Berlin (1958)
- 3) P. de Mayo, "Advances in Organic Chemistry" Vol. 2, Interscience Publishers, New York (1960) p. 367 (1960)
- 4) W.A. Noyes, Jr., G.S. Hammond, J.N. Pitts, Jr., ed., "Advances in Photochemistry" Interscience Publishers, New York, Vol. 1 (1963) Vol. 2 (1964), Vol. 3 (1965)
- 5) J. Saltiel, "Survey of Progress in Chemistry" ed. A.F. Scott, Vol. 2, Academic Press, New York, (1964)
- 6) N.J. Turro, "Molecular Photochemistry" Benjamin, New York (1965)
- 7) 菅, 小泉, 田中共編 "光化学とその応用" 化学同人, 京都 (1965)
- 8) J.G. Calvert, J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry" John Wiley, New York (1966)
- 9) 小方, 伊沢, "光有機反応" 朝倉, 東京 (1966)
- 10) P. de Mayo, S.T. Reid, *Quart. Revs.* **15** 393 (1961)
- 11) G.S. Hammond, N.J. Turro, *Science* **142** 1541 (1963)
- 12) P.A. Leermakers, G.F. Versley, *J. Chem. Ed.* **41** 535 (1964)
- 13a) G.S. Hammond, 化学と工業 **18** 1464 (1965)
- b) N.J. Turro, *J. Chem. Ed.* **43** 13 (1966)
- 14) 大辻, 有合化 **24** 2 (1966)
- 15) 山田, 杉山, 化学の領域 **19** 343 (1965)
- 16) 小方, 高木, 伊沢, 化学の領域 **20** 165 (1966)
- 17) 文献 6, p. 78
- 18) R. Anet, *Can. J. Chem.* **40** 1249 (1962); G.O. Schenck, I. von Wilncki, C.H. Krauch, *Chem. Ber.* **95** 1409 (1962); G.S. Hammond, C.A. Stout, A.A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3103 (1964)
- 19) G. Ciamician, P. Silber, *Ber.* **33** 2911 (1911)
- 20) W.E. Bachmann, *Org. Syntheses Coll.* Vol. 2, (1948) p. 71
- 21) J.N. Pitts, R.L. Letsinger, R.P. Taylor, J.M. Patterson, G. Recktenwald, R.B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1068 (1959)
- 22) W.M. Moore, G.S. Hammond, R.P. Foss, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2789 (1961)
- 23) W.M. Moore, M. Ketchum, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1386 (1962)
- 24) G.S. Hammond, W.P. Baker, W.M. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2795 (1961)
- 25) J.A. Bell, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 528 (1963)
- 26) G. Porter, P. Suppan, *Proc. Chem. Soc.* 191 (1964), *Trans. Faraday Soc.* **61** 1664 (1965)
- 27) G.S. Hammond, P.A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 207 (1962)
- 28) N.C. Yang, C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2213 (1961)
- 29) M. Pfan, N.D. Heidel., T.F. Lemke, *Compt. rend.* **261** 1017 (1965)
- 30) H.L.J. Bäckström, K.L. Appelgren, R.J.Y. Niklasson, *Acta Chim. Scand.* **19** 1555 (1965)
- 31) A.C. Testa, *J. Phys. Chem.* **67** 1341 (1963)
- 32) W.M. Moore, M.D. Ketchum, *J. Phys. Chem.* **68** 214 (1964)
- 33) N.C. Yang, S. Murov, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2852 (1966)
- 34) K.H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Tetrahedron Letters* 1143 (1964)
- 35a) M. Cereghetti, W. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **43** 354 (1960)
- b) O.L. Chapman, 文献 4. Vol. 1, p. 323 (とくに p. 371)
- 36) M.J. Jorgenson, N.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1698 (1963)
- 37) E. Paternò, G. Chieffi, *Gazz. Chim. ital.* **39** 341 (1909)
- 38) G. Büchi, C.G. Inman, E.S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4327 (1954)
- 39) D.R. Arnold, R.L. Hinman, A.H. Glick, *Tetrahedron Letters* 1425 (1964)
- 40) N.C. Yang, M. Nussim, M.J. Jorgenson, S. Murov, *Tetrahedron Letters* 3657 (1964)
- 41) N.C. Yang, M. Nussim, D.R. Coulson, *Tetrahedron Letters* 1525 (1965)
- 42) P. de Mayo, J.B. Stothers, W. Templeton, *Can. J. Chem.* **39** 488 (1961)
- 43) J.S. Bradshaw, *J. Org. Chem.* **31** 237 (1966)
- 44) 笹島, 志摩, 桜井, 日化 **86** 1299 (1966)
- 45) H. Sakurai, K. Shima, I. Aono, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 1227 (1965)
- 46) E.H. Gold, D. Ginsburg, *Angew. Chem.* **78** 207 (1966)
- 47) S. Toki, K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 760 (1965)
- 48) C.H. Krauch, W. Metzger, G.O. Schenck, *Chem. Ber.* **99** 1723 (1966)
- 49) L.A. Singer, P.D. Bartlett, *Tetrahedron Letters* 1887 (1964)
- 50) G. Büchi, J. T. Kofron, E. Koller, D. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 876 (1956)
- 51) J. Saltiel, R.M. Coates, W.G. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2745 (1966)
- 52) J.C. Sheehan, R.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5277 (1964)
- 53) 文献 3. p. 383
- 54) A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* 387 (1944)
- 55) C.H. Krauch, S. Farid, G.O. Schenck, *Chem. Ber.* **98** 3102 (1965)
- 56) P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2344, 2454

- (1962)
- 57) D. Valentine, N.J. Turro, G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5202 (1964)
 - 58) E.J. Corey, J.D. Bass, R. Le Mahien, R.B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5570 (1964)
 - 59) P. de Mayo, *Pure Appl. Chem.* **9** 597 (1964); P. de Mayo, H. Takeshita, *Can. J. Chem.* **41** 440 (1963)
 - 60) R.C. Cookson, *Pure Appl. Chem.* **9** 575 (1964)
 - 61) O. Jeger, K. Schaffner, H. Wehrli, *Pure Appl. Chem.* **9** 555 (1964)
 - 62) S. Bodforss, *Ber.* **51** 214 (1918)
 - 63) W. Reusch, C.K. Johnson, J.A. Manner, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2803 (1966)
 - 64) C. Lehmann, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **45** 1013 (1962)
 - 65) H. Wehrli, C. Lehmann, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **47** 1336 (1964)
 - 66) H.E. Zimmerman, B.R. Cowley, C. Tseng, J. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 947 (1964)
 - 67) C.K. Johnson, B. Doming, W. Reusch, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3894 (1963)
 - 68a) E.F. Ullman, W.A. Henderson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5050 (1964)
 - b) E.F. Ullman, J.E. Milks, *ibid.* **86** 3814 (1964)
 - 69a) E.F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3529 (1963)
 - b) J.M. Dunston, P. Yates, *Tetrahedron Letters* 505 (1964)
 - 70) A. Padwa, R. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1518 (1966)
 - 71) H.E. Zimmerman, D.I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4527 (1962); *ibid.* **83** 4486 (1961)
 - 72) H.E. Zimmerman, 文献 4, Vol. 1, p. 183.
 - 73) H.E. Zimmerman, J.S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1436 (1964)
 - 74) D.I. Schuster, D.J. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1825 (1966)
 - 75) D.I. Schuster, C.T. Polowczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1722 (1966)
 - 76a) P.J. Kropp, W.F. Erman, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2456 (1963)
 - b) P.J. Kropp, *ibid.* **86** 4053 (1964)
 - 77) P.J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 4779 (1963)
 - 78) H.E. Zimmerman, R.G. Lewis, J.J. McCullough, A. Padwa, S.W. Staley, M. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 159, 1965 (1966)
 - 79) O.L. Chapman, J.B. Sieja, W.J. Welstead, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **88** 161 (1966)
 - 80) O.L. Chapman, T.A. Rettig, A.A. Griswold, A.I. Dutton, P. Fitton, *Tetrahedron Letters* 2049 (1963)
 - 81) H.E. Zimmerman, J.W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4036 (1964)
 - 82) B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **46** 2473 (1963); H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **46** 678 (1963)
 - 83) B.H. Barton, G. Quinkert, *J. Chem. Soc.* 1 (1960)
 - 84) H. Hart, P.M. Collins, A.J. Warring, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1005 (1966)
 - 85) N.C. Yang, M.J. Jorgenson, *Tetrahedron Letters* 1203 (1964)
 - 86) K.J. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1210 (1963)
 - 87) K.J. Crowley, R.A. Schneider, J. Meinwald, *J. Chem. Soc.* 571 (1966)
 - 88a) M.J. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3463 (1966)
 - b) M.J. Jorgenson, C.H. Heathcock, *ibid.* **87** 5264 (1965)
 - 89) G.W. Griffin, E.J. O'Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4148 (1962)
 - 90) H.E. Zimmerman, H.G.C. Durr, R.G. Lewis, S. Bram, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4149 (1962)
 - 91a) P. de Mayo, J.B. Stother, R.W. Yip, *Can. J. Chem.* **39** 2135 (1961)
 - b) G. Büchi, N.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2319 (1957)
 - 92) L.P. Tenny, D.W. Boykin, Jr., R.E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1835 (1966)
 - 93) R. Srinivasan, 文献 4, Vol. I. p. 83
 - 94) R. Srinivasan, S.M.E. Kellner, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5891 (1959)
 - 95) H.M. Frey, *Chem. Ind.* 947 (1966)
 - 96) C.D. Gutsche, C.W. Armbruster, *Tetrahedron Letters* 1297 (1962)
 - 97) G. Quinkert, K. Opitz, J. Weinlich, *Angew. Chem.* **74** 507 (1962); G. Quinkert, K. Opitz, W.W. Wiersdorff, J. Weinlich, *Tetrahedron Letters* 1863 (1963)
 - 98) N.J. Turro, P.A. Leermakers, H.R. Wilson, D. C. Neckers, G.W. Byers, G.F. Vesley, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2613 (1965); N.J. Turro, W.B. Hammond, P.A. Leermakers, *ibid.* **87** 2774 (1965)
 - 99) H.U. Hostettler, *Tetrahedron Letters* 1941 (1965)
 - 100) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1546 (1959)
 - 101) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1647 (1965)
 - 102) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5541 (1959)
 - 103) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2604 (1959)
 - 104) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2601 (1959)
 - 105) R. Srinivasan, S.E. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1647 (1965)
 - 106) A. Butenandt, L. Poschmann, *Chem. Ber.* **77** 394 (1944)
 - 107) H. Wehrli, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **45** 385 (1962)