脂肪族ジアゾ化合物の光分解による カルベンの化学

右 田 俊 彦*・安 藤 亘*

Chemistry of Carbenes Formed by Photolysis of Aliphatic
Diazo Compounds.

Toshihiko MIGHTA* and Wataru ANDO*

脂肪族ジアゾ化合物が光分解あるいは熱分解によって窒素を放ち、カルベンを発生することはよく知られている^{1,2)}。もしジアゾ化合物が純粋に単離されるか、あるいは少なくとも溶媒中に溶液としてたくわえることができる場合は、この反応は反応系内に強いアルカリや、反応性の高い有機金属化合物などを含まないので、カルベンの化学的挙動を探索するためには α -脱離の方法よりも都合のよいカルベン発生法である。種々の型の脂肪族ジアゾ化合物(ジアゾアルカン、アリールジアゾメタン、ジアゾケトン、ジアゾエステル)がカルベンの化学の研究に多く用いられている所以である^{*1)}。

一方ジアゾメタンと異性体関係にある化合物として、ジアジリンとイソジアゾメタン^{2,3)}が知られている。

このうちジアジリン(環状ジアゾメタンと呼ばれることがある)は最近になって合成され、赤外吸収スペクト

ル⁴⁾や双極子モーメント⁵⁾の測定からこれが環状構造をもつことが明かとなった。これに対してジアゾメタンの CNN 結合は直線構造をなしていることはよく知られたところである²⁾。

ジアゾメタンをはじめとするジアゾアルカンは可視部(412 m μ 付近)に吸収をもち、酸などの親電子試剤ときわめて容易に反応する。またオレフィン、ことに二重結合と共役しうる陰性基をもつオレフィンに対して 1,3-双極付加を行なう。前者は酸のエステル化手段として有名な反応であり、後者はピラゾール、ピラズリン環の合成に用いられ、広く研究されている⁶⁾。

これに対してジアジリンは無色であり(321 m μ 付近に吸収をもつ)、酸をはじめとする親電子試剤に対して安定であり、また 1,3-双極付加体をつくることは知られていない^{*2)}。

ジアジリンはしかしジアゾメタンと同様に光分解してメチレンを発生する⁷⁾。したがってジアゾメタンに対して反応しやすい媒質の中でメチレンを発生させる場合にはよい先駆体となりうるであろう^{*3)}。

本稿では、ジアゾアルカンならびにジアジリン類の合成法を紹介し、ついでこれらの分解(主として光分解)によるカルベン化学の研究について若干の知見をまとめて紹介する。ただし前者の解説についてはすでに懇切な紹介がある⁸⁾のでここでは、簡単にのべるにとどめる。

* 群馬大学工学部応用化学()

* Department of Chemistry, Faculty of Technology, Gunma University ()

*1) 同様なカルベン源にはケテンがあるが、CH₂CO 以外にはほとんど用いられていない。種々の構造をもつケテンの合成、単離が困難だからである。

*2) β -位に酸素原子をもつジアジリン誘導体は酸に対して反応しやすい。E. Schmitz, A. Stark, C. Hörig, *Chem. Ber.* **98** 2509 (1965); E. Schmitz, C. Hörig, C. Gründemann, *Chem. Ber.* **100** 2093 (1967)

ジアジリンの付加反応については文献 6) 参照。

*3) しかし、ジアジリンの光分解にあたっては、少なくとも一部はジアゾメタンを経てメチレンを生ずるという報告がある⁹⁾。

I. 脂肪族ジアゾ化合物の合成

ジアゾアルカンはニトロソアミノ化合物, $\text{RCH}_2\text{N}(\text{NO})\text{X}$ を塩基と処理するのが最も一般的な方法である。ニトロソメチルウレタン⁹⁾, あるいはN-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド¹⁰⁾からのジアゾメタンのエーテル溶液の製法はよく知られたところである。ニトロソメチル尿素からジアゾメタンを気体の状態で単離する方法も提唱されている¹¹⁾。

より高位のジアゾアルカンの合成には Adamson と Kenner の方法が便利である¹²⁾。アミンをメシチルオキシドあるいはプレゴンに付加させたのち、亜硝酸で処理するとニトロソアミノ化合物を与える。これを精製したのち適当なアルコールで処理するとジアゾアルカンが発生する。用いる反応装置を適当な減圧に保って行なえば、ジアゾアルカンを揮発させて寒剤で冷したトラップに捕集単離することができる。

また Reimlinger はシュウ酸アミドのジニトロソ化合物をアルコールで処理して、ジアゾアルカンを高収率で得ている¹³⁾。

アルデヒドのトシルヒドラゾンをアルカリと共に熱するとジアゾアルカンを生ずるが、多くの場合反応条件でジアゾ化合物が熱分解するので、単離合成の目的にはつかえない。しかしヒドラゾンの合成が比較的容易であるので、熱分解で生ずるカルベンの化学的挙動を試験的にしらべるのにしばしば用いられる。

一方トシルヒドラゾンをブチルリチウムと反応させるとトシルヒドラゾンのリチウム塩がえられる。これを真空中で熱するとジアゾアルカンを生じ、これを単離することができる¹⁴⁾。

以上にのべたいずれの方法も一置換メチレン $\text{RCH}:$ の先駆体となる第一ジアゾアルカン RCHN_2 の合成には適用しうが、第二ジアゾアルカン R_2CN_2 の合成には適当でない。現在までのところ第二ジアゾアルカンを収率よく合成するすぐれた方法は見出されていないといっても過言ではないであろう。Day らはケトンのヒドラゾンを酸化銀あるいは酸化水銀によって酸化する方法¹⁵⁾に改良を加え、反応を 0.05 当量のエタノール性カリ存在下に $0\sim 15^\circ\text{C}$ で行なうことによって辛うじて満足すべき結果を得た¹⁶⁾。すなわちアセトンのヒドラゾンからジメチルジアゾメタンを 15% の収率でえている。

また、トシルヒドラゾンのリチウム塩の熱分解によって一般の第二ジアゾアルカンをつくる試みはたかだか 5% の収率におわったが、2,2,4,4-テトラメチルシクロブタノンからは相当するジアゾ化合物がよい収率でえられている¹⁷⁾。

このようにして単離されたジアゾアルカンはかなり安定であり、たとえば筆者の経験ではジアゾイソブタンは気相室温(暗所)に一昼夜たっても 10% 以下しか分解しない。またジメチルジアゾメタンも室温において数時間は安定であるという¹⁸⁾。

その他のジアゾ化合物の合成については総説⁶⁾に述べられているので、ここでは省略させていただく。ただ活性メチレンをもつ化合物に p-トシルアジドをジエチルアミンやトリエチルアミン存在で作用させる反応は、種々複雑な構造をもつジアゾ化合物の合成に便利であると考え付記しておく。

II. ジアジリン類の合成

カルボニル化合物にアンモニアとクロロアミン(アンモニアと次亜塩素酸 t-ブチルからつくる)を働かせてえられるジアジリジン²⁰⁾を重クロム酸塩、あるいは酸化銀で酸化するとジアジリン類を生ずる。カルボニル化合物としてはアルデヒド^{20, 21)}でもケトン²²⁾でもよい。

ケトンから出発すると、相当するジアゾアルカンでは合成が困難であった二置換メチレン $\text{R}_2\text{C}:$ の先駆体を単離することができる。このことはジアジリンをカルベン源として用いる大きな利点であるといえる。

ある種のジアジリンは相当するカルボニル化合物の *t*-オクチルイミンにジフルオールアミンを作用させてつくることができる。ジアジリン自身および陰性基をもった芳香環を置換基としてもつジアジリンが収率よくえられる²⁴⁾。

ジアジリン自身はメチレンビスホルムアミドの加水分解で生ずるメチレンジアミンをアルカリ性で次亜塩素酸塩で酸化することによってもつくることができる²⁵⁾。

最も簡単なジアジリン自身は爆発性をもつ²⁶⁾が、高位のジアジリンは相当するジアゾアルカンよりは取り扱いが容易であろうと思われる。たとえばジメチルジアジリンは蒸留することができ、21°C/755mm の沸点が記載されている²²⁾。

III. 脂肪族ジアゾ化合物の光分解

脂肪族ジアゾ化合物を種々の物質中で光分解し、生ずるカルベンの反応についてしらべられている。そしてこれらはすでに Kirmse の成書に詳しく述べられている¹⁾。ここではカルベンの行なう反応を次の三つにわけて、それぞれについて、最近の研究を紹介することにする。

1. C-H 挿入反応, 2. 付加反応, 3. 分子内反応

用いた光の波長による影響はジアゾメタンについて、しばしばしらべられているが大きな影響はみられない。ここでは、特に指定のないかぎり、中高圧水銀灯あるいはタングステン灯を光源として用いたものと考えてよい。

1. C-H 挿入反応 ジアゾメタンの光分解で生ずるメチレンは非常に反応性に富み、種々の炭化水素中の溶液で反応を行なうと、溶媒の C-H 結合に無差別に反応して挿入生成物を与える^{26, 27)}。

ところが反応を気相中で行なうと、選択性がやや認められ、炭化水素の第1 C-H の反応性を 1.0 とすると、

第2 C-H は 1.2 第3 C-H は 1.5 の速さでメチレンの攻撃をうける²⁸⁾。一方ジアジリンをメチレン源として用いるときは、第2 C-H と第1 C-H の反応性の比は 1.5 となる^{28, 29)}。Frey らはこのことから、ジアジリンの光分解で生ずるメチレンはジアゾメタンからのそれよりやや反応性が小さく選択性に富むと述べている³⁰⁾。

メチレンの C-H 挿入反応の機構については、三中心型の遷移状態を通る一段階反応が一般に容れられている。メチレンを 2-メチルプロペン-1-¹⁴C に反応させて生ずる挿入生成物 2-メチルブテン-1 の ¹⁴C の 92% は1位に存在する³⁰⁾。このことは挿入反応がおこるときにアリル転位が予想されるような中間体(カルボニウムイオンとかラジカル)を経る多段階の過程は考えにくいことを示す。

ところがジアゾ酢酸、ジアゾマロン酸エステルの光分解で生ずるカルボアルコキシカルベンによる挿入反応はメチレンのそれに比べるとかなり選択性に富む³¹⁾。

表 1 はそれぞれのジアゾ化合物から発生するカルベンに対する各 C-H 結合の相対的反応性を示す。

表 1 カルベンに対する C-H 結合の反応性

炭化水素	比較する C-H 結合	CH ₂	.CHCO ₂ C ₂ H ₅	C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂
2,3-ジメチルブタン	3°/1°	1 2	2 9	12 5
イソブタン	3°/1°	1 5(気相)	3 1	21 0
n-ブタン	2°/1°	1 2(気相)	2 3	8 4

Doering ら³¹⁾の考えによれば、陰性基をもつカルベンの挿入反応において、第三および第二水素がいちじるしく活性になるのは、挿入反応の遷移状態がカルベンのもつ陰性基の電子吸引効果のために次式に示すような極性構造の寄与の大きい状態になるためであるとして説明される。

基質の炭化水素の攻撃位置は電子密度が乏しい状態になる(つまりカルボニウムイオン性を帯びる)ので、電子供与性のアルキル基が多く結合している位置が活性化されるのである。

*4) たゞし、文献 8) 参照。またケテンの光分解においては選択性はさらに高く、第1, 第2, 第3 C-H の反応性の比は 1 2 7 とされている。そして興味あることに挿入反応の活性化エネルギーは第1 C-H への反応においてもっとも小さいという結果がえられている²⁹⁾。

これに関連して Sauer, Kiesel の行なった橋頭位 C-H の反応性に関する研究は興味深い³²⁾。もし遷移状態において基質側がカルボニウムイオン性を帯びるならば、橋頭位の第3 C-H は一般の第3 C-H にくらべて反応性は低くなるであろう。橋頭位にカルボニウムイオンを生ぜしめることは困難だからである。ジアゾ酢酸エチルをノルトリシクレン存在下に光分解し、カルボエトキシカルベンがノルトリシクレンの各位置に挿入して生ずる生成物の生成比をしらべたところ次式に示すようになった。

生成比を基質中の同等の C-H 結合の数で補正して、各 C-H 結合の相対的反応性を求めると、メチレン C-H (第2 C-H) の反応性を 1.0 とするとき、生成物 (2) を与える橋頭 C-H (第3 C-H) の反応性は 0.4、三員環をなす橋頭 C-H はさらにやや反応性が低い。この反応性の関係は一般の第3 および第2 C-H のそれとは逆であり、明かに橋頭位は不活性である。またシクロヘキサンとの競争反応によって、ノルトリシクレンのメチレンの反応性はシクロヘキサンのそれより低い (0.67 倍) ことがわかった。これはおそらくカルベンの C-H 結合への接近が立体障害をうけているためであろうと考えうる。しかし橋頭位へのカルベンの接近が、より以上に大きく立体障害をうけているとは考えにくい。そこでこれらの橋頭位の不活性は、橋頭位へのカルボエトキシカルベンの挿入反応の遷移状態が Doering の提唱したような極性構造の寄与の大きい状態をとりにくいと考えられることができる。

さきにも述べたように、メチレンの挿入反応は液相反応におけるよりも気相における方が選択性に富む。

Richardson²⁷⁾ はこれを攻撃試剤であるメチレンのスピ状態の差によって説明した。すなわち液相では、光分解によって生じた一重項メチレンが炭化水素と衝突して反応するが、気相では衝突頻度が十分大きくないので、一重項状態から三重項状態へ遷移が併発する³³⁾。三重項メチレンは一重項メチレンより安定であり、より選択的に C-H 結合を攻撃する。したがって気相では一重

項メチレンによる無差別攻撃と、三重項メチレンの選択的攻撃の双方が併行するので、みかけの選択性が多少上がるわけである。

一方 Kopecky, Hammond, Leermakers は溶液中ジアゾメタンを光増感分解し、直接の光分解でえられるメチレンとは異った反応性をもつメチレンを発生させることに成功した³³⁾。彼等はこれをそのオレフィンに対する反応性から三重項メチレンであると提唱した。ベンゾフェノンを増感剤として用いた三重項メチレンの生成過程は次のように示される。

光増感反応によってえられたメチレンと飽和炭化水素との反応はまだくわしくしらべられていないが、同様な方法でジアゾマロン酸エステルからえられるカルベンと 2,3-ジメチルブタンの反応について 表 2 のような結果がえられている³⁴⁾。

表 2 ジカルボメトキシカルベンと 2,3-ジメチルブタンの反応生成物 (収率%)

反 応 条 件	挿入生成物	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	直接光分解	46%	痕 跡
$\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	Ph_2CO 存在の光分解	13%	23%
			38%

増感剤存在では明かに挿入生成物が減少しており、その代りにマロン酸エステルおよび 1,1,2,2-テトラカルボメトキシエタンが生成している。このことは増感剤存在下に生じたカルベンが三重項であると考えて説明することができる。三重項カルベンは二つの不対電子をもつビラジカルであるので、遊離基が行なうような反応を行なうと期待しうる。この場合、ジカルボメトキシメチレンビラジカルが 2,3-ジメチルブタンから水素をひきぬき、ジカルボメトキシメチル遊離基を生ずる。この遊離基は二つのカルボメトキシ基の共役効果のため比較的安定であり、溶液中でもかなりの程度会合反応を行なうことができる。上述の生成物の生成過程は次のように書ける。

したがっていわゆる“挿入生成物”も、一重項カルベン

*5) 気相における三重項カルベンの生成については付加反応の節でくわしく述べる。

の場合と異なり、次のように溶媒のかごの中にあるラジカル同志が会合して生ずる可能性が十分考えられる。

増感剤存在下に生成した挿入生成物の異性体分布から見積った各 C-H 結合の相対的反応性は $3^\circ/1^\circ$ が 20, $2^\circ/1^\circ$ が 5~6 であり³⁴⁾, 一重項カルベンの場合 (表 1) に比してやや選択性に富むように思われる*6)。

2. 不飽和化合物への付加反応 ジアゾ化合物をオレフィン存在で光分解を行なうと、カルベンが二重結合に付加した形のシクロプロパン誘導体を与える。この生成物の生成過程には二つの可能性を考えることができる。

過程 A) ではジアゾ化合物の光分解で生ずるカルベンが二重結合に付加してシクロプロパン環を形成する。一方過程 B) ではジアゾ化合物が熱的あるいは光の作用下にオレフィンに 1,3-付加を行ない、生ずるピラゾリン誘導体が光の作用下に分解し窒素とシクロプロパン環を与える。非共役オレフィンに対してはジアゾ化合物の熱的 1,3-付加はきわめて遅いので⁴⁾, 熱的付加が先ずおこるという可能性は考えなくてもよいが、光の作用で励起されたジアゾ化合物がオレフィンに付加することも考えられるし、ピラゾリン類が光の作用下に窒素を放って分解し、高収率でシクロプロパン環を与える反応も知られている³⁵⁾ので、過程 B) の可能性はそう簡単には排除できないように思われる。しかしこの点の区別を証明する積極的かつ系統的研究はないままに、オレフィン存在下のジアゾ化合物の光分解反応の解析は過程 A) にもとづいてすすめられているのが一般である。

オレフィンへの付加について、もっとも広汎に研究されているのはその立体化学である。Skeil らはジアゾメタンを十分過剰の *cis*-ブテン-2 中気相あるいは液相で光分解したところ、*cis*-1,2-ジメチルシクロプロパンが、メチレンの C-H 挿入によって生じたと思われる生成物

と共に生成した。そして未反応の *cis*-ブテン-2 に幾何異性化は起こっていない³⁶⁾。すなわちこの反応全体においてオレフィンの立体配置を変化せしめるような過程は全く含まれていないことがわかった。また *trans*-ブテン-2 との反応においても同様なことがたしかめられ、オレフィンの付加は立体特異的であることがみとめられた。

ところが、気相における反応をさらに詳細に検討すると、生成物分布、立体選択性が反応系の圧力に關係することがわかつた^{37,38)}。たとえば *cis*-ブテン-2 存在下のジアゾメタンの光分解を反応系の圧力 50 mm 以下で行なうと上式に示した生成物のほかに、*trans*-1,2-ジメチルシクロプロパン、*trans*-ペンテン-2 および 2-メチルブテン-1 がかなりの量生ずる。反応系の初圧が大きくなるにしたがってこの三つの生成物および 2-メチルブテン-2 の生成量は減少し、*cis*-1,2-ジメチルシクロプロパンの生成量がます。初圧が 200 mm 以上ではもはや大きな変化はみとめられない。この様子を図示すると図 1 のようになる。

図 1 ジアゾメタンの *cis*-ブテン-2 中の光分解生成物の圧力依存

この現象は次のように説明される。ジアゾ化合物から発生したメチレンはブテン-2 に対して付加と C-H 挿入を行ない、三種の生成物を与える。これらの反応は、生成熱の高いメチレン (+86 kcal/mol)³⁹⁾ が消失する反応であるので著しく発熱であるが、気相ではこの余剰エネルギーは生成物分子が担ったままある寿命存在することになる。(反応 [1],[2],[3], ただし * 印は余剰エネルギーを担った分子を示す)

*6) しかしこの値は三重項カルベンに対する相対的反応性を正しくあらわしているかどうかは疑問である。炭化水素から水素をひきぬかれて生ずる遊離基 R $\cdot$ のすべてが挿入生成物になっているとは考えにくいからである。

他分子がこの活性化された分子と衝突することによって余剰エネルギーが奪われれば、活性化分子は安定化しそれぞれ生成物として反応混合物中にのこる(反応[4],[5],[6])。

しかし反応系の圧力が低く、つまり衝突頻度が大きくないときは余剰のエネルギーをもつ分子は2次的な異性化をおこしうる。反応[1]で生じた *cis*-1,2-ジメチルシクロプロパン分子のもつ余剰エネルギーが反応[7],[8],[9],[10]の活性化エネルギーより大きいときは、これらの反応が反応[4]と併行しておこる。

したがって圧力がある程度以上(200 mm)高いときは、生成物のほとんどは反応[4],[5],[6]によって導かれる。同様な研究は種々のオレフィンに対して行なわれているが、この生成物の圧力依存は反応によって生ずる余剰エネルギーを担った分子の2次的変換によるものであって、カルベンとの反応性とは直接関係がないのでここでは詳しくは述べない。しかるべき文献³⁹⁾を参照していただきたい。ところでジアゾメタンと *cis*-ブテン-2の混合物にカルベンに対して不活性な気体(窒素, アルゴン, 四フッ化炭素)を加え圧力をさらに増加させ 2100~3200 mm で光分解を行くと, *trans*-1,2-ジメチルシクロプロパンの生成量は再びふえてくる⁴⁰⁾。そしてこのと

き酸素を存在させると *trans*-1,2-ジメチルシクロプロパンの生成量は著しく減る。

さらに興味あることは、少量のブテン-2 とジアゾメタンの混合物を大量の窒素で希釈し、560~760 mm の圧力で光分解を行なって生ずる 1,2-ジメチルシクロプロパンは *cis*-, *trans*-ブテン-2 のどちらを基質としてもトランス異性体を圧倒的に多く含んでいる。つまり付加は立体選択的であるが立体特異的ではない^{*7)}。しかしブテン-2 とジアゾメタンだけの系で同様な圧力で光分解するときおこる付加は立体特異的である⁴¹⁾。この様子を表 3 に示す。

この結果によって、この場合付加の立体特異性が失われるのはカルベンに対して不活性な気体の存在によることがわかる。この不活性気体の影響は光分解によって生じた一重項メチレンが不活性気体分子との衝突によってエネルギーを奪われ、より安定な三重項カルベンに変わったためであるとして説明された。

表 3 メチレンの付加におよぼす不活性気体の影響

反 応	混 合 物			1,2-ジメチルシクロプロパン異性体生成比	
	ブテン-2 mmHg	ジアゾメタン mmHg	窒素 mmHg	<i>cis</i>	<i>trans</i>
<i>cis</i> . 370		400	0	100	12
<i>trans</i> 370		293	0	10	100
<i>cis</i> . 0.6		5.9	760	15	100
<i>trans</i> . 2.1		5.1	563	10	100

一重項カルベンの付加は一段階の協奏機構でおこり(シス付加)、このためオレフィンの立体配置は保持されると考えられている。

三重項カルベンがオレフィンに付加してシクロプロパン環をつくるためには、途中で電子1個のスピンを反転させなくてはならないので、一段階の協奏機構では進みにくい。カルベンがオレフィン結合のどちらかの炭素に結合して生ずるビラジカル中間体において電子スピンの反転がおこり、はじめてシクロプロパン結合が形成される。このスピン反転の過程がビラジカルにおける内部回転よりおそければビラジカルにおける立体的特性は失われ、したがって付加生成物は立体特異的でなくなる。

*7) 立体選択的および特異的の定義については Elie "Stereochemistry of Carbon Compounds" Mc Graw-Hill (1962) 参照

高压下の反応にみられる酸素の影響は、ビラジカルが反応中間体に含まれることを支持する。ジアゾメタンの気相における水銀増感分解⁴²⁾、液相におけるベンゾフェノン光増感分解³³⁾で生ずるメチレンのオレフィンへの付加も立体特異性に乏しい^{*8)}。いずれも三重項メチレンの付加が立体特異的でないことを支持する事実である。

ところで一重項カルベンが不活性気体との衝突によって三重項カルベンになるとすると、溶液中のブテン-2とジアゾメタンの反応系では、付加は立体特異的でないはずである。ジアゾメタンの光分解によって生じたメチレンがオレフィン分子と遭遇するまでには、多くの溶媒分子との衝突を経ていると考えるのが至当だからである。しかし事実はこれに反することは、はじめにのべた Skell の実験が示すとおりである。

cis-ブテン-2 とジアゾメタンの反応系において、*trans*-1,2-ジメチルシクロプロパンの生成量と *cis*-ペンテン^{*9)}の生成量の比を、攻撃試剤メチレン中三重項メチレンの占める割合の尺度とみなし、不活性気体を

図2 *trans*-1,2-ジメチルシクロプロパンと *cis*-ペンテン-2 の生成比の圧力依存

Liq は液相中の反応結果を示す。
ケテン (下図) についても同様なことが観察される。

*8) しかし *cis*-オレフィンからも *trans*-オレフィンからも全く同じ生成物を与えるというほど完全に非特異的ではない。

*9) C-H 挿入生成物であり、生成量はこの条件では圧力に依存しない。

含む種々の圧力で光分解を行ないこの比の変動をしらべると、初圧がほぼ一気圧まではこの比は漸次増大し、それ以上に高压であるとこえて減少してゆく。溶液中の反応を高压極限下の条件と考えると 図2 のような変化を示す⁴³⁾。

このことは三重項メチレン (非立体特異性が三重項メチレンに起因するとしても) の生成について [11] 式のような過程を考えたのでは説明しえない。Rabinovitch ら⁴³⁾はこれについて 図3 に示すような過程を考えた。

図3 一重項および三重項メチレンの生成

図において 1S はジアゾメタンの一重項励起状態をあらわし、その右肩につく n および 0 の添字はその励起分子における振動の励起および基底の状態をあらわす。 $^3T^m$ はジアゾメタンの三重項励起状態で振動状態が m レベルにある分子を示す。 T および S は不活性な分子をあらわす。一重項メチレンは $^1S^n$ 、三重項メチレンは $^3T^m$ の分解によって生ずるものとし、その分解速度定数を k_s, k_t とする。 ω は衝突の頻度を示しそれに係数 α, β, r を乗じた速さで、それぞれ衝突による安定化がおこるものとする。そして一重項状態から三重項状態への変換はメチレンにおいて衝突によっておこるのではなく $^1S^0 \xrightarrow{k_t} ^3T^m$ を通じておこると考える。そうすると三重項メチレンと一重項メチレンの生成比は次式で示される。

$$\left(\frac{CH_2 \uparrow \uparrow}{CH_2 \downarrow \downarrow} \right) = \frac{\alpha k_t k_s \omega}{k_s (k_t + r \omega) (k_t + k_{fc} + \beta \omega)}$$

反応系の圧力は ω の大小に対応する。上式の値は ω がきわめて小さくなるときも、また無限大に近くなるときも共に零に近づく。すなわち圧力はあまり小さくても

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{CH_2 \uparrow \uparrow}{CH_2 \downarrow \downarrow} \right) = 0 \quad \text{また} \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left(\frac{CH_2 \uparrow \uparrow}{CH_2 \downarrow \downarrow} \right) = 0$$

あまり大きくても、一重項メチレンが生成する割合は大きくなる。実験によれば最も三重項メチレンの割合が大きくなるのは圧力がほぼ一気圧のところであり (図2), Anet ら⁴⁴⁾が著しい立体化学的特徴を見出したときの反応条件 (表3) がこれに近い。

ジアゾ酢酸エステルを溶液中ブテン-2 存在下で光分解したときも、生じたカルベンがシス付加をした生成物

がえられる⁴⁴⁾。

cis-または *trans*-4-メチルペンテン-2 中ジアゾマロン酸エステルを光分解するときも、カルベンの立体特異的付加が観察される。しかし反応をベンゾフェノン存在下に行うときは、付加は立体特異的でなくなる³⁴⁾。表4はその結果を示している。すなわちベンゾフェノン存在下

表4 ジカルホメトキシカルベンの付加

反応混合物	生成物分布		
	(5)	(6)	収率(%)
(4) +	92	8	39.8
(4) +	10	90	24.3
(4) + + Ph ₂ CO	10	90	43.0
(4) + + Ph ₂ CO	14	86	—

では *cis*-オレフィンからも *trans*-オレフィンからも *trans* 異性体(6)が多く生成する。これもやはり光増感分解によって三重項カルベンが生成したことを示すものと考えられる。

cis-4-メチルペンテン-2 とジアゾマロン酸エステルの系で、反応を不活性溶媒ヘキサフルオロベンゼン中種々の希釈度で行ったところ、溶媒濃度が90モル%以上では、付加の立体特異性が急に低下することがみとめられた⁴⁵⁾。希釈率が十分大きいときは溶液中であっても三重項カルベンが生成することになり、さきの Rabinovitch らのジアゾメタンの光分解の場合と対比させて注目すべき事実であるが、十分な説明はなされていない。

アリールジアゾメタンの光分解ではさらに複雑である。アリールカルベンの付加は立体特異的でないようにうけとられているが、実際の例をみると必ずしもそうで

ない。フェニルジアゾメタンとブテン-2 の反応系では、付加体の97%はシス付加生成物である⁴⁶⁾。ジフェニルジアゾメタンをカルベン源とするときは、*cis*-ブテン-2 からは87%、*trans*-ブテン-2 からは90%の割合でシス付加の生成物を与える⁴⁷⁾。立体選択性はやや劣るが、どちらかという立体特異的であるというべきであろう。

9-ジアゾフルオレンをマレイン酸エステル中で光分解すると65%の収率で *trans* 異性体が、フマル酸エステルからも85%の収率で *trans* 異性体を生ずる。これは非立体特異的であると思われる⁴⁸⁾。しかしフルオレニリデンがブテン-2 に付加して生ずる付加体の *cis*, *trans* 異性体が光化学的にたがいに異性化することが知られている⁴⁹⁾ので、類似の系では付加の立体化学を論ず

るには慎重を要する。9-ジアゾフルオレンと4-メチルペンテン-2 の系をヘキサフルオロベンゼン中で行うと希釈度に応じて立体特異性は低下するという⁵⁰⁾。

ジアゾ化合物(7)、および(8)の光分解で生ずるカルベンはブテン-2 に立体特異的に付加する⁵¹⁾。しかもこれらのジアゾ化合物から生ずるカルベンの基底状態は三重項であり、光分解溶液中にこれが存在することは ESR スペクトルによって確かめられている⁵²⁾。

以上ジアゾ化合物の光分解で生じたカルベンの付加の立体化学について種々の例を示したが、反応条件やカルベンの構造によって事情はかなり複雑であり統一的説明は容易でない。一重項は立体特異的に、三重項は非立体特異的に反応するという Skell の説は必ずしも常に適用してよいかどうか疑しい。さきに記したカルベンの付加の機構は Skell の説を説明するために考えられたものであるが、たとえば三重項カルベンがオレフィンに付加して生ずるピラジカルにおいて、スピン反転を伴う閉環が分子内部回転よりおそいことが前提とされているが、これが全く正しいとするきわめて積極的証拠はない⁵³⁾。また一重項カルベンは必ず三中心段階の付加を行なうかどうかということにも問題がある。たとえばジフェニルカルベンなどは一重項であっても付加反応においてピラジカル中間体をつくりうるかもしれない⁵⁴⁾。二つのフェニル基による共役効果がピラジカルを安定化し

うるからである。

とすれば非立体特異性の現象を必ずしも三重項カルベンの存在のみに帰する必要はないかもしれない。そしてまた、三重項カルベンは必ずしも非立体特異的付加をするとは限らぬかもしれない。おそらく今後のこの分野の研究は常にこの二つの疑問を念頭に入れて行なわれねばならぬであろう。

種々のオレフィンの構造とそのカルベンに対する反応性との関連については表 5 のような研究例がある⁴⁹⁾。

表 5 オレフィンのカルベンに対する反応性⁴⁹⁾

オレフィン	C(CO ₂ CH ₃) ₂	:CH(CO ₂ R)		CCl ₂
0.88	1	1	1
1	1	1	1
—	0.62	1.3	0.04
—	—	1.25	0.008
0.47	0.55	—	0.002
0.48	—	0.93	—
0.55	—	—	0.02
0.23	—	—	0.01

ジクロルカルベンの場合をのぞいては、オレフィンの二重結合炭素につくアルキル基を種々かえても反応性は大きく変化しない。強いというならば大きなアルキル基、分枝の多いアルキル基があると反応はおそくなるといえよう。つまり立体効果が主としてあらわれているようである。

芳香族溶媒中ジアゾ化合物を光分解すると、生じたカルベンによって芳香環が拡大される。たとえばトルエン中ジアゾ酢酸メチルを光分解すると次式に示すような生成物がえられる。

Baldwin はジアゾ酢酸エチルやアジド酸エチルを種々の混合芳香族溶媒中で熱分解 (129.6°C) し、生ずるカルベンやニトレンを芳香族化合物に競争的に反応させ、反応前後の芳香族溶媒の量の変化から、カルベンあ

るいはニトレンに対する各芳香族化合物の相対的反応性を求めた⁵⁵⁾。いずれの場合も電子供与基(-OCH₃, -CH₃)は芳香環を活性化し、電子吸引基(-F, -Cl, -CF₃)は反応性を減退させるが、その程度はきわめて小さい。カルボエトキシカルベンの付加に対する相対的反応性は σ_p 値との間に Hammett 式が成立し^{*10)}、その ρ は -0.38 にすぎない。置換基の極性効果が反応性に大きな影響がないことから、付加は [A] のような極性構造をもつ中間体を経るのではなく、[B] のような遷移状態を経る協奏機構で進むと考えた方がよい。

IV. 分子内反応

カルベンは一般にきわめて不安定な分子種であるために、カルベンの構造によっては他の分子との衝突以前に分子内で反応おこし安定な分子種に異性化する。アルキルカルベンはその典型的な例である。分子内反応の種類としては、主として次の四種があげられる。

- i) 分子内 C-H 挿入反応
- ii) 分子内付加反応
- iii) 転位 (β -位の水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基の移動)
- iv) 解裂

これらのうちのどの反応が主としておこるかは、カルベンの構造によるばかりでなく、カルベンの発生条件によっても左右される。

アルケニルジアゾメタンの光分解で生ずるカルベンは、分子内付加を行なうが、 β -位に水素があるときは主として水素移動がおこる^{56, 56A)}。

分子内付加は歪の多い分子をつくるのに用いることができる。たとえばアリルジアゾメタンを液相 -78°C で光分解すると、ブタジエンと共にビシクロブタンを生成する⁵⁶⁾。

また次のような例もある。

*10) もちろん、このようにして求めた相対的反応性は、カルベンが種々の位置（あるいは結合）に反応する速さの総和の比較でしかないので、 σ_p 値との関連を求める積極的根拠は乏しい。しかし、にもかかわらず、 σ_p 値を用いた Hammett 関係が成立することは興味あることである。

ジアゾアルカンあるいはジアジリン同族体を光分解して生ずるカルベンは主として i) および iii) の反応を行なう。*t*-ブチルジアジリンを気相で光分解するとき、反応系の圧力が低いとき (0.5~82 mm) は、次式に示す四種の生成物を与える。反応系の初圧がますにしたがっ

て 1,1-ジメチルシクロプロパンの生成量はまし、他三者の生成量は減る。

反応系にプロペンを加えて圧力を 1000 mm 以上にすると生成物はほぼ等量の 1,1-ジメチルシクロプロパンと、2-メチルブテン-2 だけとなり、他二者は生成しなくなる⁵⁸⁾。

この生成物の圧力依存は、メチレンの気相におけるオレフィンへの付加反応の場合と同様に説明することができる。すなわち光分解で生じたカルベンが分子内 C-H 挿入を行なって生じたジメチルシクロプロパン分子は余剰のエネルギーを担っており、衝突によって安定化されぬときはオレフィンへ異性化する。

圧力を十分高くしたときの 2-メチルブテン-2 の生成はしたがって、シクロプロパン環の開環によって生じたのではなく、生じたカルベンがメチル基の移動を行なって生じたものと思われる。その生成量はもはや圧力に無関係であるので、この反応は分子の衝突によっておこる反応よりははるかに速い過程である^{*11)}。希釈剤として用いたプロペンはカルベンに対して不活性な気体ではな

い。それにもかかわらずプロペンの量をまして全圧を高めても *t*-ブチルカルベンがプロペンと反応して生じたと思われる生成物を生成しないことは、分子内反応がきわめて速いことを示すものである。

ジアゾイソブタンについても同様な現象が観察された。この場合イソブチレンの生成は圧力増加に依存せず、メチルシクロプロパンは圧力と共にふえ、*cis*-、*trans*-ブテン-2、ブテン-1 はへる。ブテン-1 は圧力が充分高くなると生成しなくなるが、ブテン-2 は溶液中の反応でも生成する。下式の反応機構に基いてジアゾイソブタン-1-¹⁴C を用いて反応を行ない、生ずるブテン中の ¹⁴C 分布から、開環機構とメチル基転位の両過程で生ずるブテンの生成量を求めたところ、結局カルベンの行なう反応としては、圧力に関係なく H 移動が 60%、C-H 挿入が 32%、メチル基移動が 8% (*trans* : *cis* が 1.8 : 1) の割合でおこることがわかった⁵⁹⁾。

以上のようにアルキルカルベンはきわめて速かに炭化水素 C_nH_{2n} に変化するが、その生成物分布はカルベン先駆体の分解条件による。その様子を表 6 に示す。

ジアジリンの熱分解とトシルヒドラゾンのアルカリ分解はよく似た結果を与えるが、光分解は一般に、選択性に乏しい。光分解で生じたカルベンは熱反応で生じたカルベンより含有エネルギーが大きく活性化ためであろうかと考えられる。

より複雑なアルキルカルベンの化学については Kirnse がトシルヒドラゾンを出発物質として研究を行なっている⁶⁰⁾。それによると $\text{RCH}_2\text{CHR}'\text{CH:}$ 型のカルベンの分子内挿入はかなり立体選択的であり、*trans*-1,2-ジアシルプロパンを多く生ずる。このことは反応の遷移状態で C-CH: 結合と挿入をうける C-H 結合が重なる重なり配座をとると考えるとよく説明することができる。

*11) 生成期の 2-メチルブテン-2 もやはり余剰のエネルギーを担っている。しかしそれは 2-メチルブテン-2 の熱的変換のためには不十分なエネルギー量であるために、結局全部衝突によって安定化する。

表 6 アルキルカルベンの反応

カルベン	カルベン源	反応条件*	生成物分布 (%)					文献
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}:$	ジアジリン	気相, 光						60), 61)
		気相, 熱	23	38	35	4		60), 61)
	トシルヒドラゾン	NaOMe	3	67	30	少量		60)
			5	67	28	少量		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH-CH:}$	ジアジリン	気相, 光						61)
		気相, 熱	29	54	9	8	—	61)
		液相, 熱	46	54	0.5	0.3	—	61)
	ジアゾ化合物	気相, 光	49	51	—	—	—	62)
		液相, 光	37	55	5	3	少量	59)
		液相, 熱	52	34	5	5	0	59)
	トシルヒドラゾン	NaOMe	43	57	—	—	—	65)
			37	63	—	—	—	65)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}\ddot{\text{C}}\text{CH}_3$	ジアジリン	気相, 光						61)
		気相, 熱	21	70		9		61)
	トシルヒドラゾン	NaOMe	3	93		4		61)
			5	90		5		61)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}-\text{CH:}$	ジアジリン	気相, 光						58), 61)
		気相, 熱	51	49		0		61)
		液相, 熱	92	8		0		62)
	トシルヒドラゾン	NaOMe	80	20		—		61)
			92	7		1		61)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}-\ddot{\text{C}}-\text{CH}_3$	ジアジリン	気相, 光						61)
		気相, 熱	55	35		10		61)
	トシルヒドラゾン	NaOMe	51	48		<1		61)
			52	47		痕跡		61)

* 気相, 光は圧力 760 mm 以上, 熱分解は 160~170°C

カルベンのβ位の水素やアルキル基が移動すること, また水素はアルキル基より動きやすいことがわかったが

フェニル基もまたメチル基より移動しやすいことが次の例からわかる⁶⁴⁾。クミルジアゾメタンを光分解して生ずる炭化水素の異性体分布は次式に示すとおりである。

アルコキシ基もまた転位しうる。β,β-ジエトキシジアゾエタンを液相中光分解あるいは熱分解すると, *cis*-および *trans*-1,2-ジエトキシエチレンがその他の生成物と共に生ずる⁶⁵⁾。

ジアゾ酢酸エチルをイソプロピルアルコール中で光分解すると、生成物中エトキシ酢酸 イソプロピルが 39% の収率で見出された⁶⁶⁾。この化合物は光分解によって生じたカルボエトキシカルベンがエトキシ基の移動を行なって生じたケテン誘導体にイソプロピルアルコールが作用して生成したと考える。

置換基をもつジアゾアルカンの分解によって生ずるカルベンの反応について行なわれた Kirmse らの研究^{65, 67)}の中から、カルベンの分子内反応におよぼす置換基の影響に関して知見を与える結果をまとめて表 7 に示す。

表 7 の最初の例を 2-ブチリデンの反応(表 6)と比較する。トシルヒドラゾンから発生させた 2-ブチリデンではメチル基の水素が移動して生じたと思われるブテン-1 の生成量は少ないのに対し、1-メトキシ-2-ブチリデンの反応ではメトキシメチル基の水素が移動して生じたと思われる、*cis*-および *trans*-1-メトキシブテン-1 が圧倒的に多く生じている。 β -メトキシジアゾイソブタン の反応とジアゾイソブタンの反応において、分子内 C-H 挿入とメチル基転位のおこる割合を比較すると、 β -メトキシ基のある方がメチル基移動のおこる割合が多くなっている。またこの例ではメトキシ基の移動はほとんどおこらぬが、さきにも述べたように β , β -ジエトキ

シジアゾエタンではエトキシ基の移動がはっきりみとめられる。

これらの事実はカルベンにおいて、 β -位にアルコキシ基が存在すると β -位にある他の基(水素、アルキル、アルコキシ)の移動が促進されることを示す。

ところが表 7 の最後の二例を *t*-ブチルメチレンの反応(表 6)と比較するとわかるように、 γ -位にメトキシ基あるいはアミノ基を伴なつたカルベンでは β -位のアルキル基の移動がおこる割合が少なくなるか、あるいはほとんどおこらない。 γ -位のアルコキシ基は β -位の基の転位を妨げている。

Kirmse の解釈によればカルベンの分子内転位では、 β -位の基が結合電子対をもってカルベン炭素上に移動する過程が二重結合生成に先行する、すなわち反応は下式に示すような極性構造の寄与の大きい遷移状態をへて進むためであると考えられている。

高エネルギー炭素原子 ^{11}C と飽和炭化水素との反応で、アセチレン $\text{HC}\equiv^{11}\text{CH}$ が生ずるのは、炭素原子 ^{11}C が C-H 結合に挿入反応をおこして生ずるカルベンが解裂をおこすためとされている¹⁾。

しかし化学的あるいは光化学的に発生させたアルキルカルベンでは、そのような解裂は一般には主反応ではない。たとえばジアゾイソブタンの気相における光分解において、アセチレンの生成は 1% 以下である⁵⁹⁾。しかしシクロプロピルメチレンをトシルヒドラゾン法⁶⁸⁾ある

表 7 置換アルキルカルベンの反応

カルベン発生法	生成物分布 (%)			
$\text{C}_2\text{H}_5 \diagup \text{C}=\text{NNHTs} + \text{NaOMe}$ $\text{MeOCH}_2 \diagdown$	$\begin{array}{c} \text{MeO} \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array} \\ \text{H} \diagdown \end{array}$ 61	$\begin{array}{c} \text{MeO} \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{H} \diagdown \end{array}$ 23	$\begin{array}{c} \text{MeOCH}_2 \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{H} \diagdown \end{array}$ 5	$\begin{array}{c} \text{MeOCH}_2 \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{H} \diagdown \end{array}$ 11
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{MeO} \end{array} \text{CCHN}_2$ 液相, 光	$\begin{array}{c} \text{Me} \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{Me} \diagdown \end{array}$ 1	$\begin{array}{c} \text{Me} \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{MeO} \diagdown \end{array}$ 21	$\begin{array}{c} \text{Me} \diagup \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Me} \\ \diagdown \end{array} \\ \text{MeO} \diagdown \end{array}$ 55	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 23
液相, 熱	—	29	49	14
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{MeOCH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{NNHTs} + \text{NaOMe} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{MeOCH}_2-\text{C} \end{array}$ 77	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{MeO}-\text{C} \end{array}$ 2	オレフィン 20	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{NNTs} + \text{NaOMe} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NMe}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 92	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 8		

いはジアゾ先駆体の光分解⁹⁾によって発生させると、かなりの収率でアセチレンを生じ、同時にアセチレンと等量のエチレンがえられる。これはシクロプロピルメチレンが次のように解裂をしたことを示す。

(昭和43年6月28日受理)

文 献

- W. Kirmse, "Carbene Chemistry" Academic Press New York and London (1964)
- H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry" Interscience Publishers New York (1961)
- E. Müller, P. Kästner, W. Rundel, *Ber.* **98** 711 (1965)
- R. Ettinger, *J. Chem. Phys.* **40** 1693 (1964)
- L. Pierce, V. Dobyms, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2651 (1962)
- 太田, 有合化 **26** 115 (1968)
- H.M. Frey, I.D.R. Stevens, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 79
- M.J. Anrich, J.A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 293 (1964)
- Org. Synth.* II, 165 (1948)
- Org. Synth.* IV, 250 (1953)
- O. Dessaux, M. Durand, *Bull. Soc. Chim. France.* (1963) 41
- D.W. Adamson, L. Kenner, *J. Chem. Soc.* 1551 (1937)
- H. Reimlinger, *Ber.* **94** 2547 (1961)
- G.M. Kaufman, J.A. Smith, G.G. Vander Stouw, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 935 (1965)
- H. Staudinger, A. Gaule, *Ber.* **49** 1897 (1916)
- A.C. Day, P. Raymond, R.M. Southam, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)* 467 (1966)
- W. von E. Doering, C.H. Depuy, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5955 (1953)
- M. Rosenberg, P. Yates, J. Hendrickson, W. Wolf, *Tetrahedron Letters* 2285 (1964)
- J. Weil, M. Cais, *J. Org. Chem.* **28** 2472 (1963)
- E. Schmitz, R. Ohme, *Tetrahedron Letters* 612 (1961)
- E. Schmitz, R. Ohme, *Ber.* **95** 795 (1961)
- E. Schmitz, *Ber.* **94** 2166 (1961)
- E. Schmitz, *Ber.* **95** 688 (1962)
- W.H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4677 (1966)
- R. Ohme, E. Schmidt, *Ber.* **97** 297 (1964)
- W. von Doering, R.G. Battery, R.G. Laughlin N. Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 3224 (1956)
- D.B. Richardson, M.C. Simons, I. Dvoretzky, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5001 (1960)
- H.M. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5005 (1958)
- J.A. Knox, A.F. Trotman-Dickenson, *Chem. & Ind.* 731 (1957)
- W. von Doering, H. Prinzbach, *Tetrahedron* **6** 24 (1959)
- W. von Doering, L.H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1989 (1961)
- R.R. Sauers, R.S. Kiesel, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4695 (1967)
- K.R. Kopecky, G.S. Hammond, P. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2307 (1961); *ibid.* **84** 1015 (1962)
- M. Jones, Jr., W. Ando, A. Kulczycki, Jr., *Tetrahedron Letters* 1391 (1967)
- R.J. Crawford, A. Mishra, R.J. Dummel, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3959 (1966); R. J. Crawford, A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3963 (1966); R.J. Crawford, L.H. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3908 (1967); R. J. Crawford, G. L. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3907 (1967)
- P.S. Skell, R.C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 4491 (1956); R.C. Woodworth, P.S. Skell, *ibid.* **81** 3383 (1959)
- H.M. Frey, *Proc. Royal Soc. A* **251** 575 (1959)
- B.S. Rabinovitch, D.W. Setser, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 750 (1961); D.W. Setser, B.S. Rabinovitch, *Can. J. Chem.* **40** 1425 (1962)
- H.M. Frey, "Excess Energy in Carbene Reactions" 文献 1) の 11 章
- H.M. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5947 (1960)
- F.A.L. Anet, R.F.W. Bader, Anne Marie van der Auwera, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3217 (1960)
- F.J. Duncan, R.J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3593 (1962)
- B.S. Rabinovitch, K.V. Watkins, R.F. Ring, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4960 (1965)
- W. von E. Doering, T. Male, *Tetrahedron* **10** 65 (1960)
- M. Jones, Jr., A. Kulczycki, Jr., K.F. Hummel, *Tetrahedron Letters* 183 (1957)
- C.D. Gutsche, G.L. Backman, R.S. Coffey, *Tetrahedron* **18** 617 (1962)
- G.L. Closs, L.E. Closs, *Angew. Chem.* **74** 431 (1962) の脚註 (2)
- E. Funakubo, I. Moritani, T. Nagai, S. Nishida, S. Murahashi, *Tetrahedron Letters* 1069

- (1963)
- 49) W. von E. Doering, M. Jones, Jr., *Tetrahedron Letters* 791 (1963)
- 50) M. Jones, Jr., K.R. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 4013 (1965)
- 51) S. Murahashi, I. Moritani, M. Nishino, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1257 (1967)
- 52) I. Moritani, S. Murahashi, M. Nishino, Y. Yamamoto, K. Itoh, N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1259 (1967)
- 53) W.B. de More, S.W. Benson, "Advances in Photochemistry" Vol. II, p. 219 (1964)
- 54) P.P. Gasper, G.S. Hammond, 文献 1) の 12 章
- 55) J.E. Baldwin, R.A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1886 (1967)
- 56) D.M. Lemal F. Menger, G.W. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2529 (1963)
- 56a) W. Kirmse, D. Grassmann, *Ber.* **99** 1746 (1966)
- 57) S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 735 (1964)
- 58) H.M. Frey, I.D.R. Stevens, *J. Chem. Soc.* 3101 (1965)
- 59) T. Migita, A.P. Wolf, C.S. Redvanly : 日本化学会第 21 年会, 講演要旨集 p. 2093
- 60) H.M. Frey, I.D.R. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2647 (1962)
- 61) A.M. Mansor, I.D.R. Stevens, *Tetrahedron Letters* 1733 (1966)
- 62) E. Schmitz, D. Habisch, *Angew. Chem.* **75** 723 (1963)
- 63) W. Kirmse, G. Wächtershäuser, *Tetrahedron* **22** 63 (1960)
- 64) B.H. Philip, F.S.C., J. Keating, *Tetrahedron Letters* 523 (1961)
- 65) W. Kirmse, M. Buschoff, *Ber.* **100** 1491 (1967)
- 66) O.P. Strausz, T. DoMink, H.E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1660 (1968)
- 67) W. Kirmse, H.J. Schladetsch, H. Bücking, *Ber.* **99** 2579 (1966)
- 68) L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1002 (1960); J.A. Smith, H. Shechter, J. Bayless, L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 659 (1965); J. Bayless, L. Friedman, J.A. Smith, F.B. Cook, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 661 (1965); K.B. Wiberg, J.M. Lavanish, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 365 (1966)
- 69) P. Shevlin, A.P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4735 (1966)

協会誌専用

ファイル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致しますから代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 150 円 (12 冊綴り)

送 料 1 部 85 円