イミド類の有機光化学

——フタルイミド類の光反応によるヘテロ環系の合成を中心に——

金 岡 祐 一*

Organic Photochemistry of Imides

——Syntheses of Heterocyclic Systems by the Photoreactions of
Phthalimides and other Imide Derivatives——

Yuichi KANAOKA*

I. はじめに

有機光化学はここ 10 数年に“爆発的な”発展をしてきたが、その大きな中心の一つがカルボニル基の光反応だったことはよく知られている。すでにカルボニル基の励起状態の性質や反応性は多くの研究により詳細に調べられ、基底状態ではみられないたくさんの新反応が発見された。すなわち単純カルボニル系 (1; R, X=脂肪族炭素 (*sp*³), 芳香族炭素 (*sp*²), または X=H) はもちろん、多くのカルボニル誘導体の光反応をめぐるぼう大な報告がある¹⁾。不飽和結合をふくむケトン系はその代表の一つだし、たとえば α -ジケトン (1; X=CO), エステル (1; X=OR) などについての報告も多い。

それにもかかわらず、カルボン酸誘導体その他のカルボニル誘導体一般の光反応はまだ多くの未知の分野をふくむとの見通しに立ち、われわれは種々のカルボニル誘導体の光反応とそれらの (主としてヘテロ環化学を中心とした) 合成化学的应用について系統的研究を行なっている。アミド類 (1; X=NR₁R₂), とくに芳香族アミドの光転位, 光環化の研究はその一例である²⁻⁷⁾。ここではこの数年検討してきたフタルイミド類の光反応を中心に、イミド類 (2)——イミドカルボニル系一般——の光反応についてのわれわれの研究を、主として、合成化学

の見地からのべてみたい。

II. イミド類の励起状態と光反応

1. イミド類の励起状態 イミド基は遠紫外部に吸収 (178 nm, ϵ 8000) をもち、置換基により長波長部へシフトする^{8a)}。例 (nm): サクシンイミド, 191; *N*-メチルサクシンイミド 206; *N*-メチルジホルムアミド, 207; *N*-メチルジアセトアミド, 216; *N*-アセチルラクタム類 (5~7 員) 216—219; *N*-ベンゾイルラクタム類 (5~7 員) 228—232, 268—280。しかしこれらイミド類の発光スペクトルや励起状態の研究はまだほとんどないようである。フタルイミド類の吸収, アミノ置換フタルイミドのケイ光については幾つかの報告がある^{8a)}。

我々も光反応を調べるにあたってフタルイミド類の電子スペクトルについて一通り検討した⁹⁾。*N*-エチルフタルイミドの吸収スペクトルの溶媒効果から 330 nm 付近に n, π^* 吸収があること, またケイ光を示さぬことから, 少なくとも *N*-アルキルフタルイミドでは最低励起三重項状態は n, π^* 性と思われる。三重項への項間交叉は効率よく, リン光スペクトル (77°K, エタノール, e_{max} 約 450 nm, 寿命約 0.7 sec, E_T 69 kcal) からみて三重項状態は π, π^* 性が強いようである。

2. イミド類の光反応 イミドのカルボニルはいろいろの熱反応にあづかりうるが^{8b)}, われわれがこの仕事を始めた頃はイミドの光反応についての文献はほとんど無いに近かった。Back らによればサクシンイミドの気相光分解は CO, CO₂, HNCO, HCN, C₂H₄, CH₂CHCN, C₂H₅CN, H₂O 等をあたえる¹⁰⁾。これは気相, 高温下の反応で生成物もフラグメントの混合物であり, 合成化学

* 北海道大学薬学部薬品合成化学教室 ()

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University ()

的興味は少なかった。ただしこの光分解を起すためには260 nm以下の波長光が必要との結果は、イミドの光吸収からみて当然とはいえ、実用上重要な指摘だったといえる。また Kan らはジベンゾイルアニリンに光照射してベンゾイル基がオルト位に転位したもの等をえている¹¹⁾。

イミド類を構造上の形式から次のように大別しておく。i) 環状イミド (3) ii) セミ環状イミド (4) iii) 非環状イミド (5)。(4)の光反応はまだ知られていないよ

うである。(5)についての研究もまだ少ないが、芳香族アミンのジアシル体は光アニリド転位を行なう^{*1,12)}。

(3)については今までに最もよく調べられ、芳香族系環状イミド(フタルイミド等)についてはすでにかんりの広範囲での光化学的挙動が明らかにされた^{14~17)}。また脂肪族系環状イミド(サクシンイミド, グルタルイミド等)についても最近急速に明らかになりつつある。今までにえられた結果をまとめてみると、これら環状イミドの光反応は図1に示すような〔2~4〕の三つの反応式に大別される。

図1

励起されたイミド基(6)は水素供与体の存在下に還元されヒドロキシ体(7)、イミジン(8)、ピナコール(9)等をあたえる〔2〕。また適当なXにより活性化された試薬と付加反応を行ない、カルボニルへの付加体(10)をあたえる〔3〕。一方、置換基R中に適当な構造因子がある

時はイミドカルボニルとの間に炭素炭素結合を新生して環化合物(11)が生成する〔4〕。これらの反応の実例を、III. 以下の項に順をおってあげてみたい。なお環状イミドのうちマレイイミド類の光反応については以前からよく知られているが、これらはイミドと共役した極性二重結合の反応であり¹⁷⁾、カルボニル炭素が直接関与する様式のものではないのでここでは省略する。

III. フタルイミド類の光還元

カルボニル化合物が水素供与体の存在下で光照射すると光還元をうけることは有機光化学の基本反応の一つであり、たとえばイソプロパノール中の光照射によりベンゾフェノンからベンゾピナコールを生成するのはその典型例である。一方、N-アルキルフタルイミド(12)をア

ルコール¹⁸⁾、エーテル¹⁹⁾、トルエン²⁰⁾等の中で光照射すると、それらの付加物のほか、〔2〕にしたがって光還元されて一般に(13)を生成する〔5〕。このさいピナコール(14)をほとんど生成しないことが芳香族ケトンとの著しい差である。しかし、より強い水素供与力をもつアミン類を共存させた場合は、さらに還元が進んだ(15)およびピナコール(14)がえられてくる²⁰⁾。ケトンとくらべてピナコールを生成しにくいのは、フタルイミドの場合は中間体に仮定されるケチル型ラジカルの寿命が短く、他の競争反応が優先しやすいと想像されるので、フタルイミドビス体(16)のイソプロパノール

中で光還元を調べた²¹⁾〔6〕。カルボニル基が1~2個還元されたものの少量のほか、環状ピナコール(17)が14~20%の収率で単離された。ただしこれはケチルラジカル同志がカップリングしたのか、それともケチルラジカルが分子内のイミドカルボニルと反応して生じたものかまだ決めにくく、反応機構に興味もたれる。

*1 大平らはわれわれ¹²⁾と独立に同様の結果をえている¹³⁾

光還元はイミド類の光反応の基本型の一つであるから、あまり合成化学的応用は期待できないにせよ、反応機構上の観点から今後定量的な検討を加えていきたい。

IV. フタルイミド類の光付加

III. でのべた光還元のみ、ラジカル機構を仮定するなら、水素原子をカルボニル酸素に引き抜かれて生ずる一方のラジカルは、ケチルラジカルとカップリングすることが予想される。実際、これらの水素供与体 (18) はふつう置換基Xにより隣接水素が引き抜き反応に対し多少とも活性化されているものであるが、一般に〔3〕に従ってフタルイミドと付加反応を行なう。Xが酸素原子の場合はアルコール (19)¹⁸⁾ やエーテル (20)¹⁹⁾ をあたえ、たとえばテトラヒドロフランとでは (21), (22) の異性体

がえられる¹⁹⁾。シクロアルケン (X=-CH=CH-) の場合、アリル位の炭素と付加した生成物 (23) がえられ、トルエン、その他のベンジル水素をもつ芳香族炭化水素系 (X=C₆H₅) は、ベンジル位で付加した生成物 (24) をあたえる。なおこのさいジベンジル等が副生すること

は、この反応がラジカル機構で進むことを支持している。アミン (X=窒素) も同様に付加物 (25) をあたえる。アミンによるケトンの光還元²²⁾ にならえば、電荷移動錯体 (または exciplex) を経由する反応経路が考えられる〔7〕。

これらの付加反応は、カルボニル化合物の熱反応におけるアルドール縮合と形式的に類似しているので、いわば一種の光アルドール型反応ともいえるべきものである〔3〕¹⁹⁾。フタルイミド類の場合は、単純カルボニル系よりも反応性は小さく、付加反応の収率もがいして低いが、付加試薬として多様な組合せが可能なので、ある程度の合成化学的応用があると思う。

V. フタルイミド類の光環化 (1)

1. N-芳香族置換フタルイミド類の光環化 オルト位にベンジル水素をもつ N-芳香族置換フタルイミド (26) は、水素供与能の低い溶媒中、光照射により容易に環化して (27) をあたえ、(27) は酸によりただちに脱水してインドール誘導体 (28) になる¹⁸⁾。単純カルボ

ニル系の光化学で確立された Norrish II 型反応の形式²³⁾ をあてはめると、イミド窒素を α と数えるとして〔8〕の環化は δ 水素引き抜きで (29) となり、フタルイミド系では δ 水素引き抜きが比較的容易であることを示唆している。この種の反応〔9〕の範囲と限界を知り、あわせてイミドカルボニルの基礎的反応性を明らかにする目的で、種々の置換基をもつ (30) の光環化を検討した結果が表 1 である²⁴⁾。B 環にニトロ基をもつ場合は

表 1 *N*-芳香族置換フタルイミドの光環化

X=H	Y=3'-Me	4'-Me	5'-Me	4'-Me	3'-Cl	5'-Cl
(31)%	62	20	74	29	38	60
Y=H	X=3-Cl	4-CN	4-CO ₂ Me	Cl ₄		
(31)%	35	21	20	22		

(31) はえられないが、そのほかは一般にB環に種々の置換基をもっても容易に環化するようである。これに反し、A環にメトキシ、アミノ等の電子供与基をもつ時は(31)はえられず、これは芳香族ケトンの光反応における置換基効果²³⁾と大略平行した結果であることは興味がある。

ベンゼン中での(26; R=Me)→(27)の反応の量子収率= 9.6×10^{-3} 、トランスビペリレンにより消光され、この光環化が三重項からの反応であることを示している。その Stern-Volmer プロットは直線になり(図2)^{14, 16)}、これから求められる反応速度定数 $k_T = 4.5 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ は、対応するフェニルケトン類の光環化のそれよりはるかに小さい。これはイミドカルボニルの三重項状態の π, π^* 性が強いと解釈されるが、これらの点は今後さらに検討してゆきたい。

2. *N*-脂肪族置換フタルイミド類の光環化 *N*-置換フタルイミドの光反応の基本的パターン

表 2 *N*-アルキルフタルイミドの光分解産物

Alkyl	Alkyl	Alkyl	Alkyl	Alkyl	Alkyl
-CH ₂ CH ₃		6			
-CH ₂ CH ₂ CH ₃		39			
-CH(CH ₃) ₂		5			
-C(CH ₃) ₃		20			
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂		8			
-CH ₂ CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)		14			
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		18			
-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂		23			
-CH ₂ -Cycl		1			
-CH ₂ CH ₂ -Cycl		21			
		18			
		10			
		10			
		4			
		3			
		3			
		19			

数字は単離収率%

(26; R=Me) $\xrightarrow{313 \text{ nm}}$ (27; R=Me) Q=トランスビペリレン図 2 *N*-(*o*-エチルフェニル)フタルイミド(26; R=Me)の光環化

を見出す目的で、種々のアルキル基を窒素に置換したフタルイミド類の光分解を行なった²⁵⁾。その結果を表2に示す。多くの場合に共通の生成物として置換基のないベンズアゼピノン (36) または置換ベンズアゼピノン (34) がえられ、そのほかしばしば側鎖の γ 位に不飽和結合をもつ還元体 (35) が分離された。これらの反応の過程は、図3に示すように Norrish II 型反応機構を適

は単純カルボニル系光反応の基本である Norrish II 型反応によりすべて説明できるので、この考えは反応機構上の有力な仮説といえよう。

3. アルコキシ置換フタルイミド類の光環化 側鎖

にアルコキシ基をふくむものについて調べてみた²⁶⁾。

(38; $n=1$) は γ 水素がないので予想されるとおり δ 水素引き抜きの産物 (39; $R \neq H$, シス, トランス混合物)

をあたえる。このさい収率が $R=H < CH_3$

$< Ph$ であることは、中間体がラジカル性

(32) であるとの仮説とも矛盾しない。(38;

$n=2$) からは (34; $R=H$) がえられ、これ

図 3

用することにより、一般化して理解することができる。すなわちイミドカルボニルによる γ 水素引き抜きにより生じたピラジカル (32) は Norrish II 型環化によりシクロブタノール (33) になり、ただちに retro-transannular 型に開環してベンズアゼピノン (34) になる。このさい (32) に δ 水素が存在するならば δ 水素移動が起きて (35) になる。さらに (34) がなお γ 水素 (最初の基質からみれば ϵ 位) をもつ時は、新生したカルボニル基により第二の γ 水素引き抜き、さらに Norrish II 型脱離反応が続いて、結局オレフィンが脱離してベンズアゼピノン (36) ができる。一方、最初の基質が δ 水素をもつ場合は δ 水素引き抜きが競争してシクロペンタノール (37) もできる。このようにイミドカルボニルの光反応

は γ 水素引き抜きのあと脱離反応を経たものである。 (40) は γ, δ 水素の両方をもつが、この光分解からは δ 水素引き抜き産物である (42) のみが約 90% の収率でえられた。この場合、

酸素原子に隣接する炭素につく水素が引き抜きに対し活性化されていることを考慮にいれても²³⁾、本来 δ 水素がかなり反応しやすいことがうかがえる。通常のケトン系では水素引き抜きの効率が $\gamma \gg \delta$ であることが確立されている²³⁾ (たとえば (41) ではメトキシ基の影響で δ 水素が活性化される結果、ようやく γ, δ はほぼ等しい程度の活性になっている)。これに対し、フタルイミド系では δ 水素の反応性が相対的に大きいことが特徴の一つとみられる。その理由の一部は、カルボニル炭素 $\sim \alpha$ -炭素結合が自由回転できる飽和ケトン (43) にくらべてフタルイミド系 (44) では α -原子である窒素が環平面内に固定され、自由回転できるのは 1 つずれた $\alpha-\beta$ 結合からであり、遷移状態形成に有効な異性体の分布確率が

δ 水素でも比較的可利であること、それに対して r 水素ではあまり有利でないこと、などの立体化学的要因であろう。そうであるとすれば、この特徴は後述する他の環状イミド類にもあてはまるかもしれない。

4 級炭素をふくむ系が有機合成の目標になる場合がある。たとえば鎮痛性合成医薬品デザインの必要因子の一つは、適当な構造環境にある 4 級炭素といわれる。ところで 4 級炭素を 3 級炭素から作り出す便利な方法の一つは、3 級炭素から水素を引き抜いてそこに炭素炭素結合を新生することであろう。そこで上記の反応を利用してスピロ化合物を合成しようと試みた²⁷⁾。はじめ試みた (45; $n=1,2$) の光環化は期待する産物をあたえはしたが収率は低い。しかし酸素原子により活性化した基質 (46) からは、期待した 4 級炭素化合物 (47) がスピロ体 (48; $n=4\sim7$) をふくめていずれも収率よく合成することができた。このプロセスは 2 kW 高圧水銀灯を用いる量的製造工程にも適用できる。

4. スルフィド基をもつフタルイミド類の光環化

置換基の側鎖中にヘテロ原子として硫黄をふくむ基質 (49) の光分解を試みた。(49; $n=1\sim4$) からは予想どおりシクロペンタノール誘導体 (50, 51) およびシクロヘ

キサノール誘導体 (52, 53) をそれぞれ概して収率よくあたえた²⁸⁾。スルフィドがある場合、このように δ 水素引き抜き (50, 51) のみならず、 ϵ 水素引き抜き (52, 53) さえも比較的可利に起こることは注目に値する。

ところで、一方アミノ酸誘導体研究の過程で、われわれは *N*-フタロイルアミノ酸誘導体 (54) が光照射により容易に脱炭酸することを見い出していた²⁹⁾[10]。主として非プロトン系溶液中、(54) は一般に容易に光脱炭酸する。ところが *N*-フタロイルメチオニン (55; $R_1=R_2=H$, $R_3=CO_2H$) は脱炭酸と同時に環化した生成物 (56);

$R_1=R_2=H$) を 38% の収率であたえた[11]²⁸⁾。これは ϵ 水素引き抜きにあたるため当初予想しなかったところで、カルボニルの光環化により比較的効率的に 7 員環アルコールが生成した極く珍しい例と思う。そのほか数種の (55) はいずれも同様に 40~80% の収率で (56) へ導かれ、この反応が一般的なものであることが明らかとなった。

5. 脂環性側鎖をもつフタルイミド類の光環化

次に窒素に脂環性側鎖をもつもの (57) の光分解を調べた³⁰⁾。*N*-シクロペンチル、シクロヘキシルフタルイミド (57; $n=3,4$) からは、図 4 の式にしたがって三環性アゼピノン (59) が (溶媒がエタノールの時はその還元体 (60) を伴って) えられ、それらがシス配位であることは (61) 等からの別途合成により確かめられた。(59) は水素化リチウムアルミニウムで還元すると (60) になり、(60) はクロム酸酸化で (59) へもどる。面白いことに (57; $n=5$) からはシクロプタンをふくむ新多環系 (63; $R=H$) が単一生成物 (55%) としてえられた。この構造は (63; $R=Ac$) について X 線解析により証明された。従って (57; $n=4$) から (59) と共に若干生

図 4

成する物質も (64) であると類推される。(59) の生成はいうまでもなく (58) を経る r 水素引き抜きによるものであろうし、(63), (64) の生成は (57) からまずできる (59) の新生カルボニルが第二の Norrish II 型環化を行ったもの ($n=5$ の場合のビラジカル中間体を (62) に示す) としてよく説明される。(59) の生成は三環性アゼピンの、そして (63—64) の生成はシクロブタンをふくむ興味ある多環系の、それぞれ簡単な合成法を提供するものといえる。

VI. フタルイミド類の光環化-(2) Synthetic Control に関連して

1. N -アルアルキル置換フタルイミドの光環化

窒素に ω -位芳香環をもつアルキル基を置換したもの (65) の光環化 [12] を検討した³¹⁾。その結果を表 3 に

示す。(65; $n=1\sim3$, $X=H$) の光分解は、少量の生成物の混合物をあたえ、それから環化体は分離されなかった。(65; $n=4$, $X=H$) になるとわずかながら対応する (66) をあたえる。置換基として電子供与基 ($X=Me$, MeO) があると収率はずっと増すことがわかった。メト

キシ基を入れると $n=3$ の場合も (66) がえられてくる。しかし $n=5$ 以上になるとメトキシ基を入れても環化しにくく、この光環化は基質の構造——鎖長と芳香環上の置換基——に著しく依存することが明らかとなった。 $n=4$ の時にとくに有利であることは、 ϵ 水素引き抜き、すなわち遷移状態 (67) では 8 員環形成が最もよいということになり、単純カルボニル系での $r>\delta>\epsilon$ と異なる著しい特徴といえる。したがって何らかの特別な反応機構を考える必要があるので、これらの基質およびその構成因子のスペクトルを調べてみた³²⁾。(68) の 10^{-4} M ヘキサン溶液の紫外吸収スペクトルはこのものの構成成分とみなしうる N -ブチルフタルイミド (69) と

p -メチルアニソール (70) の紫外吸収の加成一一致し、この条件下では基底状態での両部分の相互作用は全く認められない。しかし (69) の 4 mM ヘキサン溶液に (70) を共存 (0.4~1.6 M) させると新しい吸収の増加がみられ、分子間での電荷移動的相互作用の存在を示した (図 5)。(69) はケイ光を示さないが (II 参照), (70) は 300 nm 付近にケイ光 (ex 280 nm, e_{max} 300 nm, ヘキサン, 2×10^{-4} M) をもつ。しかし (69; 4 mM) と (70; 0.4—1.8 M) の混合ヘキサン溶液は 450—460 nm 付近に極大をもつ新しいケイ光 (ex , 320 nm) を示し, exciplex の存在を示唆する。さらに (68) の発光スペク

表 3 N -アルアルキルフタルイミド (65) の光環化

n	$X=H$	o -Me	m -Me	p -Me	m, p -Me ₂	o -MeO	p -MeO	m, p -(MeO) ₂
3 (δ)	~ 0					16	12	21
4 (ϵ)	4	11	22	42	46	25	47*	30
5 (ζ)						~ 0	11	
6								~ 0

数字は (66) の収率 %; *(68)

図5 *N*-ブチルフタリミドと *p*-メチルアニソール混合物の紫外部スペクトル

トルは図6に示すように380—440 nm付近に、構成成分の発色団(69, 70)にはない新しいケイ光極大をもち、分子間で認められた(69), (70)の相互作用が(68)の分子内でも存在することが明らかになった。このことは直ちに(68)の光反応がEDA錯体や exciplex を経

図6 *N*-(ω -*p*-メトキシフェニル)フタリミドの発光スペクトル

るとの証明になるわけではないが、i) フタリミド、アニソールがそれぞれ電子受容体(A), 電子供与体(D)として知られていること、ii) 上記のようにある条件下でD, A間に種々の相互作用が存在すること、iii) (68)の分子内にも同種の相互作用が認められること、iv) [12]の反応を説明するためには、たとえばある条件下で反応を有利にする分子内錯体形成のような機構を考え

る必要があること、などを考慮すれば、[13]に示すような電荷移動錯体や exciplex 形成、あるいはその両方が反応過程に関与している可能性は大きいと思われる。

電荷移動錯体形成^{33,34}や exciplex 形成³⁵による有機反応の促進は魅力あるテーマであり、[12]の反応はこの種の分子内相互作用を反応に効かせるいわゆる“synthetic control”^{36,37}の一例になるかもしれない。

2. スルフィドをふくむフタリミドの遠隔光環化による中〜大員環アザチアサイクロール環系の合成 V-4でスルフィドを側鎖にもつフタリミド(49)の光環化は7員環をあたえることをのべた。これはすでにカルボニル系の光環化としては極く珍しい例だったといえる。そこでこの反応の範囲と限界を調べるために長い側鎖の ω 位にメチルチオ基をもつ基質(71; $n \sim 12$)を合成してアセトン中光分解を試みた。表4にみられるように、これらは予想以上に円滑に反応して期待する中〜

表4 *N*-(ω -メチルチオアルキル)フタリミドの遠隔光環化

(71)	(72)	(73)
$n=5$	78	6
6	40	6
8	45	3
9	29	—
10	26	4
12	25	4

単離収率%

大員環状化合物 (72~73) をあたえた³⁸⁾。有機光化学で遠く離れた基が反応する例はきわめて稀で、確立された例は Breslow らの遠隔光酸化³⁹⁾ぐらいのものであろう。途中で大員環状遷移状態 (74) を想定せねばならないこのような大員環形成 [14] が、高度稀釈法等によらずこの場合のように比較的効率よく起るためには、やはり **VI-1** と同様に電荷移動錯体形成 (75) または exciplex

のような機構を特別に考える必要があろう。この点は現在検討中である。

大環状化合物の合成とその化学は最近また新分野として注目されているが³⁷⁾, [14] の反応の直接の応用の一例をあげれば環状ペプチドモデルの合成があろう。実際に (76) のようなアミド結合をふくむ大員環化合物がえられており⁴⁰⁾, 今までに合成された最大のものはこの種の 21 員環である。[14] の反応も前項の [12] 同様, “供与体~受容体ペアの光反応” という魅力ある synthetic control のモデルを示唆するものであり, 今後さらに幅広く検討していきたい。

VII. その他のイミド類の光反応

1. 非環状イミド類の光反応 ジアセチルアニリンはアセトアニリドと同様に光転位を行なうが, 前者のほうが反応も速く収率も上まわる¹²⁾。ジアセチル- α -ナフチルアミン (77) も, モノアセチル体 (78) の場合と類似の転位体をあたえるが [15], 反応はより速く収率も

よく, 生成物は主として *N*-モノアセチル体なので安定なため反応はきれいに進む¹²⁾。このように芳香族アミンのジアシル体は芳香族アミノケトンにあたえる光転位の基質としてはモノアシル体より適しているといえよう。

しかし一般にジアシル体の第一のアシル基は容易に光解離し⁴¹⁾, 溶媒のカゴから離脱してしまう傾向があるので, 非環状イミドの光反応ではこの点が応用上の一つの限界になりそうである。

2. 脂肪族環状イミド類の光反応 脂肪族環状イミ

ド類の光反応についてはまだほとんど文献がない*2。われわれは芳香族環状イミドの光反応研究の発展として, 脂肪族環状イミドの光反応性を検討している。**II** でのべたように *N*-置換サクシンイミド, グルタリイミド等はフタルイミド類とは励起状態が異なるため反応条件に差があるが (たとえば低圧水銀灯のほうが有効。フタルイミド類では一般に高圧水銀灯を用いる), 今までのところ概して芳香族環状イミドと類似した形式の反応を行なうようである。ただし (79) のような *N*-芳香族置換イミド

は [8] の環化反応を行なわないし, 両者の比較は理論, 応用両面で興味深い。

(80; X=O) は (38), (40) と同様に反応して, (42) と同じく (81; X=O) をあたえる^{42,43)}。面白いことに (80; X=S) の光分解はフタルイミドの場合と異なり, γ 水素引き抜きの (56) のアナログ (82) ではなく, δ 水素引き抜きの (81; X=S) のみをあたえる⁴³⁾。また 3 級炭素をもつアルコキシ誘導体からは (48) 同様のスピロ体 (83) 等も収率よくえられる⁴²⁾。(84; n=3~5) は容易に (57) と同様に環化して (59) に相当する (85) または (86; n=4, 5) をそれぞれあたえる⁴⁴⁾。これらの

反応の原型は芳香族の場合の表 2 に対応する *N*-アルキルサクシンイミドの環化であり, やはり *N*-エチルサクシンイミドの光反応により (87) が得られる⁴⁴⁾。一方, 環状イミドとしては (88) のような芳香族, 脂肪族混合イミドの, そして (4), (5) の光反応も検討中である。

VIII. おわりに

イミド類の光反応は現在盛に研究中のものであるが,

*2 丸山らは極く最近, われわれと独立に *N*- ω -メトキシアルキルサクシンイミド等の光反応について報告した⁴²⁾。

すでにかなり明らかになった芳香族系のものを中心に、その中間報告をまとめてみた。有機光化学、ヘテロ環化学の領域の方々のご参考に少しでもなれば幸である。本文でのべた結果を要するに、イミドカルボニル系は、単純カルボニル系と形式上類似した光化学的挙動を示し、とくに新ヘテロ環系の合成を中心とした、ある程度の合成化学的応用が可能と思われる。きわめて単純化した作業仮説モデルとしていうなら、芳香族イミドは芳香族ケトン、脂肪族イミドは脂肪族ケトンのアナログとみなして光化学反応をデザインしてよいように思う。しかし今までの研究は主として生成物分布の検討という現象論の段階のものであり、反応機構の詳細、より広い応用の展開等についてさらに検討を進めたい。本研究の多くの部分は北海道大学薬学部薬品合成化学教室と、田辺製薬株式会社有機化学研究所光化学グループ（溝口主任）との共同研究として行なわれた。研究協力者である小山行一、右田能尋、畑中保丸各修士、町田実、佐藤英助各博士、酒井和子、村田隆司、長沢千恵子各学士（以上北大）、佐藤泰彦、仲井英雄、溝口富茂各博士、荻原弘氏（以上田辺製薬）の方々、そしてご理解とご支持をいただいた山崎道雄有機化学研究所長に、あつく感謝の意を表する。

(昭和50年4月15日受理)

文 献

- 1) 最近の進歩については、たとえば“Photochemistry” Vol. 1~5 The Chemical Society (1970~1974)
- 2) Y. Kanaoka, K. Itoh, *Synthesis* **1972** 36
- 3) Y. Kanaoka, K. Itoh, *Chem. Commun.* **1973** 647
- 4) K. Itoh, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **22** 1431 (1974)
- 5) 伊藤和彦, 金岡祐一, 光化学討論会 (1973年10月桐生) 要旨集 139
- 6) 金岡祐一, 伊藤和彦, 畑中保丸, 相浦真人, 有機合成化学協会特別総合研究発表講演会 (1974年6月東京) 要旨集 13
- 7) 金岡祐一, 伊藤和彦, 畑中保丸, 日本薬学会95年会 (1975年4月西宮) 要旨集 II-10
- 8a) O.H. Wheeler, O. Rosado, “The Chemistry of Amides” ed. J. Zabicky, p. 358~360 (1970) Wiley-Interscience
- b) *ibid.* p. 335~381
- 9) 町田実, 金岡祐一, 日本薬学会 94 年会 (1974 年 4 月仙台) 要旨集 II-6
- 10) G. Choudhary, A.M. Cameron, R.A. Back, *J. Phys. Chem.* **72** 2289 (1968)
- 11) R.O. Kan, R.L. Flurey, *Tetrahedron Lett.* **1966** 2573
- 12) Y. Kanaoka, T. Tsuji, K. Itoh, K. Koyama, *Chem. Pharm. Bull.* **21** 453 (1973)
- 13) Y. Katsuhara, H. Maruyama, Y. Shigemitsu, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1973** 1323
- 14) 金岡祐一, 畑中保丸, 小山行一, 右田能尋, 町田実, 佐藤泰彦, 仲井英雄, 溝口富茂, 光化学討論会 (1974 年 10 月名古屋) 要旨集 149
- 15) 金岡祐一, 小山行一, 右田能尋, 佐藤泰彦, 仲井英雄, 荻原弘, 溝口富茂, 複素環化学 討論会 (1974 年 10 月千葉) 要旨集 90
- 16) 小山行一, 修士論文 (北海道大学, 1973年)
- 17) 右田能尋, 修士論文 (北海道大学 1973年)
- 18) Y. Kanaoka, K. Koyama, *Tetrahedron Lett.* **1972** 4517
- 19) Y. Kanaoka, Y. Hatanaka, *Chem. Pharm. Bull.* **22** 2205 (1974)
- 20) 金岡祐一, 村田隆司, 酒井和子, 畑中保丸, 日本薬学会 95 年会 (1975 年 4 月西宮) 要旨集 II-11
- 21) 佐藤英助, 金岡祐一, 日本薬学会 94 年会 (1974 年 4 月仙台) 要旨集 II-7
- 22) S.G. Cohen, A. Parola, G.H. Parsons, *Chem. Rev.* **73** 141 (1973)
- 23) P.J. Wagner, *Accounts Chem. Res.* **4** 168 (1971)
- 24) 金岡祐一, 小山行一, 寺尾千恵子, 仲井英雄, 佐藤泰彦, 荻原弘, 溝口富茂, 日本薬学会 95 年会 (1975 年 4 月西宮) 要旨集 II-11
- 25) Y. Kanaoka, Y. Migita, K. Koyama, Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.* **1973** 1193
- 26) Y. Kanaoka, Y. Migita, Y. Sato, H. Nakai, *Tetrahedron Lett.* **1973** 51
- 27) H. Nakai, Y. Sato, H. Ogiwara, T. Mizoguchi, Y. Kanaoka, *Heterocycles* **2** 621 (1974)
- 28) Y. Sato, H. Nakai, H. Ogiwara, T. Mizoguchi, Y. Migita, Y. Kanaoka, *Tetrahedron Lett.* **1973** 4565
- 29) Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, M. Kawamishi, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **21** 1164 (1973)
- 30) Y. Kanaoka, K. Koyama, J.L. Flippen, I.L. Karle, B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 4719 (1974)
- 31) Y. Kanaoka, Y. Migita, *Tetrahedron Lett.* **1974** 3693
- 32) 金岡祐一, 右田能尋, 町田実, 日本薬学会 95 年会 (1975 年 4 月西宮) 要旨集 II-12
- 33) E.M. Kosower, “Progress in Phys. Org. Chem.” ed. G. Cohen, A. Streitwieser, R.W. Taft, **3** p. 81 (1965) Interscience.
- 34) “電荷移動錯体 (下)” 化学増刊 **49** p. 3, p. 23, p. 45 (1971) 化学同人
- 35) 又賀昇, “光化学序説” 共立出版 (1975)
- 36) 向山光昭, 桑嶋 功, “Bioorganic Chemistry (II)” 化学増刊 **62** p. 151 (1974) 化学同人
- 37) 田伏岩夫, 有合化 **33** 37 (1975)
- 38) 佐藤泰彦, 仲井英雄, 荻原弘, 溝口富茂, 金岡祐

- 一, 日本薬学会 93 年会 (1973 年 4 月東京) 要旨集 II-49
- 39) R. Breslow, S. Baldwin, T. Fletcher, P. Kalicky, S. Liu, W. Washburn, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 3251 (1973)
- 40) 佐藤泰彦, 仲井英雄, 荻原弘, 溝口富茂, 金岡祐一, ペプチド化学討論会 (1973 年 10 月金沢) 要旨集 82
- 41) 伊藤和彦, 博士論文 (北海道大学 1974 年)
- 42) 丸山和博, 久保恭男, 日本化学会第 32 春季年会 (1975 年 4 月東京) 予稿集 III-1176
- 43) 仲井英雄, 溝口富茂, 金岡祐一, 未発表データ
- 44) 金岡祐一, 畑中保丸, 光化学討論会 (1975 年 11 月東京) 要旨集 151

書 評

高 分 子 の N M R (II)

〔機器による高分子分析 (VI)〕化学増刊 発行 化学同人

日本分析化学会編
高分子分析研究懇談会
248 ページ; 2,700 円

一口に高分子といってもいろいろあるが, 研究対象として特に関心を集めている合成高分子と生体高分子の研究手法として, NMR はその初期から活発に用いられてきたし, 得られた情報量も, 他の機器分析手段 (たとえば IR) に匹敵するものであった。しかしいくつかの制約があったのも事実である。濃度 (溶解度, また仮りに溶けても高分子量のためのモル濃度の低さ), 粘度, スペクトルのブロードニング (^1H NMR に特に顕著) などがその一例である。またシグナルの重なりのため, 必要な情報が埋没してしまうことが多かった。

しかし最近 5 年ほどの装置および測定法に関するいちじるしい進歩は, これらの問題を完全に, とはいえないにしても, ある程度解決するのに成功した。装置上の, すなわちハードな進歩はまず PFT-NMR の商業化による ^{13}C 核の測定のルーチン化および ^1H NMR での希薄溶液の取り扱い可能が筆頭になる。この他超高磁場 (220 MHz, 300 MHz) NMR 装置も次第に普及し, シグナルの分離に役立つようになった。また PFT 法を用いることによって緩和時間 T_1 の測定が可能になった。測定法, すな

わちソフトな進歩としては, シフト試薬の利用を第一にあげることができよう。

この進歩を背景に, 本書は I. 基礎篇で NMR シフト試薬やフーリエ変換 NMR を概説し, II. 合成高分子への応用篇ではとくに ^{13}C NMR を利用して得られる情報, たとえばビニルポリマーの立体規則性の定量や, ジエンポリマーの連鎖分布の解析などが紹介される。III. 生体高分子への応用篇では, ^{13}C NMR を利用した球状タンパク質の研究などの他に, ^1H や ^{31}P の T_1 と構造との関連, シフト試薬を利用した構造解析の実例などが述べられている。

各項目について, 実際に研究を推進している研究者が執筆されているのできわめてホットな内容を持っている反面, 初心者にはややレベルが高いかも知れない。どのみち教科書ではなく, 刺激を与え, 研究の手がかりを教えるガイドなのだし, その目的にはぴったりのでき栄えである。なお巻末の用語解説は便利ではあるが, 切角ならもう少し NMR 関係の項目を増やしたら一そう便利であったと思う (Y.T.)