α,β -不飽和カルボニル基を内蔵する複素芳香環化合物とアルケン類との光2+2付加体におけるC-C結合の開裂反応

内 藤 俊 彦*・金 子 主 税*

Carbon-Carbon Bond Fission Reactions of Four-membered Ring Compounds Formed by Photoaddition of Heteroaromatics Containing an α,β -Unsaturated Carbonyl System to Alkenes.

Toshihiko NAITO* and Chikara KANEKO*

This article describes a variety of C-C bond fission reactions of a cyclobutane ring formed by photoaddition of heteroaromatics containing an α,β -unsaturated carbonyl system in their ring systems to alkenes and other π 2 components. The reactions are assisted by the strain involved in the four-membered ring and provide unique methods either for introduction of a variety of carbon chains or for annelation to heteroaromatic compounds.

1. はじめに

近年、光化学反応の有機合成への利用が活発になっている。特にシクロアルケンに代表される α,β -不飽和カルボニル化合物とアルケン類の光2+2付加によるシクロブタン環の形成はその典型的なもので、Eaton らによる cubane¹⁾ (1) や Corey らによる caryophyllene²⁾ (2) の先駆的合成研究にはじまり β -bourbonene³⁾ (3) や annotinine^{4a,b)} (4) などの合成のキーステップになっている。しかし、2~4 の合成の場合のような分子間環化付加反応においては位置選択性が低いことが欠点で一般に head-to-tail 体 (H-T 体) と head-to-head 体 (H-H 体) が生ずる (エノン系はケトン部を、またオレフィンにより置換した炭素部をそれぞれ head 側と定める)。更に環接合部における立体選択性も低く、2' の場合にはシス、トランス体が共に生成する。これに対し、今や古典的な Ciamician⁵⁾ の carvone camphor (5) や 1 の合成におけるような分子内環化付加では、エントロピー制御

による高い位置ならびに立体選択性によって反応が進行する。このようにして得られたシクロブタン環は内在するひずみ (strain) の解放を伴う開裂反応を行うことによ

* 金沢大学薬学部 ()

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University ()

って、更に多様な化学変換への利用が可能となる⁶⁾。この点に関する先駆的研究は de Mayo ら⁷⁾によるエノール化した β -ジケトン(分子内水素結合によりシス型をとっている: 6)とシクロヘキセンの付加体を経るシクロヘキサン環の隣接位への炭素導入法である。また、シクロブタン環のC-C結合の開裂反応と同時にその環の拡大

を起すことも可能である。例えば capnellane の炭素骨格⁸⁾ (8), calameon⁹⁾ (9), β -himachalene¹⁰⁾ (10)などの合成ではそれぞれの付加体におけるシクロブタン環が最終生成物の5,6および7員環の前駆体として用いられている。また, hibiscone¹¹⁾ (11)や phoracantholide¹²⁾ (12)の合成においては, フラン環やマクロラクトン環に変換されている。

この種の光2+2付加反応が効率よく起るためには, その α,β -不飽和カルボニル構造(以下, エノン系と呼ぶ)が5,6員環に内蔵されたもの,あるいは6のように二重結合の配置が固定されたものでなければならない。これは, この付加反応が励起したエノン系(三重項状態: T_1)と基底状態(S_0)にあるアルケン(アルキンやアレンでもよく, 以下 π_2 成分と総称する)との反応によって起ることに基いている。もし, エノン系の配置が鎖状エノンのように固定されていない場合は, その励起状態は付加を起す前にシス-トランス異性化によって失活してしまうのである。2-ピリドン, 2-ピロン, ウラシルのような複素芳香環化合物もやはり固定したエノン系をもつ。しかし, π_2 成分との光2+2付加反応はウラシル類などの若干の系でのみ報告されているにすぎなかった¹³⁾。

著者らは, ここ数年来エノン系を内蔵する複素芳香環化合物と π_2 成分の光付加反応を検討し, これらがやはり対応する2+2付加体を与えることを見出した。また, 得られた付加体を中間体として, もとの複素環化合物への炭素鎖導入法や各種 annelation 法を見出した。この総説では, 著者らの研究を含めて, 複素芳香環化合物と π_2 成分から得られる2+2付加体中のシクロブタン環に

Fig. 1 A schematic representation of C-C bond fission reactions of the cyclobutane ring formed by the photocycloaddition.

おける C-C 結合開裂反応について述べる。まず、本系化合物 (A) の光付加反応の特徴をシクロヘキセノンのそれと比較して述べ (§ 2), 得られた付加体 (B) の C-C 結合開裂反応を図 1 に示した分類にもとづいて 4 項目 (§ 3 ~ 6) に分け述べることにする。

なお、図 1 の B は $L=OR$ のとき塩基により ROH を脱離して G を生成する。これは加熱により b に対応する開裂 (b') が起り、オルトキノジメタン体のヘテロアナログ (H) を経て各種 $\pi 2$ 成分と 4+2 環化付加を行い I を生成する。したがって、この種の反応 ($G \rightarrow I$) はいわゆるベンゾシクロブテン法^{14,15)}の複素芳香環化合物への拡大に対応するものである¹⁶⁾。ごく最近、著者らは次に示す一連の反応において、L は NaOMe/MeOD 中の加熱でその 1 位 D 化体 (M') を生ずるのみで、脱メタノール化体 (M) を生じないことを明らかにした¹⁷⁾。このことから、J $\rightarrow$ K の段階での脱メタノール化には K における芳香族性の復元が driving force となっていることは明らかである。また Pattenden ら¹⁸⁾は A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ G $\rightarrow$ I に相当する反応が対応する β -アセトキシシクロヘキセノン系で同様に進行することを最近報告している。

2. エノン系を内蔵する複素芳香環化合物と $\pi 2$ 成分との光 2+2 付加反応の特徴

2-ピリドン (13), 2-ピロン (14) ならびに双環性の 2-キノロン (15), クマリン (16), チオクマリン (17), 1-イソキノロン (18) などがこの範疇に入る複素芳香環化合物である。前項 (§ 1) で述べたように、シクロヘキセノンとアルケンとの光 2+2 付加反応は低い位置選択性を示し、ほとんど例外なく H-H 体と H-T 体の混合物を与える¹⁹⁾。一般的にいうと $\pi 2$ 成分が電子過剰アルケン [電子供与性基 (D) をもつアルケン: 以下 $=D$ と略す] である場合を除き、電子不足アルケン [電子吸引基 (W) をもつアルケン: 以下 $=W$ と略す], アレン^{4a,19)}, アルキン²⁰⁾ の場合には H-H 付加体が主生成する。また、環接合部においてもシス体とトランス体が同時に

生成する。したがって、シクロアルケノンとアルケンとの付加反応はその全収率は高くとも、目的とする異性体の収率は必ずしも高くない。しかし、2-キノロン類²¹⁾ (15), クマリン類²²⁾ (16), チオクマリン類²³⁾ (17) においてはアルケンの種類にかかわらず H-T 体が得られ、また 1-イソキノロン類²⁴⁾ (18) においては H-H 体のみが選択的に得られる。しかも環接合部は常にシス配置である。なお、2-ピリドン類²⁵⁾ (13), 2-ピロン類²⁶⁾ (14) のような単環複素環系 (P) はジエノン構造を内蔵しているため、 $\pi 2$ 成分の付加部位は 2 ヶ所可能となり、電子不足アルケン ($=W$) の場合には γ, δ 位への付加体 (U) が、電子過剰アルケン ($=D$) の場合には α, β 位への付加体 (T) がそれぞれ主生成体となる^{27,28)}。

この傾向は双環複素環系にも及んでおり、アルケンとの付加速度を比較した場合、15~17 (図 2 中の N) は電子過剰アルケンと、18 (図 2 中の O) は逆に電子不足アルケンとより速やかに反応する。この光 2+2 付加反応の機構が 2-ピリドン類²⁵⁾ (13), 2-ピロン類²⁶⁾ (14) において検討されているが、いずれもこれら複素芳香環化合物

Fig. 2 Regioselectivity in the photochemical 2+2 cycloadditions.

物の三重項励起状態 (T_1) が基底状態のアルケンと付加を起すことが明らかになっている。これらの単環複素芳香環化合物は一般に一重項励起状態 (S_1) から T_1 への系間交差 (intersystem crossing) がきわめて非効率的であるために、目的とする光付加反応を行うには増感剤の共存下で行うことが必要となる²⁹⁾。この種の増感剤としてはアセトン ($E_a=80 \text{ kcal mol}^{-1}$), キサントン ($E_a=73 \text{ kcal mol}^{-1}$) あるいはベンゾフェノン ($E_a=69 \text{ kcal mol}^{-1}$) などがもちいられる。これに対し、双環複素芳香環化合物 (15~18) においては S_1 から T_1 への系間交差がきわめて効率的に起るので、光 2+2 付加反応はメタノール、アセトニトリルなどの通常の溶媒中で行うことができる。いずれにせよ、これら増感剤あるいは双環複素環化合物は 300 nm 以上に吸収極大をもつので、実際の光反応はパイレックス容器中高圧水銀灯を光源として行うことができる。付加反応における位置選択性は、これらの付加反応がまず複素環化合物 (T_1) と $\pi 2$ 成分 (S_0) とから双極子-双極子相互作用によりエキサイプレックスを形成し、次にこのエキサイプレックスがピラジカルを経て最終生成物を与えるとして説明できる。すなわち、通常のエノン系の T_1 状態は基底状態のそれと異なり図3のWのような電荷分布をしていること^{19,20)} から推測すると、単環複素環 (P) たとえば 2-ピリドン の T_1 状態 (おそらく $n-\pi^*$) は図3のXで示すような電荷分布をしていると予想される。こう考えると、単環性複素環化合物 (P) と電子過剰アルケンからできる T 型付加体および電子不足アルケンからできる U 型付加体の生成がうまく説明できる。しかし、電子不足アルケンがやはり H-T 型の付加体 (T) を与えることは、エキサイプレックスから生成物に至る間に分子の再配列を伴うピラジカルの形成を仮定せざるを得ない³⁰⁾。つまりエキサイプレックスの形成が付加速度を決定し、ピラジカル (Y, Z) の安定性が位置選択性を決定すると考えられる (図3)。上記の説明は未だ推測の域を出ないものであるが、実験結果の集約から明らかに本系化合物と $\pi 2$ 成分との 2+2 付加体 (エノン系の α, β 位の付加によって得られる付加体: R, T)

Fig. 3 Charge distribution in the excited triplet state of 2-pyridones and the structure of the diradicals contributing the overall product distribution.

は常に H-T 構造をもつと言える³¹⁾。これに対し、ウラシル類ではアルケンとの付加において一般的に上記のような位置選択性が低く、得られる付加体の合成面での価値を低くしている^{6a)}。

3. a-結合開裂による複素環への炭素鎖導入

ウラシル、チミン類の光化学反応は生化学的な見地から興味をもたれ、その光二量化や光水和反応³²⁾と関連してオレフィンとの光付加についても種々の研究がなされている³³⁾。しかし、前述したようにウラシルおよびその誘導体では一般に付加反応の位置選択性が低く、H-T 体と H-H 体が同時に生ずる欠点をもっている。しかしながら 5-フルオロウラシル³⁴⁾ (19), 6-クロロウラシル³⁵⁾ (20) および 6-アザウラシル類³⁶⁾ はいずれも H-T 体が主生成する。

5-フルオロウラシルと酢酸ビニルとの光付加体は塩基処理により加水分解と F^- の脱離が起こり 5 位置置換体 (21) を与える。アルケンとの付加体もより苛酷な条件下で同様の開裂を起こし 22 を生ずる。6-アザウラシル体も同様の光付加を経て酸化的な手段で 23 に導かれる。6-クロロウラシル (20) はやはりアルケンと H-T 付加体を与えるが、HCl の脱離がきわめて容易なため、直接シクロブテン体 (24) が生成物として得られる。ウラシルとビニレンカルボナートの付加体 (25) はトリエチルアミンにより開裂し 5 位ホルミルメチル体 (26) を与える³⁷⁾。この反応により、ある種のファージ DNA から単離された 5-(4',5'-ジヒドロキシペンチル) ウラシル (27, ラセミ体) が合成されている。著者らも 4-メトキシ-2-キノロンにこの方法を応用してホルミル体を得、これを PPA で環

化してジクタムニン (28) の合成に成功した³⁸⁾。

§2で述べたように、2-キノロンや2-ピリドン類ではその4位置換基やアルケンの種類にかかわらず H-T 型付加体のみを与える。著者らはこの特性を利用して二行程からなる3位のイソプレニル化法を開発した³⁹⁾。この方法では、 ± 2 成分として2-メチル-3-ブテン-2-オールを用いる。本反応を利用した khaplofoline (32) の合成例を示す。このイソプレニル化は2-ピリドン、クマリン類はもとよりジヒドロ体 (36) でも進行するので、29→30あるいは33→34の段階での芳香族性の復元を必要としないことから、シクロアルケノン類への応用も示唆されている¹⁷⁾。4-アルコキシ-2-キノロンとアルキンから

得られる付加体 (39) は、アルケンとの付加体とはちがって塩基処理により脱アルコール化を起こさない。この理由は、予期される生成物 (40) における反芳香族性のシクロブタジエン環の存在によるためと考えられる。しかし、この種の付加体は塩酸で処理すると4位置換体 (41) を生じ、またエポキシ化後塩基処理すると3位置換体 (42) を与える。

この付加体のエポキシドを経る開裂反応を利用して、4-

メトキシ-1-メチル-2-キノロンと2-メチル-3-ブチン-2-オールとから (±)-edulinine (43) が合成されている⁴⁰⁾。なお、 ± 2 成分として酢酸ビニル、ケテンアセタールあるいはアクリルアルデヒドを用いて得られる付加体 (44~46) もそれぞれ3位置換体に変換できる。46の合成には、光付加の段階で ± 2 成分としてあらかじめアクリルアルデヒドを対応するアセタールとしておくと、光重合を抑えるばかりか光付加反応に要する時間を著しく短縮することができる⁴¹⁾。

今西、花岡らは1,6-ジヒドロ-3(2H)-ピリジノン (47) と酢酸ビニルから得られる H-T 型付加体を経て、その4位への炭素鎖導入を行っている⁴²⁾。

塩基性条件下では1,2-ジヒドロシクロブタ[c]-クマリン類 (49) のラクトン環の開裂が起るため、49の合成は付加体 (48) のルイス酸処理によって行われている。

しかし、テトラメチルエチレンとの付加体では酸触媒による開裂反応が起り、4位置換体(50)を生じる⁴³⁾。

3位にメトキシ基をもつ1-イソキノロン類(51)とオレフィンとから得られるH-H付加体(52)も、塩基あるいはルイス酸処理によって対応するシクロブテン体(53)を与える²⁴⁾。しかし、付加体(52, X=OCOCH₃)の場合には、酸処理により脱メタノール化を伴う4員環の開裂が起り3位置換体(54)が生成する⁴³⁾。

4-メトキシ-2-キノロンとエチレンから光付加、脱メタノール化の2行程で得られる56はクロル化、Zn-酢酸による還元脱クロル化により容易に1,2-ジヒドロシクロブタ[c]キノリンに導くことができる⁴⁴⁾。このもののN-オキドを光照射して生ずるオキサゼピン⁴⁵⁾は加水分解によりインドリノール体(57)を生ずる。57におけるシクロブタン環は容易にC-C結合開裂を起し、2位置換インドール(58)を与える⁴⁶⁾。したがって、57からのシクロブタ[b]インドール(59)の合成には、現在の段階では成功していない。

ジケテンと複素環化合物との光2+2付加反応もいくつか報告されている。例えば、N-フェニルマレイミドとの付加体(60)から61への反応は、ジケテンがβ,δ位で酸化されたブタン鎖の導入剤となり得ることを示している⁴⁷⁾。

4. b'-結合開裂によるエノンシステムの 隣接位への炭素鎖導入

図1中のA→B→G→H→Iで示される変換のうち、G→H→Iの過程はいわゆるベンゾシクロブテン法の複素芳香環化合物への拡大に相当する。図4にいくつかの例を示す。この時、AからGへの二行程合成法(以下、これを金子・内藤法と呼ぶ)では光付加段階(A→B)でモノ置換オレフィンを用いると、最終生成物(G)として常にその1位置換体が得られる。そしてこの1位置換体(G1~G3)はアルケンとの分子間4+2付加反応(G-1→I-1)で必ずH-H体を与える。この反応もb'-結合の開裂を伴うので、広い意味では本項の範疇に入るが、この反応についてはすでに別述に総説として報告してあるの

Fig. 4 Extension of the "benzocyclobutene method" to heteroaromatics (Some typical examples using 1,2-dihydrocyclobuta [c] quinolin-3-(4H)-ones).

で割愛する¹⁶⁾。

6-シアノウラシル (62) とメチルフェニルアセチレンとの付加体はオゾン酸化により 64 に導かれる⁴⁸⁾。62 とアルケンとの付加反応は通常の 2 + 2 付加体のほかに 3 + 2 付加体 (63) を与える⁴⁹⁾。一方、2-キノロンとジケテンとの付加体 (65) も酸により 66 を経て 67 に開環する⁵⁰⁾。なお、ガラクトースから導かれるテトラヒドロピラン体 (68) を主成分として用いる (+)-sarracenin (69) の不斉合成⁵¹⁾ は、この種の光付加反応が光学活性体の合成にも利用できることを示唆している。

5. c-結合開裂による複素環化合物の 環拡大ならびに関連反応

2-ピリドンとトリクロロエチレンとから得られる U 型付加体 (この場合、H-T 体や T 型付加体の副生がある) は Zn によって脱塩素化されて 71 となる。71 は加熱により開環し、アゾシン体を経て 72 に異性化する⁵²⁾。ウラシルおよびその 5 位置換体 (73) とアルキンとの H-T 型

付加体 (74) は強塩基の存在下で 2-ピリドン体 (75) を生ずる⁵³⁾。この変換の中間体として 74 の原子価異性体であるジアゾシンのジアニオンが考えられていたが、その後の研究で実際に 74 のジアゾシン体 (76) への変換も報告されている⁵⁴⁾。

4-ヒドロキシ-2-キノロンならびにその 3 位置換体とアルケンとの付加体 (77) は塩基性条件下のレトロアルドール反応により環拡大を起しアゾシン体 (78) を生ずる⁵⁵⁾。同様の開裂は 3-アセトキシベンゾ [b] チオフェン-1,1-ジオキドや 3-アセトキシ-2-アセチルベンゾ [b] フランとアルケンとの付加体 (79, 80) でも起る^{56, 57)}。このような光付加は母核化合物であるベンゾ [b] フラン⁵⁸⁾、N-置換インドール (81)^{59, 60)}、ベンゾ [b] チオフェン⁶¹⁾ でも起るので、これら 5 員環複素芳香環化合物のアルケンに対する付加能力は 79, 80 の前駆体におけるビニルスホン構造あるいはエノン構造に依存するものでないことは明らかである。81 のアクリル酸メチルあるいはアセチ

レンジカルボキシラートとの光付加を経るアゼピン体 (82, 83) への変換を一例として示す。これらの研究から 5 員環複素芳香環化合物とアルキンとの光付加反応もまた 79, 80 の開裂反応と同様、ヘテロピンの合成に有用である

ことがわかる。3-エトキシイソインドロン⁶²⁾や2-フェニルベンゾチアゾール⁶³⁾におけるC-N二重結合もアルケンやアルキンに光付加し、それぞれ対応するアゼピンジオンおよび1,5-ベンゾチアゼピンを与える。

2,3-ジオキソピロリジン-4-カルボキシラート(84: エノール型をとっている)もやはりアルケンとの付加体を経て85を生ずる⁶⁴⁾。2-フェニル-4,5-ジオキソピロリン-3-カルボキシラート(86)とアルケンとの付加体(87)も塩基性条件下で88に開環する⁶⁵⁾。また、そのアルキンとの付加体(89)も加熱下に開環し90を与える。この光付加反応においては89と共に91を副生するが、これは89の光異性化によって生じた92の開環によって生じたものである⁶⁶⁾、90および91はアザトロポロンに相当する興味ある化合物である。

なお、著者の一人(金子)は1,3-ジメチルウラシル(93)とシクロペンテンの光付加体(94, $n=1$)を塩基条件下、加水分解するとアミド結合の開裂、レトロアルドールおよびエビ化によって95($n=1$)が生ずることを見出した^{67a)}。その後、Pearlmanは同様の変換をシクロヘキセンで行った^{67b)}。このウラシルを用いるシクロアルケンの隣接位へのホルミル基と酢酸基の導入法は付加体(94)のアミド結合の加水分解に比較的苛酷な条件を

要する難点をもっていたが、最近 Baldwinらはウラシルの代りに2,2-ジメチル-3(2H)-フラノン(96)あるいは2,2,6-トリメチル-1,3-ジオキソレノン(97)を用いる改良法を報告している^{68,69)}。

6. シクロブタン環の環拡大反応

98に示されるようなシクロブタン環の側鎖の α 位にカルボニウムイオンを生じ得る官能基($L=OH, =O$)をもつ化合物は、実際にその部位にカルボニウムイオンを生ぜしめると Meerwein 転位によりシクロペンタン環(101)に環拡大を起す⁷⁰⁾。

実際に、この種の環拡大反応は、前述の光付加反応との併用によりシクロペンタン環を含むテルペン類の合成などにしばしば利用されている^{6a,71)}。これに対して、対応する環拡大反応はシクロブテン類ではほとんど報告がなされていなかった。筆者らは4-アルコキシ-2-ピリドンと2-メチル-3-ブテン-2-オールから金子・内藤法で得られるシクロブテン体(102 $R=Me$)が、まさに98で示す要件をみたしていると考え、各種ルイス酸との反応を試みた。その結果、 $BF_3 \cdot Et_2O$ の場合には103($R=Me$)のみが、また $SnCl_4$ の場合には103と104が得られた⁷²⁾。同様の環拡大反応は2成分として3-ブテン-2-オールを用いた金子・内藤法で得られるシクロブテン体(102, $R=H$)でも起るが、アリールアルコールから得られる102型化合物では起らない。したがって、当初の予想の如く、この環拡大反応が側鎖の1'位でのカルボニウムイオン形成を経て起っていることは明らかである。環拡大の方向はb結合(102)の切断に対応している。これは、この

反応の位置選択性が転位の遷移状態 (105, 106) の安定性に支配されていることを示している。すなわち、105 のカルボニウムイオンのみが破線で示す共鳴安定化を受けており、106 のそれより安定と考えられる⁷³⁾。

4-メトキシ-2-キノロン体とアレンの光付加体⁷⁴⁾ (107) あるいはその脱メタノール体⁷⁴⁾ (108) を過酸で酸化するとそれぞれ対応するエポキシ体 (109, 110) が得られる。これを LiBr-HMPA で処理すると、いわゆるエポキシド-カルボニル転位⁷⁵⁾ を経てそれぞれシクロペンテンン体 (112, 113) を与える。いずれの反応も完全な位置選択性をもって進行する⁷⁶⁾。また、113 はアクロレインアセタールを用いる金子・内藤法で得る 114 の塩化アルミニウム処理によっても合成することができる⁷²⁾。これらの反応は光付加による複素環化合物へのシクロペンタン環の新しいアネレーション法といえる。

佐野、津田らはジオキソピロリン体 (86) と各種 α, β 成分 (アルケン、アルカジエン、アルキン等) との光付加反応を詳細に検討し、いずれも H-T 体のみが得られることを見出し⁷⁷⁾、合せてそれぞれの α, β 成分を用いた場合の立体選択性をも詳細に検討している⁷⁸⁾。また、Trost らにより見出されたオキシビニル [1,3] シフトによる増炭 (二炭素ユニット) 反応⁷⁹⁾ を利用して 86 とトリメチルシリルオキシブタジエンの光付加体 (115) を経てヒドロインドール類 (116, 117) を合成した。また従来苛酷な条件下 (加熱あるいは強塩基の存在) で行われていたこの反応がテトラブチルアンモニウムフロリド (TBAF) を用いることにより緩和な条件下で進行することを見出している⁸⁰⁾。この反応は光付加反応を用いる新しいシクロヘキサン環のアネレーション法といえる。115 型の化合物はその 4 員環の開裂を伴う [1,2], あるいは [3,3]

転位などによりさまざまな興味ある環拡大反応を行う⁸¹⁾。

7. おわりに

本総説においてはエノン系を内蔵する複素芳香環化合物とオレフィンとの光 2 + 2 付加体の反応をその 4 員環の開裂様式により分類して概説した。§2 でのべたようにウラシル類を除き、これらの光付加反応はいずれも高い位置選択性をもって進行し、かつその収率も高い。この点で §1 で述べたシクロアルケンとオレフィンとの付加反応よりも合成法としてはより適していると言える。しかしながら、この種の反応は現時点ではいわゆる有機光化学としての研究の域にとどまっており、その合成面での応用例は少ない。今後、この種の反応が複素環化学の領域で合成化学者により一層利用されることを願っている。

最後に、著者らのグループによる本研究の一部を文部省科学研究費 (奨励研究 58771584) で支弁したことを付記する。

(昭和 58 年 9 月 30 日受理)

文 献

- 1) P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3157 (1964)
- 2) E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda, *ibid.*, **86**, 485 (1964)
- 3) J. D. White, D. N. Gupta, *ibid.*, **90**, 6171 (1968)
- 4a) K. Wiesner, L. Poon, J. Jirkovsky, M. Fishman, *Can. J. Chem.*, **47**, 433 (1969)
- b) P. E. Eaton, K. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2087 (1964)
- 5) G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.*, **41**, 1928 (1908)
- 6) Reviews on this topic :
a) S. W. Baldwin, "Org. Photochem." (A. Padwa ed.), Vol. 5, p. 122 (1981)
b) W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 135 (1982)
- 7) P. deMayo, H. Takeshita, *Can. J. Chem.*, **41**, 440 (1963)
- 8) J. S. H. Kueh, M. Meller, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 5
- 9) P. A. Wender, J. C. Hubbs, *J. Org. Chem.*, **45**, 365 (1980)
- 10) B. D. Challand, H. Hikino, G. Korins, G. Lange,

- P. deMayo, *ibid.*, **34**, 794 (1969)
- 11) E. P. Koft, A. B. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5568 (1982)
- 12) M. Ikeda, K. Ohno, M. Takahashi, K. Homma, T. Uchino, Y. Tamura, *Heterocycles*, **20**, 1005 (1983)
- 13) A review treating works on this topic published before 1976: D. N. Reinholdt, "Adv. Heterocyclic Chem." (A. R. Katritzky, A. J. Boulton ed.), Vol. 21, p. 253 (1977)
- 14) W. Oppolzer, *Synthesis*, **1978**, 793
- 15) T. Kametani, K. Fukumoto, *Heterocycles*, **3**, 29 (1975)
- 16) C. Kaneko, T. Naito, *ibid.*, **19**, 2183 (1982)
- 17) C. Kaneko, Y. Momose, T. Maeda, T. Naito, M. Somei, *ibid.*, **20**, 2169 (1983)
- 18) A. J. Barker, M. J. Begley, A. M. Birch, G. Pattenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1983**, 1919
- 19) E. J. Corey, D. Bass, R. LeMahieu, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5570 (1964)
- 20a) K. Y. Burstein, E. P. Serebryakov, *Tetrahedron*, **34**, 3233 (1978)
- b) E. P. Serebryakov, S. D. Kolomzina-Platneva, A. Kh. Magranyem, *ibid.*, **35**, 77 (1979)
- 21a) C. Kaneko, T. Naito, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2254 (1979)
- b) C. Kaneko, T. Naito, M. Somei, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 804
- 22) T. Naito, N. Nakayama, C. Kaneko, *Chem. Lett.*, **1981**, 423
- 23) C. Kaneko, T. Naito, T. Ohashi, *Heterocycles*, **20**, 1275 (1983)
- 24) T. Naito, C. Kaneko, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2671 (1981)
- 25a) K. Somekawa, T. Shimou, K. Tanaka, S. Kumamoto, *Chem. Lett.*, **1975**, 45
- b) H. Fujii, K. Shiba, C. Kaneko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 537
- c) 染川賢一, 下茂徹朗, 牟田英昭, 隈元実忠, 日化誌, **1976**, 1443
- 26) 下茂徹朗, 染川賢一, 隈元実忠, 日化誌, **1983**, 394
- 27) 最近, クマリン類の光二量化における位置選択性が BF_3 共存下で通常溶媒中でのそれと異なることが報告された: F. D. Lewis, D. K. Howard, J. D. Oxman, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3344 (1983)
- 28) 最近, 著者らは BF_3 共存下の塩化メチレン中での 2-キノロンやクマリンの 4-メトキシ体とイソブテンとの光付加により, H-T 体と共に H-H 体が生ずることを見出している: 内藤俊彦, 金子主税, 未発表
- 29) 2-Pyridones afford photopyridones via their S_1 state:
- a) E. J. Corey, J. Streith, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 950 (1964)
- b) R. C. DeSelms, W. R. Schleigh, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3563
- c) C. Kaneko, K. Shiba, H. Fujii, Y. Momose, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 1177
- 30) もし再配列の過程を考えないと, 例えば電子不足アルケンと 2-ピリドン類から得られる T 型付加体は H-H 構造をもたなければならないことになる。
- 31) 4-メトキシ-2-キノロン類とアレンとの光付加反応において少量の H-H 体の副生が認められている。文献 74 参照
- 32a) A. Wacker, D. Weinblum, L. Trager, A. H. Moustafa, *J. Mol. Biol.*, **3**, 790 (1961)
- b) D. Elad, C. Kruger, G. M. J. Schmidt, *Photochem. Photobiol.*, **6**, 495 (1967)
- c) G. Fursti, E. Fahr, H. Wisner, *Z. Naturforsch. B*, **22**, 354 (1967)
- 33a) A. J. Wexler, J. A. Hyatt, P. W. Reynolds, C. Cottrell, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 512 (1978)
- b) T. Chiba, H. Takahashi, T. Kato, A. Yoshida, R. Moroi, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 544 (1982)
- 34a) A. Wexler, R. J. Balchunis, J. S. Swenton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 601
- b) A. Wexler, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1602 (1976)
- 35) C. Kaneko, N. Shimomura, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2571 (1982)
- 36) J. S. Swenton, R. J. Balchunis, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 917 (1974)
- 37a) D. E. Bergstrom, W. C. Agosta, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1087
- b) この反応はシクロアルケノンの α 位ホルミルメチル化法として最初に報告された: K. Wiesner, *Experientia*, **27**, 1377 (1982)
- 38) 大橋徹生, 内藤俊彦, 金子主税, 未発表
- 39) T. Naito, Y. Momose, C. Kaneko, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 1531 (1982)
- 40) T. Naito, C. Kaneko, *ibid.*, **31**, 366 (1983)
- 41) C. Kaneko, Y. Momose, T. Naito, *Chem. Lett.*, **1982**, 1235
- 42) T. Imanishi, M. Inoue, Y. Wada, M. Hanaoka, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 1235 (1983)
- 今西 武, 花岡美代次, 有合化, **41**, 403 (1983)
- 43) 内藤俊彦, 金子主税, 未発表
- 44a) C. Kaneko, T. Naito, N. Nakayama, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 593 (1981)
- b) C. Kaneko, T. Naito, Y. Momose, H. Fujii, N. Nakayama, I. Koizumi, *ibid.*, **30**, 519 (1982)
- 45) 金子主税, 有合化, **26**, 758 (1968)
- 46) 金子主税, 内藤俊彦, 阿部 郁, 日本薬学会 102 年会, 要旨集, p. 490 (1982)
- 47) T. Chiba, S. Tsuchiya, T. Kato, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3715 (1981)
- 48) I. Saito, K. Shimozono, S. Miyazaki, T.

- Matsuura, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2317 (1980)
- 49a) I. Saito, K. Shimozono, T. Matsuura, *J. Org. Chem.*, **47**, 4356 (1982)
- b) Idem, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5439 (1982)
- c) Idem, *ibid.*, **24**, 2195 (1983)
- 50) T. Chiba, M. Okada, T. Kato, *J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 1521 (1982)
- 51) L-F. Tietze, K-H. Glusenkamp, M. Nakane, C. R. Hutchinson, *Angew. Chem.*, **94**, 81 (1982)
- 52) K. Somekawa, R. Imai, R. Furukido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1112 (1981)
- 53) R. N. Comber, J. S. Swenton, A. J. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5411 (1979)
- 54a) V. V. Kaminski, J. S. Swenton, C. E. Cottrell, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4207 (1982)
- b) V. V. Kaminski, R. N. Comber, A. J. Wexler, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.*, **48**, 2337 (1983)
- 55) T. Naito, C. Kaneko, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 3150 (1980)
- 56) N. V. Kirby, S. T. Reid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 150
- 57) J. H. M. Hill, S. T. Reid, *ibid.*, **1983**, 501
- 58) A. H. A. Tinnemans, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **42**, 2374 (1977)
- 59) M. Ikeda, K. Ohno, T. Uno, Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 3403
- 60) P. D. Davis, J. R. Blount, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **45**, 462 (1980)
- 61) J. H. Dopper, D. C. Neckers, *ibid.*, **36**, 3755 (1971)
- 62a) K. A. Howard, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7288 (1975)
- b) D. R. Anderson, J. S. Kente, T. H. Koch, R. H. Moseley, *ibid.*, **99**, 6332 (1977)
- 63) M. Sinder-Kulyk, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **47**, 4914 (1982)
- 64) S. T. Reid, D. DeSilva, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1949 (1983)
- 65a) T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda, *Heterocycles*, **16**, 355 (1981)
- b) T. Sano, Y. Horiguchi, S. Kanbe, Y. Tsuda, *ibid.*, **16**, 363 (1981)
- 66a) T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda, *ibid.*, **9**, 731 (1978)
- b) Idem, *ibid.*, **12**, 1427 (1979)
- 67a) 金子主税, 杉本昭子, 佐志田雅夫, 光化学討論会, 講演要旨集, p. 81 (1975)
- b) B. A. Pearlman, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6398 (1979)
- 68) S. W. Baldwin, J. M. Wilkinson, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 2657
- 69) Idem, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3637 (1980)
- 70) R. Breslow, "Molecular Rearrangements" (P. deMayo, ed.), Vol. 1, p. 278 (1963)
- 71) この種反応によるジキナン, トリキナン型セスキテルペンの合成: 吉井英一, 武田 敬, 有合化, **41**, 348 (1983)
- 72) C. Kaneko, T. Naito, Y. Momose, N. Shimomura, T. Ohashi, M. Somei, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2168 (1983)
- 73) M. J. S. Dewar, "Molecular Rearrangements" (P. DeMayo, ed.), Vol. 1, p. 321 (1963)
- 74) C. Kaneko, N. Shimomura, Y. Momose, T. Naito, *Chem. Lett.*, **1983**, 1239
- 75a) R. Rickborn, R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1693 (1971)
- b) B. M. Trost, L. H. Latimer, *J. Org. Chem.*, **43**, 1031 (1978)
- 76) C. Kaneko, T. Naito, N. Shimomura, Y. Momose, The 9th International Congress of Heterocyclic Chemistry, Abstracts, P-56, Tokyo (1983)
- 77) T. Sano, Y. Tsuda, *Heterocycles*, **4**, 1229 (1976)
- 78) T. Sano, Y. Horiguchi, Y. Tsuda, *ibid.*, **16**, 359 (1981)
- 79a) B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5311 (1973)
- b) B. M. Trost, S. Kurozumi, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1929
- 80) T. Sano, J. Toda, Y. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **31**, 2960 (1983)
- 81) 津田喜典教授私信: T. Sano, J. Toda, Y. Tsuda, *Heterocycles*, in press