窒素-チオカルボニル系の光反応

—複素環系合成への応用—

町田 實*・小田 和明*
佐藤 英助**・金岡 祐一**

Photochemistry of the Nitrogen-Thiocarbonyl Systems. — Application to Syntheses of Nitrogen-Heterocycles —

Minoru MACHIDA*, Kazuaki ODA*
Eisuke SATO** and Yuichi KANAOKA**

A new combination of functional groups leads to a new reactive system with excited pathways. Photoreactions of chromophoric systems consisting of a nitrogen and one or two thiocarbonyls are systematically studied, and general photochemical behavior of cyclic thioimides and aza-aromatic thiones is reviewed and discussed.

はじめに

発色団をめぐる化学構造変換は当然その励起状態の反応性の変化として現れる。有機光化学の原点ともいえる発色団、カルボニル基を例にとれば、第一にそれに結合する基 X の種類によって多くの光反応系が導かれる(図 1)。窒素化合物の合成に関心のある我々も、アミドから始めてイミド類の光化学を開拓することができた¹⁾。構造変換の第二は、カギとなる中心原子の変化である。例えば酸素を硫黄に変えたチオカルボニル類は興味ある新反応系を提供した^{2,3)}。そこで我々は最近窒素-チオカルボニル系の光反応の研究を始め、既にその大筋を明らかにしつつある。ここでは環状チオイミド、窒

Fig. 1

素-芳香環系チオン系の順で、主として窒素複素環系の合成の観点から我々の研究を紹介させていただく。

1. 環状チオイミド類の光反応

1.1. 序論 環状チオイミドの吸収スペクトル(エタノール)は、N-methyldithiosuccinimide, 410nm (ϵ 200), 320 (4×10^4), N-methylmonothiophthalimide, 493 (24), 296 (13,400)で、それぞれ n, π^* , π, π^* に対応する。発光スペクトルの報告は見当たらないが、ケイ光は微弱で、リン光は上記二化合物でそれぞれ (E_x 326nm, E_m 476nm), (E_x 386nm, E_m 551nm)であり、寿命は2-3msec程度で、いずれのチオイミドでも最低励起三重項は n, π^* 性とみられる。そこで以下の光反応は高圧水銀灯、Pyrex フィルターを用いて行った。

我々のこれまでの研究によって、環状チオイミド類は、Norrish II 型反応には不活性で、I 型反応でも活性は小さく、Paterno-Büchi 型環化付加が主な反応であることが明らかとなった。これは対応する酸素化合物であるイミド類がこれらの反応すべてに対して活性であること¹⁾と比較して大きな特徴である。ここでは脂肪族と芳香族

* 東日本学園大学薬学部 ()

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Higashi-Nippon-Gakuen University ()

**北海道大学薬学部 (〒060 札幌市北区北12条西6丁目)

**Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University (Sapporo 060 Japan)

のチオイミドと、オレフィンとの反応を主題とし、合成化学的見地から分子間、分子内反応に分類して述べる。

1.2. チオイミド類の Norrish I 型反応 Norrish I 型反応(α -開裂)はケトン類の基本的反応の一つである。脂肪族環状イミドにおいてもカルボニルの α , α' 位に置換基を有し開裂に有利な場合、我々も α 開裂反応とそれに続く興味深い環縮少反応を経験した⁴⁾。一方チオカルボニルにおいても小員環の α 開裂反応が報告されている⁵⁾。しかし、これとは対照的に、3位にアルキル置換基を有するジチオコハク酸イミド **17** (図6) は長時間光照射を行っても原料を回収した。この他の多くの例からしても、5員環チオイミド類は一般に Norrish I 型 α 開裂反応において不活性のようである。これによってチオイミド類の光反応様式は単純化し、合成反応を設計する場合には、むしろ副反応の心配を減らす長所とみることができる。

1.3. チオイミド類の Norrish II 型反応 チオカルボニル系では Norrish II 型の δ -水素引き抜き反応が知られ⁶⁾、またイミドカルボニル系においても、Norrish II 型の γ -水素引き抜きに基づく環化やそれに続く環拡大反応⁷⁾が報告されている(図2)。従ってこの二つの要素を併せもつチオイミド類においても水素引き抜き反応が充分期待された。

しかし、予想に反し、N 側鎖に各種アルキル基を有するジチオコハク酸イミド誘導体 **1,2** の光照射は水素引き抜きに由来する生成物を与えなかった(図2)⁸⁾。そこで水素引き抜き反応の中間体として考えられるピラジカルの安定性を考慮して、側鎖にアラアルキル基を有する芳香族チオイミド類 **3** の分子内水素引き抜き反応を検討した。期待通り、メチレン側鎖 $n=3$ (**3b**) のときベンジル位(δ 位)での環化が効率よく進行し **4b, 5b** が得られ、 γ 位および ϵ 位での水素引き抜き反応は全く観測されなかった(図3)。同様に脂肪族モノおよびジチオイミド(**7a, b**)でも δ 位での光環化が効率よく進行した⁹⁾。このようにチオイミド類の Norrish II 型反応は、相当するイミド類と比較するとかなり不活性といえるが、基質構

Fig. 2

造の選択によっては光環化も可能となる。

Fig. 3

1.2. で述べたように環状イミドでは α 開裂が副反応となって望むような光反応を実現しにくいことも多いが、チオイミドではそれを無視して合成反応を設計することができる。そこで3位にアラアルキル基を有する脂肪族チオイミド **10** の光反応を取りあげた(図4)¹⁰⁾。ジチオコハク酸イミドは、 γ 位、 δ 位で効率よく水素引き抜き反応が進行して光環化体 **11, 12** を与え、一方ジチオグルタル酸イミドは γ 位での反応のみが進行する。このようなチオイミド環の大きさによる水素引き抜き位置の違いは、両者のチオカルボニルの d 軌道とベンジル位の水素の重なり具合の差に由来するものなのであろう。この反応は、イミド類では Norrish I 型反応が起こるため不可能であった3位置換体の分子内光反応を、チオカルボニルへと変換することにより可能とした初めての

Fig. 4

例である。

1.4. 脂肪族チオイミド類の分子間環化付加反応 カルボニルとオレフィン類の光環化付加反応(Paterno-Büchi 反応)は、ケトンやイミドの代表的光反応の一つである。そこで脂肪族チオイミド類とオレフィン類の分子間環化付加反応を検討した。*N*-Methyldithiosuccin-

imide **13** と 2,3-dimethyl-2-butene **14a** の光反応はスピロエタン **16** を与えた。他の脂肪族ジチオイミドと各種オレフィンによる分子間光反応も環の大きさやヘテロ原子の有無、オレフィンの種類にかかわらず、一般に良い収率でチエタンを与えた(図5)。これらチエタンはいずれもピラジカル中間体 **15** を経て生成すると考えられる。次に環上の置換基との関係を見るために非対称チオイミド系とオレフィン類との反応を検討した(図6)¹¹⁾。3位のモノ置換ジチオイミド **17a** とオレフィンの光照射は双方のチエタン **18,19** を与えたが、ジ置換体 **17b,c** では置換基と反対側の5位のチオカルボニルと反応したチエタン **18** のみを与え、置換基の立体障害による影響が考えられる。更に、 α, α' 位に縮環を有する二環

Fig. 5

性イミド **20** の光照射においても同様なチエタンを与えた(図7)。この際回収した原料は、対応するイミドで異性化が起ったこととは対照的にいずれもシス配置を保持

Fig. 6

し、 α 開裂反応がこの系にも起っていないことが確認された。また **22** のようなスピロ4員環ジチオイミドの系においてもオレフィンと反応してチエタン **23** を与えた。この生成物は、三個の4員環が二つのスピロ炭素でつながっている物性的にも興味ある化合物である。

このように脂肪族チオイミドの系で Paterno-Büchi 型反応によるスピロチエタンの生成は効率良く進み、またこれらチエタン化合物が各種合成の中間体となりうることも期待される。この条件下で環状チオイミドは α 開裂

Fig. 7

反応は不活性であり、また3位の置換基を選ぶことにより一方のチオカルボニルのみに選択的に環化反応を起すことができる。

1.5. 芳香族チオイミド類の分子間環化付加反応
芳香族チオイミド **24** と芳香族共役オレフィン **25** との反応においては、脂肪族の場合と同様にチエタン **26** が得られたほか、あらたにチオイミド二分子とオレフィン一分子からなる光付加体が単離された(図8)¹²⁾。この構造は脱硫反応等から1,2-ジチアン **27** であることが確認された。既にチオカルボニル類の光反応によるジチアン誘導体の生成については、de Mayo¹³⁾、大野、土橋¹⁴⁾ 等による1,4-ジチアンの報告例がある。これらジチアン生成の共通の中間体としてピラジカル **29** が考えられている。チオベンゾフェノンのような活性なチオカルボニルの場合は、図9に示すようにT(チオン)のコースを経ると考えられる。即ちピラジカル **29** はジフェニル

Fig. 8

メタン型ラジカルで比較的寿命が長い為、チオケトンによりトラップされてピラジカル **30** を生じ、1,4-ジチ

アン 31 が生成する。一方チオイミドは, I(イミド)のコースを経てまずチエタン 32 を生成し, 続いて二次的光開裂によりチルピラジカル 33 が生成し, この 33 にもう一分子のチオイミドが反応して 1,2-ジチアンとなる¹²⁾。すなわちチオカルボニルの光反応で生成するジ

Fig. 9

チアンの種類がチオンでは 1,4-ジチアン (1,3 については省略)¹³⁾, チオイミドについては 1,2-ジチアンというように異なるのは, 中間体として考えられる C,C' ピラジカル 29 の寿命およびチオカルボニルの反応性由来するものとして説明されよう。単離したチエタン 26 とチオイミド 24 との分子間光反応によってもジチアン 27 が得られたことは, 1,2-ジチアン 27 が先に生成したチエタン 26 とチオイミド 24 の反応による二次的産物であることを証明している。

1.6. 脂肪族チオイミドの分子内環化付加反応
1.5. までに述べた結果に基づいて, 分子内環化付加反応を利用した素素, 硫黄を含む種々の多環系複素環化合物の合成を試みた。N 側鎖にメタリル基を有するジチオイミド 35b は光照射により予期した通り高歪三環性チエタン 36b を与えた (図 10)¹⁵⁾。更に側鎖メチレンが二個の系 35c においても水素引き抜き反応は起らず, チオカルボニルとオレフィンの環化付加反応が優先して進行し, 三環性チエタン 36c を与えた。この結果は, 対応する脂肪族イミドでは側鎖の γ -水素引き抜きが優先して起こること¹⁶⁾とは対照的である。

Fig. 10

イミド環上の 3 位置換基にオレフィンを有するチオイミド 37, 39 の分子内環化付加反応はいずれも効率良く高歪多環系チエタン 38, 40 を与えた (図 11)¹⁷⁾。これらは, チオイミド類が Norrish I 型 α 開裂反応に対して不活性という利点を生かした面白い高歪多環複素環系の合成反応といえる。

Fig. 11

1.7. 芳香族チオイミドの分子内環化付加反応

芳香族チオイミドの分子内光環化付加反応では, 側鎖メチレンの長さが反応経路に大きく影響することが判明した。まず側鎖メチレンが一個 (41) の場合, いずれも二つの 1,4-ジチアン誘導体の立体異性体 42 を与えこれらの構造は X 線回折により決定された¹⁸⁾。これは図 12 に示したように, まず分子内, 続いて分子間のリレー式二段階ラジカル反応を経るものと思われる, チオイミドの光反応で 1,4-ジチアンが生成した初めての例である。つまりイミドであるにもかかわらず, 前述した図 9 のチエタン 32 を経ず, T のコースを経たものと考えられる¹⁸⁾。

メチレン側鎖が 2 個の場合はその光反応は変化し (図 13)¹⁹⁾, チオイミド 43 からピロイソインドール誘導

Fig. 12

体 44 を生成する。更にメチレン側鎖が 3 個の場合 (45), δ 水素引き抜き反応が起りピロイソインドール誘導体 46 を与えた。このように側鎖が長くなった場合基本的

には環化付加反応が優先して起こるが、 δ 位にアリル位およびベンジル位等の活性部位を有する場合水素引き抜きが優先する場合もある。

Fig. 13

1.8. 環状チオイミドの光反応のまとめ 以上のような我々の研究の結果をまとめると表1のようになる。光反応において、チオイミド類は、イミドに比較して¹⁾基本的に Norrish I 型, II 型に不活性であるが、環化付加反応においてはむしろ反応性が高い。このように酸素を硫黄に変えるという発色団の違いによる反応性の変化は非常に興味深い。合成化学的には、副反応が少ないので簡明なデザインが可能となる。脂肪族チオイミドの光反応により生成した 1-azabicycloalkane および 2-azabicycloalkane 誘導体については、各種生理活性物質の合成中間体としての有用性が期待され、現在その応用展開についても検討中である。分子内光環化による高歪多環複素環系の合成は本法に独特の応用例である。

2. 窒素-芳香環系チオン類の光反応

2.1. 序論 窒素原子とチオカルボニルの単純な組み合わせであるチオアミドやチオイミドの次の段階の発色団システムとして、これらと二重結合との複合共役系が考えられる。そこで1.で述べたチオイミドの研究と平

行して、含窒素芳香環系のチオン誘導体の光化学を系統的にとりあげることにした。 α -ピリドンを原点とする含窒素芳香環カルボニル系の光化学は既に長い歴史をもち、分子内光反応では異性化、分子間では環化付加や二量化等が有名である²⁰⁾。最近では金子らのすぐれた研究もあり²¹⁾、我々も光増感酸化²²⁾やジエンの光付加²³⁾を検討した。しかし対応するチオン類についての研究は、我々が始めた時は殆んど無く、僅かに核酸化学との関連でチオウラシル誘導体の光反応が報告されていたのみであった^{24,25)}。ここではまずピリジン、ピリミジンのような単環系を²⁶⁾、ついでキノリンその他の二環系チオン類を²⁷⁾対象とし、環化付加反応が最も重要との予想に立って、主としてオレフィン存在下での光反応について述べる。ピリジン-2-チオンの吸収スペクトル(水)は $\lambda_{\max}$ 345nm(ϵ 7,400), 273(10,700), π , π^* とみられる²⁸⁾。ケイ光は極めて微弱で、弱いリン光(E_x 364nm, E_m 480nm)が観測される。光反応は高圧水銀灯, Pyrex フィルターを用いた。

2.2. 2-ピリジンチオンおよび2-ピリミジンチオンの光付加反応 2-ピリジンチオン(48a)および2-ピリミジンチオン(48b)をオレフィン(14)の共存下で照射すると、酸素誘導体の場合とは対照的に窒素芳香環内の二重結合との反応は全くみられず、チオン部位での付加反応のみが選択的に進行した^{26,29)}。即ち 48a,b と 2-メチル-2-ブテン(14b)との反応ではいずれも分子の 14b が付加したチオアルキル置換体(50)がえられるのみであったが、48a とイソブテン(14a)との反応では、二分子の 14a が付加した新しい型の“二重付加反応”が進行し、側鎖の伸びたチオアルキル置換体(51)がえられてきた。

チオンとオレフィンの付加には 53,54 を生成する二

Table 1 Perspective of the thioimide photochemistry.

		Norrish I	Norrish II	cycloaddition
Ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$	++	++	++
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R} \\ \parallel \quad \backslash \\ \text{-C-N-} \end{array}$	++	-	-
Imide	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{-C-N-C-} \end{array}$	++	++	++
Thioketone	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$	+	++	++
Thioamide	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{R} \\ \parallel \quad \backslash \\ \text{-C-N-} \end{array}$	-	-	+
Thioimide	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{-C-N-C-} \end{array}$	-	+	++

Fig. 14

通りの方向が可能だが、実際はより安定なピラジカル 53¹⁴⁾ からまずチエタン (55) が生成する。おそらく 55 が開裂、芳香化して、一分子のオレフィンが付加したチオアルキル置換体 52 が生成するのであろう。一方、チエタンは二次的光分解を受けてピラジカル 56 となり、それにもう一分子のオレフィンが付加して側鎖の伸びたチオアルキル置換体 51 が生成するものと推定される。このチルラジカル 56 が求電子性であることから³⁰⁾、後に電子供与性オレフィンであるビニルエーテル類と 2-ピリジンチオンとの光反応を行ったところ、比較的に収率よく二重付加生成物がえられた²⁷⁾。

2.3. 3(2H)-ピリダジンチオン類の光付加反応

Fig. 15

基本的なジアジン類の一つである 3(2H)-ピリダジノン類とオレフィン類との光付加反応では、[2+2] 環化付

Fig. 16

加反応が主反応であった^{31,32)}。そこで対応するチオン化合物である 3(2H)-ピリダジンチオン類と簡単なオレフィンとの光付加反応を検討した³²⁾。まずチオン部位で付加反応が起り、2,2. の場合と同様のチオアルキル置換体 (58) のほか、更に酸化をうけた環化付加体 (59) がえられた。環化付加体の構造はラネー・ニッケルで脱硫すると 3-メチル-5-*t*-ブチルピリダジンがえられることから決定された。図 17 に示したように、オレフィンの付加により生ずるピラジカル 60 からジヒドロ体 63 を經由して脱水素により対応する環化付加体 59 が生成し、他方チオアルキル置換体 58 は、ピリジンチオン同様にピラジカル 60 からチエタン 62 を經由してできたものであろう。このように環内窒素原子の配置によってピラジカル 60 が複数の反応部位を示すことは興味がある。

Fig. 17

2.4. 2-チオウラシルおよび 4-オキソ-2-チオ-1,2,3,4-テトラヒドロキナゾリンの光付加反応

分子内にカルボニル部位とチオカルボニル部位の両方をもつ 2-チオウラシル (64) とオレフィン類との光付加を検討した。生体中の微量核酸基として知られている 4-チオウラシルとオレフィン類との光付加反応では、チオン部位で付加反応を起すことが知られている²⁴⁾。その構造異性体である 2-チオウラシル (64) とイソブテンとの反応を調べたところ、48 同様チオン部位で選択的に付加反応が起り、二分子のオレフィンが付加した二重付加生成物 (65) がえられたが、2-メチル-2-ブテンとの反応では、チオアルキル置換体 (66) のみならず環化付加体 (67) もえられてきた。したがって 2-チオウラシルとオレフィン類との光付加反応では、オレフィンの種類によりチオン部と環内二重結合の二つの反応部位が関与しうることが明らかになった。なお、2-チオウラシルの 5,6 位を芳香環でおきかえた 4-オキソ-2-チオ-1,2,3,4-テトラヒドロキナゾリンとオレフィンとの反応では、当然のことながら反応部位はチオカルボニル基だけである^{26,27)}。

2.5. キノリン-2-チオン類との光付加反応 2-キノロンおよび 1-イソキノロンの光反応は二量化、オ

Fig. 18

レフィン類との付加反応等が知られ、主反応部位は環内 3,4 位間の二重結合である²⁰⁾。これに対して官能基の中心元素を酸素から硫黄におきかえたキノリン-2-チオン (68) は数種のオレフィンといずれもチオカルボニル部位のみで反応し、 β -メルカプトアルキル基の導入されたものや、更に脱硫、脱チオアセトンを伴ったアルキル置換された生成物を与えた (図 19)^{27,33)}。

Fig. 19

Fig. 20

このようにキノリン-2-チオン類が 2-ピリジンチオンと類似した光反応性を有することから、二重付加反応を期待して電子供与性オレフィンである種々のビニルエーテルとの光反応を行ったところ、予期の通りに 71 と同様の二重付加生成物やその誘導体がえられた²⁷⁾。

2.6. イソキノリンおよびフタラジン-1-チオンの光付加反応

キノリン-2-チオンとは 2-チオピリドンに対してベンゼン環縮合位置の異なる異性体であるイソキノリン-1-チオン (74a) について同様に検討したところ、ピリジンチオンを始めとする含窒素芳香環チオンの一般反応と同様な、チオカルボニル炭素で C-C 結合したチオール体 75、ジスルフィド体 76 のほかに、予期しなかった三環性生成物 77 を与えた (図 20)^{27,34)}。エチルビニルエーテルとの反応では、2-ピリジンチオンやキノリン-2-チオンと同様の β -チオアルキル体や二重付加体がえられた。これは図 21 に示したように、チエタン中間体 78 の二次光分解では A, B の二経路が可能で、もし炭素-硫黄結合が開裂するとチオアルキル体 75、76 を与え (経路 A)、炭素-炭素結合が開裂すると (経路 B) 生成したビラジカル 80 がベリ位との間で環化した三環性生成物 77 を与えるものと考えられる。

二個の窒素をもつフタラジン-1-チオン (74b) では、

同様の条件でやはりチオカルボニル基とペリ位で環化した三環性生成物(77)のみがえられた。イソキノリン-1-チオンから三環性生成物をえるのと同様の反応経路を通るものと考えられる。この反応は 77a, b のような特殊

キルビニルエーテル)は二重付加反応をおこし, またチオン-オレフィンの双方の構造的要因によってはアザナフタレン系のペリ位との環化を行うことが見出された(表2)^{26,27)}。

二重付加を行うオレフィン側の条件としては, (1)チエタンの二次的開裂により生じるビラジカル近傍に対する立体障害が小さいこと, (2)求電子性を有するチールラジカルの攻撃をうけやすい比較的電子密度の高いこと等が考えられる。イソブテンおよびビニルエーテル類がこの両方の条件をみたすオレフィンであった。

2.8. 窒素-芳香環チオン系の光反応部位 窒素-芳香環チオン類の光反応を系統的に研究するには, まず第一に主要な環系すべてについて, その反応形式と反応部位を調べ, そのマッピングを行わねばならない。そこで2-ピリジンチオン関連含窒素芳香族複素環系のオレフィン類との光反応の結果をまとめるため, 図22に対応するケトン誘導体と比較しつつその反応部位を図示した^{26,27)}。ピリドン, キノロン等の窒素-芳香族ケトン誘導体は, 主として環内に内蔵された二重結合が関与する[2+2]付加(←), [4+4]付加(⇌)が一般的な反応部位である^{20,26,35)}。

これに対して, 窒素-芳香環系のチオン類のオレフィン類との光反応は, (1)反応部位がチオカルボニル基に

Fig. 21

な含窒素-硫黄複素三環系の簡単な合成法として利用しうるのであろう。

2.7. 芳香環系チオンとオレフィンの光付加反応形式

これらいくつかの窒素-芳香族系チオンの光反応性の結果を表2にまとめた。いずれの生成物もチオンとオレフィンからまず生ずる共通中間体チエタンを経由した置換-β-メルカプトエチル基導入反応の産物であり, オレフィン側のあるもの(イソブテン, アル

Fig. 22

Table 2 Photoaddition of olefins to aza-aromatic thiones.

Thione \ Olefin	2-Thiopyridone	Quinoline-2-thione	Isoquinoline-1-thione	Phthalazine-1-thione	4-Oxo-2-thio-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline
Isobutene	A B	A B	A C	C	B
2-Methyl-2-butene	A		A C	C	
2,3-Dimethyl-2-butene		A	A C		
Alkyl vinyl ether	A B	B	A B	B	B

A: Introduction of substituted-β-mercaptoethyl group

B: two-fold addition

C: Cyclization at the *peri*-position of azanaphthalene system

局在し、まずチエタンを形成すると推定される(ただしチエタンはチオイミドの場合と異なって単離されないことが特徴で、これは芳香環系の共役によりチエタンそのものが活性発色団となるためであろう。(2)チエタン中間体からはi)置換 β -メルカプトアルキル基の導入された生成物およびそのジスルフィド体を与える経路ii)イソブテンおよびビニルエーテルと二重付加反応を行う経路iii)構造的要因としてイソキノリン-1-チオン、フタラジン-1-チオンのアザナフタレン系のペリ位との環化を行う経路、等があることが明らかになった^{26,27)}。そして種々の硫黄を含む炭素鎖の導入された複素環および三環性複素環の合成が可能である。

おわりに

窒素原子とチオカルボニル基を組み込んだ発色団系は、有機光化学の興味ある素材である。ここでは我々の研究のみについて述べ、表ら³⁶⁾、Coyleら³⁾の報告等については省略させていただいた。

チオケトン類は、ケトン類と形式的には同様の光反応をすべて起す可能性が考えられる。しかし実際は表1にみるようにNorrish I型反応には不活性であって、これはチオカルボニル基の励起状態のエネルギーがカルボニル基に比して著しく低いことが主因であろう。そしてこの基本的性質がチオイミドや窒素-芳香環チオンにも反映していることが明らかになった。Norrish II型反応は一般にイミド類より活性が低く、結果として光付加反応が強調され、副反応(開裂と水素引き抜き)が少ないという合成化学上の利点となっている。すべての窒素-チオカルボニル系を通じて、オレフィンとの主な一次反応はチエタン形成で、それによってチオカルボニルに新しい炭素-炭素結合が生成する。チオイミドではチエタンが原則として安定に単離されるが、芳香環系ではチエタンが発色団となって二次光反応が進み、C-S結合は開裂してチイルラジカルを生じて炭素骨格は変化し、チオカルボニル炭素置換誘導体等を与える。チオイミドでは分子間反応も新環系合成上有用である。これらの反応を通じ、窒素と硫黄を含む多くの複素環系が合成された。

この酸素→硫黄にみられたようなカギ原子の変換にともなう発色団系の変化は、今後は更に金属元素の組み合わせ等を含め、更に多くの新発色団系、従って新光反応開拓へ進展していく可能性を示唆している。

この総説をまとめるにあたり、共同研究者の方々にあつくお礼申し上げる。またこれらの研究の一部は文部省特定研究「精密合成化学」(代表者 野崎 一教授)の助成によった。記して感謝の意を表する。

(昭和61年7月21日受理)

文 献

- 1) 金岡祐一, 有合化, **33**, 949 (1975); Y. Kanaoka, *Accounts Chem. Res.*, **11**, 407 (1978); 金岡祐一, 光化学, **6**, 14 (1982); H. Takechi, M. Machida, Y. Kanaoka, *Liebigs Ann. Chem.*, **1986**, 859
- 2) A. Ohno, Y. Ohnishi, M. Fukuyama, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7038 (1968); P. de Mayo, *Accounts Chem. Res.*, **9**, 52 (1976); N. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth, *Chem. Rev.*, **78**, 125 (1978)
- 3) J. Coyle, *Tetrahedron*, **41**, 5393 (1985)
- 4) Y. Kanaoka, H. Okajima, Y. Hatanaka, *J. Org. Chem.*, **44**, 1749 (1979)
- 5) K. Muthuramu, R. Ramamurthy, *ibid.*, **45**, 4532 (1980)
- 6) A. Coutre, K. Ho, M. Hoshino, P. de Mayo, R. Suau, R. Ware, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6218 (1976); K. W. Ho, P. de Mayo, *ibid.*, **101**, 5727 (1979)
- 7) Y. Kanaoka, Y. Hatanaka, *J. Org. Chem.*, **41**, 400 (1976)
- 8) M. Machida, K. Oda, E. Yoshida, Y. Kanaoka, *ibid.*, **50**, 1681 (1985)
- 9) M. Machida, K. Oda, Y. Kanaoka, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5173 (1985)
- 10) K. Oda, M. Machida, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.*, 印刷中; 小田和明, 町田實, 金岡祐一, 日本薬学会106年会講演要旨集, p. 412 (1986)
- 11) K. Oda, M. Machida, Y. Kanaoka, *Synthesis*, (1986), 印刷中
- 12) M. Machida, K. Oda, E. Yoshida, S. Wakao, K. Ohno, Y. Kanaoka, *Heterocycles*, **23**, 1615 (1985); M. Machida, K. Oda, E. Yoshida, Y. Kanaoka, *Tetrahedron*, **42**, 4691 (1986); *Idem*, *Heterocycles*, (1986), 印刷中
- 13) P. de Mayo, A. A. Nicholson, *Israel J. Chem.*, **10**, 341 (1972)
- 14) A. Ohno, Y. Ohnishi, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5038 (1969)
- 15) M. Machida, K. Oda, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3552 (1985)
- 16) *Idem*, *ibid.*, **32**, 950 (1984)
- 17) K. Oda, M. Machida, K. Aoe, Y. Nishibata, Y. Sato, Y. Kanaoka, *ibid.*, **34**, 1411 (1986)
- 18) K. Oda, M. Machida, K. Aoe, Y. Sato, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.*, 印刷中
- 19) 小田和明, 吉田栄一, 町田實, 金岡祐一, 第16

- 回復素環化学討論会講演要旨集, p. 257 (1984)
- 20) A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry", 2nd ed., (A. Schönberg, ed.) p. 97 (1986) Springer-Verlag, Berlin; P. Beak, R. Messer, "Organic Photochemistry", (O. L. Chapman ed.), Vol. 2, p. 117 (1969); D. J. Trecker, *ibid.*, p. 63
- 21) 内藤俊彦, 金子主税, 有合化, **42**, 51 (1984)
- 22) E. Sato, Y. Ikeda, Y. Kanaoka, *Heterocycles*, (1986) 印刷中
- 23) 金岡祐一, 池田芳哉, 佐藤英助, 光化学討論会講演要旨集, p. 180 (1983)
- 24) J. L. Fourrey, P. Jouin, J. Moron, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3005
- 25) E. Sato, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 799 (1974)
- 26) 長谷部正人, 博士論文(北海道大学, 1980年)
- 27) 池田芳哉, 博士論文(北海道大学, 1986)
- 28) A. Albert, G. B. Barlin, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2384
- 29) Y. Kanaoka, M. Hasebe, T. Nishio, Y. Ikeda, E. Sato, *J. Org. Chem.*, 投稿中
- 30) C. Walling, W. Helmrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1144 (1959); W. A. Pryor, "Free Radical", p. 217 (1966) McGraw-Hill, Inc.
- 31) 金岡祐一, 長谷部正人, 佐藤英助, 第12回復素環化学討論会講演要旨集, p. 156 (1979)
- 32) E. Sato, M. Hasebe, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 3061 (1986)
- 33) Y. Ikeda, E. Sato, Y. Kanaoka, Abstracts of "XIIIth International Conference on Photochemistry" p. 349, Tokyo (1985)
- 34) E. Sato, Y. Ikeda, Y. Kanaoka, *Chem. Lett.*, 投稿中; 池田芳哉, 佐藤英助, 金岡祐一, 日本薬学会第106年会講演要旨集, p. 458 (1986)
- 35) Y. Kanaoka, M. Hasebe, Y. Hatanaka, *Heterocycles*, **13**, 263 (1979)
- 36) M. Sakamoto, H. Aoyama, Y. Omote, *J. Org. Chem.*, **49**, 1837 (1984)

協会誌バックナンバー在庫表

下記のバックナンバーが在庫しておりますので, ご希望の方は代金(現金書留)を添えてお申し込み下さい。

(昭和61年11月現在)

巻数	年号	在庫月号	定価	送料
第38巻	昭55年'80	1 2 3 — 5 6 — — — — — 12	900 円/冊	(送料共)
39	55 '81	1 — — — — 6 7 8 9 10 — —	1,200 〃	〃
40	57 '82	— — 3 — — — 7 — 9 10 — 12	〃	〃
41	58 '83	— 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	〃	〃
42	59 '84	1 — — — — 6 7 — 9 10 — 12	〃	〃
43	60 '85	— — — — — — 7 8 — — 11 —	〃	〃
44	61 '86	— — — — — — 7 8 9 10 11 —	〃	〃

特集 集 号	38 — 6 「新製品・新プロセス開発の背景」	2,000 円/冊	(送料共)
	39 — 6 「80年代有機合成化学工業における技術革新」	2,500 円/冊	〃
	41 — 6 「C ₁ 化学の現状」	〃	〃
	11 「生物を利用する有機合成と有用物質の生産」	〃	〃
	42 — 6 「糖質—その反応, 合成, 機能および利用—」	〃	〃
	43 — 11 「有機化学はバイオサイエンスにどこまで関わり合えるか」	〃	〃
	44 — 11 「光化学」	〃	〃