光増感酸素化反応による選択的ヒドロペルオキシドの合成

安藤 亘*・赤坂 健*・高田十志和**

Selective Preparation of Hydroperoxides in Photosensitized Oxygenation.

Wataru ANDO*, Takeshi AKASAKA* and Toshikazu TAKATA**

This article reviews the current research interest in the selective preparation of hydroperoxides in photosensitized oxygenation. This involves two sections; (i) selective formation of allylic hydroperoxides by ene type reaction of olefins with singlet oxygen and (ii) stereospecific preparation of α -hydroperoxysulfide with singlet oxygen oxidation of thiazolidine derivatives.

1. はじめに

有機化合物の酸化には試薬酸化、酸素酸化、電解酸化等種々の方法が知られているが、有機合成化学の見地からすればその方法が容易であること、基質に対する選択性、反応における位置、立体選択性などが要求される。酸素分子を酸化剤とする酸化反応は、実用的見地から極めて重要な反応であり、中でも光酸素化反応の研究が活発に行われてきた¹⁾。Schenck らによるアスカリドール²⁾(式1)やローズオキシド³⁾(式2)の合成研究に端を発し有機合成における一つの手段としての役割を果たしている。

本稿では光増感酸素化反応(一重項酸素酸化($^1\text{O}_2$))の

有機合成への応用という観点から主としてオレフィンのエン反応および硫黄化合物の酸化における選択的ヒドロペルオキシドの生成に焦点を絞って従来の研究成果と最近の進歩について紹介する。一般的な $^1\text{O}_2$ を用いる酸化反応とその有機合成への応用⁴⁾についてはここでは省略させて頂く。

2. オレフィンの $^1\text{O}_2$ 酸化による選択的アリルヒドロペルオキシドの合成

エン反応は $^1\text{O}_2$ 酸化反応において最も広く研究されてきた反応であり、酸素分子はオレフィン炭素に結合し、二重結合が隣りに移動した型のアリルヒドロペルオキシドを生成する^{1,5)}。一般にこの反応は末端オレフィンでは起こらない。得られたアリルヒドロペルオキシドは種々の還元剤(Na_2SO_3 , LiAlH_4 , NaBH_4 等)により容易に還元されて相当するアリルアルコールになる。この種のアリルヒドロペルオキシドはいわゆる自動酸化においても生成するが、エン反応の特色は(i)オレフィンの種類により著しく反応性の差があり、更に(ii)位置選択性や(iii)立体特異性があることである⁵⁾。アリルアルコールは更に種々の化合物に変換される(スキーム1)^{5c)}。1は転位によりオレフィンの位置選択的生成、1,3-ジエンへの変換、還元してオレフィン、酸化して α,β -不飽和ケトンの合成等に利用できる。更にアリルヒドロペルオ

* 筑波大学化学系 ()

* Department of Chemistry, University of Tsukuba ()

**東京工業大学資源化学研究所(〒227 横浜市緑区長津田町 4259)

**Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology (Nagatsuda-cho 4259, Midori-ku, Yokohama 227)

キシドの酸触媒加水分解により二つのカルボニル化合物に誘導することもできる (path a)。これはいわゆる Hock 型のフラグメンテーション⁶⁾による二重結合の酸

Scheme 1

化的開裂である。また直接 α,β -不飽和ケトンに導くこともできる (path b)。

$^1\text{O}_2$ 酸化によるエン反応の反応機構についてはいろいろ提唱されているが、その中で最も可能な機構のみを図示する (スキーム 2)^{1a)}。

Scheme 2

2.1. アリルヒドロペルオキシドとジオキセタン生成 (溶媒、温度効果) ヘテロ原子置換オレフィンの $^1\text{O}_2$ 酸化において⁷⁾、エン反応生成物と 1,2-付加反応生成物の生成比が溶媒や温度に依存することが知られている。即ち生成物選択性が見られる。ビニルスルフィド 2 (式 3)^{7c)}、ビニルエーテル 3 (式 4)⁸⁾ やエナミン 4 (式 5)⁹⁾ において極性な溶媒で低温なほどジオキセタン生成が有利である。面白い例 (5) としてエン反応と転位反応が溶媒によって競争する反応がある (式 6)¹⁰⁾。

2.2. 立体特異的アリルヒドロペルオキシドの生成 $^1\text{O}_2$ によるエン反応は自動酸化とは対照的に立体特異的な suprafacial 形で進行する。即ちオレフィン分子の同じ側面で酸素分子が攻撃し、水素原子が引き抜かれる^{5d,11)}。この立体特異性は次のいくつかの系を見れば明らかであろう。

$^1\text{O}_2$ の反応は立体障害の影響に敏感である。6 にお

MeOH	20°C	95%	5%
MeCN	20°C	27	73
CHCl ₃	20°C	21	89
CH ₂ Cl ₂	20°C	21	89
	-78°C	88	12

C ₆ H ₆	20°C	97%	3%
CH ₂ Cl ₂	20°C	73	27
MeOH	20°C	32	58
	-80°C	9	54

る axial 位のメチル基は環系の β 面からの攻撃を抑え、実際 α 面で立体特異的にエン反応が進行する (式 7)¹²⁾。またオレフィンの最も安定な配置における二重結合の p-軌道に並列しているアリル水素 (Ha) が優先的に引き抜かれる。6 におけるアリル水素のうち axial 位の水素 (Ha) が equatorial 位の水素 (He) より引き抜かれやすい。

光学活性な置換オレフィン 7¹³⁾ および 8¹⁴⁾ の反応性には大きな差が見られるが、いずれも suprafacial 形の反応により立体特異的にヒドロペルオキシドを生成する (式 8,9)^{5b,d)}。R(H) と S(D) が等量生成し同位体効果は全く認められない。 $^1\text{O}_2$ はオレフィンの上下から同じ割合で攻撃し、不可逆的に生成するパーエポキシド中間体を經由して進行している (式 10)。(+) - リモネン (9) の $^1\text{O}_2$ 反応は還元後 6 種類のアルコール体を生成する (表 1)¹⁵⁾。これらの生成はラジカル酸化のと比較して見る

とその差は明らかである。これらのことから(+)-リモネンはしばしば酸化反応が $^1\text{O}_2$ によるものかどうかを調べるのに用いられる。コレステロール(10)への $^1\text{O}_2$ の付加は立体障害の少ない α -側面から起こる(式11)¹⁶⁾。7-アルキリデンノルボルネン(11)では面白いことに、 $^1\text{O}_2$ は分子内の電子密度差を区別して電子密度の高い*anti*側に立体選択的に攻撃する(式12)¹⁷⁾。

Table 1 $^1\text{O}_2$ oxidation of (+)-limonene¹⁵⁾.

9	A 31%	11%	21%	10% ($[\alpha]_D^{24} -141^\circ$)	3%	25%
	B 34	9	18	9 ($[\alpha]_D^{24} -131^\circ$)	7	24
	C 11	12	0	22 ($[\alpha]_D^{24} 0^\circ$)	19	0

A: rose bengal/ $h\nu/\text{O}_2$; B: NaOCl/ H_2O_2 .

C: radical oxidation by molecular oxygen.

2.3. アリルヒドロペルオキシド生成における位置選択性

$^1\text{O}_2$ のエン反応ではその立体特異性と共に最も合成化学的に興味深いのが位置選択性である⁵⁾。一般にメチル基とメチレン基の引き抜かれやすさには大差ない。しかしながらメチン水素は特別な場合を除き不活性である¹⁸⁾。この低い反応性は立体的にC-H結合が引き抜かれやすい位置にくるのが困難なためである。三置換オレフィンでは二置換側のアリル水素が選択的に引き抜かれる(図1,表2)¹⁸⁾。分子内に二ヶ所以上二重結合がある場合、 $^1\text{O}_2$ は多く置換された二重結合と選択的に反応する。言い換えれば、イオン化ポテンシャルの低い二重結合と反応し易い¹⁹⁾。(+)ジヒドロミルセン(12)の $^1\text{O}_2$ 酸化は三置換オレフィン側のみで起こる(式13)^{19b)}。三置換オレフィンの場合と同様の位置選択性

Fig 1. Conceivable sites for $^1\text{O}_2$ ene reaction.

Table 2 Regioselectivity in trisubstituted olefins¹⁸⁾.

8%	7%	7%	14%
40%	40%	43%	86%
52%	53%	50%	0%
90%	36%	60%	30%
10%	64%	40%	70%
25%	0%	22%	0%
75%	48%	68%	53%
20%	2%	74%	20%
80%	50%	24%	80%
0%	5%	48%	95%

がメトキシ基置換オレフィンにおいて見られる(式14)²⁰⁾。二置換ビニルエーテル類の $^1\text{O}_2$ 酸化において生成するアリルヒドロペルオキシドのオレフィン部位がメトキシ基に対してシスになるように選択的に反応することが見いだされた(メトキシ効果)。特に不活性なシクロプロピル基上の水素をも引き抜いてヒドロペルオキシドを生成するとは驚きである^{20a)}。最近, Jefford らはビ

ニルエーテル(13)のエン反応における不均一系の不斉誘導という興味ある結果を報告している²¹⁾。13は $^1\text{O}_2$ と立体特異的に反応してヒドロペルオキシド14のみを生成する(式15)。反応は13を tri-*O*-thymotide(15)と clathrate を形成させ, 100% 光学的に純品な P-(+)-体と M-(-)-体の clathrate に分離する。各々の $^1\text{O}_2$ 酸化により光学活性な 14-S および 14-R を得ることに成功した(図2)。これは反応中に host から guest への不均一な chirality 移動が起こるという新しい不斉誘導法である。1-メチルシクロアルケン類は6員環を除いて, 4,5,7,8員環(Z配置)と12員環(ZとE配置)でも同様

Fig 2. Attack by $^1\text{O}_2$ 13 in the clathrate.

な選択性が見られる²²⁾(表3)²³⁾。1-メチルシクロヘキセンの場合, シクロヘキセン環の安定配置において環内のC-H結合は水素の引き抜かれにくい方向に配向する。二置換オレフィンにおいても混み合った側が優先的に反応する²⁴⁾。即ち, シス体はトランス体と比較して約10倍反応性が高い。

Table 3 Regioselectivity in trisubstituted cycloolefins²²⁾.

位置選択性に関連して Stephenson らは化合物 16 および 17 のエン反応における同位体比(k_H/k_D)を検討した(式16)¹³⁾。16においては同位体効果は見られないが, 17では, C-HとC-D結合はシスの関係にあり水素引き抜きに対して競争する。この結果はエン反応がパーエポキシド中間体18および19を経由して進行することを示している(図3)。また, これらの立体化学の検討は,

Fig 3. Possible structure for peroxide intermediate.

2.2. で述べた通りエン反応が suprafacial 形に進行することを裏付けている。

2.4. α, β -不飽和カルボニル化合物のエン反応による選択的アリルヒドロペルオキシドの合成 $^1\text{O}_2$ は弱い親電子試剤²⁵⁾であるため、一般に電子吸引性基で置換されたオレフィンでは酸化されにくいとされてきたが²⁶⁾、最近 α, β -不飽和ケトンおよびラク톤の $^1\text{O}_2$ に対する反応性が Ensley らにより検討された²⁷⁾。R-(+)-プレゴン (20) の $^1\text{O}_2$ 酸化は 21, 22, 23 を生成する (式 17)。21 が位置選択的に生成することは驚きである。というのは 24 は二重結合が環外にある 25 を生じるのみであり (式 18)²⁸⁾、また一般に $^1\text{O}_2$ 酸化にはマルコニコフ効果は見られないからである²⁹⁾。この位置選択性を明らかにするために種々の α, β -不飽和カルボニル化合物の $^1\text{O}_2$ 酸化が試みられた (表 4)。表 4 から基質の立体配置が反応性に大きく反映しているのが特徴的であ

る。s-シス配置からは速やかに反応が進行するが、s-トランス体では非常に遅いか全く反応しない。また、イオン化ポテンシャルと反応性の間に相関性が見られないことから電子的要因は重要ではない。トリオキサン中間体

Table 4 Reaction of $^1\text{O}_2$ with α, β -unsaturated carbonyl systems²⁷⁾.

Reactant	$\pi\text{IP, eV}$	Products and Yields (%)
	9.07	no reaction
	9.48	
	8.80	
	9.00	no reaction
	9.20	

(26) を經由する機構が提唱されているが、これを裏付ける実験的証拠は全くない (式 19)。更に β -アルコキシ

エノン (27) の $^1\text{O}_2$ 酸化も検討された (式 20)³⁰⁾。エナミノケトンの $^1\text{O}_2$ 酸化は炭素-炭素結合の開裂が起こり α -ジケトンの合成法として知られているのに対し³¹⁾、27 の場合ジオキセタンは全く生成せずエン反応のみが起こり位置特異的に 28 が生成する。 β -アルコキシエノンの場合も α, β -不飽和カルボニル化合物と同様に s-シス配置からのみ $^1\text{O}_2$ 酸化が進行する (式 21)³⁰⁾。Chan³²⁾ らは 29 の $^1\text{O}_2$ 酸化において 2 種類のヒドロペルオキシド 30, 31 を単離し、各々の熱および酸触媒分解反応を検討した (式 22)。興味あることに 30 はジオキセタンに環化した後分解して 32 を生成する。これは Hock 型の開裂^{5,6)}における中間体がジオキセタンであることを初めて明らかにしたものである。Adam³³⁾ らは位置特異的

なヒドロペルオキシドの生成を key step とするパーオキシラクトン **33** の合成に成功している (式 23)。**34** の生成の特徴は (i) カルボキシル基の導入による反応速度の減少が殆んど見られない。即ちトランス-2-ブテンは **35** に比べてわずか 2 倍反応が速いだけである。(ii) **35** および **36** から共に位置特異的に **34** が生成する。

以上のように、 α,β -不飽和カルボニル化合物でも s -シス配置からは $^1\text{O}_2$ 酸化が進行し、位置特異的に α -位の置換基上の水素を引き抜きアリルヒドロペルオキシドを生成するがその理由は現在の所全く不明である。

2.5. その他の選択的ヒドロペルオキシド生成反応 エン反応以外にいくつかの興味ある選択的ヒドロペルオキシド生成反応が知られている。

一般にアルキルおよびアリール置換ジオキセタンの炭素上への求核攻撃は起こらないが^{1a,34)}、しかしヘテロ原子置換ジオキセタンの加溶媒分解についてはいくつかの報告がある (式 24)^{7b,c,d,35)}。

双極性イオン中間体のアルコール溶媒の捕捉によって位置選択的にヒドロペルオキシドが生成する (式 25)³⁶⁻³⁹⁾。アルデヒドで捕捉を行えばトリオキサン **37** が得られる³⁷⁾。シリルオキシオレフィン³⁶⁾は $^1\text{O}_2$ 酸化のエン型反応によりシリルペルオキシケトン^{36b)}を生成する (式 26)^{36b,c)}。Wasserman ら⁴⁰⁾は通常 $^1\text{O}_2$ 酸化に対し

て不活性であるカルボニル化合物のエノール異性体がフッ素イオンの添加により容易に酸化されヒドロペルオキシド体を經由してトリケトンやアルデヒド酸あるいはケト酸を生成することを見出している (式 27)。最近、

斉藤ら⁴¹⁾はトリメチルシリルシアニドによる種々の $^1\text{O}_2$ 酸化における双極性イオン中間体の立体特異的捕捉に成功した (式 28)。得られるシリルペルオキシド体はシス-付加体 (**38**, **39**) のみであり、合成面への応用が期待される。

3. 選択的 α -ヒドロペルオキシスルフィドの合成

ヘテロ原子化合物の光増感酸化でヒドロペルオキシドの生成がみられる。この反応は二重結合の移動・生成はないものの通常対電子上での ene 反応とみなすことができる。生成物はヘテロ原子の隣の炭素上にヒドロペルオキシ基を持つので、 α 位の C-H 結合への酸素分子の挿入反応と考えることができる(式 29)。

ヘテロ原子化合物と ${}^1\text{O}_2$ との相互作用では、生成物を与える反応(reaction)と、いわゆる消光(quenching)の二つの経路が考えられる(式 30)⁴²⁾。基質の反応性は競争的な二つの反応の速度(差)によって決まる。消光は、一般に電荷移動(CT)を伴って ${}^1\text{O}_2$ を基底状態の ${}^3\text{O}_2$ へ

と変換する⁴³⁾。アミン類では k_q が十分大きいために、反応よりも消光が優先し、酸化生成物が得られることは少ない。酸素原子を含む基質(主にエーテル)では k_q , k_r は小さく、観測される程の生成物はないが、ジメトキシベンゼンのような消光能の大きな基質もある。

3.1. スルフィドの ${}^1\text{O}_2$ 酸化 硫黄化合物では k_r の大きな基質が多く^{44,45)}、ここで扱うスルフィドでは S 上の酸化生成物、スルホキシドとスルホンが効率よく得られる^{44,45)}。Schenck ら⁴⁶⁾により初めて見いだされたこの反応も、その後の Foote, 沢木, 安藤らの精力的な研究によって今日ではスキーム 3 に示すような比較

的簡単な反応として理解されているが⁴⁷⁻⁴⁹⁾、中間体の確認・単離等残された問題も数多い⁵⁰⁾。

3.2. スルフィドの ${}^1\text{O}_2$ 酸化による α -ヒドロペルオキシスルフィドの生成 1976 年 Corey らはベンゼン中でのベンジル型スルフィド **40** の光増感酸化反応において、S 上の酸化生成物以外に C-S 結合開裂生成物が得られることを示した(式 31)⁵¹⁾。この結果から Corey らは、まずパースルホキシド中間体 **43** の生成を経て α -ヒドロキシスルホキシド **44** を与え、更にその分解により **41** と **42** が生成したものと考えた(式 32)。

これに対し安藤らは、エチルフルオレニルスルフィド **45** の光増感酸化を行い(式 33)、得られた C-S 結合開裂生成物(**46, 47**)等から重要な中間体として α -ヒドロペルオキシスルフィド **49** の生成を考えた^{52,53)}。生成物 **46** は、はじめに生成する中間体 **48** の転位反応によって得られるヒドロペルオキシド **49** の分解時における(分子内)芳香族水酸化反応によるものと考えられる(式 34)。

最近になって安藤らは、チアゾリジン誘導体 **50** の ${}^1\text{O}_2$ 酸化においてはじめて α -ヒドロペルオキシスルフィド **51** の単離に成功した(式 35)⁵⁴⁾。**50** を THF 中、 -30°C でテトラフェニルポルフィン(TPP)を増感剤として酸素雰囲気下 500W ハロゲンランプを用いて 1.5 時間光照射したところ、対応する酸化体 **51** が立体特異的かつ定量的に得られた。反応は増感剤の有無に依存し、

Scheme 3

Table 5 Photooxidation of cyclic sulfides (50). Effect of substrate structure^{a,57)}

Run	Substrate(50)	Time/min (Conv/%)	S-Oxidation Product/%		Product by C-S Bond Cleavage (50')/%
			Sulfoxide	Sulfone	
1	a	60(100)	65	trace	34
2	b	5(33)	16	0	80 ^b
3	c	6(30)	0	0	100
4	d	130(100)	50	trace	50
5	e(R=H)	100(100)	80	19	0
6	f	60(100)	71	19	0
7 ^c	g	80(100)	95	0	5
8 ^c	h	60(100)	60	0	40
9 ^d	i	90(100)	5	0	95

a) Reaction conditions: THF/TPP/-30°C. b) two products. c) at -70°C. d) at 0°C.

種類(DCA⁵⁵⁾を含む)に依存しないこと、および DABCO を用いた消光実験から $^1\text{O}_2$ 反応である⁵⁶⁾。反応の効率および生成物選択性は溶媒のプロトン性に強く依存して

おり、通常のスルフィドの $^1\text{O}_2$ 反応⁴⁵⁾とは異なり非プロトン性溶媒中で効率よく 51 を生成した。温度依存性は殆んどないが濃度依存性が大きく、基質濃度が低い程 51 の相対収率は向上した。更に基質の構造について検討した結果(表 5), 5 員環スルフィドにおいてのみ α -ヒドロペルオキシスルフィドまたはそれを経たと考えられる C-S 結合開裂生成物が得られた。しかも, S 上の酸化生成物に対する比が, 基質のかさ高さに依存して大きくなることも判った⁵⁶⁻⁵⁸⁾。

以上の結果から, 51 の生成のメカニズムが考察された。反応は, まず中間にパーサルホキシド 52 を生成した後, 52 の Pummerer 型転位反応を経て 51 を与えるものと考えられた(スキーム 4)^{57,58)}。

ベンジル型および 5 員環スルフィドにおいてのみこの種の反応が進行することは, Fava らの環状スルホニ

ウム塩の環プロトンの kinetic acidity(動力的酸性度)の測定結果⁵⁹⁾から明らかなように, いずれも高い酸性

Scheme 4

度を持つ(スルホニウムの状態において)ということの説明できる。

$^1\text{O}_2$ 類似の反応性⁶⁰⁾を有する 56 との反応においても, 同様の生成物 57 が得られる(式 36, R=CO ϕ)⁵⁶⁾。Woodward ら⁶¹⁾がセファロスポリン C の合成で用いた反応(式 36, R=CO $_2^t$ Bu)に関する野崎⁶¹⁾の説明によれ

Table 7 Enantiomer differentiation in the oxidation of racemic **65** with **67** (calculated Date from Table 6, Run 5)⁶⁵⁾.

Substrate 65	Products and relative yields ^{a)} 66		Enantiomer differentiation
(S) + (R)	4% [1%] (S,S)	13% [87%] (S,R)	2 (S)- 17% [88%] 2 (R)- 83% [12%]	(excess) 2 (R)- 66% [2 (S)- 76%]
Oxidation selectivity at sulfur	1 (R)-86% [10%] (excess) 1 (R)-72% [1 (S)-80%]	1 (S)-14% [90%]		

a) Data in parenthesis, [—], are those calculated from oxidation with **67** (Table 6, Run 8).

剤, 不斉源, 配位金属)のうち二元を有する **61** に, 更

に $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ を添加したところ, 不斉収率の改善と絶対配置の逆転が観測された。

更に安藤らは, これまで報告例がないラセミ体スルフィドのエナンチオ区別反応に, **61** および二元系 (**61** + $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) を用いた (表 6)⁶⁵⁾。スルホキシド体の立体化学がすでに確立している **65** を基質としたところ⁶⁶⁾, **63** の場合と同様, **61c** が最も良い結果を与えた。いずれの場合もトランス-スルホキシドが優先して生成した。これは, MCPBA や NaIO_4 による酸化では見られないものの, かさ高い酸化剤では通常観測できる現象である⁶⁷⁾。興味深いことに, 最近報告された改良 Sharpless 酸化系 (**67**: 'BuOOH: (+)-DET: $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$: H_2O = 1:2:1:1)^{68,69)} による **65** の酸化では, トランス体優先の傾向は変わらないが, その立体化学は **61** を用いたときと全く逆になることが判明した (表 7)⁶⁵⁾。エナンチオマー区別反応の程度は **61** で 62% (*R*体優先), **67** で 74% (*S*体優先)であった。*S* 上の酸化の選択性も同様に逆転しており, **61** で 72% (*R*体), **67** で 80% (*S*体)であった。この反応を利用すると, それぞれ分離可能なシスおよびトランスの各スルホキシド体 (**66**) を還元することにより, 高い e.e. 値 (炭素上) を持つスルフィド **65** が得られる [例えば, トランス体からは, **61** を用いて **65R** (e.e. 72%), **67** を用いて **65S** (e.e. 81%) が得られる]。

4. おわりに

以上 $^1\text{O}_2$ 酸化におけるエン反応およびスルフィド酸化の選択性について述べてきた。種々の選択的ヒドロペルオキシドの合成はますます有機合成への利用価値を上げるだろう。 α, β -不飽和カルボニル化合物等の電子欠乏性オレフィンの $^1\text{O}_2$ 酸化もこれから伸びる分野と思われる。ヒドロペルオキシドの合成ということでヒドロペルオキシドの変換による有機合成への応用については α -ヒドロペルオキシスルフィドについてのみ述べさせて頂いた。著者らの浅学菲才から見間違いや不備な点が多いと思われるが, 本総説が読者諸兄に少しでも役立てば幸いである。

(昭和 61 年 7 月 18 日受理)

文 献

- 1a) A. A. Frimer, In "The Chemistry of Peroxides"; S. Patai, Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1983; p. 201
- b) A. A. Frimer, *Chem. Rev.*, **79**, 359 (1979)
- c) A. A. Gorman, M. A. Rodgers, *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 205 (1981)
- d) 安藤亘, 加部義夫, 化学の領域, **35**, 12 (1981)
- e) 齊藤烈, 下園孝治, 有合化, **41**, 326 (1983)
- 2a) G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften*, **32**, 157 (1954)
- b) G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, **64**, 12 (1952)
- 3) G. Ohloff, E. Klein, G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, **73**, 578 (1961)
- 4a) G. Ohloff, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 481 (1975)
- b) 松本正勝, 近藤聖, 有合化, **35**, 188 (1977)

- c) H. H. Wasserman, J. L. Ives, *Tetrahedron*, **37**, 1825 (1981)
- d) M. Matsumoto, In "Singlet O₂"; A. A. Frimer, Ed.; CRC Press: Florida, 1985; Vol.2, Chapt.5, p. 205
- 5a) K. Gollnick, H. J. Kuhn, In "Singlet Oxygen"; H. H. Wasserman, R. W. Murray, Ed.; Academic Press: New York, 1979; p. 287
- b) L. M. Stephenson, In "Oxygen and Oxy-radicals in Chemistry and Biology"; M. A. Rodgers, E. L. Powers, Ed.; Academic Press: New York, 1981; p. 371
- c) A. A. Frimer, L. M. Stephenson, In "Singlet O₂", A. A. Frimer, Ed.; CRC Press: Florida, 1985; Vol.2, Chap.3, p. 67
- d) L. M. Stephenson, M. J. Grdina, M. Orfanopoulos, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 419 (1980)
- 6a) H. Hock, S. Lang, *Ber. Dtsch. Chem. Res.*, **75**, 300 (1942); *ibid.*, **77**, 257 (1944)
- b) H. Hock, H. Kropf, *Angew. Chem.*, **69**, 313 (1957)
- c) R. Criegee, *Liebigs Ann.*, **560**, 127 (1948)
- 7a) W. Ando, J. Suzuki, T. Arai, T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 477
- b) W. Ando, J. Suzuki, T. Arai, T. Migita, *Tetrahedron*, **29**, 1507 (1973)
- c) W. Ando, K. Watanabe, J. Suzuki, T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6766 (1974)
- d) W. Ando, T. Saiki, T. Migita, *ibid.*, **97**, 5028 (1975)
- e) W. Ando, K. Watanabe, T. Migita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 961
- f) W. Ando, K. Watanabe, T. Migita, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 4127
- 8) E. W. H. Asveld, R. M. Kellog, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3644 (1980)
- 9) I. Saito, S. Matsugo, T. Matsuura, *ibid.*, **101**, 7332 (1979)
- 10) F. McCapra, I. Beheshti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 517
- 11) L. M. Stephenson, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1005 (1980)
- 12a) K. Gollnick, *Advan. Photochem.*, **6**, 1 (1968)
- b) G. O. Schenck, K. Gollnick, O. A. Neumüller, *Ann. Chem.*, **603**, 46 (1957)
- c) G. O. Schenck, O. A. Neumüller, *ibid.*, **618**, 194 (1958)
- 13) Sr. M. B. Grdina, M. Orfanopoulos, L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3111 (1979)
- 14) M. Orfanopoulos, L. M. Stephenson, *ibid.*, **102**, 1417 (1980)
- 15) C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 4111
- 16) A. Nickson, J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6330 (1959); *ibid.*, **83**, 1498 (1961)
- 17) K. Okada, T. Mukai, *ibid.*, **100**, 6059 (1978); Idem, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3429
- 18) M. G. Orfanopoulos, Sr. M. B. Grdina, L. M. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 275 (1979)
- 19a) J. A. Tunner, W. Herz, *J. Org. Chem.*, **42**, 1900 (1977)
- b) L. A. Paquette, D. C. Liotta, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2681
- 20a) G. Rousseau, P. LePerchec, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2517
- b) D. Lerdal, C. S. Foote, *ibid.*, **1978**, 3227
- 21) R. Gerdil, G. Barchietto, C. W. Jefford, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8004 (1984)
- 22) K. H. Schulte-Elte, V. Rautenstrauch, *ibid.*, **102**, 1738 (1980)
- 23) C. W. Jefford, C. G. Rimbault, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 91 (1981)
- 24) L. A. Paquette, D. C. Liotta, A. D. Baker, *ibid.*, **1976**, 2681
- 25) A. Nickson, W. L. Mendelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3921 (1965)
- 26) R. W. Denny, A. Nickson, *Org. React.*, **20**, 133 (1973)
- 27) H. E. Ensley, R. V. C. Carr, R. S. Martin, T. E. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2836 (1980)
- 28) E. Klein, W. Rojahn, *Tetrahedron*, **21**, 2173 (1965)
- 29a) K. R. Kopecky, H. J. Reich, *Can. J. Chem.*, **43**, 2265 (1965)
- b) C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104 (1968)
- c) C. S. Foote, Y. C. Chang, R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5216 (1970)
- d) C. S. Foote, R. W. Denny, *ibid.*, **93**, 5162, 5168 (1971)
- 30) H. E. Ensley, P. Balakrishnan, B. Ugarkar, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5189 (1983)
- 31) H. H. Wasserman, J. L. Ives, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7868 (1976)
- 32) Y. -Y. Chan, C. Zhu, H. -K. Leung, *ibid.*, **107**, 5274 (1985)
- 33) W. Adam, A. Griesbeck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 1070 (1985)
- 34) K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J. Y. Ding, *Can. J. Chem.*, **53**, 1103 (1975)

- 35a) F. Abello, J. Bois, J. Gomez, J. Morell, J. J. Bonet, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2549 (1975)
b) D. A. Lightner, L. K. Low, *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 793 (1975)
- 36a) C. W. Jefford, C. G. Rimbault, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 295 (1978)
b) Idem, *ibid.*, **100**, 6438 (1978)
c) Idem, *ibid.*, **100**, 6515 (1978)
- 37a) C. W. Jefford, S. Kohmoto, J. Boukouvalas, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6498 (1983); *J. Photochem.*, **25**, 537 (1984)
b) C. W. Jefford, J. Boukouvalas, S. Kohmoto, G. Bernardinelli, *Tetrahedron*, **41**, 2081 (1979)
- 38a) I. Saito, M. Imata, Y. Takahashi, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2005 (1979)
b) I. Saito, T. Matsuura, M. Nakagawa, T. Hino, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 346 (1977)
- 39) N. J. Turro, Y. Ito, M. -F. Chow, W. Adam, O. Rodriguez, F. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5836 (1977)
- 40) H. H. Wasserman, J. E. Pickett, *ibid.*, **104**, 4695 (1982); *Tetrahedron*, **41**, 2155 (1985)
- 41) I. Saito, H. Nakagawa, Y. -H. Kuo, K. Obata, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5279 (1985)
- 42) B. M. Monroe, In "Singlet O₂"; A. A. Frimer, Ed.; CRC Press: Florida, 1985; Vol.1, Chapt.5, p. 177
- 43) C. S. Foote, In "Singlet Oxygen"; H. H. Wasserman, R. W. Murray, Ed.; Academic Press: New York, 1979; p. 139
- 44) W. Ando, *Sulfur Report*, **1**, 143 (1981)
- 45) W. Ando, T. Takata, In "Singlet O₂"; A. A. Frimer, Ed.; CRC Press: Florida, 1985; Vol.3, Chapt.1, p. 1
- 46) C. H. Krausch, D. Hess, G. O. Schenck, unpublished results, quoted in ref. 12a
- 47a) J. -J. Liang, C. -L. Gu, M. L. Kacher, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4717 (1983)
b) C. -L. Gu, C. S. Foote, *ibid.*, **104**, 6060 (1982)
- 48a) T. Akasaka, W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5049 (1985)
b) K. Inoue, T. Matsuura, I. Saito, *Tetrahedron*, **41**, 2177 (1985)
- 49a) W. Ando, Y. Kabe, H. Miyazaki, *Photochem. Photobiol.*, **31**, 191 (1980)
b) W. Ando, H. Miyazaki, T. Akasaka, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2655 (1982)
c) T. Akasaka, W. Ando, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1203
- 50a) Y. Sawaki, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5947 (1981)
b) C. -L. Gu, C. S. Foote, M. L. Kacher, *ibid.*, **103**, 5949 (1981)
- 51) E. J. Corey, C. Ouannes, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 4263
- 52) W. Ando, T. Nagashima, K. Saito, S. Kohmoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 154
- 53) W. Ando, K. Ito, T. Takata, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3909 (1982)
- 54) T. Takata, K. Hoshino, E. Takeuchi, Y. Tamura, W. Ando, *ibid.*, **25**, 4767 (1984)
- 55) C. S. Foote, *Tetrahedron*, **41**, 2221 (1985)
- 56) T. Takata, Y. Tamura, W. Ando, *ibid.*, **41**, 2133 (1985)
- 57) T. Takata, K. Ishibashi, W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4609 (1985)
- 58) T. Takata, W. Ando, presented in the 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, Dec. 1984
- 59) G. Barbarella, A. Garbesi, A. Fava, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 253 (1971)
- 60) 例えば, W. Adam, O. De Lucchi, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 929 (1981)
- 61a) R. B. Woodward, K. Hensler, J. Goesteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan, H. Vorbrüggen, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 852 (1966)
b) 野崎一, ほしいものだけ作る化学, 裳華房 (1982), p. 216
- 62) T. Takata, L. Huang, W. Ando, *Chem. Lett.*, **1985**, 1705
- 63) A. Pfenniger, *Synthesis*, **1986**, 89
- 64) T. Takata, W. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1275 (1986)
- 65) T. Takata, W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1591 (1986)
- 66) T. Takata, M. Yamazaki, K. Fujimoli, Y. H. Kim, T. Iyanagi, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2300 (1983)
- 67) T. Takata, W. Ando, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3631 (1983)
- 68a) H. B. Kagan, E. Dunach, C. Nemecek, P. Pitchen, O. Samuel, S. -H. Zhao, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1911 (1985), and references cited therein
b) P. Pitchen, E. Dunach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8188 (1984)
c) Idem, *ibid.*, **108**, 2353 (1986)
- 69) F. Di Furia, G. Modena, R. Seragelia, *Synthesis*, **1984**, 325