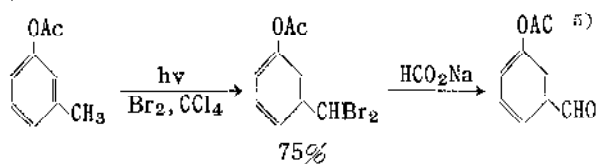




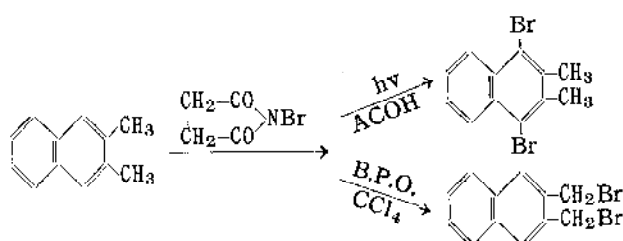
された。(ブロム化で核置換がおきないことが特徴である)。



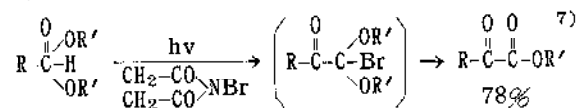
なお、優秀なハロゲン化剤として、N-クロロおよびN-ブromo-サクシמידがあるが、そのハロゲン化速度は紫外線照射下でいちじるしく大きい。



そして、Free radical induced 試薬と反応性を異にする場合がある。



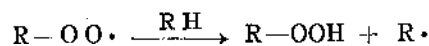
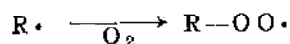
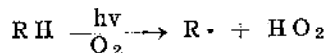
このハロゲン化剤を用いて、 $\alpha$ -ケトアルデヒドから $\alpha$ -ケトエステルが合成される。



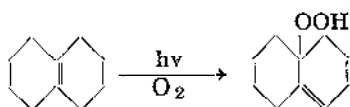
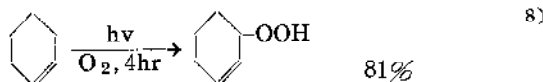
## 2. 光酸化

### i) ハイドロパーオキサイド

重合の開始剤として、またラジカル反応機構の解明に重要な役割を果すハイドロパーオキシドの合成は、光酸化によつて容易になされることはよく知られているところである。

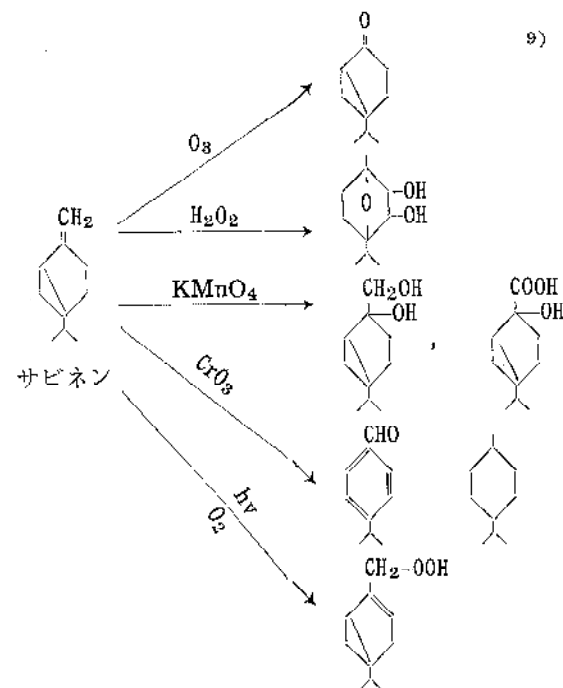
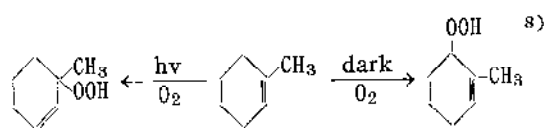


反応位置はアリル共鳴によつて説明される。

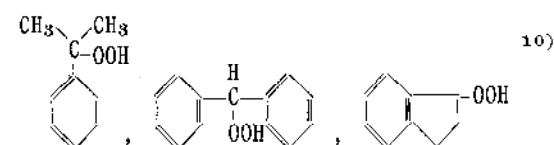


シクロヘキセン環を含むテルペン<sup>9)</sup> やステロイド<sup>10)</sup> においても、光酸化によつて容易にハイドロパーオキシドがあたえられる。

光酸化は、他の酸化剤による酸化に比し、特異な反応性を示す場合がしばしばある。

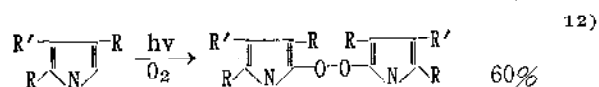
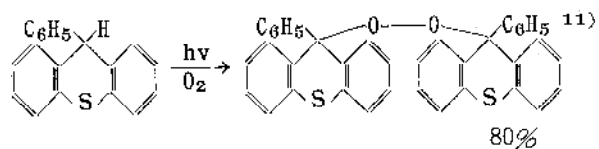
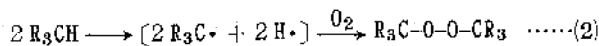
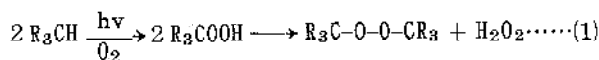


勿論、芳香族炭化水素も容易に光酸化によつてハイドロパーオキシドをあたえ、その代表的な例を下に示す。



### ii) 過酸化物

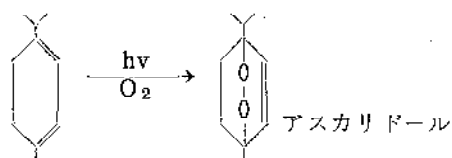
過酸化物の光酸化による生成は、下の2つの機構から説明される。



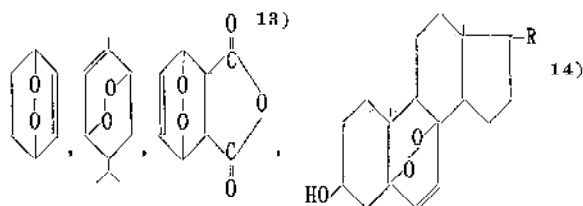
### iii) 環内過酸化物

環内過酸化物が初めて見いだされたのは約50年前で、アカザ油の主成分であるアスカリドールがそれである。これは $\alpha$ -テルピネンが植物中で光酸化をうけて生成し

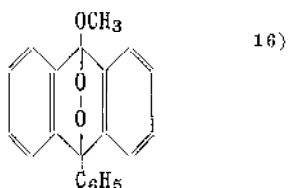
たものである。



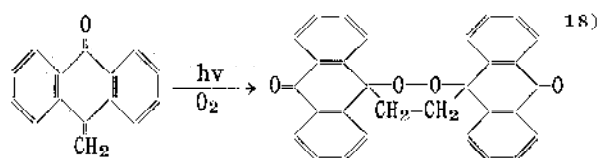
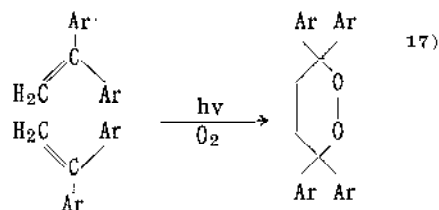
すなわち、 $\alpha$ -テルピネンのような 1,3-シクロヘキジェンおよびその誘導体は、光酸化によつてヒドロパーオキシドをあたえずに環内過酸化物をあたえ、この種の環内過酸化物は光酸化によつてのみ合成されることは特記すべきことである。代表的な環内過酸化物を下に示す。



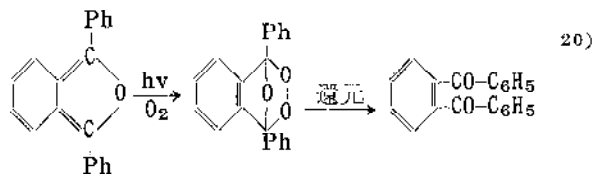
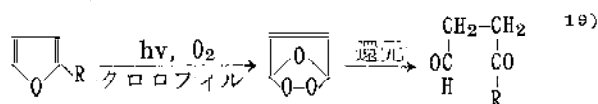
また、ペンタセンのような発癌性炭化水素も同様に容易に環内過酸化物をあたえる。



1,3-シクロヘキサジェン環がなくとも、ある種のオレフィンにおいては、光酸化によつて二量体化すると同時に環内過酸化物をあたえる。

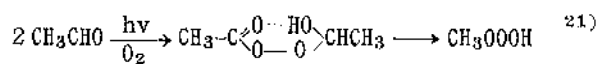


フラン環は光酸化によつてオゾナイド状の過酸化物をあたえ、この過酸物を還元すると他の合成法によつては合成しにくく、有機合成において重要な化合物であるサクシノジアルデヒドや 1,4-ジケトンがあたえられる。



#### iv) 過酸

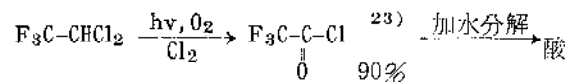
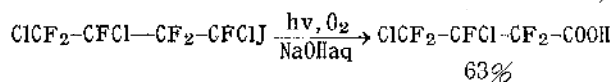
過酸、たとえば過酢酸は安価なそして優秀なエポキシ化剤として広く賞用されているが、その使用が制限される場合がある。(それは従来の硫酸触媒下の過酸化水素による合成法では、エポキシ化に好ましくない末反応過酸化水素、水および硫酸の完全除去ができないためである)。しかし、最近アセトアルデヒドを不活性溶媒中で光酸化し、生成されたモノ・パーアセテートを熱分解して高収量で純粋な過酢酸を合成する方法がみいだされ、米国では工業化の段階に入っている。



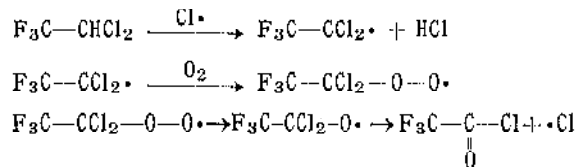
#### v) カルボン酸の合成

光化学反応(光酸外以外も含む)による興味あるカルボン酸の合成が最近各方面の注目をあびている。

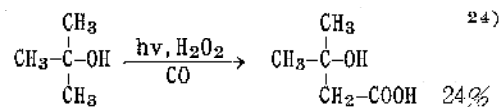
a) ハロゲン化物より。



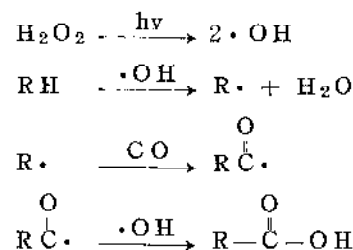
その機構を下に示す。



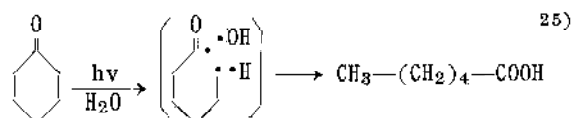
b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  と CO より

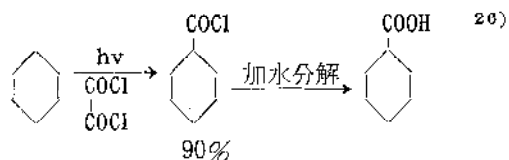


その機構を下に示す。

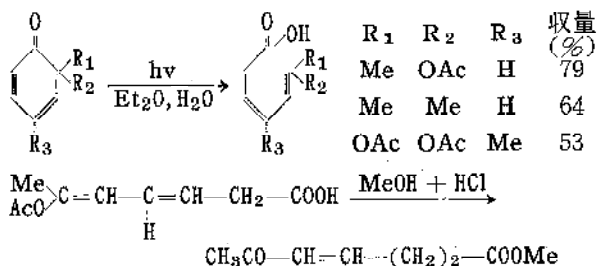


c) その他



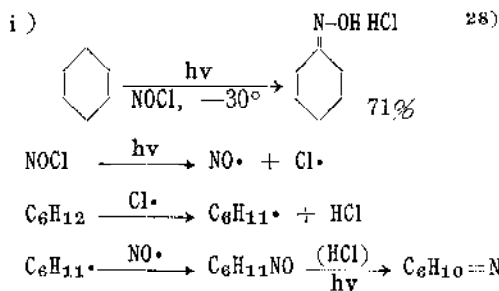


$\beta, \gamma$ -不飽和酸の有用な合成法<sup>27)</sup>が最近提出されたが、その生成酸を  $\text{MeOH-HCl}$  で処理すると、 $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンをも合成することができるので重要である。

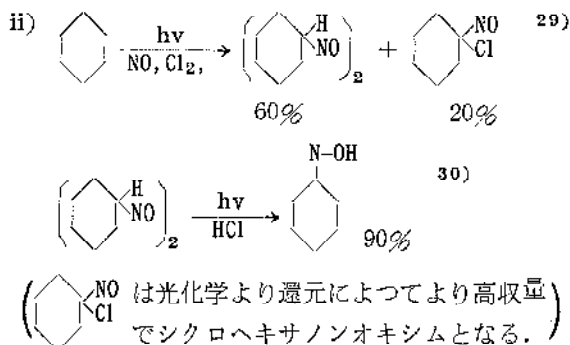


### 3. シクロヘキサノンオキシムの合成

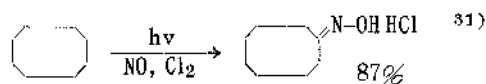
シクロヘキサノンオキシムは、ナイロン合成の基礎原料として重要であるが、最近シクロヘキシルアミンのタングステン酸ソーダ触媒下過酸化水素酸化による新合成法 (Inventa 法) が提出され、従来の石炭酸を単一原料とするナイロン合成に旋風を巻き起したことは周知のことだが、光化学反応においても興味ある事実がみいだされている。



その機構は上のように示されるから、 $\text{NOCl}$  の代わりに  $\text{NO} + \text{Cl}_2$  でも反応が進むはずである。

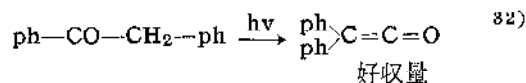


シクロヘキサノンでは二段階で反応をおこなう方がよいが、シクロオクタンでは一段階で高収量のオキシムをうる事ができる。

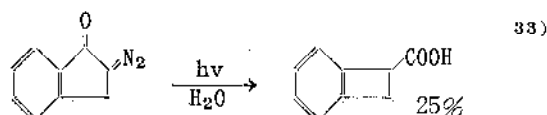
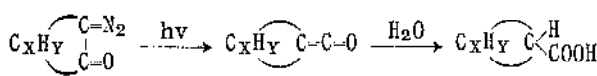


### 4. ジアゾ化合物の光化学反応

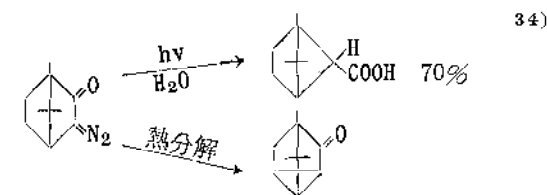
i) ジアゾケトン化合物は、光化学反応により容易にケテン誘導体をあたえるので、ケテン合成の一方法として珍重される。



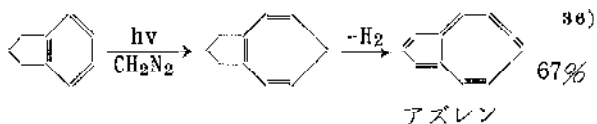
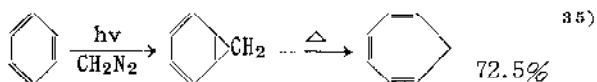
ケテンは水によつて酸もあたえるので、水共存下の光化学反応では、環状のジアゾケトンから酸を合成するのに利用されている。



勿論ジアゾ化合物は熱分解によつて環状ケテンをあたえるが、光分解生成物と異なる生成物をあたえる場合が多い。

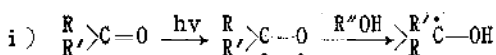


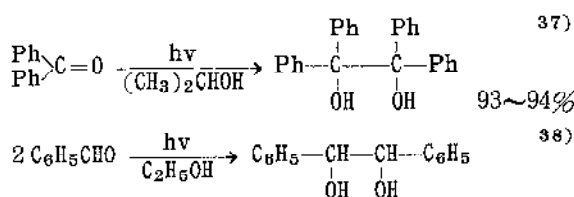
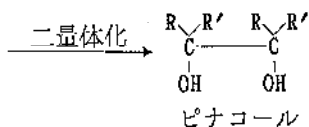
ii) ジアゾメタンは、光の作用下に芳香環に働き容易に環拡大化合物をあたえるので、アズレン、トロポロン、テルペン等多員環化合物の合成に重要視されている。



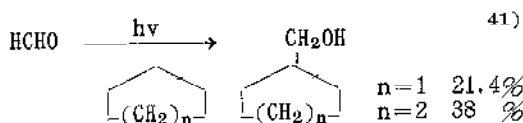
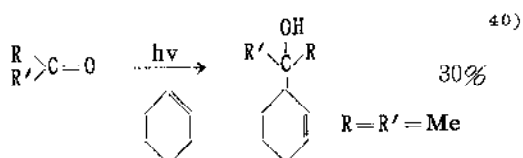
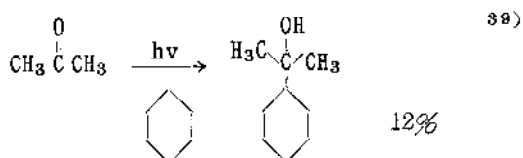
### 5. ケトンおよびアルデヒドの反応

ケトン (アルデヒド) の気相における光分解は、古くから研究されているが合成的見地からはさして重要でないので、液相における光化学反応についてのべる。ケトン (アルデヒド) において最も興味のあることは、光によつて活性化され  $\text{R}_2\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{hv}} \text{R}_2\dot{\text{C}}-\text{O}\cdot$  型のジラジカルをあたえることで、このジラジカルが各種化合物と反応して有用な生成物をあたえる。

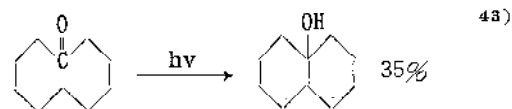
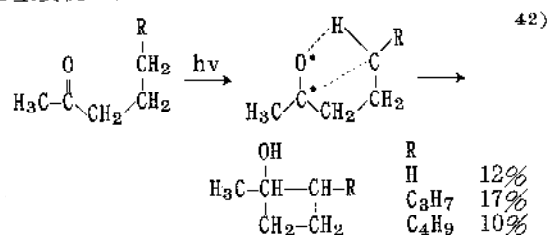




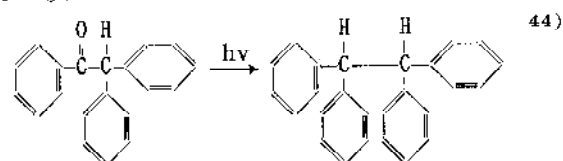
しかし、いつも二量体化してピナコールをあたえるとは限らないで、H-供給体と結合して、有機合成化学上重要な化合物をあたえる場合も多い。



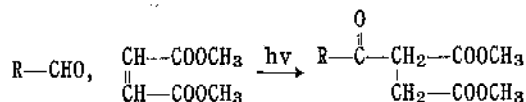
また、同一分子内の水素をひき抜く場合には、環を形成し、下例に示されるようにシクロブタノールの新合成法として賞用されたり、光化学における接近効果の例として重要視されたりする化合物をあたえる。



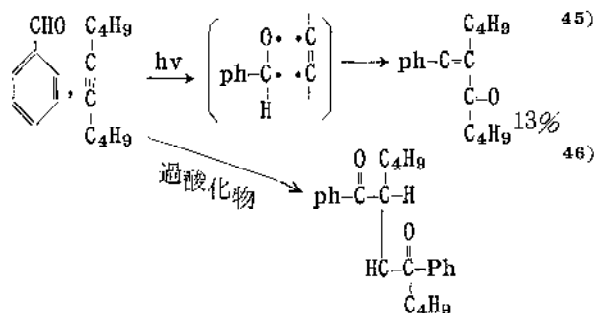
水素供給体がないときは反応が進みにくく、異常反応がおこる。



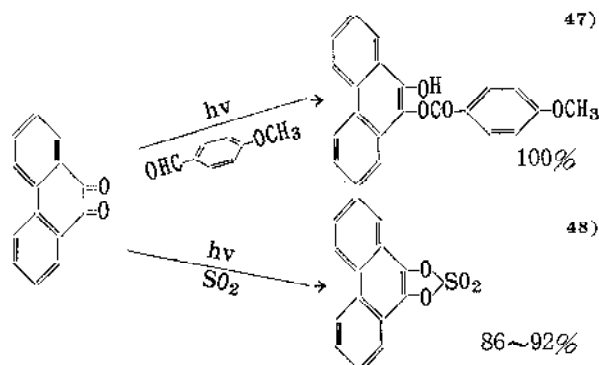
ii) アルデヒドは不飽和結合と反応してケトンをあたる。そして三重結合の場合には1,2-ジケトンをあたる。(一般にこの種の付加反応をおこなう過酸化物は1,4-ジケトンがえられる)。



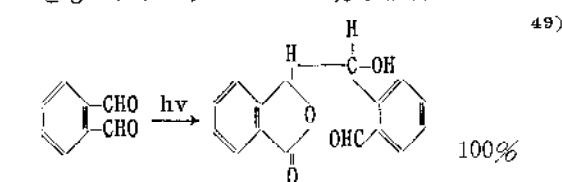
上の付加物は、硫酸によるケトン分解により好収量でγ-ケト酸をあたる。



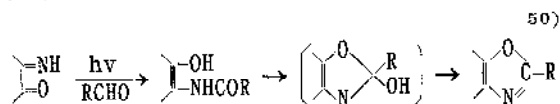
iii) O-キノンは、2つのカルボニル基がそれぞれ光で活性化されてラジカルとなり、付加反応をおこなう。



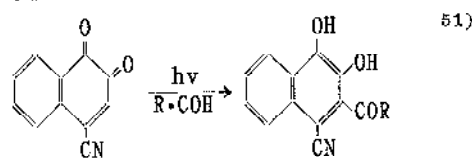
Hをもつジアルデヒドでは二分子縮合をおこなう。



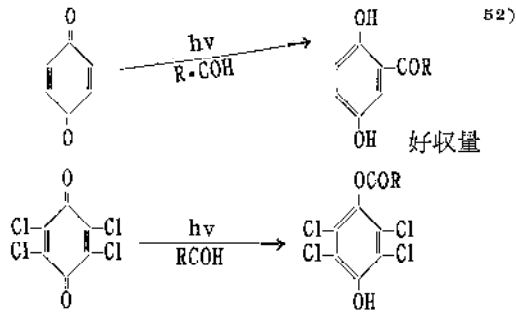
キノンイミドのアルデヒド付加物からオキサゾールが合成される。



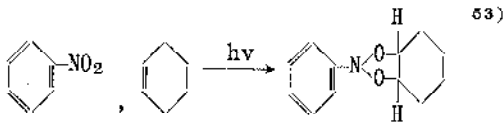
しかし、α,β-不飽和ジケトンでは、脂肪族アルデヒドと異常反応をしめす場合がある。



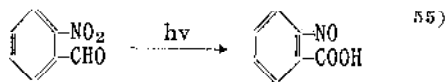
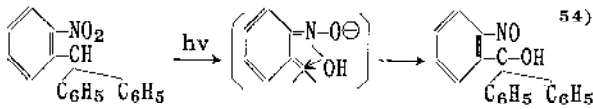
P-キノンは、アルデヒドからの R-CO ラジカルは一般に核置換をおこなう。(核が他の置換基によつて核置換されているときには、O-キノンの場合と同様な反応をおこなう)。



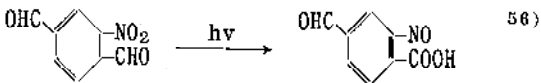
6. 酸素の転位反応



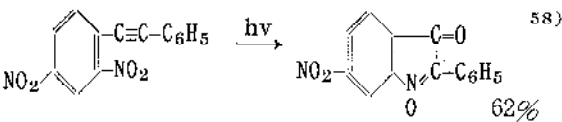
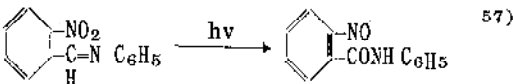
ニトロ基も光によつて容易に活性化されることは上例から分るが、もしニトロ基の近くの基に水素があるときはニトロ基の1つのOが転位し、ニトロソ基となる。



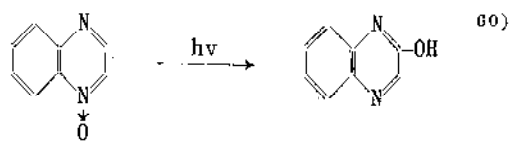
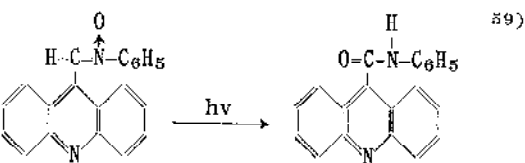
この反応が分子内転位であることは下の例から分る。



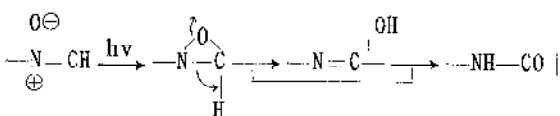
不飽和結合への転位も可能であり、特に三重結合への転位を利用してイサトゲンの合成がおこなわれる。



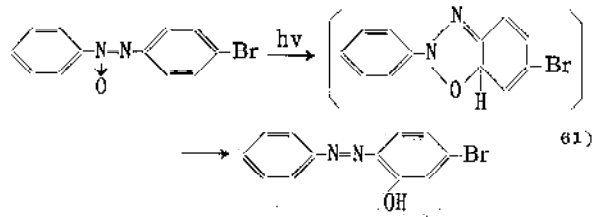
ニトロ基のみならずニトロソ基も光転位してアミド基になることは興味深い。



この転位の機構は下のよう示される。



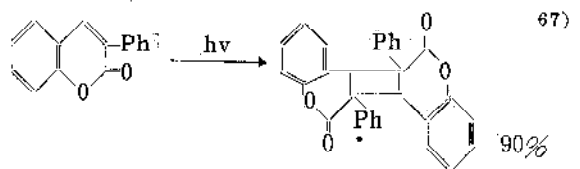
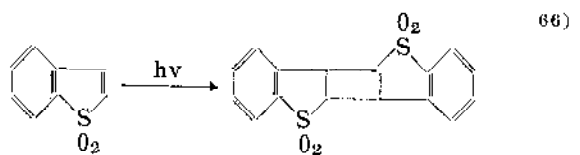
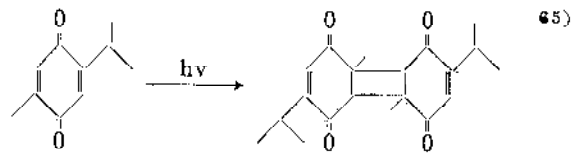
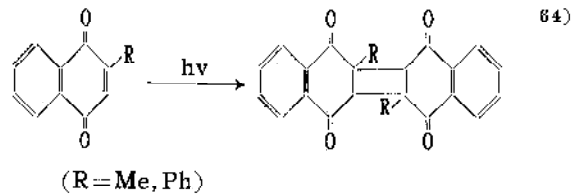
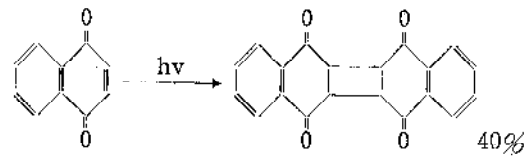
アゾキシ基の酸素の核への転位もみられる場合がある。



7. 二量体化

桂皮酸が光によつて二量体化<sup>62)</sup>され、トリキシルーおよびトリキシニン-酸をあたえることはよく知られるところだが、マレイン酸ジメチルエステルもまた光二量体化によつてシクロブタン-テトラメチルエステルになることを著者らはみいだしている。

最近、環内二重結合の光二量体化が研究され、数多くの報告がみられるようになった。そして、それら二量体の構造は主として N.M.R.-測定によつてなされている。



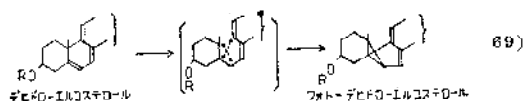
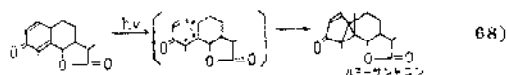
8. Transformation (構造変化)

主として構造化学上の興味から出発した Transformation の化学も、生体内におけるエルゴステロールからビタミン D<sub>2</sub> の光合成およびビタミン D<sub>2</sub> の光分解によるカルシフェロール誘導体の生成と光による全行程が明らかにされたこと、および他の方法では合成しえない化合物が光による Transformation によつて合成されること

などからにわかに注目されてきた。

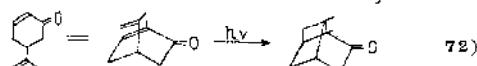
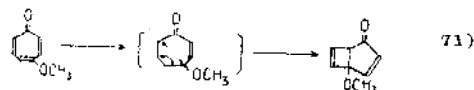
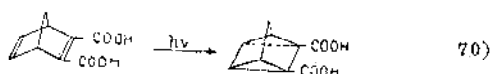
共軛あるいは不共軛の同一分子内の2つの二重結合がそれぞれ活性化され、それぞれのラジカル同志の干渉によつて新結合を生成するためによつておこるもので、結合転換、原子価互変異性および環開裂の3つに大別される。

i) 結合転換



上の2例のように、1つの結合が光で切れ、ジラジカとなり、環内の二重結合の光励起したジラジカルと結合をつくるが、それが丁度スイッチされたような結合であるため、はじめと全く構造の異つた生成物があたえられる。

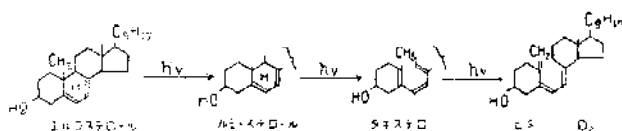
ii) 原子価互変異性



分子内の2つの二重結合が光によつて前と変つた形で結合するためにおこるもので、光化学反応においてのみ見られる現象のためこの種化合物の合成には重要なものである。

iii) 環開裂

シクロヘキサジェン環を含む化合物においてみられ、トリテルペン系をはじめとして各種化合物がこの例にあてはまるが、エルゴステロールからビタミンD<sub>2</sub>についてのみ述べる。



参考文献

- 1) S. Fasech, J. Chem. Soc., **1953**, 3708.
- 2) R. Haszeldine, *ibid.*, **1952**, 2504, 2512.
- 3) H. Hass, I. E. C., **28**, 333 (1936).
- 4) H. Brown, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4025 (1955).
- 5) N. Nelson, J. Chem. Soc., **1955**, 1628.
- 6) M. Hebbelynck, Bull. Soc. Chim. Belges, **59**, 193 (1950).
- 7) J. Wright, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4883 (1955).
- 8) O. Schenck, Naturwiss., **35**, 28 (1948).
- 9) H. Dässler, Ann., **622**, 194 (1959).
- 10) H. Hock, S. Lang, Ber., **75**, 1051 (1942). **76**, 169 (1943). **77**, 257 (1944).
- 11) A. Schönberg, J. Chem. Soc., **1945**, 657.
- 12) W. Metzger, Ann., **527**, 1 (1937).
- 13) O. Schenck, Naturwiss., **38**, 356 (1951).
- 14) R. Moore, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1438 (1958).
- 15) C.H. Duffraisse, C. r., **226**, 1773 (1948).
- 16) E. Clar, Ber., **72**, 1817 (1939).
- 17) G. Wittig, Ber., **80**, 363 (1947).
- 18) A. Mustafa, J. Chem. Soc., **1949**, 81.
- 19) O. Schenck, Ann., **584**, 162 (1953).
- 20) C.H. Duffraisse, C. r., **223**, 735 (1946).
- 21) B. Phillips, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5982 (1957).
- 22) R. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1955**, 2151.
- 23) R. Haszeldine, Proc. Chem. Soc., 146 (1957).
- 24) D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2882 (1958).
- 25) G. Ciamician, Ber., **40**, 2415 (1907).
- 26) M. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., **64**, 329 (1942).
- 27) D. Barton, Proc. Chem. Soc., 197 (1958).
- 28) M. Naylor, J. Org. Chem., **18**, 115 (1953).
- 29) E. Müller, et, al., Ber., **88**, 172 (1955).
- 30) E. Müller, D. P. 1,010,067.
- 31) E. Müller, Ber., **90**, 1188 (1957).
- 32) L. Horner, Ann., **573**, 17 (1951).
- 33) L. Horner, Ber., **91**, 430 (1958).
- 34) L. Horner, *ibid.*, **88**, 934 (1955).
- 35) H. Meerwein, Ann., **604**, 151 (1957).
- 36) W. Döering, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2386 (1953).
- 37) W. Cohen, R., **39**, 243 (1920).
- 38) G. Ciamician, Ber., **34**, 1530 (1901).
- 39) N. Yang, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2914 (1958).
- 40) P. Mayo, Proc. Chem. Soc., **1960**, 72.
- 41) G. Fuller, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6149 (1958).
- 42) N. Yang, *ibid.*, **80**, 2914 (1958).
- 43) N. Yang, Proc. Chem. Soc., **1958**, 302.
- 44) A. Schönberg, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1224 (1956).

- 45) P. Büchi, *ibid.*, **78**, 876 (1956).  
46) H. Schlubach, *Ann.*, **567**, 124 (1954).  
47) W. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 238.  
48) G. Schenck, *Ann.*, **584**, 199 (1953).  
49) A. Schönberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5755 (1956).  
50) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 197, **1947**, 651.  
51) A. Schönberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3850 (1955).  
52) H. Klinger, *Ber.*, **24**, 1340 (1891).  
53) P. Büchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 689 (1956).  
54) I. Tanasescu, *B1.*, **39**, 1454 (1926).  
55) G. Ciamician, *Ber.*, **34**, 2040 (1901).  
56) H. Suida, *J. pr.*, **84**, 829 (1911).  
57) G. Ciamician, *Ber.*, **42**, 1510 (1909).  
58) P. Pfeiffer, *ibid.*, **46**, 3662 (1913).  
59) P. Heinrich, *Helv.*, **32**, 656 (1949).  
60) J. Landquist, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2830.  
61) G. Badger, *ibid.*, **1954**, 2243.  
62) H. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1845 (1943).  
63) A. Schönberg, *J. Chem. Soc.*, 1948, (2126).  
64) A. Schönberg, *ibid.*, **1951**, (1368).  
65) E. Zavarin, *J. Org. Chem.*, **24**, 49 (1958).  
66) W. Davies, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 314.  
67) A. Schönberg, *ibid.*, **1950**, 374.  
68) R. Barton, *ibid.*, **1957**, 929, **1958**, 140.  
69) R. Barton, *ibid.*, **1958**, 2500.  
70) S. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1950 (1958).  
71) D. Chapman, *ibid.*, **80**, 6685 (1958).  
72) G. Büchi, *ibid.*, **79**, 4741 (1957).  
73) W. Dauben, *ibid.*, **79**, 2971 (1957) : **80**, 4116 (1958).