

光化学反応の進歩—光化学的環化付加反応について

大阪大学工学部 大 平 愛 信

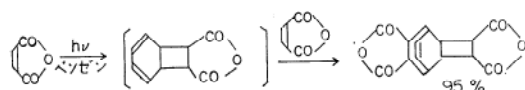
最近、有機光化学反応の研究がとみに盛んになってきたことは周知の通りであるが、それは従来の方法では合成困難な化合物が光化学反応によって比較的簡単に合成される場合が多いということが大きな要因となっている。そういった合成的立場からみれば、最も光の妙味がいかんなく発揮されているものに光化学的環化付加反応、(Photochemical Cyclization) がある。

そこで本稿においては、合成的興味から光化学的環化付加反応を中心にとりあげ、その最近の進歩をのべるとともに上記反応について解明されつつある幾つかの問題点を紹介することにしたい。

1. 光化学的環化付加反応

ベンゼン（および芳香族炭化水素）の紫外領域の光吸収が2560Åにみられることは周知の通りであるが、その波長における遷移 ($\pi-\pi^*$) は禁止されているため遷移確率が小さい。そのために古くからベンゼン類の光付加反応に関心がしめされながらも顕著な成果はみられなかった。

しかし、最近、Bryce-Smith や Schenck ら¹⁾ によってベンゼンと無水マレイン酸の光付加物が合成され、同時にその生成機構が明らかにされた。



ベンゼン類は無水マレイン酸とかなり強い π -錯体を形成することは知られているが、ベンゼンと無水マレイン酸が錯体を形成しえない溶媒、たとえばシクロヘキサン中では光付加物をあたえないことから光付加初期過程は電荷移動錯体の形成であることが明らかにされ、ついで本反応に有効な光の波長が 300m μ より長いことから

表1 光付加反応と光増感剤の関係

光増感剤	光増感剤の E_T (Kcal/mole)	光付加反応
アセトフェノン	74	+
ベンゾフェノン	69	+
アンスラキノ	62	-
ベンジル	54	-

E_T : 最底三重項状態のエネルギー

光励起するのは錯体のベンゼン部でなく無水マレイン酸部 (CO の $n-\pi^*$ 遷移) であることが分った。

上記光付加反応は有機光増感剤の存在によって反応速度が増大する。(ただし光増感剤の種類に関係なく量子収量は約0.1である)。

いうまでもなく、光増感反応において増感剤 (S) が光を吸収して電子のスピンの対になった励起一重項状態 (S^*) に励起し、ついで intersystem crossing (項間交錯) によって電子のスピンの平行になった三重項状態 (T) となる。この三重項状態の増感剤が基底状態の無水マレイン酸 (M) と衝突して増感剤のもっているエネルギー (E_T) を M に電子エネルギーとしてわたし、基底状態 (S) になる。 E_T なるエネルギーをもらった M は三重項状態 (M^*) となり次後の反応に入っていく。したがって、光増感剤の T のエネルギー (すなわち E_T) が M の E_T より大きいときのみ増感反応が可能で、もし M の E_T より小さいときは増感反応は起らないことになる。

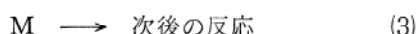
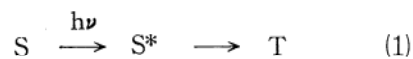


表1にしめされるように、ベンゾフェノン ($E_T=69$) でおこり、アンスラキノ ($E_T=62$) でおこらないから、ベンゼン-無水マレイン酸-錯体の三重項状態は69と62 Kcal/mole の間の E_T をもつことが分る。

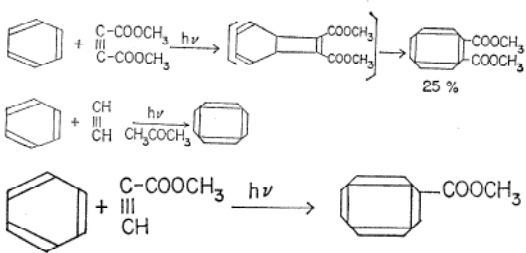
すでに本反応の初期過程は錯体形成であることは述べたが、錯体を形成することなく無水マレイン酸単独で光励起して付加反応がおこるとすれば、無水マレイン酸の蛍光の O-O band の測定から無水マレイン酸を光励起するために最低70~72 Kcal/mole のエネルギーが必要であることが知られているから、 $E_T=69$ のベンゾフェノンの存在下では反応がおこらないことになる。さらに、ベンゼンと無水マレイン酸とが錯体を形成しない四塩化炭素溶媒中では、光励起されたベンゾフェノンは、消光 (すなわち光励起ベンゾフェノンから基底状態の無水マレイン酸への衝突によるエネルギー移動がおこり、ベンゾフェノンが基底状態にもどる) が全く認められなかった事実からも無水マレイン酸単独光励起説は否定される。

当然のことながら、もし無水マレイン酸-芳香族炭化

生産と技術

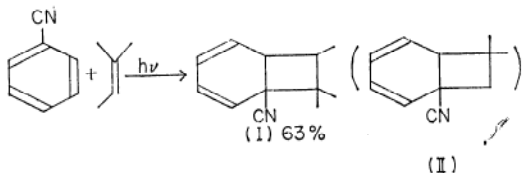
水素。錯体の E_T が小さくなれば、ベンゾフェノンより小さい E_T をもつ光増感剤によっても光付加反応が起る可能性がでてくる。ジベンジル ($E_T=54$) の存在下に、アセナフチレンやフェナンスレンは無水マレイン酸と光付加反応をするが、これらは上の例である。

また、一連のアセチレン化合物もベンゼンと光付加反応をおこし 1 : 1 光付加物をあたえるが、この初期段階で生成される付加物はオレフィン化合物の場合より歪が大きくいちじるしく不安定であるので直ちに環拡大を併せてシクロオクタテトラエン誘導体となる。²⁾



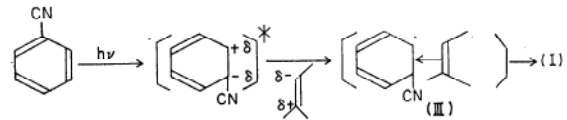
このアセチレン誘導体とベンゼンとの光付加反応は、反応機構の解明についてはまだ不十分ではあるがシクロオクタテトラエン誘導体の簡便な合成法として今後ますます注目されていくであろう。

ベンゼン類の興味ある光付加反応の一つとして、ベンゾニトリルとオレフィンとの光付加による 4 員環生成反応³⁾がある。



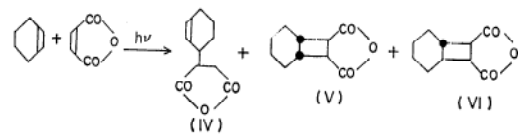
ベンゾニトリルと反応してビスシクロオクタジェンをあたえるオレフィンとしては、トリメチルエチレンおよびエトキシエチレンがあり、一方酢酸ビニル、無水マレイン酸、1,2-ジクロロエチレンはベンゾニトリルと反応しない。

この反応機構はまだ不明であるが、電子をあたえる官能基 (メチルやエトキシル基) を有するオレフィンすなわち二重結合の π -電子密度の高いオレフィンが反応しやすいこと、種々の芳香族炭化水素のうち、電子吸引性の最も大きいニトリル基を有するベンゾニトリルのみが反応すること、またトリメチルエチレンの反応でえられる生成物が (I) のみで、構造異性体 (II) がえられないことなどを考えあわせると、光励起されたベンゾニトリルと基底状態のトリメチルエチレンとによって形成される π -錯体を経て光付加反応が進み、そして中間に形成される π -錯体は (I) をあたえる (III) のような配向性をもったものであることが推論される。

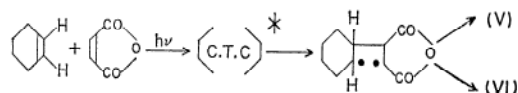


上記反応系に光増感剤としてのベンゾフェノンを添加すると、ビスシクロオクタジェンの生成が完全に抑制され、ベンゾフェノンとオレフィンとの光付加反応が優先化しオキセタンが好収量にえられる。(オキセタン生成の詳細については後述する)。上の事実から、たとえばベンゾニトリルとトリメチルエチレンとの Oriented π -Complex (III) の E_T は、少なくともベンゾフェノンの E_T 69 Kcal/mole よりも大きいことが分る。

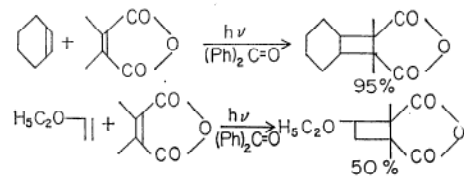
ベンゼンと無水マレイン酸との光付加反応において分子間電荷移動錯体 (C.T.C.) の形成が初期過程にあることは既述されたが、シクロヘキセンと無水マレイン酸との光付加においても電荷移動錯体を経ることが電荷移動吸収 (2700 Å) の測定から明らかにされた。しかし、本光化学反応の主生成物はシクロヘキセンのアリル位置置換生成物 (IV) で、求むるシクロブタン生成物 (シス : V, トランス : VI) は少量であった。⁴⁾



トランス-融合生成物 (VI) がえられるということは本反応が 2 段階で起っていることを暗示している。



ジメチル無水マレイン酸は、シクロヘキセン⁵⁾、フラン、エチルビニルエーテル⁶⁾、のようなオレフィンと容易に特に光増感剤の存在下に好収量でシクロブタン誘導体をあたえる。しかし、本反応においては電荷移動吸収はみられなかった。



いうまでもなく、光付加反応によるシクロブタン誘導体の生成においては、分子間電荷移動錯体の形成は必要にして十分な条件ではなく、錯体の形成によって反応の活性化エネルギーが低下するというものであり、また錯体の形成が立体特異的付加におよぼす影響については現在のところ全く不明である。たとえば、de Mayo ら⁷⁾、によるシクロヘキセンと錯体を形成するジメチルマレ

ート (DMF) および形成しないジメチルマレエート (DMM) との光付加反応においては、生成する4つの異性体 (VII—X) の生成比は主として反応温度に依存し、オレフィンとの錯体の形成の有無、反応に使用される光の波長、光増感剤の種類などにはほとんど影響されなかった。(表2参照)

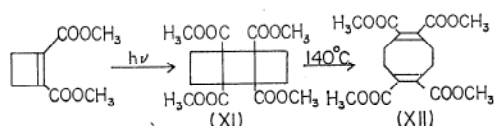
表2 シクロブタン異性体の組成化

	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)
DMM (2537 Å)	68.1	14.6	11.6	5.7
,, (2900 Å)	69.7	14.2	10.4	5.6
DMF (2537 Å)	75.5	7.8	10.6	5.8

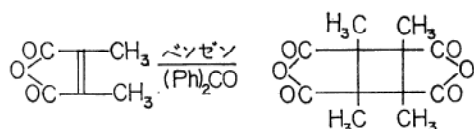
R = COOCH₃.

ここで重要なことは、CO の n-π* 遷移によって光励起するジメチルマレエートなどの一連の化合物は、もし付加の相手のオレフィン (アセチレン) が存在しないときやそれと反応しにくいときには自分自身で光重合をおこすことである。

たとえば、1,2-ジメチルカルベトキシシクロブテンは容易に二量体 (XI) をあたえ、(XI) を140°Cに加熱すると環拡大によりシクロオクタジェン (XII) となる⁸⁾。



また、無水マレイン酸の場合と異なり、ジメチル無水マレイン酸はベンゼンとは反応しないで光二量化をおこ¹⁵⁾。それは中間に生成すると思われるベンゼンとの環状光付加体が2個のジメチル基の立体障害のためにいちじるしく不安定なため結局はベンゼンと反応できないためである。



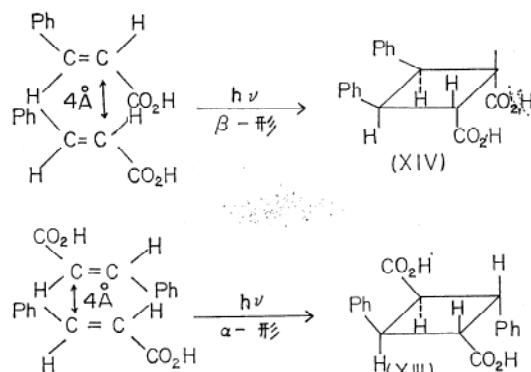
しかし、無水マレイン酸、ジメチルマレエート、ジメチルマレエートなどは液相の光反応にては、環化反応をしないで線状のオリゴマー (低重合体) をあたえる。

以上、最近の光化学的環化付加反応の興味あるいくつかの研究例をあげたが、以下環化反応の必要条件や環化反応機構に関する最近の研究をいくつかの問題にしばり考察を加える。

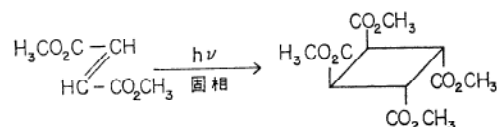
2. 光環化への立体配置の影響

光環化にあずかる化合物間の立体配置が、光環化反応にまた光環化物の立体化学に支配的であることが最近明らかとなってきた。とくに、固相光二量化においては反応物の結晶構造が重要な役割を演じることが結晶解析の研究から明らかにされ⁹⁾、二量化には反応中心間の距離が4 Å以下でなければならないこと、二量体の立体化学は単量体の結晶内での配列の仕方によってきめられるという重要な事実が分った。

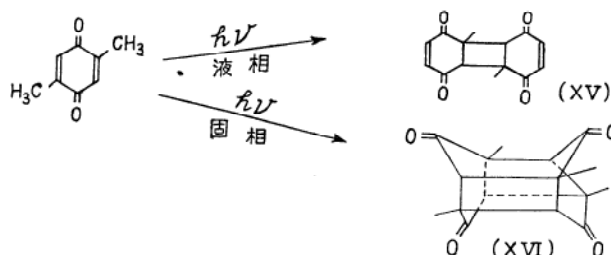
ココノキの葉中から分離された肉桂酸の光二量体は、α-トルクシル酸(XIII)およびβ-トルクシル酸(XIV)の2つの異性体からなっていることは、すでに古く1800年代に分っていたが、最近、トランス-肉桂酸にα,βの2つの結晶形があり、それらが結晶内では異なる配列の仕方をしており、反応中心間距離が4 Åであるため2つの異性体ができることが分った。



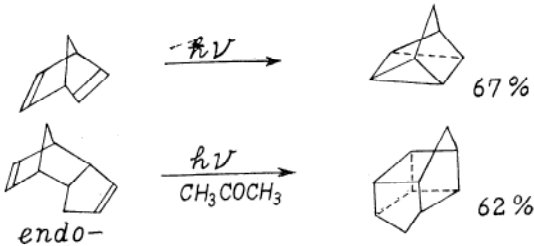
液相光反応では線状オリゴマーになるフマル酸ジメチル、フマロニトリルおよび無水マレイン酸も、固相光反応によって容易にトランス-シストランスの光二量体となり¹⁰⁾、この場合も反応中心間距離が4 Å以下であることがX線結晶解析から確かめられた¹¹⁾。



また、ベンゾキノ誘導体の光反応において、液相では環化反応に関与可能な2つの二重結合のうち1つのみが、一方固相では2つとも使われる。そして後者ではカゴ (cage) 化合物 (XVI) をあたえる¹²⁾。



(XVI) の生成については、結晶場の中で協奏的に成生すると考えるべきで、まず(XV)ができそれが(XVI)になるという段階的過程は自由エネルギーからみて無理であろう。ただし、空間的に2つの反応中心が初めから接近しているような構造の化合物はもちろん例外で光環化することができる。

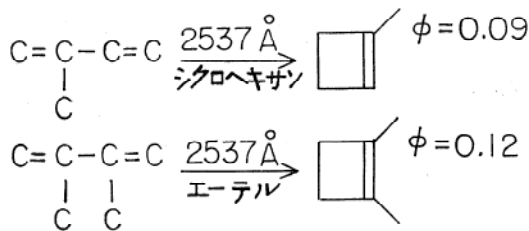


光環化物は反応物に比しいちじるしく歪のかかったものであるが、反応中心の近接などの条件がととのっている場合には自由エネルギーの増大するような反応も起しうるといことが光化学反応の大きな特長で、もちろんいつも定圧自由エネルギーが減少する方向に反応が進む熱化学反応では上記環化物をうることができない。

3. 光環化への励起状態の影響

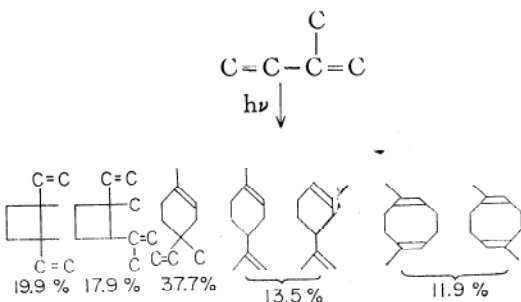
光環化反応において反応にあずかる活性分子は一重項状態か三重項状態に励起されている。この励起状態の光環化におよぼす影響を典型的な例についてのべる。

共軛ジェンの溶液中の非増感反応においては、分子内閉環反応がおこりシクロブテン環を生成する。



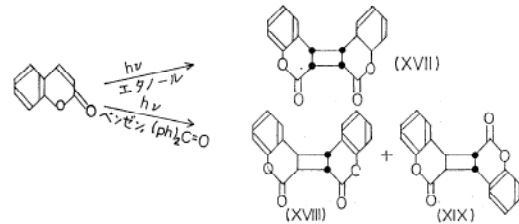
上記閉環反応は、酸素や酸化窒素ラジカルにより消光されないことから、励起一重項状態で進むことが分る。

一方、共軛ジェンの光増感反応においては、たとえばイソプレンのベンゾフェノンを増感剤とする光反応において、36%の収量でつぎの7つの二量化異性体がえられる¹⁶⁾。

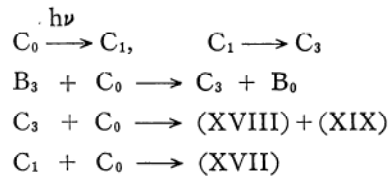


前述のように光増感反応では、励起三重項のイソプレンと基底状態のイソプレンとによる二量化である。

クマリンのエタノール中での非増感反応においては、主生成物としてシス一頭一頭の二量体 (XVII) が11%の収率でえられる。一方、ベンゾフェノンを増感剤とするベンゼン中の反応ではトランス一頭一尾の二量体 (XVIII) が96%の収率で、トランス一頭一尾の二量体 (XIX) が1.5%の収率でえられる¹⁷⁾。



クマリンの基底状態、一重項状態、三重項状態を C_0 , C_1 , C_3 とし、ベンゾフェノンの基底状態、二重項状態、三重項状態 B_0 , B_1 , B_3 をとすると、

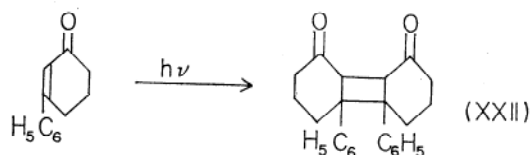


Hammond ら¹⁸⁾ の分光学的データは、 C_1 (82 kcal/mole) から B_1 (74 kcal/mole) へのエネルギー移動が可能であることを示しているから、 $C_1 \longrightarrow B_1 \longrightarrow B_3$ の過程も考えられる、いずれにしても、 C_3 からは、(XVIII) と (XIX) ができる。問題は (XVII) の生成であるが、 C_1 は C_0 と反応して (XVII) を生成する以外に、項間交錯によって C_3 になることができる。そうすると、当然 C_3 からみちびかれる (XVIII) と (XIX) ができてよいはずである。しかし、一般に多重度の異なる遷移は禁止されているため $C_1 \rightarrow C_3$ は非常におこりにくい。そこで C_1 は C_0 に脱活性化するか、 C_0 とすばやく反応する。もし、 C_0 の濃度が極めて希薄なときは、 C_1 の反応する C_0 が少ないため C_3 に遷移する確率がふえてくる。この C_3 は安定で寿命が長く C_0 と反応することができる。実際に、希薄クマリン溶液の非増感反応で (XVIII) が生成することが確かめられた。

上の2例をみても分るように、励起一重項状態を反応活性種とする環化反応では、励起三重項状態を反応活性種とする反応にくらべてはるかに反応物の構造に支配されることが少ない。したがって歪のかかった生成物を割合簡単にあたえる。

もし下のシクロペンテノンの光環化反応が三重項状態を活性種とするならば、当然2段階付加で進行し、中間の1段階付加物の安定性の比較から (XXI) が (XX) よ

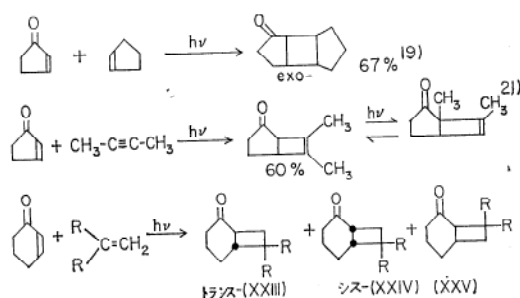
りはるかに多量に生成するはずであるが、一重項ではそれは協奏的付加が進むため等量できる¹⁹⁾。



3-フェニルシクロヘキサノンの光環化においても、一重項状態で反応がおこるために考えられる二量化異性体中最も歪の多い Sym-二量体 (XXII) のみができる²⁰⁾。

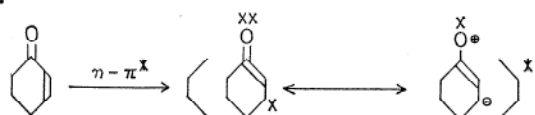
4. 光環化への励起カルボニルの極性の影響

α, β -不飽和カルボニル化合物がオレフィン（アセチレン）と容易に光付加反応をしてシクロブタン誘導体をあたえる。

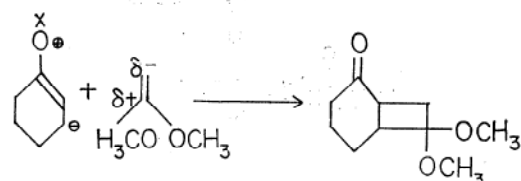


上のシクロヘキサノンとイソプテンの光付加反応²²⁾によってえられるトランス付加体が、Corey²³⁾によって精油中に含まれるセスキテルペンのカリオフィレンの全合成時の出発原料として利用されたことは余りにも有名である。このシクロヘキサノンの光付加の研究例を中心に励起カルボニルの極性の付加反応生成物への影響について考えてみる。上記反応において、各種オレフィンの反応性は、ジメトキシエチレン>アレン>>アクリロニトリルの順で、同時に (XXIII) と (XXIV) の和と (XXV) の比が反応性が大きい程大きいという興味ある結果がえられた。

本光反応は2900Åより長い波長の光で反応が進むため α, β -不飽和カルボニル化合物（この場合はシクロヘキサノン）のカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移によって反応がおこることは明らかである。したがって $n-\pi^*$ 励起されたシクロヘキサノンは励起状態において下のような極性をもつ。

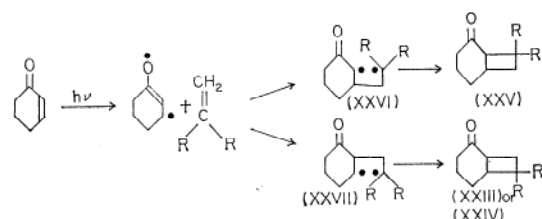


一方、オレフィンを中心に反応性および生成付加体の構造をみると、エチレン基に置換された置換基の電子効果が支配的にきいていることは明らかである。たとえば、強い電子供給基であるメトキシル基を2個有するジメトキシエチレンでは、メトキシル基の電子効果により二重結合の π -電子密度が高まることにより反応性が増し、同時に π -電子の分極化がいちじるしく助長されるために付加の配向性が極端に決定づけられると考えることができる。



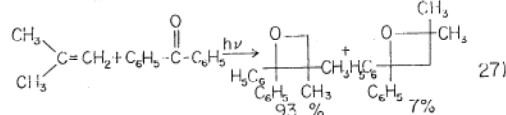
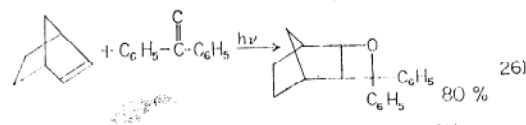
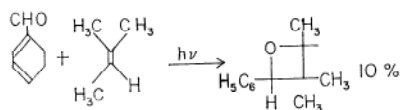
ジメトキシエチレンはもちろん基底状態で反応するが、付加の過程では π -錯体それも配向性をもったものができると考える方が正しいであろう。

従来、光環化反応ではラジカル機構が定説化されてきたが、もし上の反応の場合にラジカル機構を適用すれば異性体の生成比が逆にならなければならない。

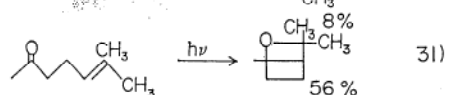
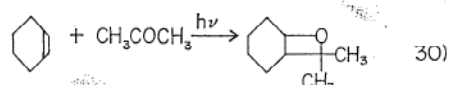
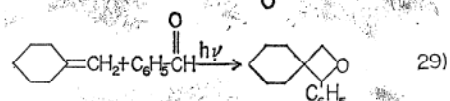
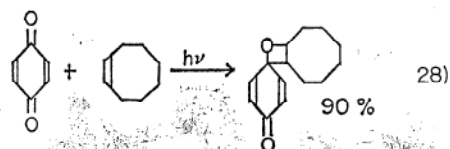


すなわち、ラジカル機構では2段階で付加がおこり、最初の付加で生成する中間の付加ラジカルの安定性によって生成物への過程がきまるから、(XXVI)の方が(XXVII)より安定であるから(XXV)の方が(XXIII)または(XXIV)より優先的に生成されるはずである。しかし事実は全く逆であるからラジカル説は否定される。

励起カルボニルの極性が付加の方向を決定づけるいま一つの典型的な例はカルボニル化合物とオレフィンとの光付加によるオキサタン（トリメチレンオキサイド誘導体）の生成反応である。

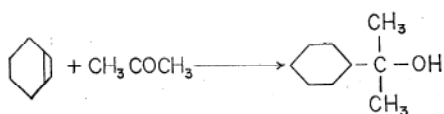


すでに古く 2-メチル-2-ブテンと芳香族 ケトンとの光反応によってオキセタン 化合物がえられることは, Paterno²⁴⁾ によって報告されたが, その後 Büchi²⁵⁾ がこの興味ある光付加反応をとりあげて以来広く研究されるようになった。(光付加によるオキセタン合成反応を Paterno-Büchi 反応ともいう)。



本光付加反応において, $n-\pi^*$ 遷移によって励起されたカルボニル化合物が基底状態のオレフィンと反応するが, オキセタンが生成するためにはいくつかの条件があることが経験的に分っている。

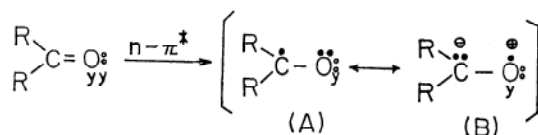
オレフィン側からいえば, オレフィンの最底三重項状態のエネルギーがカルボニル化合物の $n-\pi^*$ 遷移によってできる三重項状態のエネルギーよりも高くなければならない。もし逆の場合はカルボニル化合物が光増感剤となり, 自分が吸収したエネルギーをオレフィンにわたすためオレフィンが励起してオレフィン単独の反応が優先的に起こることになる。また, オレフィンがアリル位の水素の様に引きぬかれやすい水素をもつ場合は水素引きぬき反応が起り不飽和アルコールが生成する³²⁾。



カルボニル側からいえば, $n-\pi^*$ 遷移が必須条件だが $n-\pi^*$ 遷移するカルボニル化合物は全てオキセタンを生成するとはいえない。オキセタンを生成できるカルボニル化合物は, 容易に光還元されるものでなければならない。たとえば, 前述のベンゾフェノンなどはイソプロピルアルコールなどの水素供与溶媒中の光反応で還元されてベンゾピナコールとなる³³⁾。

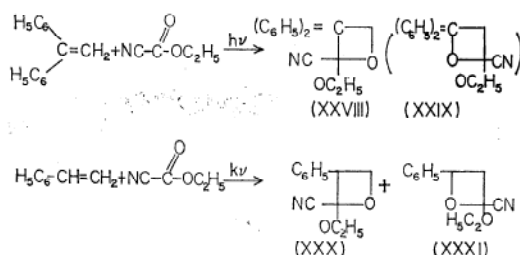
光還元性の強いカルボニル化合物とはどのようなものであろうか。それを理解するためにはカルボニル基の $n-\pi^*$ 遷移を知る必要がある。

C=O の O の廻りには結合にあずかっていない 2 つの



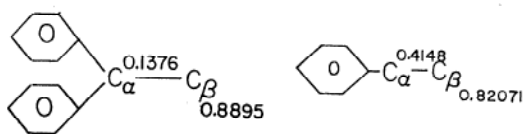
電子対があり, そのうちの一对 (:) は酸素の 2S 軌道にあり, もう一つの対 (yy) は y 軸に平行な 2P 軌道にある。いま $n-\pi^*$ 遷移すると, 2Py 軌道の 1 つの電子が非結合性 π -軌道に励起され, (A) と (B) のようになる。(B) の式から次の 2 つのことがいえる。まず, 1 つ残っている y はもちろん対をなしていないからラジカルと考えることができる。すなわち, この y で水素供与体の水素と結合すれば光還元されるということである。いいかえると, 光還元されるカルボニル化合物とは $n-\pi^*$ 励起によりラジカル性の強い励起状態すなわち (B) になりやすい化合物といえる。そのようなラジカル性の強い (B) は分極により酸素上は \ominus になっている。すなわち, 酸素が電子欠損の状態になりやすいカルボニル化合物がオキセタンを作りやすいことになるというのが (B) 式から考えられる第 2 の知見である。

今まで, オキセタンを作るカルボニル化合物は, アルデヒドやケトンに限られており, $n-\pi^*$ 遷移可能なカルボニル基をもつエステルではできなかった。これは強い電子供与基のアルコキシル基がエステルにあるため, (B) のような電子欠損した酸素ができにくいためと考えると, エステル基に強い電子吸引基を置換させれば可能になるはずである。そこで著者らは代表的な電子吸引基としてニトリル基をえらんだ。すなわちシアノエステルとオレフィンの光付加によりオキセタンが好収率で合成されることを明らかにした。



ここで興味あることは, 1,1-ジフェニルエチレンでは (XXVIII) のみで (XXIX) は全く生成しないのに対して, スチレンでは (XXX) と (XXXI) が 2 : 1 で生成するのである。(いうまでもなく, カルボニル化合物が変ればスチレンの場合でも, その異性体生成の事情が変る)。著者らは異性体生成にオレフィンの二重結合の各炭素原子上の自由原子価がかなり重要な役割を演じていると考えている。

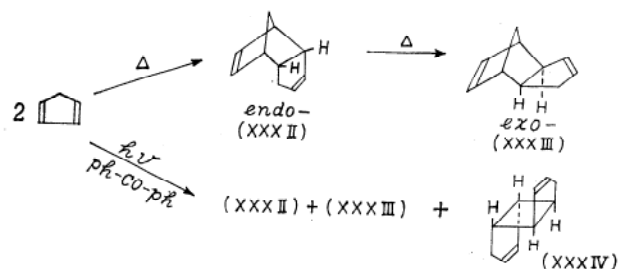
すなわち, 1,1-ジフェニルエチレンにおいては α と β との自由原子価の差が非常に大きいので, 電子欠損



したエステルの酸素原子が選択的に自由原子価の大きい C_β に付加するが、スチレンでは C_α と C_β との自由原子価の差が1.1-ジフェニルエチレンの場合に比しきほど大きくないのでエステルの酸素原子の付加の方向に選択性が減少する。そのため C_β への付加が主であるが、 C_α への付加も競争的におこり、異性体が生成すると考えることも可能である。

5. 光環化の選択律

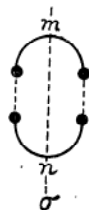
有機合成化学において最も一般的なオレフィン類間の環化反応は Diels-Alder 反応であろう。これはいうまでもなく典型的な熱反応で、たとえばシクロペンタジエンの反応では 1.4-1.2 付加が起り二量体をあたえる。



この際生成二量体の2つの二重結合の π -軌道の重なり合いが最大になるように、すなわち最も安定な生成物がえられるように反応するため endo-二量体(XXXII)が優先的に生成される。そして、もう1つの異性体(XXXIII)は(XXXII)をさらに高温に熱して始めて生成される。一方、シクロペンタジエンの光二量化反応においては、((XXXII)と(XXXIII)以外に1.2-1.2付加によって生成されるシクロプタン誘導体(XXXIV)がえられ、それぞれの生成比は1:1:1である。このうち、(XXXII)と(XXXIII)との生成はいわゆる多段階(multi step)の反応すなわち反応の途中にラジカル中間体が生成し進行する反応によるものである。光環化反応の特徴的生成物は(XXXIV)で、これは協奏反応によっている。

Woodward ら³⁵⁾は、熱や光などによる分子間環化反応のうち協奏的付加反応に下のような選択律が適用されることを明らかにした。そして選択律を導くにあたっては、協奏反応では反応進行の途中つねに対称面(σ)をもつことと、反応に関与する共役ポリエンの各分子軌道の対称性をきそにして、出発物質と生成物との間に各分子軌道の対応関係を求めた。その詳細については省略す

るが、最も簡単な例として m 個の π 電子をもつ共役ポリエンと n 個の π 電子をもつ共役ポリエンとが点線の部分で結合して環化する場合を考えると、2個の π 結合が2個の σ 結合に変わって環化するので、この過程を $2\pi-2\sigma$ と表わす。



反応型 $2\pi-2\sigma$	熱反応		光化学反応	
	m	n	m	n
	4	2	2	2
	6	4	4	4
	8	2	6	2

すなわち、この選択律によれば ジェン ($m=4$) とモノオレフィン ($n=2$) の1.4-1.2付加は熱反応で起るが、光反応では起らない。(XXXII)の熱反応による生成がこの例である。



シクロペンタジエンの光二量化などはモノオレフィン ($m=n=2$) 間の1.2-1.2付加の例で、これは熱反応では起りえないことが選択律から理解される。そして前出の(XXXIV)の生成も1.2-1.2付加の特殊な例とみなすことができる。この選択律は、多段階の反応には適用できないから、この選択律が不成立の反応は段階的に進むと考えることができる。

文 献

- 1) H.F. Angus and D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 327 (1959); *J. Chem. Soc.*, 479 (1960); D. Bryce-Smith, *Chem. and Ind.*, 2060 (1960), 429, (1961). G. O. Schenck and R. Steinmetz, *Tetrahedron Letters* 1 (1960).
- 2) D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 333 (1961); *J. Chem. Soc.*, 695 (1963); D. V. Rao, *Tetrahedron Letters*, 148 (1961).
- 3) J. G. Atkinson, G. Büchi, and E. W. Robb, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2257 (1963).
- 4) J. A. Barltrop and R. Robb, *Tetrahedron Letters*, 597 (1963); P. de Mayo, R. W. Yip, and S. T. Reid, *Proc. Chem. Soc.*, 54 (1963).
- 5) G. O. Schenck, W. Hartman, and R. Steinmetz, *Betr.*, 96, 498 (1963).
- 6) G. O. Schenck, *Ber.*, 95, 1642 (1962).
- 7) A. Cox, P. de Mayo, and R. W. Yip *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1043 (1966).
- 8) E. Vogel, *unpubl.*
- 9) M. D. Cohen and G. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, 1996 (1964).
- 10) G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3398 (1962).
- 11) T. Sadeh, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3970 (1962).
- 12) R. Cookson, *Proc. Chem. Soc.*, 11 (1959).

- 13) G. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4674 (1961).
- 14) G. O. Schenck, *Ber.*, **96**, 520 (1963).
- 15) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4141 (1962).
- 16) D. Tercker, *Chem.ahd Ind.*, 652 (1963).
- 17) R. Anet, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1249 (1962); G. O. Schenck, *Ber.*, **95**, 1409 (1962).
- 18) G. S. Hammod, C. A. Stout, and A. A. Lamola, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3103 (1964).
- 19) P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2344 (1962).
- 20) D. Valentine, N. J. Turo, and G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5205 (1964).
- 21) P. Eaton, *Tetrahedron Letters*, 3695 (1964); R. Criegee, *Ber.*, **97**, 2949 (1964).
- 22) E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5570 (1964).
- 23) E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 362 (1963).
- 24) E. Paterno, *Gazz. chim. ital.*, **39**, 237 (1909).
- 25) G. Büchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4327 (1954).
- 26) D. Scharf, *Tetrahedron Letters*, 821 (1963).
- 27) D. Arnold, *Tetrahedron Letters*, 1425 (1964).
- 28) D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 87 (1964).
- 29) 笹島洋一, 志摩健介, 桜井洗, *日化誌*, **86**, 1299 (1965).
- 30) J. S. Bradshaw, *J. Org. Chem.*, **31**, 237 (1966).
- 31) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 775 (1960).
- 32) P. de Mayo, *Canad. J. Chem.*, **39**, 488 (1961).
- 33) A^o Schonberg and A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, 67 (1944).
- 34) G. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2842 (1962).
- 35) K. Hoffman and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2046 (1965).
- 36) H. D. Scharf and F. Korte, *Ber.*, **97**, 2425 (1964).