



Title	α , β -不飽和カルボン酸およびエステルの光化学反応
Author(s)	伊藤, 光臣; Itoh, Mitsuomi; 徳田, 昌生 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 37-43
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41045
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_37-44.pdf



α , β -不飽和カルボン酸およびエステルの光化学反応

伊藤 光臣* 徳田 昌生*

畑谷 正憲* 鈴木 章*

(昭和 45 年 9 月 30 日受理)

“Photochemical Reactions of α , β -Unsaturated Acids and Esters”

Mitsuomi ITOH Masao TOKUDA

Masanori HATAYA Akira SUZUKI

Abstract

Photochemical reactions of α , β -unsaturated acids and esters, including β , γ -isomerization, the addition reaction of formamide and aniline, and Fries rearrangement, were described.

Irradiation of several α , β -unsaturated acids and esters, such as *trans*-crotonic acid, *trans*-methyl crotonate, *trans*-ethyl crotonate, *trans*-ethyl 2-pentenoate, *trans*-ethyl 4-methyl-2-butenate, ethyl tiglate and ethyl 3-methyl-2-butenate, with a 500 watt high pressure mercury vapor lamp gave the corresponding β , γ -isomers in almost quantitative yields. On the other hand, irradiation of ethyl 2, 3-dimethyl-2-butenate and ethyl α -methyl cinnamate produced but a small amount and no β , γ -isomer, respectively. The reaction mechanism clearly indicated that the *trans*-derivative was isomerized photochemically to the *cis*-isomer, which seemed to be the precursor of the β , γ -isomer.

Photochemical addition of formamide and aniline to crotonic acid and its esters were also discussed. For example, light-induced amidation of *trans*-crotonic acid and its esters gave α -, β - and γ -adduct in a yield of 60-77%. The formation of γ -adduct was elucidated as an addition product to β , γ -isomer, which was photochemically obtained from the *trans*-isomer.

Finally, photo-Fries rearrangement of *trans*-phenyl crotonate was reported. An irradiation of *trans*-phenyl crotonate produced *cis*-isomer, chromanone, *ortho*-crotonyl phenol and phenol in low yields.

1. 緒 言

カルボニル化合物の中で、ケトンは 280 $m\mu$ 付近に $n-\pi^*$ 吸収帯をもち比較的容易に励起することができる。ケトンに共役系のついた化合物、たとえば芳香族ケトン、 α , β -不飽和ケトンになると $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ 吸収帯がともに長波長側に移るため、一層励起が容易になりこれら励起分子のおこす反応、すなわち光化学反応が数多く研究され報告されている¹⁾。これに反し、 α , β -不飽和カルボン酸およびエステルは、その吸収位置が 200~240 $m\mu$ ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ 吸収帯) の短波

* 合成化学工学科 有機合成化学講座

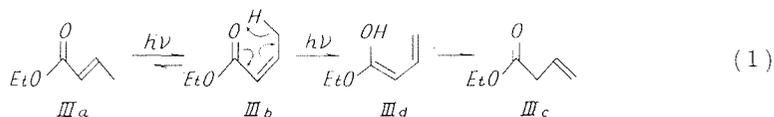
長側に移り²⁾ 通常の高圧水銀灯はこの領域の光を少量しか発光しないため比較的、研究例が少ない。また相当する α, β -不飽和ケトンと異なった挙動を示すことが期待されるので、著者らは以前から α, β -不飽和カルボン酸およびエステルに関する光化学反応を研究してきた。

α, β -不飽和エステルにおける光異性化反応としては、*cis, trans* 異性化、 α, β -不飽和エステルから β, γ -不飽和へ二重結合がずれる異性化、あるいはエステルのアルコール部分がフェノール誘導体になったときおこるフリース転位反応などがある。ここでは、 α, β -不飽和エステルの β, γ -不飽和体への光異性化を中心に、 α, β -不飽和エステル類におこる光化学反応について検討した結果を報告する。

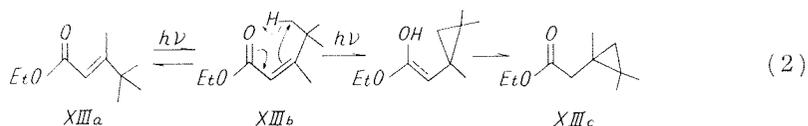
2. β, γ -不飽和エステルへの光異性化反応

カルボニル酸素の n 軌道の P_x 電子が反結合性 π^* 軌道に励起した状態 ($n-\pi^*$, とくに三重項状態) は、ピラジカル性を持ちその酸素は求電子的な性質をもっているため、励起したカルボニル酸素は水素を引抜く性質をもっている。たとえばベンゾフェノンの $n-\pi^*$ 三重項は、*t*-ブトキシラジカルの水素引抜き反応性と比較してその挙動がよく似ていることからラジカル的性質をもつといわれている^{3), 4)}。

α, β -不飽和ケトン、エステルでは、 γ 位水素が引抜かれる反応 (1 式) と、 γ 位が第三級炭素で δ 位水素が引抜かれる反応 (2 式) の二種類がある。たとえば、*trans*-クロトン酸エチル (III_a) は光により *cis*-体 (III_b) に異性化し、ここで γ 位水素が引抜かれてエノール体 (III_d) になり更に β, γ -体 (III_c) に異性化することが明らかになった⁵⁾⁻⁷⁾。



後者の例として、エステル XIII_a が 2 式のようにシクロプロピル酢酸エステル (XIII_c) に異性化することが報告されている⁸⁾。



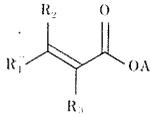
α, β -不飽和カルボン酸、およびエステルの光異性化について得られた結果を Doering ら⁷⁾ の結果も加えて Table 1 に示した。一部を除きほとんど定量的に β, γ -体 に異性化しており、他の方法では合成困難な β, γ -不飽和カルボン酸、エステルの合成法としても十分利用できることを示している。XIV, XV のケトンが光異性化しない⁹⁾ のに対し、I_a, II_a, III_a, VI_a が容易に異性化しているのは反応機構の面から興味もたれる。この光異性化におよぼす光源、濃度、反応温度、溶



媒の影響を詳しく検討した結果、高圧水銀灯を用い、低濃度、30°C 程度の反応温度、極性溶媒を使用すれば光異性化がすみやかに進行することがわかった⁶⁾。

反応機構に関しては著者らの報告⁶⁾ と相前後して Jorgenson¹⁰⁾, Barltrop¹¹⁾ らも報告しているが、活性種の電子状態についてはまだ疑問が残っている。*trans*-クロトン酸エチル (III_a) の光

Table 1. Photochemical isomerization of α, β -unsaturated acids and esters



	R ₁	R ₂	R ₃	A	Solvent	Irradiation Time (hr)	Yield of β, γ -isomer (%)
I ^{a)}	CH ₃	H	H	H	EtOH	60	75
II ^{a)}	CH ₃	H	H	CH ₃	EtOH	35	100
III ^{a)}	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	EtOH	55	100
IV ^{a)}	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	EtOH	27	100 ^{d)}
V ^{a)}	(CH ₃) ₂ CH	H	H	C ₂ H ₅	EtOH	20	100
VI ^{a)}	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	EtOH	60	100
VII ^{a)}	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅	EtOH	60	100
VIII ^{a)}	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	MeOH + H ₂ O ^{e)}	105	7
IX ^{b)}	C ₆ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅	EtOH	65	0 ^{f)}
II ^{c)}	CH ₃	H	H	CH ₃	Pentane	12	20
IV ^{c)}	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	Pentane	5	85
V ^{c)}	(CH ₃) ₂ CH	H	H	C ₂ H ₅	Pentane	5	85
X ^{c)}	n-C ₇ H ₁₅	H	H	H	Pentane	18	94
XI ^{c)}	n-C ₈ H ₁₇	H	H	H	Pentane	18	95
XII ^{c)}	n-C ₁₃ H ₂₇	H	H	H	Pentane	18	95

- a) Authors' results⁶⁾; 0.312 M conc., Irradiated with 500 W High-press. mercury lamp
 b) Authors' results¹³⁾; 0.0025 M conc., Irradiated with 500 W-lamp
 c) Doerings' results⁷⁾; 0.09~0.12 M conc., Irradiated with 450 W-Hanovia Type L lamp
 d) Distribution of product; *trans*-: 40%, *cis*-: 60%
 e) Mixed solvent of MeOH (2) and H₂O (1)
 f) Isomerization of *trans*- to *cis*-isomer was only observed.
 Photoequilibrium data; *trans*-: 29%, *cis*-: 71%

異性化で経時変化をプロットすると Fig. 1 のようになる。これは III_a→III_b→III_c と典型的な一次逐次反応の型を示しており、*trans*-体 (III_a) から *cis*-体 (III_b) をへて β, γ -体 (III_c) に異性化することを示唆している。また、*cis*-体 (III_b) を出発原料として照射すると、*trans*-体への異性化はわずかでほとんどすべて β, γ -体 (III_c) へ異性化していることからこの過程は明らかである。Jorgenson¹⁰⁾, Barltrop¹¹⁾ からも同じように経時変化を調べ β, γ -体の生成には誘導期間のあることから *cis*-中間体の存在を確認している。 β, γ -体の前駆物質が *trans*-体ではなく *cis*-体であることは引抜かれる水素とカルボニル酸素の立体的な関係が重要であることをも

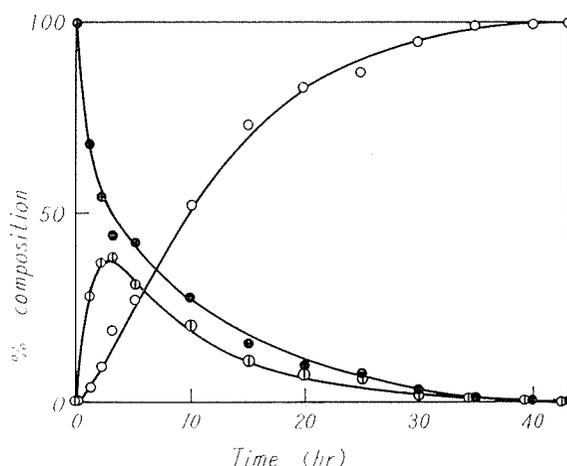
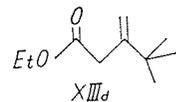


Fig. 1. Photolysis of *trans*-ethyl crotonate (III_a)
 —●—: *trans*-isomer (III_a), —○—: *cis*-isomer (III_b),
 —○—: β, γ -isomer (III_c) Solvent: EtOH,
 Conc.: 0.150 M, Light source: 500 W HPL

のがたっている。たとえば XIII_a のエステルが XIII_b に異性化しないで、そのまま水素引抜きがおこなわれると XIII_d の β, γ -体が生成される¹⁰⁾。エノール体 III_d の存在は III_a を MeOD 中で照射すると β, γ -体 III_c の α 位水素がひとつ重水素で置換された物質が 97% 以上の収率で得られていることから証明される^{10), 11)}。



つぎに水素引抜きの活性種 III_b がどのような電子状態で反応しているかを考察してみた。一般に水素引抜きをおこなうには最低励起三重項が $n-\pi^*$ であることが必要であり、 $n-\pi^*$ と $\pi-\pi^*$ の相対的なエネルギー準位も重要であると報告されている⁹⁾。共役系にアルキル基のような電子供与性基がつくと $n-\pi^*$ は短波長側に $\pi-\pi^*$ は長波長側に移動することが知られている。Table 1 の結果で III, VI, VII, VIII とアルキル基が増すにつれて反応活性が低下し、エステル VIII では極性溶媒中で 105 時間照射しても 7% の β, γ -体しか得られていないのは、 $n-\pi^*$ 三重項がエネルギー的に高くなり、 $\pi-\pi^*$ 三重項が逆に低くなったためと考えられる⁶⁾。最低励起三重項が $\pi-\pi^*$ になると水素引抜きの反応活性が失われると考えられる例がある^{12), 13)}。 α -メチル桂皮酸エチル (IX) をさまざまな条件下で照射しても $trans \rightleftharpoons cis$ の異性化のみで (光平衡時の $trans, cis$ の組成比は 28%, 72% であった) β, γ -体を得ることができなかった¹²⁾。この物質について発光スペクトルを検討したところ、77°K での発光スペクトルは、335 $m\mu$ に極大をもつケイ光と 450 $m\mu$ 付近にある強度の弱いリン光を含み、ちょうど 290 $m\mu$ に極大をもつ励起スペクトル (吸収スペクトル) と鏡像関係になっている。リン光部分がこのように小さな強度しかもたないのは、IX の最低励起三重項が $\pi-\pi^*$ であるためと考えられる¹²⁾。Jorgenson¹⁰⁾, Barltrop¹¹⁾ らは増感、消光の実験より III_a \rightleftharpoons III_b は三重項状態より、III_b \rightarrow III_c は $n-\pi^*$ 一重項より反応がおこるとしているが、一重項は寿命が短いうえに、著者らが以前おこなった溶媒効果の実験結果を完全に説明しきれないことからこの考えには疑問がある。

α, β -不飽和カルボニル化合物が β, γ -体に光異性化する例は、他にフォロン¹⁴⁾、 α, β -不飽和ケトン⁹⁾、クロトンアルデヒド¹⁵⁾、ソルビン酸¹⁶⁾、10 α -テストステロン¹⁷⁾、イオンン類¹⁸⁾、クロトン酸¹⁹⁾ などがある。

3. ホルムアミド、アニリンの光付加反応

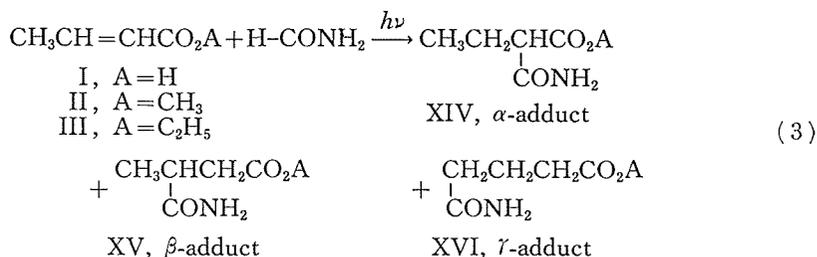
光付加反応をおこすような第三物質存在下で、 α, β -不飽和エステルはどのような挙動を示すかを検討してみた。クロトン酸あるいはエステルと 15 倍量のホルムアミドを、*t*-ブタノール中、

Table 2. Photochemical addition of formamide to crotonic acid and its esters

Substrate	Yield of 1:1-adduct (%) ^{a)}	Distribution of products		
		α -Adduct (XIV)	β -Adduct (XV)	γ -Adduct (XVI)
CH ₃ CH=CHCO ₂ H (I)	60	41	28	31
CH ₃ CH=CHCO ₂ Me (II)	77	8	41	51
CH ₃ CH=CHCO ₂ Et (III)	68	10	48	42

a) Based on crotonic acid and its esters employed

アセトンを増感剤として窒素雰囲気下 500 W 高圧水銀灯を 100 時間照射すると、Table 2 のような収率で α -(XIV)、 β -(XV)、 γ -付加物 (XVI) が得られる⁵⁾。



この光付加反応は、ラジカル $\cdot\text{CONH}_2$ の付加で始る連鎖反応であると考えられる。一般に α, β -不飽和カルボニル化合物に対する通常のラジカル付加反応（たとえばラジカル開始剤を用いる付加反応）では中間体ラジカルの安定性から、 β -付加物の生成が有利であるとされている^{20), 21)}。この光付加反応で、 α, γ -付加物も生成されているのは、照射される光がただ単にラジカルの生成にだけ使われているのではなく、I, II, III 自身にもなんらかの影響をおよぼしていることを示している。光励起に特有な $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ 励起をわずかしか含まないと考えられる γ 線を使い、ホル

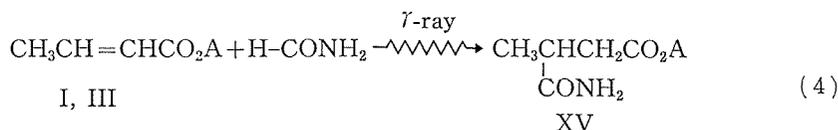
Table 3. γ -Ray-induced addition of formamide to crotonic acid and its esters

Substrate	Yield of 1:1-adduct (%)	G-Value	Distribution of products		
			α -Adduct (XIV)	β -Adduct (XV)	γ -Adduct (XVI)
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ (I)	30 ^{a)} 45 ^{b)}	10 9	0 0	100 100	0 0
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ (III)	36 ^{a)}	12	0	100	0

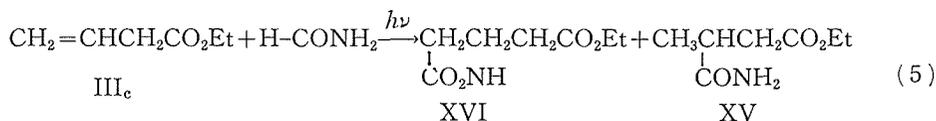
a) Irradiation time: 72 hr.

b) Irradiation time: 144 hr.

ムアミドの放射線付加反応をおこなったところ、Table 3 に示されるように β -付加物のみが得られた²²⁾。この事実は、上記の考えを支持しているものと思われる。



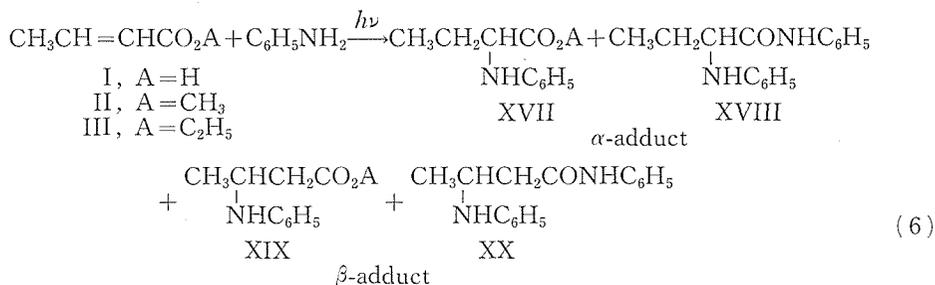
結局、光付加反応における γ -付加物の主成はクロトン酸 (I) あるいはクロトン酸エチル (III) が、 β, γ -体に異性化し、これにラジカル $\cdot\text{CONH}_2$ が付加してできたものと考えられる。これは別途合成した β, γ -体 (III_c) をホルムアミドとともに光照射すると 66% の収率で 1:1-付加物が得られ、 γ, β -付加物がそれぞれ 93%, 7% の組成比で生成されていることから証明される⁵⁾。



α -付加物の生成は、付加する際の立体的な配置から説明したが⁵⁾、この他光励起による α, β -位の π 電子密度の変化も原因になっているのかもしれない。

アニリンも光付加反応をおこす。クロトン酸あるいはクロトン酸エステルとアニリンをベンゼン溶媒中で光照射すると、 α, β -アニリノ酪酸あるいはエステルと (XVII, XIX), α, β -アニリ

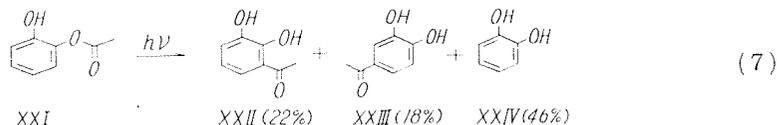
ノ酪酸アニリド (XVIII, XX) を生成する。150 W 高圧水銀灯で 72 時間照射すると、クロトン酸の場合 71% の収率で 1:1-付加物を、クロトン酸メチル、クロトン酸エチルの場合 6%, 9% の収率で 1:1-付加物を生成する。クロトン酸では β -付加物のみを生成するが、エステルでは 62%, 38% の生成比で α -, β -付加物を生成する⁵⁾。 γ -付加物が得られていないのは、ベンゼン溶媒を使っ



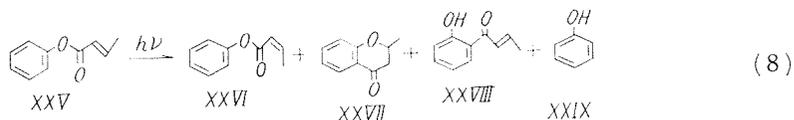
たからで、クロトン酸エチルの光異性性においてもベンゼン溶媒中では *trans*, *cis* の異性化のみで β , γ -体への光異性化はおこらなかった⁶⁾。クロトン酸エステルの場合得られる α -付加物の生成もエステル自身に対する光の影響の結果とみることができる。

4. 光フリース転位反応

最後に光フリース転位について述べる。カルボン酸フェニルエステルは、無水塩化アルミとともに加熱するとアシル基が分子内で転位する反応すなわちフリース転位反応をおこす。この反応は光でもおこり、たとえば XXI のアシル化フェノールは光により、7 式のように *o*-, *p*-位に転移した XXII, XXIII を与える²³⁾。アシル基が脱離した XXIV も生成されている。



α , β -不飽和カルボン酸のフェニルエステルも同様に光フリース転位をおこす。水素引抜き反応, 転位反応などの競争反応を予想して *trans*-クロトン酸フェニル (XXV) の光照射をおこなったが, 結局 *cis*-クロトン酸フェニル (XXVI), クロマンオン (XXVII), *o*-クロトニルフェノール (XXVIII), フェノール (XXIX), 高重合体などが得られたのみである²⁴⁾。*o*-位にクロチル基が転移した生成物



XXVII, XXVIII の収率は低く, 環化生成物 XXVII の光環化機構も現在のところわかっていない。 β , γ -体が得られていないのは, 分子内に芳香環があるため水素引抜きの活性種 ($n-\pi^*$ 三重項あるいは一重項) が消光されたいわゆる, 分子内消光作用が原因しているものと考えられる。無水塩化アルミ触媒を使用した熱反応では XXVII, XXVIII, XXIX が生成され *cis*-体 (XXVI) は生成されなかった²⁴⁾。

これら光フリース転位反応は多くの場合, $\pi-\pi^*$ 一重項状態からおこると考えられているが, 正確な反応機構はわかっていない。

最後に、これら光化学反応、放射線化学反応の研究を始めて以来、種々実験に協力していただいた木原圀男、瀬口浩二、谷口和弘、故横山雄司の諸君に感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) たとえば, N. J. Turro: "Molecular Photochemistry", W. A. Benjamin (1965), A. Schönberg. G. O. Schenck and O. A. Neumüller., "Preparative Organic Photochemistry" Springer-Verlag (1967), D. C. Neckers., "Mechanistic Organic Photochemistry", Reinhold (1967), A. A. Lamola and N. J. Turro., "Energy Transfer and Organic Photochemistry" in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XIV, Interscience (1969).
- 2) W. D. Closson, S. F. Brady, E. M. Kosower., and P. C. Huang: *J. Org. Chem.*, **28**, 1161 (1963).
- 3) C. Walling and M. J. Gibian: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3902 (1964).
- 4) A. Padwa: *Tetrahedron Letters.*, 3465 (1964).
- 5) M. Itoh, M. Tokuda, K. Kihara and A. Suzuki: *Tetrahedron.*, **24**, 6591 (1968).
- 6) 伊藤, 徳田, 瀬口, 谷口, 鈴木: 工化誌, **72**, 219 (1969).
- 7) R. R. Rando and W. von E. Doering: *J. Org. Chem.*, **33**, 1671 (1968).
- 8) M. J. Jorgenson: *Chem. Comm.*, **7**, 137 (1965).
- 9) N. C. Yang and M. J. Jorgenson: *Tetrahedron Letters.*, 1203 (1964).
- 10) M. J. Jorgenson and L. Gundel: *ibid.*, 4991 (1968).
- 11) J. A. Barltrop and J. Wills: *ibid.*, 4987 (1968).
- 12) 伊藤, 徳田, 畑谷, 鈴木: 未発表.
- 13) G. S. Hammond and P. A. Leermaker: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 207 (1962).
- 14) K. J. Crowley, R. A. Schneider and J. Meinwald: *J. Chem. Soc., Org.*, **1966**, 571.
- 15) C. A. McDowell and S. Sifniades: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4606 (1962).
- 16) K. J. Crowley: *ibid.*, **85**, 1210 (1963).
- 17) H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner and O. Jeger: *Helv. Chim. Acta.*, **46**, 678 (1963).
- 18) Mousseron, Canet, M., M. Mousseron, P. Legendre and J. Wylde: *Bull. Soc. Chim. France.*, **1963**, 379.
- 19) P. J. Kropp and H. J. Krauss: *J. Org. Chem.*, **32**, 3222 (1967).
- 20) R. L. Huang: *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1749., R. L. Huang and O. K. Yeo., *ibid.*, **1959**, 3190.
- 21) T. M. Patrick: *J. Org. Chem.*, **17**, 1269 (1952).
- 22) M. Itoh, M. Tokuda, Y. Yokoyama and A. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **42**, 3340 (1969).
- 23) J. C. Anderson and C. B. Reese: *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 217.
- 24) 伊藤, 徳田, 畑谷, 鈴木: 日化北海道支部大会要旨集, p. 10 (1969).