

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フラレンおよび α , β -不飽和カルボニル化合物の新規光反応の開発研究
Title(English)	
著者(和文)	松本祥治
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3694号, 授与年月日:1998年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3694号, Conferred date:1998/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

フラーレンおよび α,β -不飽和カルボニル化合物 の新規光反応の開発研究

東京工業大学
理工学研究科
化学工学専攻
中井・三上研究室
95D08107
松本 祥治

Abbreviations

Ac	acetyl	MM2	Molecular Mechanics 2
aq.	aqueous	mol	mole(s)
Ar	aryl	mp.	melting point
Bn	benzyl	n	nano
bp.	boiling point	<i>n</i>	normal
br	broadened (spectral)	NMR	nuclear magnetic resonance
Bu	butyl	nOe	nuclear Overhauser effect
Bz	benzoyl	Ph	phenyl
°C	degree Celsius	PM3	Parametric Method 3
<i>ca.</i>	circa	ppm	parts per million (in NMR)
cat.	catalytic amount	Pr	propyl
<i>c</i> -Hex	cyclohexyl	q	quartet (spectral)
cm	centimeter(s)	quant.	quantitative
conc.	concentrated	quint	quintet (spectral)
4-DMAP	4-(<i>N,N'</i> -dimethylamino)pyridine	R	alkyl
DMF	<i>N,N'</i> -dimethylformamide	rt	room temperature
DMPU	<i>N,N'</i> -dimethylpropyleneurea	s	second(s), singlet (spectral)
DMSO	dimethylsulfoxide	sat.	saturated
ee	enantiomeric excess	SCE	saturated calomel electrode
Equiv.	equivalent	sept	septet (spectral)
Et	ethyl	sext	sextet (spectral)
EPR	electron paramagnetic resonance	<i>Si</i>	silyl group
ESR	electron spin resonance	<i>Sn</i>	stannyl group
EWG	electron withdrawing group	t	triplet (spectral)
FAB-MS	fast atom bombardment mass spectrometry	<i>t</i>	tertiary
FT	Fourier transform	TBAF	tetrabutylammonium fluoride
g	gram(s)	TBDMS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl
h	hour(s)	<i>tert</i>	tertiary
hν	photo-irradiation	temp.	temperature
Hex	hexyl	Tf	triflate
HMPA	hexamethylphosphoramide	THF	tetrahydrofuran
HOMO	highest occupied molecular orbital	TMS	trimethylsilyl, tetramethylsilane (in NMR)
HPLC	high-performance liquid chromatography	TLC	thin layer chromatography
Hz	hertz	<i>t_R</i>	retention time (in chromatography)
<i>i</i>	iso	UV	ultraviolet
IR	infrared spectrometry	UV-VIS	ultraviolet-visible
<i>J</i>	coupling constant (in NMR)	V	volt(s)
k	kilo	vs	versus
L	liter(s)		
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital		
μ	micro		
m	meter(s), milli, multiplet (spectral)		
<i>M</i>	moles per liter		
Me	methyl		
min	minute(s)		

フラレーンおよび α,β -不飽和カルボニル化合物の新規光反応の開発研究

第 1 章	緒論	1
	参考文献	1 8
第 2 章	Baylis-Hillman 生成物の光反応：新規炭素骨格変換反応	
	2-1 はじめに	2 3
	2-2 Baylis-Hillman 生成物の光化学的挙動	
	-1,4-ジカルボニル化合物への骨格変換反応	2 6
	2-3 フラン環合成への展開	3 8
	2-4 まとめ	4 1
	参考文献	4 3
	実験項	4 5
第 3 章	Norrish Type II 反応を活用した電子環状光反応	
	3-1 はじめに	7 4
	3-2 環化系の構築	7 9
	3-3 置換基および置換形式についての検討	8 6
	3-4 まとめ	8 9
	参考文献	9 0
	実験項	9 2
第 4 章	フラレーンの光化学的炭素官能基化 (I) -付加反応	
	4-1 はじめに	1 1 1
	4-2 C_{60} を親エン体とする種々のオレフィン類とのエン反応	1 1 5
	4-3 ケテンシリルアセタールを用いる C_{60} の光化学的炭素官能基化	
	- C_{60} へのエステル官能基導入	1 1 7
	4-4 アリルスズを用いた C_{60} の光化学的炭素官能基化	
	- C_{60} のアリル化反応	1 2 6
	4-5 まとめ	1 3 3
	参考文献	1 3 5
	実験項	1 3 8
第 5 章	フラレーンの光化学的炭素官能基化 (II) -付加環化反応	
	5-1 はじめに	1 4 7
	5-2 Danishefsky's ジエンとの反応	1 5 1
	5-3 アントラセン類との反応	1 5 8
	5-4 固相光反応への応用	1 6 1
	5-5 まとめ	1 6 3
	参考文献	1 6 5
	実験項	1 6 7
第 6 章	結論	1 7 4

第1章 緒論

化学反応を進行させる手段は、大別すると熱と光に分類される。

有機合成上最も一般的な熱反応では、分子に対して熱エネルギーを与えることにより反応を進行させる。この際分子が得るエネルギー（熱エネルギー）は、原子の並進、回転、振動エネルギーとして吸収され、原子の結合距離や結合角の変化に用いられる。その結果、結合の開裂や生成反応が進行する。熱という状態でエネルギーを与えることから、分子全体を活性化してしまい、熱的に不安定な構造を持つ分子に対しては利用することはできない。さらに、熱的に不安定な構造を構築することも困難である。

一方、光は“大きさのない試薬”であり、立体障害の大きい反応部位に対しても有効な手段となり得る。光反応では、分子に対して光エネルギーを与えることにより反応を進行させる。この際、分子が得るエネルギー（光エネルギー）は、電子を高いエネルギー準位へと励起させる（遷移させる）ことにより吸収され、その結果電子的励起状態を生成する。従って、基底状態で反応が進行する熱反応とは全く異なった反応が進行する可能性がある。そうした光エネルギーは熱反応に用いられる熱エネルギーよりも格段に大きなものである¹。さらに、有機化合物中に存在する官能基の多くはその官能基特有の吸収波長を有しており、そのため特定官能基のみを励起させることが可能である。官能基がエネルギーを吸収するため、分子全体を活性化することはなく、熱的に不安定な構造を持つ分子に対しても適用することが可能である。また、非常に高いエネルギー状態から反応が進行することから、4員環のような歪みのかかった化合物の合成などにも利用され、酸素や水分に不安定な金属反応剤のように取り扱いが問題となることもない。また、外部の条件（温度・圧力など）に依存することなく光反応を行うことが可能である。

以上のように、光反応は時として高エネルギーであるが故に反応制御という点で問題が生じる場合があるものの、熱反応にない優れた利点を有しており、有機合成の手法として非常に魅力的な反応と言える。そこで、筆者はこの光反応に注目し、新規な光反応の開発を行おうと考えた。

光反応は、古くから知られている反応である¹。光を吸収することにより電子的励起状態となった分子は、一般にジャブロンスキー図（Jablonski diagram）で示される様々な失活過程を経て熱的平衡状態（ S_0 ）へと戻る（Figure 1）²。

¹ 単純な比較であるが、500 nm の光と同じエネルギー（ ~ 250 kJ/mol）を 1% の分子に与えるためには、約 6000 °C もの熱が必要となる。

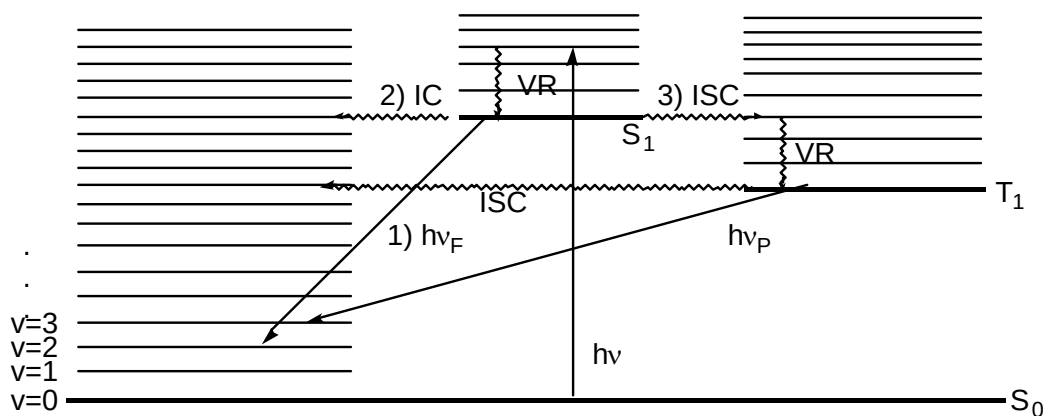


Figure 1 Jablonski diagram

一般に一重項の第一励起状態 (S_1) の振動準位が 0 の状態である S_1^0 となるまでの振動エネルギー放出 (vibration relaxation: VR) と、それに続く以下の 3 つの失活過程がある。

- 1) 蛍光 ($h\nu_F$) の放出により基底状態の振動準位が v の高振動状態である S_0^v となり、VR により熱的平衡状態となる。
- 2) S_1^0 から S_0^v への同一スピン多重度間での交差 (internal conversion: IC) の後、VR により熱的平衡状態となる。
- 3) S_1^0 から三重項の第一励起状態の振動準位が v の状態である T_1^v への系間交差 (異なるスピン多重度間での交差, intersystem crossing: ISC) の後、VR により T_1 での熱的平衡状態となる。そして燐光 ($h\nu_P$) の放出や、ISC により S_0 へと移行して熱的平衡状態となる。

ここに示した各励起状態 (S_1 , T_1 など) で光反応が進行し、その励起に関与している結合性軌道 (σ , π , n) と反結合性軌道 (σ^* , π^*) を用いて電子遷移状態が表現される ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ など)。その際、電子スピンの状態によって一重項と三重項があり、一般に三重項状態の方が一重項状態よりも長寿命である。

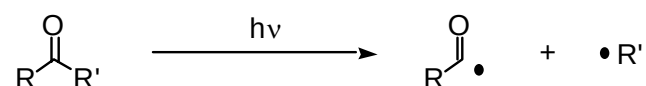
カルボニル化合物、オレフィン類、芳香族化合物は、一般的に光反応に用いる光源 (水銀灯やハロゲン灯、キセノンランプなど) の放出する波長の光の範囲内に吸収極大を有し (Table 1)、簡便に光励起をさせることが可能である。そのため、これらの光化学反応が最もよく研究されている³。

Table 1 Various absorption wavelength of organic molecules.

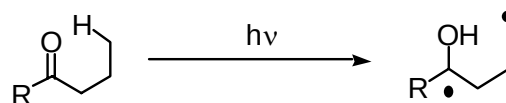
Substrate	$\lambda_{\max}$ (nm)	Type of transition
acetone	ca. 150	$\pi \rightarrow \pi^*$
	188	$n \rightarrow \sigma^*$
	271	$n \rightarrow \pi^*$
1,3,5-hexatriene	253	$\pi \rightarrow \pi^*$
	263	$\pi \rightarrow \pi^*$
	274	$\pi \rightarrow \pi^*$
methylvinylketone	213	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	$n \rightarrow \pi^*$
acetophenone	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	278	$\pi \rightarrow \pi^*$
	319	$n \rightarrow \pi^*$

その反応としては以下のような形式が報告されている⁴。

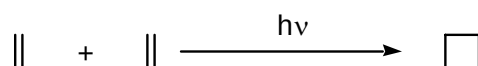
- 1) 分解反応および開裂反応



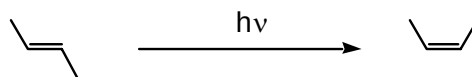
- 2) 水素引き抜き反応



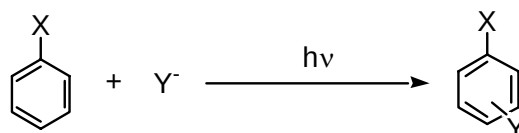
- 3) 環化反応および付加環化反応



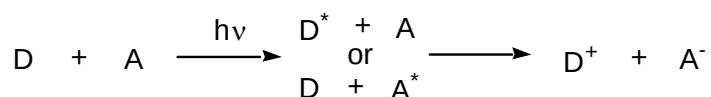
- 4) 異性化反応および転位反応



- 5) 芳香族置換反応

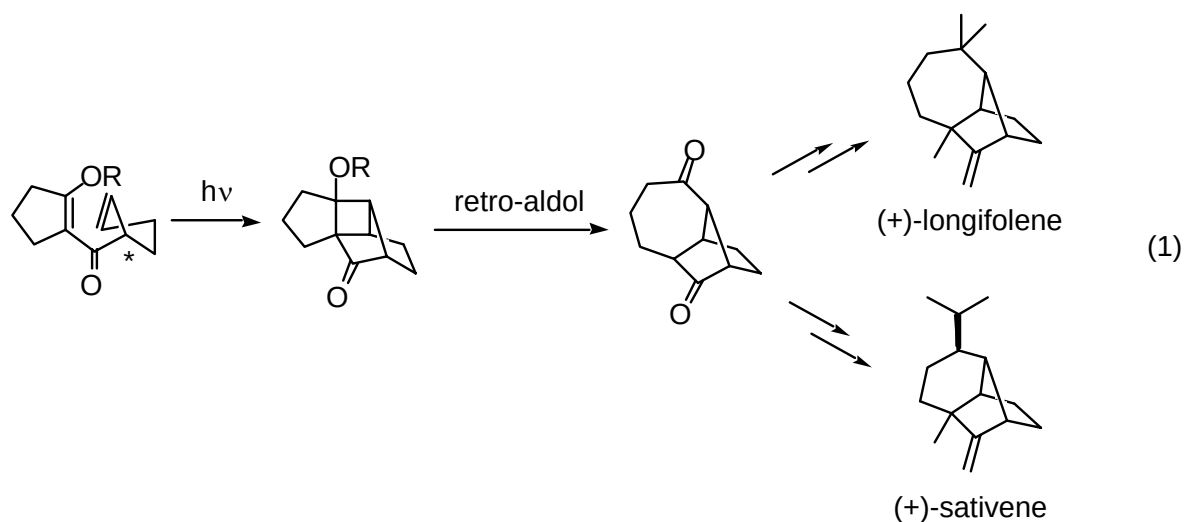


- 6) 電子移動反応

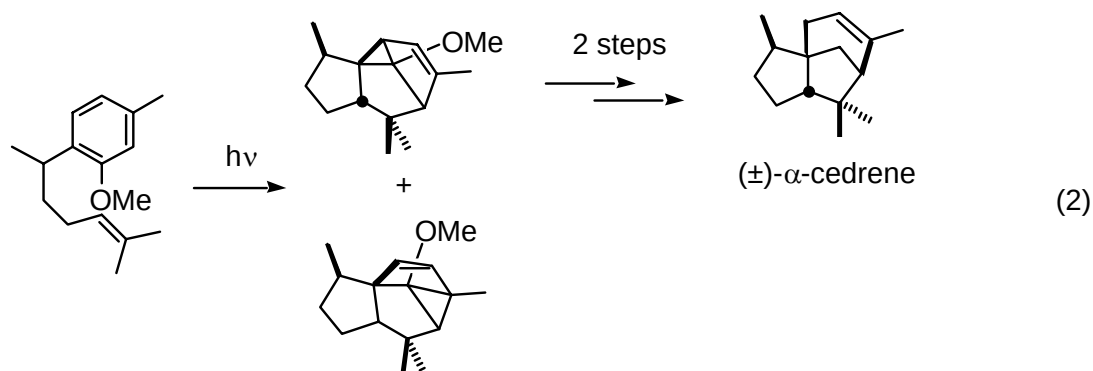


光反応を利用した天然物合成などへの応用が報告されている（式1－4）^{5,6}。

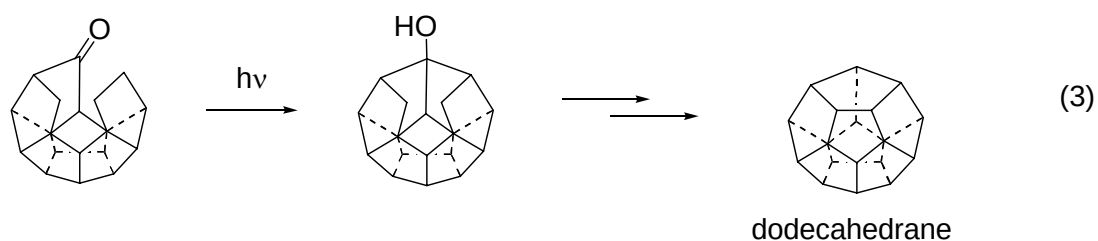
a) [2+2]付加環化反応の利用：[2+2]付加環化反応を利用した代表例として longifolene や sativene の合成がある（式1）^{6a,d}。



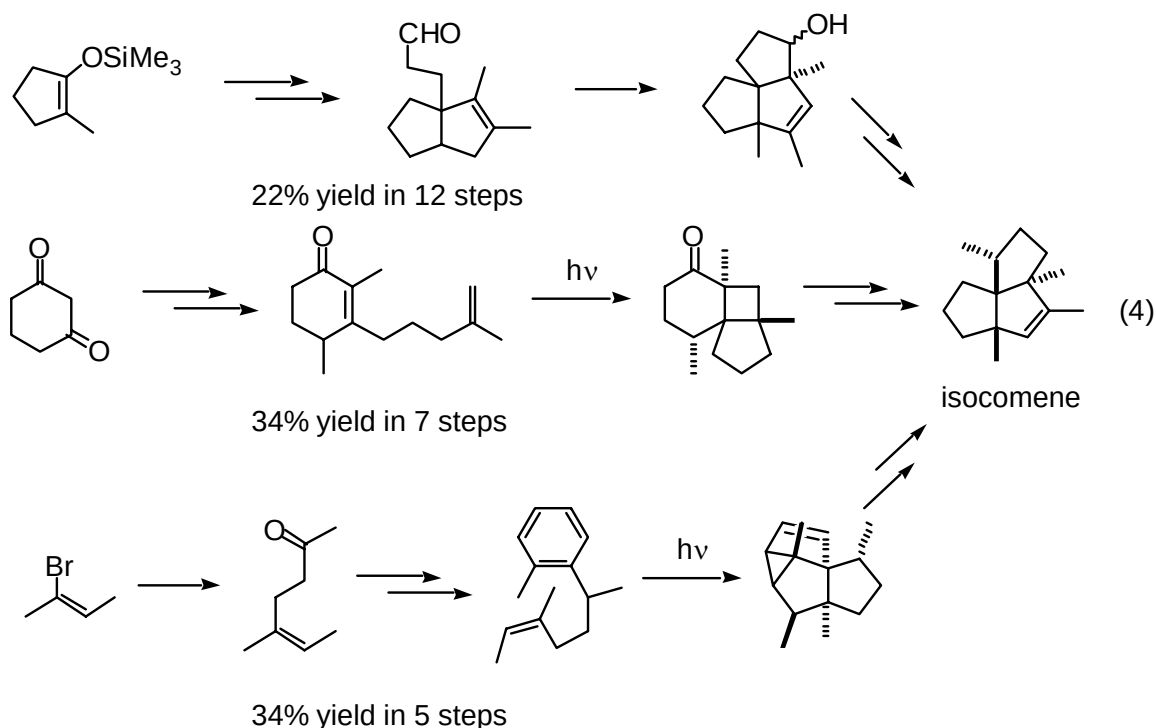
b) 光メタ付加環化反応：ベンゼン環との光メタ付加環化反応（meta photocycloaddition）を利用した α -cedrene の合成例は、光反応の有用性を端的に示している（式2）^{6c}。



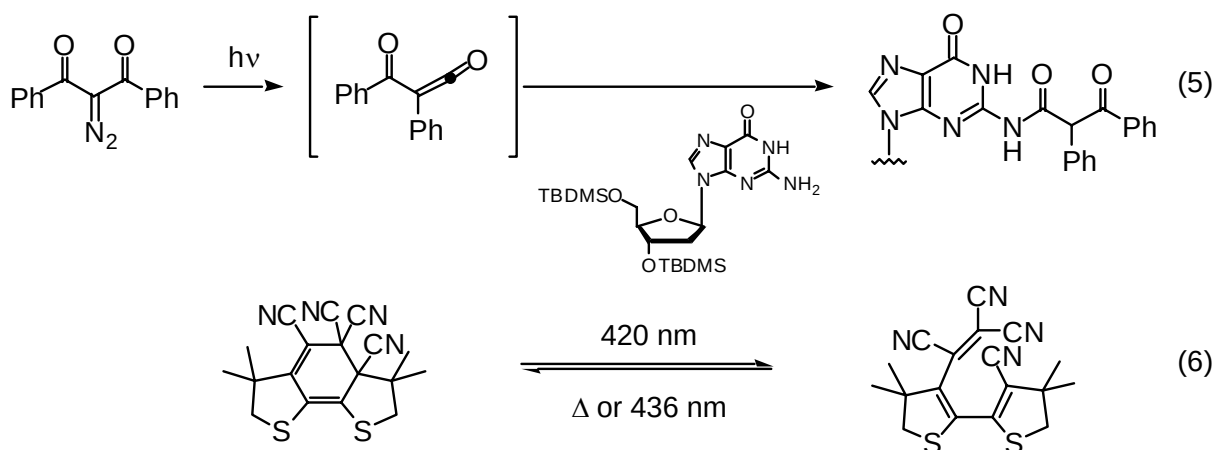
c) 高歪み化合物合成：光反応は高歪み化合物の合成にも有用であり、例えばカルボニル基の分子内水素引き抜き反応による閉環反応を利用した dodecahedrane 合成が報告されている（式3）^{6f}。



d) 反応経路の短縮化：熱反応のみを使用した場合 12 段階 22%で isocomene が得られるのに対し、光[2+2]反応を用いることで 7 段階 34%、光メタ付加環化反応を用いることで 5 段階 34%で isocomene が得られており、反応経路の短縮が可能である（式 4）^{6b-c,e}。

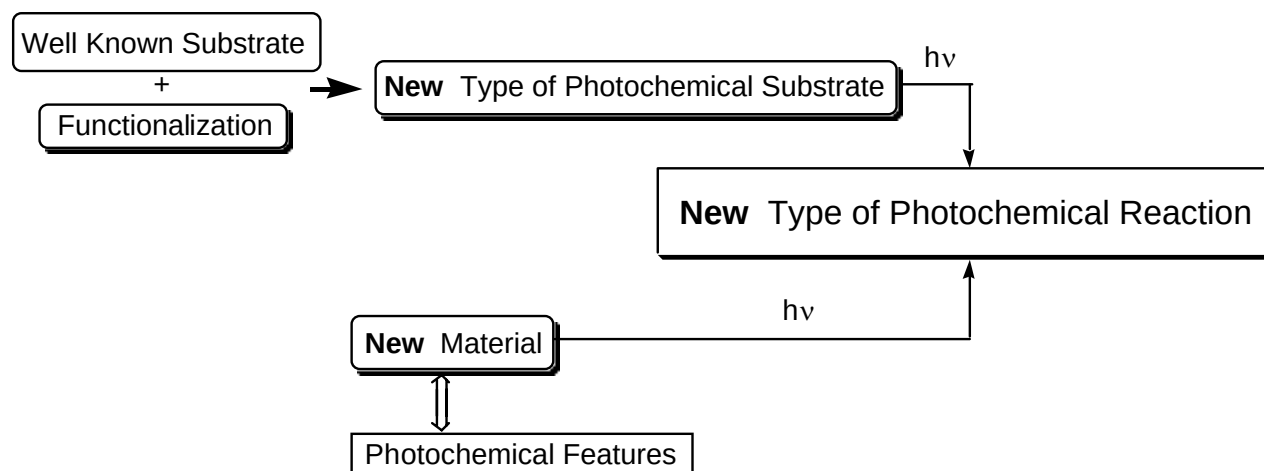


また、光反応を利用するという点では、DNA 切断反応や DNA のアルキル化反応⁷といった医薬への応用や、フォトクロミック分子^{ii,8}といった材料への応用が挙げられる（式 5、6）。



ⁱⁱ フォトクロミック分子とは、単一の化合物が異なる吸収スペクトルを持つ 2 つの化学種の間を化学的に変化する過程において、少なくとも 1 つの過程が光によってもたらされる現象（フォトクロミズム）を起こす分子である。

このように光反応は有機合成法として有用なものであり、その開発は新しい有機合成手法の開拓として非常に重要である。そこで筆者は、以下に述べる2つのアプローチによる新規光反応の開発に取り組むことにした (Scheme 1)。



Scheme 1

1) 既知の光反応基質に官能基を導入することにより新しい光反応基質を構築し、新規な光反応を検討する。

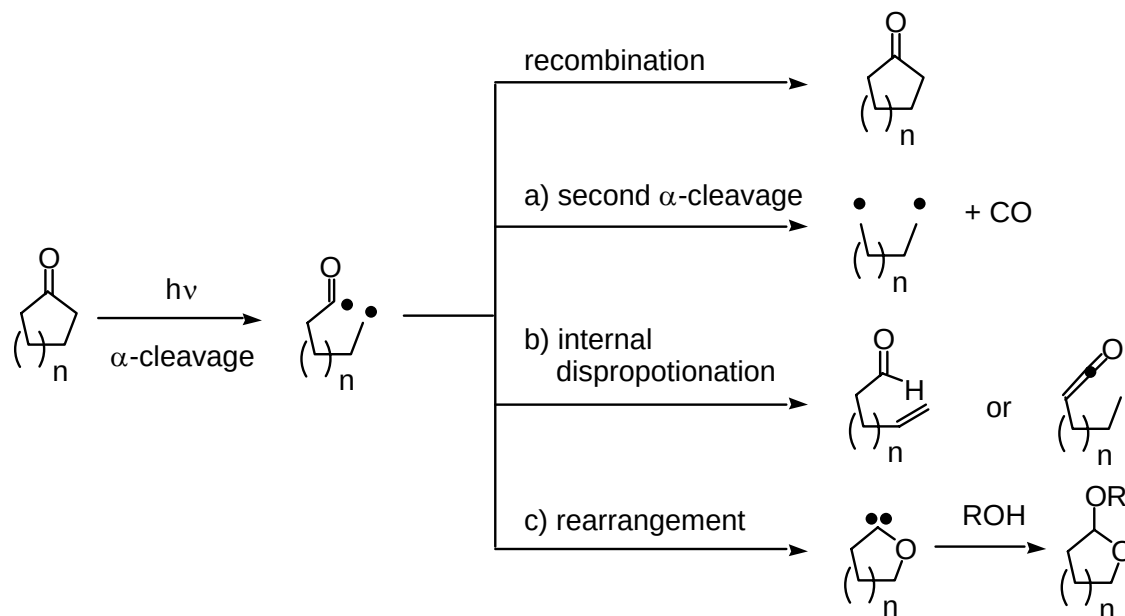
2) 新規物質を対象として新規な光反応を開発する。この場合新規物質を扱うため当然、新規の反応となるわけだが、扱う物質の光化学的特徴に注目し、どのような反応を選択するかが重要といえる。

まず、既知反応システムを用いた開発法として、種々ある光反応の中で筆者は、カルボニル基の光反応について注目した。カルボニル基は有機化合物中最も一般的に存在する官能基であり、このカルボニル基を利用した光反応は極めて重要であるといえる。カルボニル基は1組の電子と1組の π 電子、2組の非共有電子対 (n) とから構成され、3種類の吸収帯を有する。そのうち2つは遠紫外領域に観測され、150 nm 付近 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移) と 190 nm 付近 ($n \rightarrow \sigma^*$ 遷移) にある。そして3番目の吸収帯は、270-300 nm の近紫外領域にある。この3番目の吸収帯はカルボニル基の非占軌道である π^* 軌道への n 電子の禁制された遷移 ($n \rightarrow \pi^*$ 遷移) に由来しており、そのため吸光係数も非常に小さなものである ($\epsilon_{\max} < 30$)。しかしながら、一般に光反応に用いられる波長は 200 nm 以上であることから、カルボニル基の光化学は主にこの $n \rightarrow \pi^*$ 遷移を用いた反応である。

カルボニル基の光反応は非常に広範に研究されており⁹、以下に示した4つの反応形式に大別することができる。

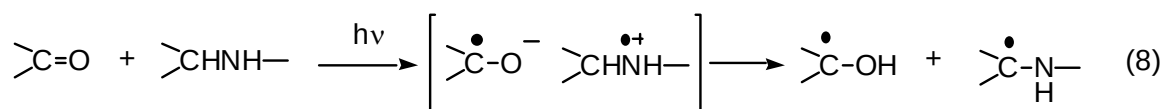
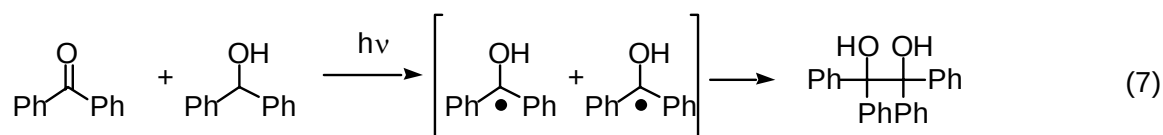
- 1) α -開裂反応
- 2) 分子間水素引き抜き反応
- 3) 分子内水素引き抜き反応
- 4) [2+2]付加環化反応

1) は、カルボニル基の α -位での開裂が進行してビラジカルが生成する反応であり、Norrish type I 反応として知られる¹⁰。一般に気相中や環状ケトンにおいて観測され、環状ケトンの場合にはさらに a) 脱COによる新しいビラジカル生成、b) 不均化、c) 異性化反応などが進行する (Scheme 2)。



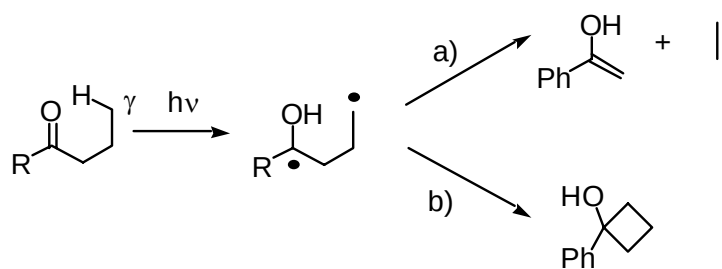
Scheme 2

2) は、励起カルボニル基によるアルコールやアミンからの分子間水素引き抜き反応であり¹¹、アルコールとの反応によりピナコールが、アミンとの反応により還元体が得られる¹²。特にアミンとの反応は電子移動型で進行しており、ラジカルイオン対を経て反応が進行する (式7、8)。

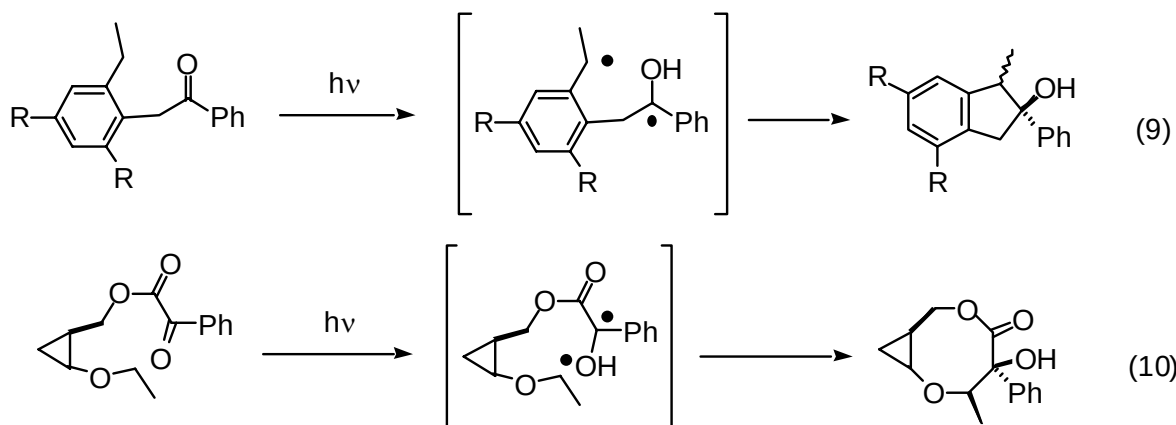


3) は、2) の分子内版であり^{11, 13}、特に γ -位 (1,5-位) の水素引き抜き反応とそれに引き続くフラグメンテーション反応は、Norrish type II 反応として知られる¹⁴。この場合、引き抜かれる水素を含んだ6員環遷移状態を経て反応が進行しやすく、そのため γ -位の水素が引き抜かれやすい。分子内水素引き抜き反応で生じたビラジカルは、a) 不均化、b) 環化反応などを起こす (Scheme 3)。この環化反応によるシクロブタノール生成は特に Yang 反応と呼ばれ¹⁴、ひずみがかかっているため熱反応では合成の難しい4員環の合成法として重要である。また最近、 γ -位以外の水素を引き抜いて環化反応が進行する例が報告され (式9、10)、注目されるようになっている¹⁵。分子内水素引き抜き反応はカルボニル基の光化学の

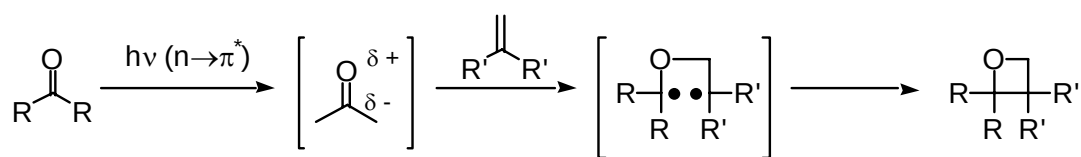
中でも特に重要な反応といえる。



Scheme 3



4) は、励起カルボニル基とオレフィン類とによる[2+2]反応であり、Paternó-Büchi 反応として知られる反応である¹⁶。その反応機構は協奏的なものではなく、Scheme 4 に示したようなビラジカルを経て進行する。さらに、この反応では熱反応とは異なり、カルボニル炭素ではなくカルボニル酸素が求電子的に振る舞うため、熱反応とは異なった（付加）位置選択性を示す（photochemical switch）。この反応で得られるオキセタンも先のシクロブタノール同様、熱反応では合成の難しい化合物であり、オキセタン合成法としても重要である。

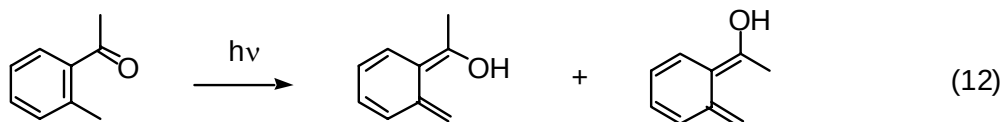
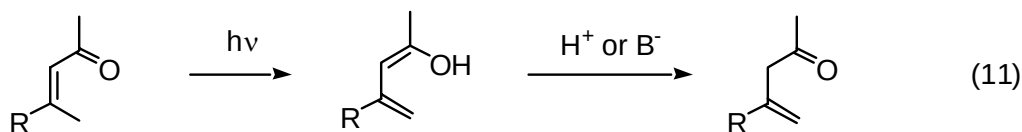


Scheme 4

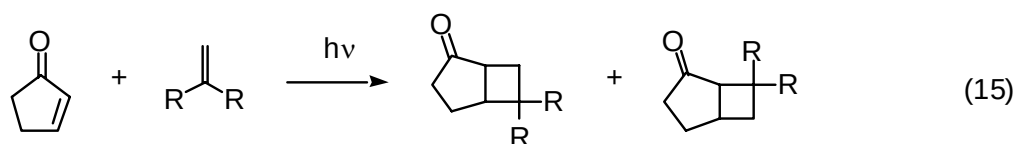
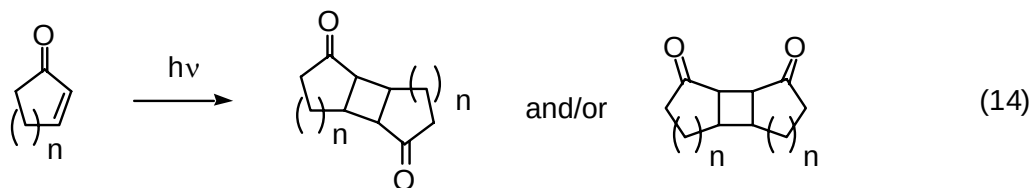
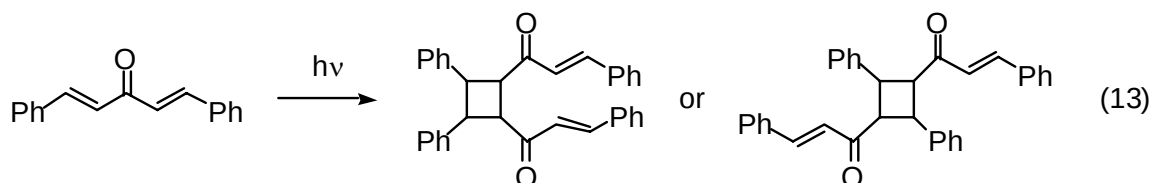
以上のようにカルボニル基の光反応は有機合成上有用であり、カルボニル基は光化学的に最も重要な官能基といえる。特にカルボニル基にオレフィンが導入された α,β -不飽和カルボニル化合物の光反応には様々な反応例があり¹⁷、構成要素であるカルボニル基やオレフィンとしての光反応性を合わせ持つのみならずエノン特有の反応性も有している。その代表例を以下に示す。

- 1) 水素引き抜き反応¹⁸：分子内においてカルボニル基の光反応で示した γ -位での水素引き抜き反応が進行した場合、ジエノール体得られる（式1 1、1 2）。このジエノ

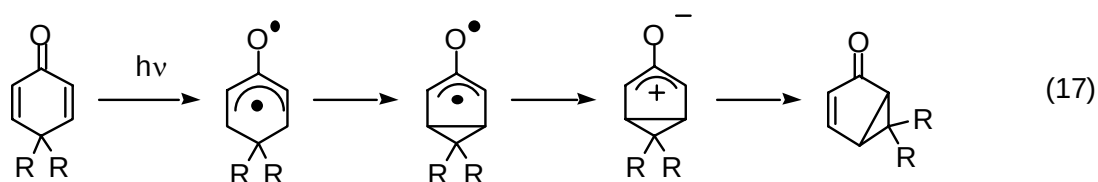
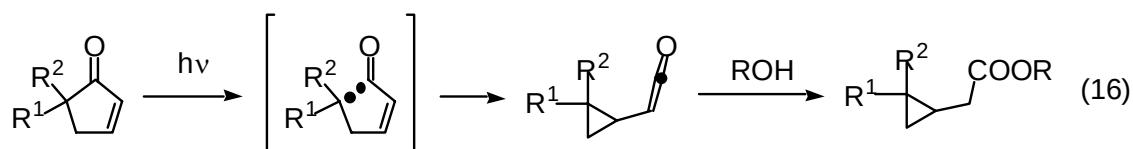
ールは反応条件により互変異性化やオレフィンとの付加環化反応が進行すると報告されている。また、分子間での水素引き抜き反応も報告されている。

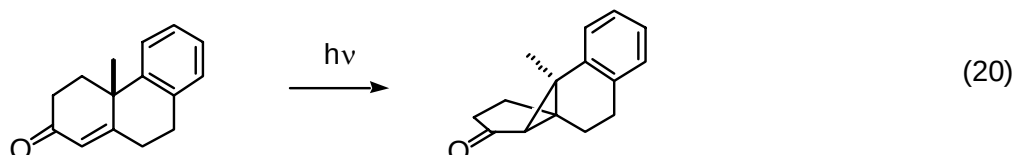
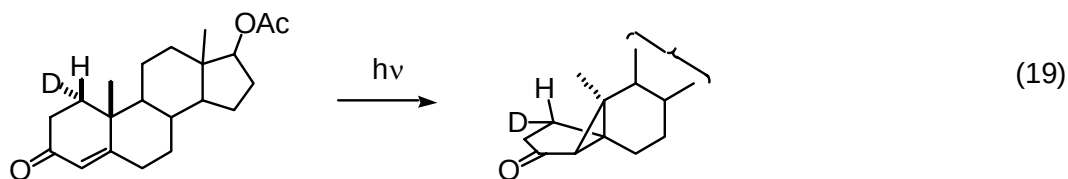
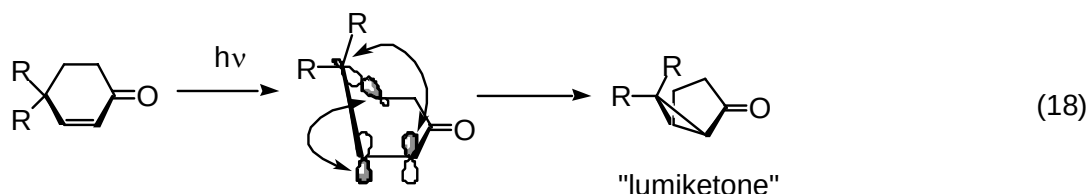


2) [2+2]付加環化反応¹⁹：鎖状系のケイ皮酸誘導体や、環状エノンにおいて同一分子間の二量化が報告されている(式13、14)。また、環状エノンとオレフィンとの[2+2]付加環化反応については、合成への利用^{19g}や反応機構^{19h}について詳細な検討がなされている(式15)。



3) 異性化反応：環状エノンに対して種々の異性化反応が報告されている(式16-18)²⁰。特に6員環エノンに対する異性化反応は、"lumiketone rearrangement"と呼ばれ、ステロイド骨格での反応が種々検討されている(式19、20)^{20c,d}。

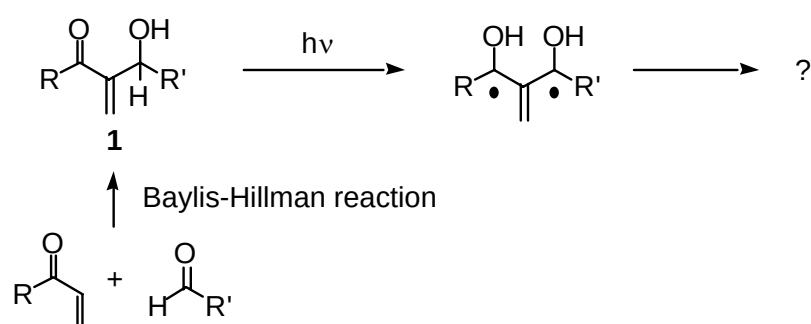




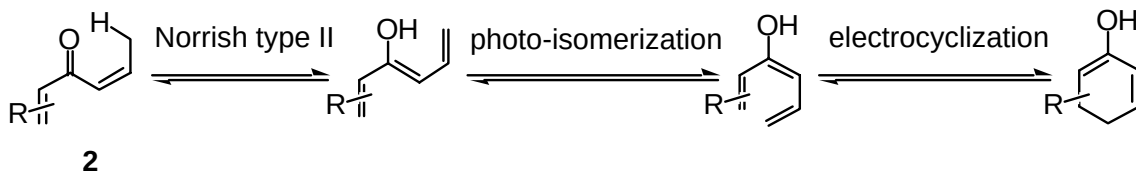
このほかにもアルコールなど求核剤による付加反応やアミンとの一電子移動反応なども報告されている²¹。

以上挙げたように、カルボニル化合物や不飽和カルボニル化合物の光反応は非常に興味深く、カルボニル基を利用した新規光反応の開発は魅力的なものである。そこでカルボニル化合物とりわけ α,β -不飽和カルボニル化合物に対して官能基を導入することにより新規光反応の開発を行うことを考え、水酸基やオレフィンを導入した新しい反応基質 (**1**, **2**) についての光反応を検討した。

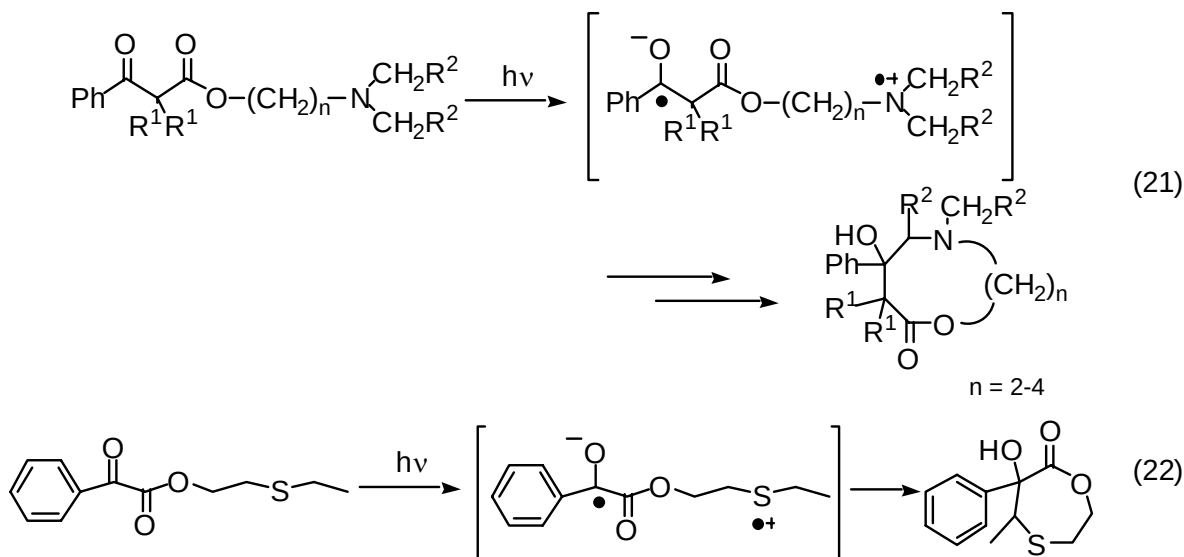
α,β -不飽和カルボニル化合物に水酸基を導入した基質 (**1**) は、Baylis-Hillman 反応により容易に調製可能である。カルボニル基による水酸基の α -位からの水素引き抜き反応が進行することが期待され、得られたビラジカルの反応は非常に興味深い。



α,β -不飽和カルボニル化合物にオレフィンを導入した基質 (**2**) は、Norrish type II 反応によるトリエノールの生成が期待され、トリエンの電子環状光反応の進行が期待される。この反応は複数の反応を一挙に行おうとするものであり、多段階の光反応を連続的 (tandem, domino) ²²に行うという点でも興味深い反応である。



カルボニル化合物に官能基を導入した化合物の反応としては、アミノ基やアルキルチオ基を導入した化合物に対する光反応が報告されている。この際には電子供与能の高いアミノ基やアルキルチオ基がカルボニル基と電子移動を起こし、 γ -位以外からの水素引き抜き反応により中員環を生成している (式 2 1、2 2) ²³。



以上示したように、実際にカルボニル化合物に官能基を導入することによりカルボニル基のみでは期待できない反応が進行することが報告されており、 α,β -不飽和カルボニル化合物への官能基導入に基づく新規光反応の開発が期待される。

一方、光反応を検討する新規物質として筆者は、バックミンスターフラーレン (C_{60}) に注目した。フラーレン類はグラファイト、ダイヤモンドに次ぐ炭素同素体であり、炭素のみで構成された初めての分子といえる。1985年に Kroto, Curl, Smalley により発見された C_{60} は²⁴、1990年に Krätschmer の合成法が確立して以来²⁵、この数年で爆発的に研究がなされている²⁶。その物理的な性質については以下のようにまとめられる (Table 2) ²⁷。

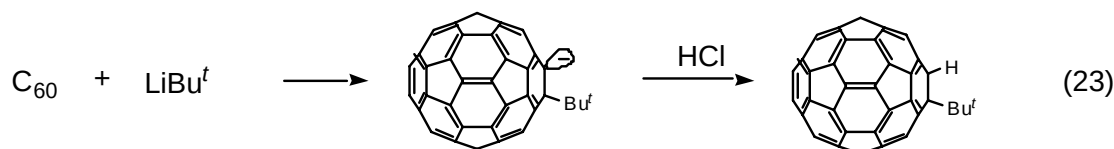
Table 2 Property of C_{60} .

分子量	720.66
分子構造	切頭二十面体(I_h), 直径 $\sim 7\text{\AA}$ 6-6縮環でのC-C結合 $1.391\text{\AA}$ 5-6縮環でのC-C結合 $1.455\text{\AA}$
融点	$> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$
^{13}C NMRスペクトル	$\delta = 143.27\text{ ppm (C}_6\text{D}_6)$
赤外吸収スペクトル	$527.1, 570.3, 1182.4, 1428.5\text{ cm}^{-1}$
可視紫外スペクトル	$211, 227, 256, 328, 390, 403, 492, 540, 568, 590, 598, 620\text{ nm}$
イオン化ポテンシャル	$7.61 \pm 0.02\text{ eV}$
電子親和力	$2.65 \pm 0.02\text{ eV}$
還元電位	$-0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, -3.26\text{ V vs Fc/Fc}^+$

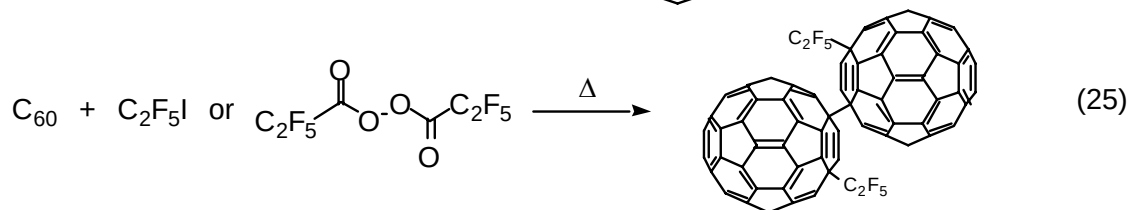
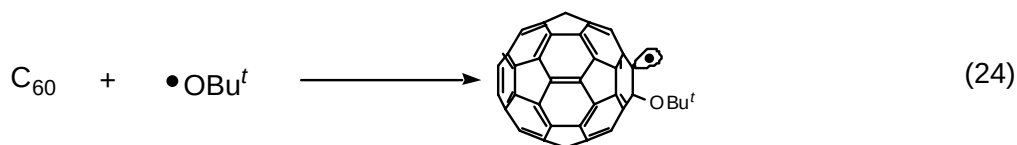
C_{60} は熱や圧力に対する物理的な安定性に反して、化学的には活性であり C_{60} 表面上への官能基化が多数報告されている。それらは以下のように分類することができる。

1) 付加反応²⁸

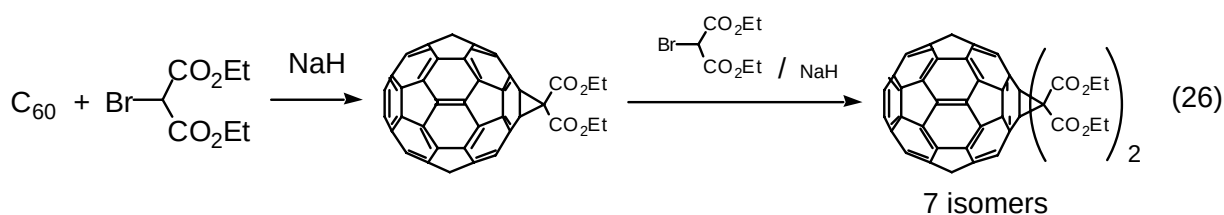
- a) 求核剤との反応²⁹ : Grignard 試薬やリチウム試薬との付加反応が報告されている (式 23)。付加反応により生成した C_{60} アニオンは、計算によれば付加位置の隣接位 (1,2-位) の炭素上の電荷が大きく^{29b}、この位置でのプロトン化が選択的に進行する。



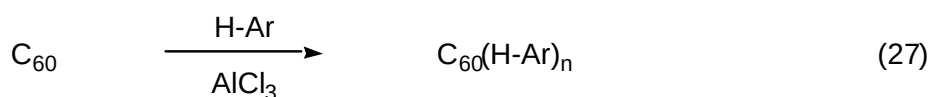
b) ラジカルとの反応^{29a,30}: アルコキシラジカルとの付加反応生成物のE S R測定や、生成した C₆₀ ラジカル同士のカップリングによる二量化反応^{30b}などが報告されている(式24、25)。



c) シクロプロパン化³¹: α -ハロエステルや α -ハロケトンを用いたシクロプロパン化が報告されている。この反応についてはビス付加体についても研究されており、可能な8つの位置異性体のうち7種類の位置異性体の生成が確認されている(式26)。

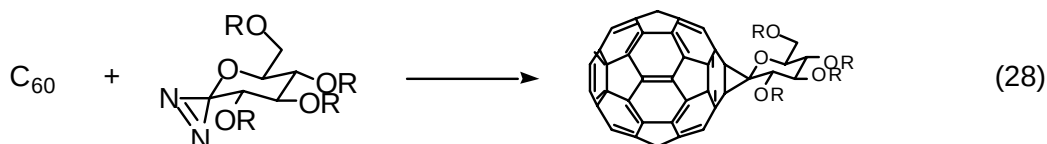


d) 求電子剤との反応³²: 報告例はあるものの、非常に稀な反応である(式27)。

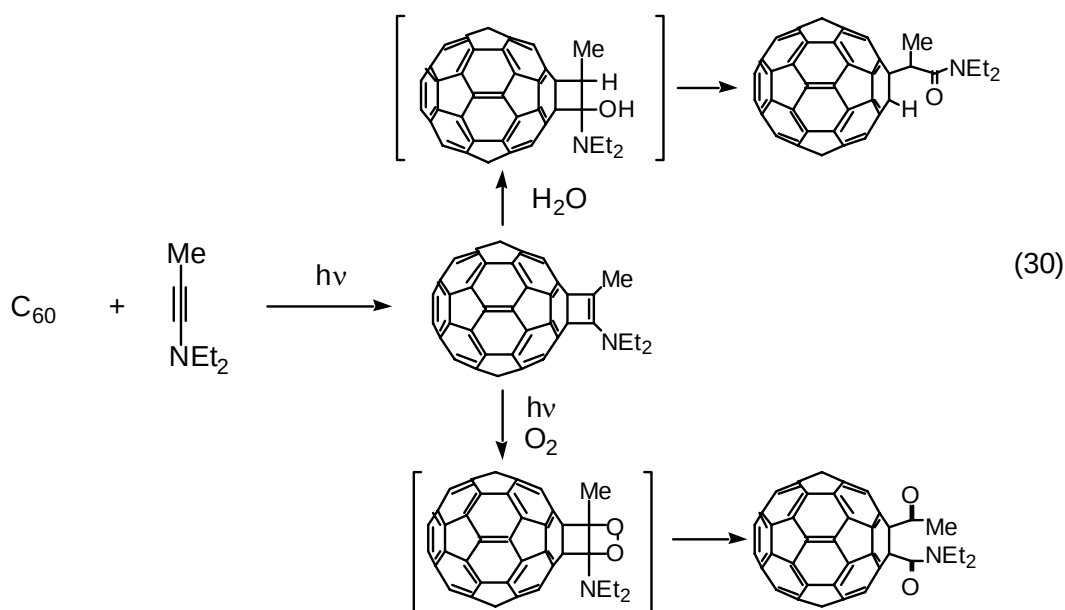
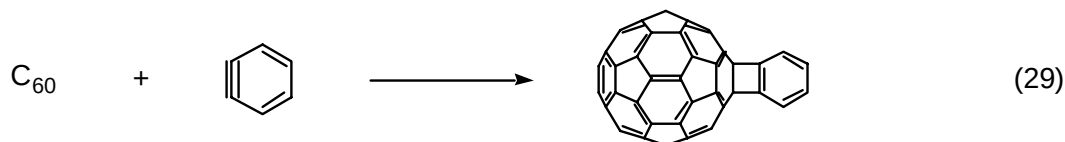


2) 付加環化反応³³

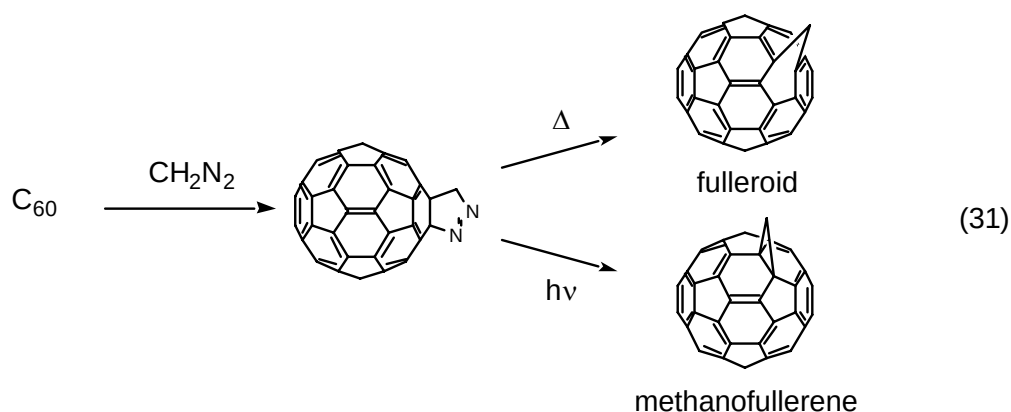
a) [2+1]³⁴: カルベンやシリレンとの付加環化反応が報告されている(式28)。



- b) [2+2]³⁵ : ベンザイン^{35a-c}や電子豊富なオレフィン (アセチレン) との付加環化反応が報告されている。特にイナミンとの[2+2]反応生成物は、さらに水や酸素と反応してその後の変換に有用なエステルやアミド官能基へと変換することができる(式29、30)^{35d,f}。



- c) [2+3]³⁶ : ジアゾメタンやトリメチレンメタン (TMM) などとの反応が報告されている。ジアゾメタンとの反応では、付加反応が進行した後、熱や光によって結合形式が異なった C₆₀ 誘導体 (fulleroidⁱⁱⁱ, methanofullerene) が生成する (式31)。



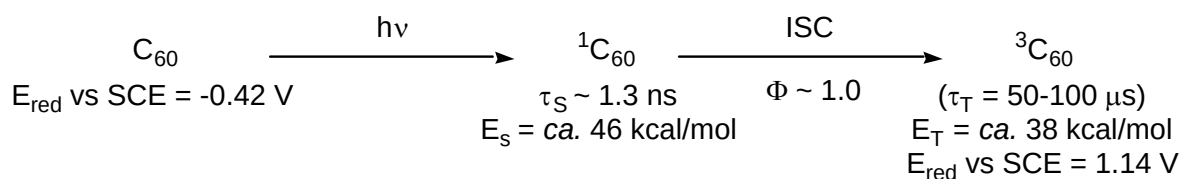
ⁱⁱⁱ フラーレンに対して電子的性質やπ電子数が変わらない“拡張フラーレン”を fulleroid と呼ぶ^{26e}。

d) [2+4]^{36c,37} : 様々な Diels-Alder 反応が報告されている。その際 C₆₀ はジエン体としてではなく、親ジエン体として作用する (式 3 2)。



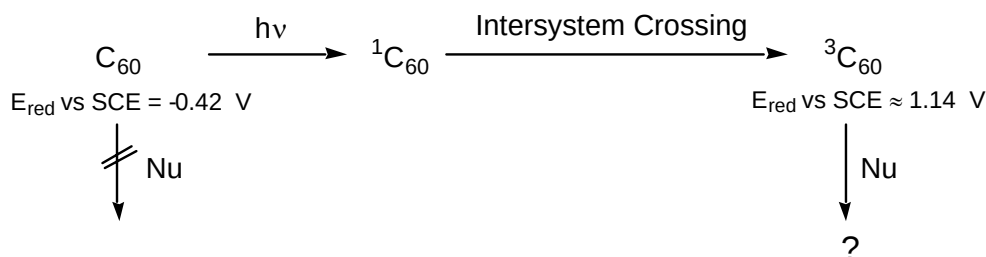
このほかに、還元反応³⁸やハロゲン化反応³⁹、金属錯体との反応⁴⁰などが報告されている。一方、光を用いた C₆₀ の官能基化は報告例は少ないものの、非常に興味深い。

C₆₀ は紫外-可視領域に特徴的な吸収を有しており⁴¹ (Table 2)、そのため発見当初から光化学的な性質について様々な物理化学的な研究がなされている⁴²。C₆₀ は光励起を受けると一重項状態の C₆₀ (¹C₆₀) となり、すみやかに系間交差 (ISC) を起こすことで三重項状態の C₆₀ (³C₆₀) が得られる。この ³C₆₀ は一重項酸素 (¹O₂) を効率的に生成することが報告されている⁴³。また、³C₆₀ のエネルギーや寿命をはじめ C₆₀ の光化学的性質について様々な手法により検討がなされている⁴⁴。その結果、以下のような光化学的性質が明らかにされている (Scheme 5)。¹C₆₀ の寿命は非常に短いことから、光照射下における C₆₀ の反応は主に ³C₆₀ が関与して進行する。



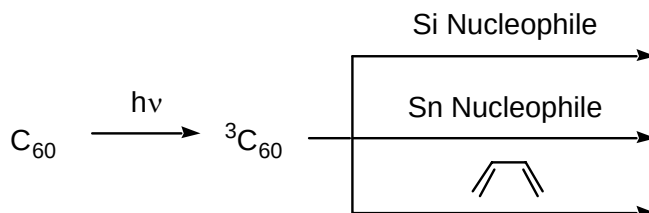
Scheme 5

この光化学的性質を利用して C₆₀ への光化学的官能基化を行う際に、筆者は ³C₆₀ の還元電位が基底状態に比べて大幅に増大していることに注目した。この還元電位は、Foote らにより報告されたものであり、彼らはそれを酸化電位が既知の種々のアミン類による ³C₆₀ の一電子移動の消光反応の測定により求めている^{44g}。それ以降も、C₆₀ と種々の基質とによる光照射下での一電子移動反応が確認されている⁴⁵。このことから、基底状態において C₆₀ との反応が進行しない反応剤でも、光を照射することにより C₆₀ が“活性化され” (還元電位が増大し) 反応を進行させることが可能であると考えられた (Scheme 6)。

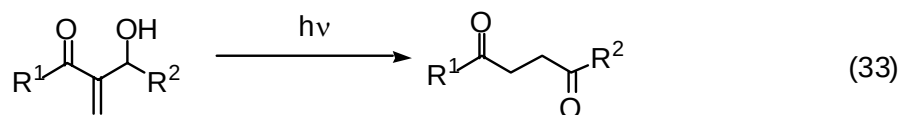


Scheme 6

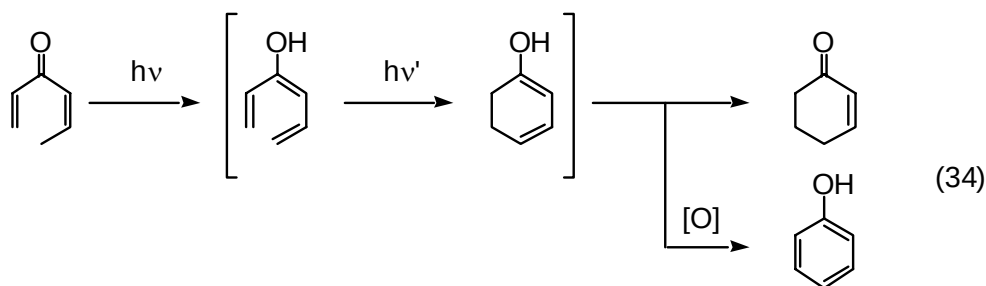
以上のことから、筆者は新規物質である C_{60} を用いた光反応による、炭素-炭素結合の生成に基づく官能基化、言い換えれば光化学的炭素官能基化反応 (carbo-functionalization) について検討することにした。検討する反応としてシリルおよびスズ求核剤、さらにジエン反応剤を用いた付加反応および付加環化反応について行った。



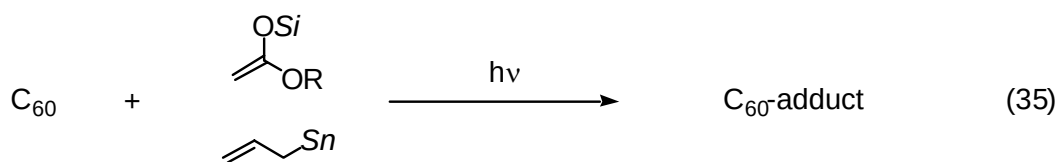
第2章では、アルコール官能基を導入した α,β -不飽和カルボニル化合物である Baylis-Hillman 生成物に対する光反応について検討した結果について述べる (式33)。その際見いだされた炭素骨格変換反応の反応機構について検討した結果についてもあわせて述べる。



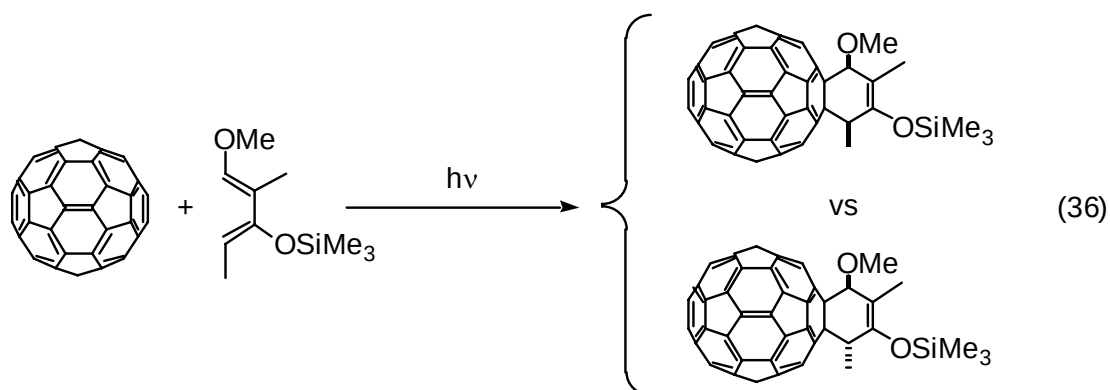
第3章では、光反応によるトリエノール化を経る光電子環状反応について述べる (式34)。



第4章では、 C_{60} を用いた光反応として、シリル・スズ求核剤との付加反応について検討した結果について述べる (式35)。また、その反応機構について検討した結果についても述べる。



第 5 章では、 C_{60} とジエンとの光照射下における Diels-Alder 反応を取りあげ、その反応機構について検討した結果について述べる（式 3 6）。



第 6 章では、本研究の成果を総括した。

以上、「フラーレンおよび α,β -不飽和カルボニル化合物の新規光反応の開発研究」と題する本研究は、古くから光反応性が知られているカルボニル基や、新規物質であるフラーレン (C_{60}) に対する光反応について検討し、種々の新規光反応を見いだした成果を述べたものである。

以下本研究の成果を 4 章に分けて述べる。

References for Chapter 1.

- 1 (a) Carvert, J. G.; Pitts, Jr. J. N. “*Photochemistry*”; John Wiley & Sons: New York, 1966. (b) Klessinger, M.; Michl, J. “*Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*”; VCH: New York, 1995.
- 2 Jablonski, A. *Z. Physik.* **1935**, 94, 38.
- 3 (a) Gilbert, A.; Baggott, J. “*Essentials of Molecular Photochemistry*”; Backwell Scientific: Oxford, 1991. (b) “*Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*”, Griesbeck, J. M. A. Ed.; VCH: Weinheim, 1994.
- 4 丸山和博; 大槻哲夫 “有機ラジカルおよび光反応”, 丸山和博 編; 丸善株式会社: 1983.
- 5 (a) Matsuura, T. *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1982**, 40, 979. (b) “*Synthetic Organic Photochemistry*”, Horspool, W. M. Ed.; Plenum: New York, 1984. (c) Demuth, M.; Mikhail, G. *Synthesis* **1989**, 145. (d) Keukeleire, D. D.; He, S. -L. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 359. (e) Sieburth, S. McN.; Cunard, N. T. *Tetrahedron* **1996**, 52, 6251.
- 6 (a) Oppolzer, W.; Godel, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2583. (b) Paquette, L. A.; Han, Y. K. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4014. (c) Pirrung, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 82. (d) Wender, P. A.; Howbert, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 688. (e) Oppolzer, W. *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 1181. (f) Wender, P. A.; Dreyer, C. B. *Tetrahedron* **1981**, 37, 4445. (g) Ternansky, R. J.; Balogh, D. W.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4503.
- 7 Saito, I.; Nakatani, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 3007.
- 8 “季刊化学総説 有機フォトクロミズムの化学”, 日本化学会編; 学会出版センター: 1996.
- 9 Wagner, P. J. *Top. Curr. Chem.* **1976**, 66, 1.
- 10 Wagner, P. J. in “*Rearrangements in Ground and Excited States*”, de Mayo, P. Ed.; Academic: New York, 1980, Vol. 3, pp. 384-401.
- 11 Wagner, P. J.; Park, B. -S. *Org. Photochem.* **1991**, 11, 227.
- 12 (a) Cohen, S. G.; Parola, A.; Parsons, Jr. G. H. *Chem. Rev.* **1973**, 73, 141. (b) Scaiano, J. C. *J. Photochem.* **1973/74**, 2, 81. (c) Schuster, D. I.; Karp, P. B. *J. Photochem.* **1980**, 12, 333. (d) Inbar, S.; Linschitz, H.; Cohen, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1048.
- 13 (a) Wagner, P. J. in “*Rearrangements in Ground and Excited States*”, de Mayo, P. Ed.; Academic: New York, 1980, Vol. 3, pp. 402-421. (b) Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 461.
- 14 (a) Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 168. (b) Sauers, R. R.; Edberg, L. A. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7061.
- 15 (a) Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 83. (b) Kraus, G. A.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8705. (c) Wagner, P. J.; Park, B. -S.; Sobczak, M.; Frey, J.; Rappoport, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7619. (d) Zand, A.; Park, B. -S.; Wagner, P. J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2326.
- 16 Porco, Jr. J. A.; Schreiber, S. L. in “*Comprehensive Organic Synthesis*”, Trost, B. M.; Fleming, I. Eds.; Pergamon: Oxford, 1991, Vol. 2, pp. 151-192.

- 17 Schuster, D. I. *Chem. Enones* **1989**, 2, 623.
- 18 (a) Sammes, P. G. *Tetrahedron* **1976**, 32, 405. (b) Pfau, M.; Rowe, Jr. J. E.; Heindel, N. D. *Tetrahedron* **1978**, 34, 3469. (c) Duhaime, R. M.; Lombardo, D. A.; Skinner, I. A.; Weedon, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 50, 873. (d) Duhaime, R. M.; Weedon, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2479.
- 19 Dimerization of acyclic enone: (a) Recktenwald, G. W.; Pitts, Jr. J. N.; Letsinger, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3028. (b) Cohen, M. D.; Schmidt, G. M.; Sonnatg, F. I. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000. Dimerization of cyclic enone: (c) Eaton, P. E.; Lin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2052. (d) Eaton, P. E.; Hurt, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5038. (e) Ruhlen, J. L.; Leermakers, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4944. [2+2] additon of cyclic enone: (f) De Mayo, P. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 41. (g) Maradyn, D. J.; Weedon, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8107. (h) Andrew, D. A.; Hastings, D. J.; Weedon, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10870.
- 20 Five membered ring: (a) Agosta, W. C.; Smith, III A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5513. Six membered ring: (b) Zimmerman, H. E.; Lewis, R. G.; McCullough, J. J.; Padwa, A.; Staley, S.; Semmelhack, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 161. (c) Bellus, D.; Kearns, D. R.; Schaffner, K. *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 971. (d) Schuster, D. I.; Brown, R. H.; Resnick, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4504. (e) Schaffner, K.; Demuth, M. in “*Rearrangements in Ground and Excited States*”, de Mayo, P. Ed.; Academic: New York, 1980, Vol. 3, pp. 281-348.
- 21 (a) Noyori, R.; Kato, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1460. (b) Yoon, U. C.; Mariano, P. S. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 233. (c) Das, S.; Kumar, J. S. D.; Thomas, K. G.; Shivaramayya, K.; George, M. V. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 628.
- 22 Reviews: (a) Nakai, T.; Mikami, K. *Kagaku no Ryoiki* **1982**, 36, 661. (b) Posner, G. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831. (c) Ziegler, F. E. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1423. (d) Hall, N. *Science* **1994**, 266, 32. (e) Tielze, L. F.; Beifuss, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 105, 137. (f) Wender, P. A. Ed. *Chem. Rev.* **1996**, 96, No. 1.
- 23 Nitrogen containing functional group: (a) Hasegawa, T.; Ogawa, T.; Miyata, K.; Karakizawa, A.; Komiyama, M.; Nishizawa, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 901. (b) Griesbeck, A. G.; Henz, A.; Peters, K.; Peters, E. -M.; Schuering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 475. (c) Weigel, W.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12858. (d) Weigel, W.; Schiller, S.; Henning, H. -G. *Tetrahedron* **1997**, 53, 7855. Sulfer containing functional group: (e) Wagner, P. J.; Lindstrom, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3057. (f) Hu, S.; Neckers, D. C. *Tetrahedron* **1997**, 53, 2751. (g) Hu, S.; Neckers, D. C. *Tetrahedron* **1997**, 53, 7165.
- 24 (a) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162. (b) Curl, R. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566. (c) Kroto, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1578. (d) Smalley, R. E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594.
- 25 (a) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354. (b) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167.
- 26 (a) Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 70. (b) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.*

- 1992**, 25, 157. (c) Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, 363, 685. (d) Haddon, R. C. *Science* **1993**, 261, 1545. (e) “C₆₀・フラーレンの化学”, 『化学』編集部 編; 化学同人: 1993. (f) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243. (g) Hirsh, A. “*The Chemistry of the Fullerenes*”; Thieme: New York, 1994. (h) Iyoda, M.; Yoshida, M. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **1995**, 53, 756.
- 27 Aihara, J. *Kagaku (Chemistry)* **1991**, 46, 825.
- 28 Hirsh, A. *Synthesis* **1995**, 895.
- 29 (a) Hirsh, A.; Soi, A.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 766. (b) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; Evans, D. H.; Lerke, S. A.; Johnston, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9697. (c) Hirsh, A.; Grösser, T.; Skiebe, A.; Soi, A. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1061. (d) Komatsu, K.; Murata, Y.; Takimoto, N.; Mori, S.; Sugita, N.; Wan, T. S. M. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6101. (e) Murata, Y.; Motoyama, K.; Komatsu, K. *Tetrahedron* **1996**, 52, 5077. (f) Sawamura, M.; Iikura, H.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12850.
- 30 (a) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Science* **1991**, 254, 1183. (b) Fagan, P. J.; Krusic, P. J.; McEwen, C. N.; Lazar, J.; Parker, D. H.; Herron, N.; Wasserman, E. *Science* **1993**, 262, 404. (c) Morton, J. R.; Preston, K. F.; Krusic, P. J.; Knight, Jr. L. B. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 204, 481. (d) Borghi, R.; Lunazzi, L.; Placucci, G.; Cerioni, G.; Plumitallo, A. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3327.
- 31 (a) Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957. (b) Hirsh, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 437.
- 32 Olah, G. A.; Bucsi, I.; Lambert, C.; Aniszfeld, R.; Trivedi, N. J.; Sensharma, D. K.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9387.
- 33 Hirsh, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1138.
- 34 (a) Vasella, A.; Uhlman, P.; Waldruff, C. A. A.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1388. (b) Akasaka, T.; Ando, W.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1605. (c) Uhlmann, P.; Harth, E.; Naughton, A. B.; Vasella, A. *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 2335.
- 35 (a) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *Chem. Lett.* **1992**, 2333. (b) Hok, II S. H.; Molstad, J.; Dilattato, D.; Jay, M. I.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5069. (c) Ishida, T.; Shinozuka, K.; Nogami, T.; Sasaki, S.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **1995**, 317. (d) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4271. (e) Yamago, S.; Takeichi, A.; Nakamura, E. *Synthesis* **1996**, 1380. (f) Zhang, X.; Fan, A.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5456. (g) Schuster, D. I.; Cao, J.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Jensen, A. W.; Lu, Q.; Wang, H.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5639. (h) Jensen, A. W.; Khong, A.; Saunders, M.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7303. (i) Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7394.
- 36 (a) Suzuki, T.; Li, Q.; Khemari, K. C.; Wudl, F.; Almarsson, Ö. *Science* **1991**, 254, 1186. (b) Prato, M.; Li, Q. C.; Wudl, F.; Lucchini, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1148. (c) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T.; Rickborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594. (d) Sijbesma, R.;

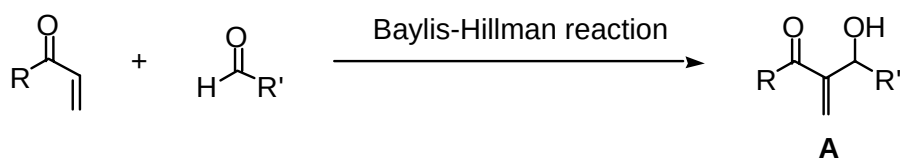
- Srdanov, G.; Wudl, F.; Castoro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510. (e) Prato, M.; Suzuki, T.; Wudl, F.; Lucchini, V.; Maggini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7876. (f) Skiebe, A.; Hirsh, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335. (g) Harker, C. J.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 925. (h) Muthu, S.; Maruthamuthu, P.; Ragunathan, R.; Rao, P. R. V.; Mathews, C. K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1763. (i) An, Y. -Z.; Rubin, Y.; Schaller, C.; McElvany, S. W. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2927. (j) Kuwashima, S.; Kubota, M.; Kushida, K.; Ishida, T.; Ohashi, M.; Nogami, T. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4371. (k) Shiu, L. -L.; Chien, K. -M.; Liu, Y. -Y.; Lin, T. -I.; Her, G. -R.; Huang, S. -L.; Luh, T. -Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3355. (l) Yan, M.; Cai, S. X.; Keana, J. F. W. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5951. (m) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532. (n) Tokuyama, H.; Isobe, H.; Nakamura, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 935. (o) Grösser, T.; Prato, M.; Lucchini, V.; Hirsh, A.; Wudl, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1343. (p) Averdung, J.; Mattay, J.; Jacobi, D.; Abraham, W. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2543. (q) Smith, III A. B.; Strongin, R. M.; Brard, L.; Furst, G. T.; Romanow, W. J.; Owens, K. G.; Goldschmidt, R. J.; King, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5492. (r) Nakamura, E.; Isobe, H.; Tokuyama, H.; Sawamura, M. *Chem. Commun.* **1996**, 1747.
- 37 (a) Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78. (b) Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D. I.; Yeretizian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344. (c) Schlueter, J. A.; Seaman, J. M.; Taha, S.; Cohen, H.; Lykke, K. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 972. (d) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296. (e) Rotello, V. M.; Howard, J. B.; Yadev, T.; Conn, M. M.; Viani, E.; Giovane, L. M.; Lafleur, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1561. (f) Ohno, M.; Azuma, T.; Eguchi, S. *Chem. Lett.* **1993**, 1833. (g) Tago, T.; Minowa, T.; Okada, Y.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8461. (h) Komatsu, K.; Murata, Y.; Sugita, N.; Takeuchi, K.; Wan, T. S. M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8473. (i) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5235. (j) Bidell, W.; Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H.; Stephens, A. H. H.; Turner, J. F. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1641. (k) Iyoda, M.; Sultana, F.; Sasaki, S.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1929. (l) Paquett, L. A.; Graham, R. J. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2958. (m) Ohno, M.; Kojima, S.; Eguchi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 565. (n) Maynollo, J.; Kräutler, B. *Full. Sci. Tech.* **1996**, *4*, 213. (o) Iyoda, M.; Sasaki, S.; Sultana, F.; Yoshida, M.; Kuwatani, Y.; Nagase, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7987. (p) Ohno, M.; Kojima, S.; Shirakawa, Y.; Eguchi, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9211. (q) Ohno, M.; Koide, N.; Sato, H.; Eguchi, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9075.
- 38 (a) Henderson, C. C.; Cahill, P. A. *Science* **1993**, *259*, 1885. (b) Ballenweg, S.; Gleiter, R.; Krätschmer, W. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3737.
- 39 (a) Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Taylor, R.; Langley, G. L.; Advent, A. G.; Dennis, T. J.; Hare, J. H.; Kroto, H. W.; Walton, D. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 966. (b) Selig, H.; Lifshitz, C.; Peres, T.; Fishcer, J. E.; McGhie, A. R.; Rommanov, W. J.; McCauley, Jr. J. P.; Smith, III A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5475. (c) Olah, G. A.; Bucsi, I.; Lambert, C.;

- Aniszfeld, R.; Trivedi, N. J.; Sensharma, D. K.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9385. (d) Tebbe, F. N.; Harlow, R. L.; Chase, D. B.; Thorn, D. L.; Campbell, Jr. C.; Calabrese, J. C.; Herron, N.; Young, R. J.; Wasserman, E. *Science* **1992**, *256*, 822. (e) Kniaz, K.; Fischer, J. E.; Selig, H.; Vaughan, G. B. M.; Rommanov, W. J.; Cox, D. M.; Chowdhury, S. K.; McCauley, J. P.; Strongin, R. M.; Smith, III A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6060.
- 40 (a) Hawkins, J. M.; Loren, S.; Meyer, A.; Nunlist, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7770. (b) Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Nambu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9844. (c) Balch, A. L.; Costa, D. A.; Lee, J. W.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2071. (d) Yamago, S.; Yanagawa, M.; Nakamura, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2093. (e) Ballenweg, S.; Gleiter, R.; Krätschmer, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2269. (f) Schriener, S.; Gallaher, T. N.; Parsons, H. K. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3021. (g) Balch, A. L.; Lee, J. W.; Noll, B. C.; Olmstead, M. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5238. (h) Kan, S. Z.; Byun, Y. G.; Freiser, B. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1177. (i) Mavunkal, I. J.; Chi, Y.; Peng, S. -M.; Lee, G. -H. *Organometallics* **1995**, *14*, 4454. (j) Hsu, H. -F.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9192.
- 41 Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.
- 42 Foote, C. S. *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 347.
- 43 Arbogast, J. W.; Darmany, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 11.
- 44 (a) Kaiji, Y.; Nakagawa, T.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Obi, K.; Shibuya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 100. (b) Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K.; Kuroshima, S. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 501. (c) Wasielewski, M. R.; O'Neil, M. P.; Lykke, K. R.; Pellin, M. J.; Gruen, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2774. (d) Hung, R. R.; Grabowski, J. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6073. (e) Terazima, M.; Hirota, N.; Shinohara, H.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9080. (g) Arbogast, J. M.; Foote, C. S.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2277. (h) Catalán, J.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9249. (i) Fraelich, M. R.; Weisman, R. B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11145.
- 45 (a) Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9705. (b) Watanabe, A.; Ito, O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1285. (c) Gupta, N.; Santhanam, K. S. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2409. (d) Lem, G.; Schuster, D. I.; Courtrey, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 554.

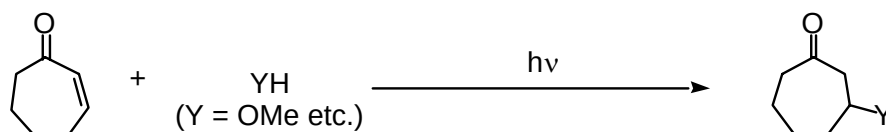
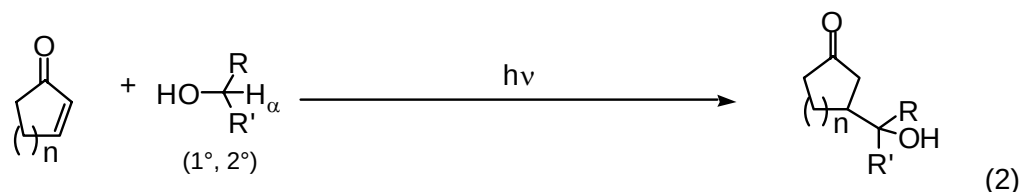
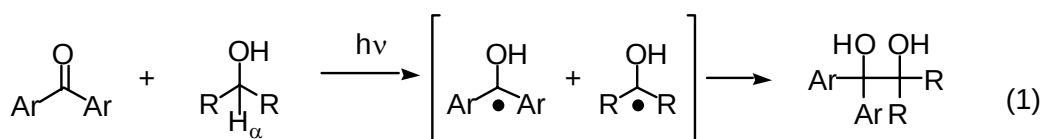
第2章 Baylis-Hillman 生成物の光反応：新規炭素骨格変換反応

2-1 はじめに

緒論で述べたように、カルボニル基は有機化合物に最も一般的に存在し、有機合成において極めて重要な官能基である。そのカルボニル基の光化学的挙動は多岐にわたっており、古くから詳細に研究されてきた¹。そのうち、 α,β -不飽和カルボニル化合物は光化学反応においてカルボニル基とオレフィンという2つの官能基の反応性を合わせ持ち、非常に興味深い²。この α,β -不飽和カルボニル化合物にさらに化学的な修飾を施すことにより、新たな光化学反応が見いされると期待した。そこで筆者は、 α,β -不飽和カルボニル化合物に対する簡便な化学修飾法として Baylis-Hillman 反応を取りあげることにした。Baylis-Hillman 反応は α,β -不飽和カルボニル化合物とアルデヒドによる炭素-炭素結合生成反応であり、 α,β -不飽和カルボニル化合物の構造を保持したままその α -位にヒドロキシメチル基を一段階で導入することが可能である (Scheme 1)³。この反応により、アルコール部位を持つ α,β -不飽和カルボニル化合物が容易に調製可能である。



カルボニル基とアルコールとの光反応は、カルボニル基および α,β -不飽和カルボニル化合物の光反応でもよく知られた反応の1つである。水酸基の α -位の水素を光励起されたカルボニル基がラジカル的に引き抜くことを経るピナコールの生成や α,β -不飽和カルボニル化合物に対する付加反応が報告されている (式1、2)⁴。

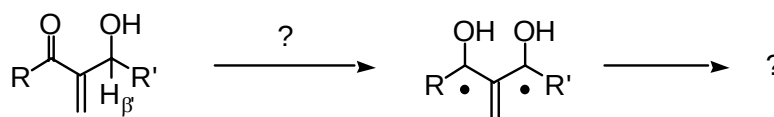


この反応はおもに分子間反応であり、溶媒として用いられているアルコールから水素を引き抜くことで進行する。筆者が検討する基質は分子内、特に β' -位というカルボニル基から近い位置に“光化学的に活性な”官能基を導入している。従って、この Baylis-Hillman 生成物 (Scheme 1, A) の光化学的挙動は以下の点から興味深く、新規反応が進行する可能性を秘めているといえる (Scheme 2)。

第一に、構造上引き抜きにくいと考えられる (β' -位の) 活性な水素を (分子間の時と同様に) 引き抜くことが可能であるか?^{i,5}

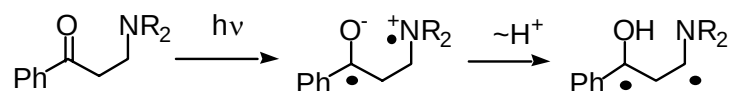
第二に、水素引き抜き反応により生じるラジカルはオレフィンと共役しているためアリルラジカルとしてどのように振る舞うか?

第三に、分子内にラジカル種が2つ存在することからどのような (分子内、分子間を含め) 再結合反応を起こすのか?



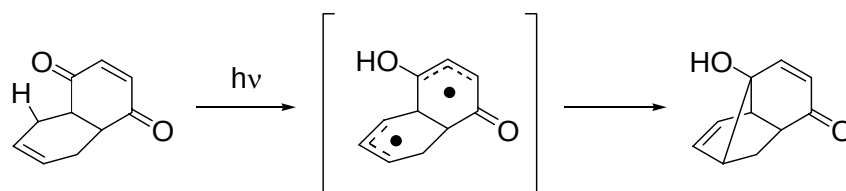
Scheme 2

なお、 β -位からの水素移動反応として β -アミノケトンにおいて、一電子移動反応を経た反応も報告されている。しかしこの場合、一旦ラジカルイオン対を経由するため水素移動もより進行しやすいと考えられる⁶。



今回筆者が用いる Baylis-Hillman 生成物 (Scheme 1, A) では、引き抜かれると期待される水素はアリルアルコールのアリル水素 ($H_{\beta'}$) (Scheme 2) であり、 $C-H_{\beta'}$ 結合は弱められていると考えられるものの、その酸化電位はアミンに比べると高く⁷、そのためアミンの時のように H^+ としての移動は期待できない。従って、水素引き抜き反応自体が進行するのか興味深い。

ⁱ 構造上固定化された系やごく少数の系において β -位の水素引き抜き反応が報告されている⁵。しかし、一般に光化学的には非常に例の少ない反応である。



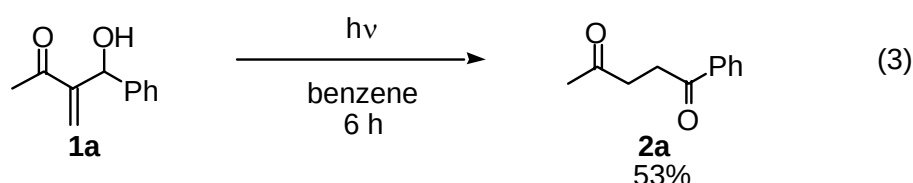
2-2 「Baylis-Hillman 生成物の光化学的挙動－1,4-ジカルボニル化合物への骨格変換反応」では、Baylis-Hillman 生成物についての光反応について検討し、その際見いだされた新規骨格変換反応の反応機構について考察する。

2-3 「フラン環合成への展開」では、2-2 で見いだされた骨格変換反応を利用してフラン環合成を検討した結果について述べる。

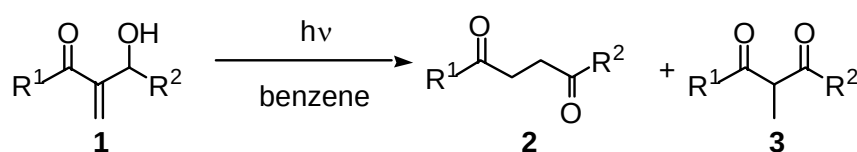
2-2 Baylis-Hillman 生成物の光化学的挙動 – 1,4-ジカルボニル化合物への骨格変換反応

2-2-1 Baylis-Hillman 生成物の光反応

メチルビニルケトンとベンズアルデヒドより得られる Baylis-Hillman 生成物 (**1a**) を用いて光反応を検討した^{3c,3d}。反応溶媒としては、溶媒からの水素引き抜き反応を起こさないように水素供与源となり得ないベンゼンを用い、低濃度 (0.01 M) で高圧水銀灯にて光照射を行った。その結果副生成物はほとんど認められずⁱⁱ、骨格が変化した 1,4-ジカルボニル化合物 (**2a**) が単離収率 53% で得られた (式 3)。



そこで、この骨格変換反応の適用範囲を調べるために種々のアルデヒドおよび α,β -不飽和カルボニル化合物から調製した Baylis-Hillman 生成物に対して光反応を検討した。結果を Table 1 に示す。

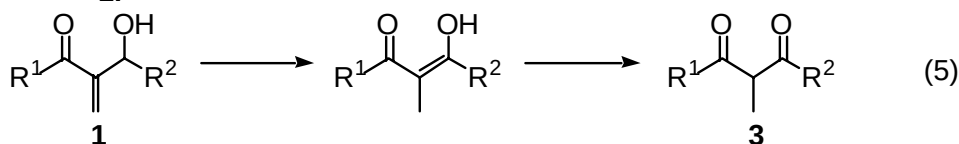
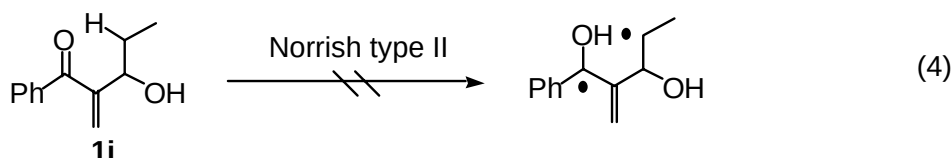
Table 1 Photoreaction of Baylis-Hillman compounds (**1**).

Entry	Substrate 1	R ¹	R ²	Time (h)	Yield of 2 (%) ^a	Yield of 3 (%)
1	1a	Me	Ph	6	53	0
2	1b		<i>p</i> -MeOPh		41 (43)	0
3	1c		<i>p</i> -MePh		55 (57)	0
4	1d		<i>p</i> -ClPh		66 (82)	0
5	1e		<i>p</i> -CF ₃ Ph		34 (41)	0
6	1f		<i>p</i> -NO ₂ Ph		trace	0
7	1g	Ph	Ph		53	trace
8	1h		Me	4	62	8
9	1i		Et	2	50	26
10	1j	MeO	Ph		decomp.	

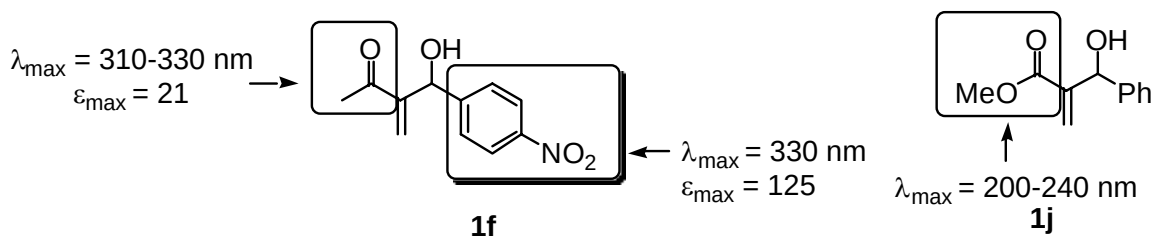
^a Value in parenthesis is based on recovery of **1**.

ⁱⁱ カラムによる精製前の (粗生成物の) ¹H NMR でも、**2a** と非常にわずかのピークが確認されるのみであった。

反応は、TLC上で原料が消失するか、その量の変化が確認されなくなることを目安に光照射を停止した。その結果、ほとんどの系において副生成物もほとんどなく骨格変換反応が進行することが確認されたⁱⁱⁱ。置換基としては電子供与性基 (entries 2,3) および電子吸引性基 (entry 5) の置換した様々なアリール基や Me 基や Et 基といったアルキル基を用いることができることがわかった。特に **1i** においては、Norrish type II 反応⁸を起こし得る位置に水素が存在しているにも関わらず、Norrish type II 反応由来の生成物は全く確認されなかった (式 4)。また、カルボニル基上の置換基が Ph 基の際に、オレフィンが位置異性化を起こすことによって得られると考えられる 1,3-ジカルボニル化合物 (**3**) が確認された (entries 7,8 and 9) (式 5)。**1a** および **1h** に対して 1,4-ジカルボニル化合物生成の量子収率の測定を行ったところおよそ 0.1 であった。

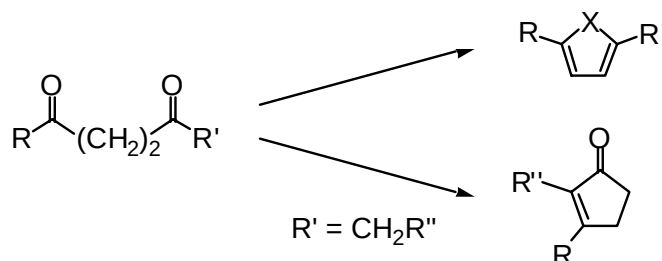


ニトロフェニル (PhNO₂) 基を有する基質 (**1f**) や α,β -不飽和エステル (**1j**) を用いた場合には、1,4-ジカルボニル化合物 (**2**) はほとんど得られなかった (entries 6 and 10)。その原因として光が効率的にカルボニル基を励起していないことが挙げられる。エステルのカルボニル基は 200-240 nm に $n \rightarrow \pi^*$ 励起波長が存在し、高圧水銀灯からでる光の波長ではエステルのカルボニル基を励起するには不十分であると考えられる。また PhNO₂ 基は、それ自体が 330 nm 付近に吸収を有しており、ケトンのカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 励起波長である 310-330 nm と非常に近い位置に吸収を有することになる。さらに、PhNO₂ 基の吸光係数 $\epsilon_{\max}$ は 125 と、カルボニル基の吸光係数である ~ 30 よりも大きな値である。そのため、高圧水銀灯下 **1f** はカルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ ではなく PhNO₂ 基の方が効率的に励起されてしまい、その結果反応が極端に遅くなったものと考えられる。



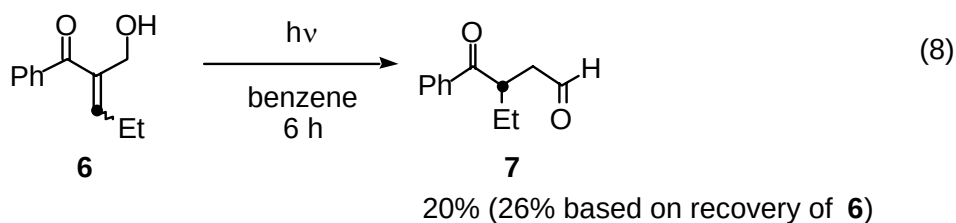
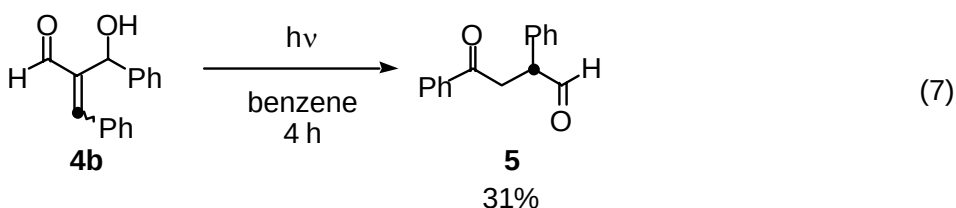
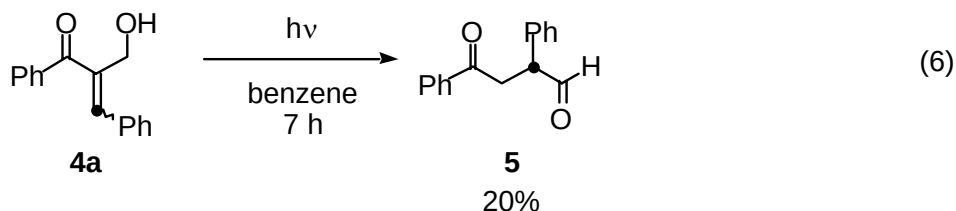
ⁱⁱⁱ 副生成物はほとんど確認されないにも関わらず、収率が残念ながら定量的とはいえない。この理由については、現在のところ不明である。この原因を究明するため、C₆D₆ 中の反応を検討したが、¹H NMR 上原料と生成物のピークが主であり、副生成物はほとんど確認されなかった。

以上述べたように、Baylis-Hillman 生成物の光照射によって新規の炭素骨格変換反応が進行し、1,4-ジカルボニル化合物が得られることを見いだした。1,4-ジカルボニル化合物の合成法は種々検討されており⁹、シクロペンテン環やフラン環、ピロール環などの合成に利用されており、合成上極めて重要な化合物である¹⁰。



2-2-2 骨格変換の様式および反応機構

2-2-1において新規骨格変換反応を見いだしたわけであるが、骨格がどの位置で組み変わったかについての知見は得られなかった。そこで、オレフィン上に置換基を導入した基質について合成し、光反応を検討することにした。オレフィン上に置換基を導入することで、オレフィンを構成している炭素を標識化し、どの位置にオレフィンの炭素が導入されるかが明らかになると考えた。

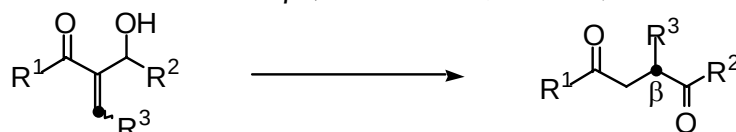


置換基として Ph 基 (**4a**, **4b**) および Et 基 (**6**) の反応基質を合成し、光反応を行った。その結果先ほどと同様に骨格変換を起こした 1,4-ジカルボニル化合物 (**5**, **7**) が得られた (式 6、

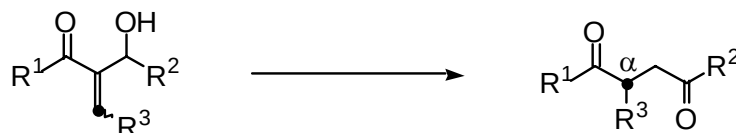
7、8)^{iv,11}。しかしながら、オレフィン上に置換基がない場合とは異なり、同定できない副生成物が認められた。

注目される骨格変換の様式については、以下のような興味深い結果を得た。まず、**4a** と **4b** は同じ生成物 (**5**) を与えた。従って、本骨格変換反応において **4a** と **4b** では共通の、言い換えれば反応基質の水酸基とカルボニル基が区別されない中間体を経て進行していると考えられた (式6、7)。また、オレフィン上の置換基の種類により生成物における置換基の位置が異なり、以下に示した2つの骨格変換の様式が存在することがわかった (式6、8)。

様式A) 反応基質中のカルボニル基の β -位にオレフィン上の置換基が導入される (式6)



様式B) 反応基質中のカルボニル基の α -位にオレフィン上の置換基が導入される (式7、8)

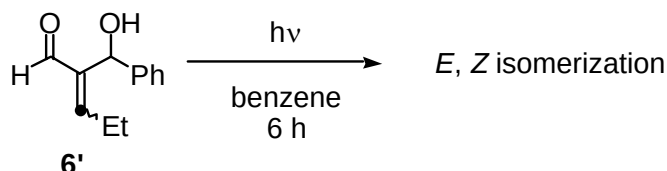


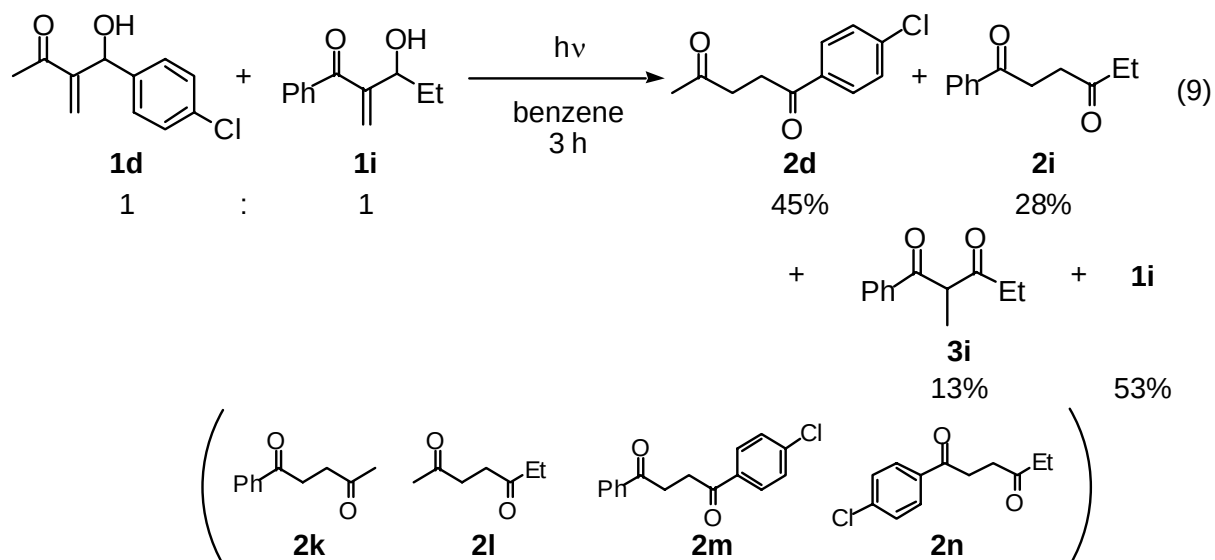
そこで、さらに本骨格変換反応の反応機構を解明するためにいくつかの検討を行った。

まず、本骨格変換反応が単分子反応か二分子反応かを確認するため交差実験を行った。反応は **1i** と **1d** を用いて行った。その結果、単分子的に進行することにより得られる生成物 (**2d**, **2i**) のみが確認され、二分子的に進行することにより得られると考えられる生成物 (**2k-n**) は ¹H NMR 上全く確認されなかった (式9)。このことから、本骨格変換反応が分子内的な単分子反応で進行していることが明らかとなった。

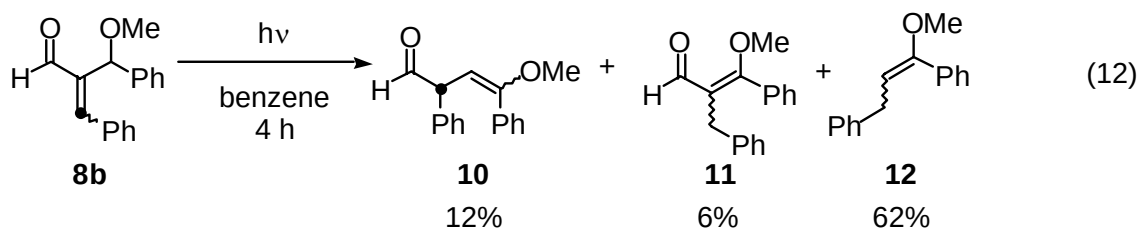
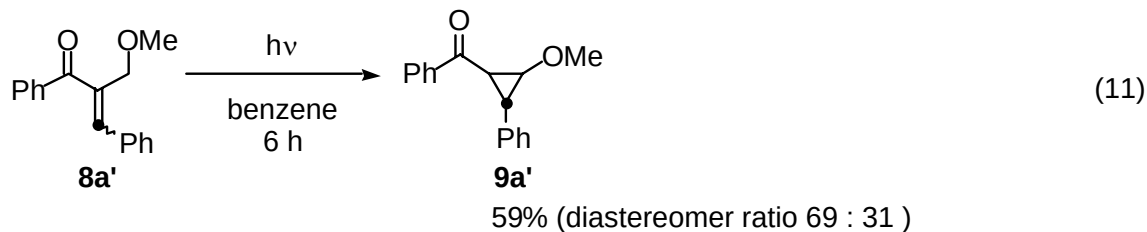
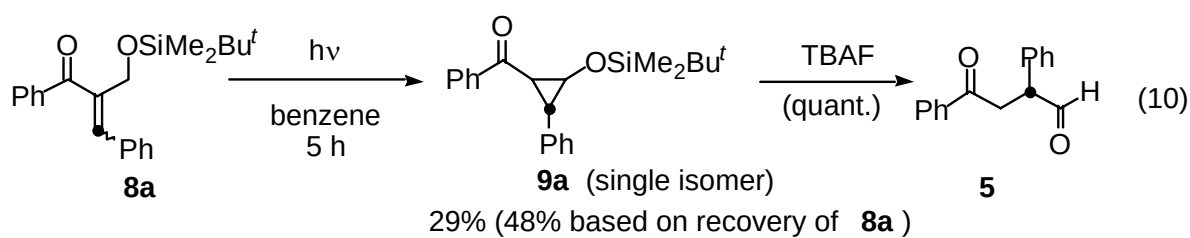
^{iv} 構造については、¹H NMR の文献値¹¹との比較、さらにアルデヒドのプロトンのデカップル測定において、隣接するメチンもしくはメチレンプロトンのピークが鋭くなることから確認した。

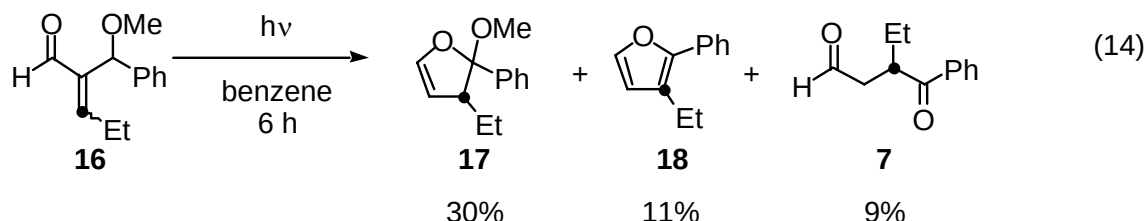
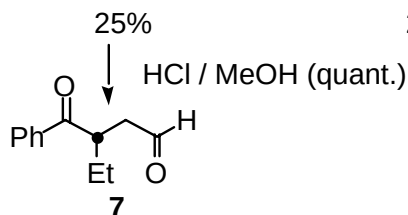
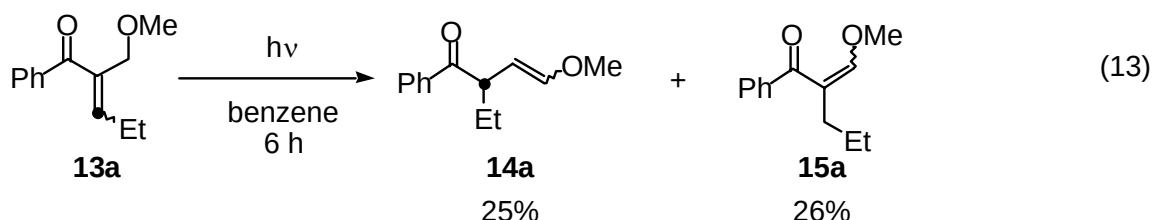
また、**6'**についても光反応を検討したが、主として *E*, *Z* の異性化が確認され、1,4-ジカルボニル化合物は確認されなかった。



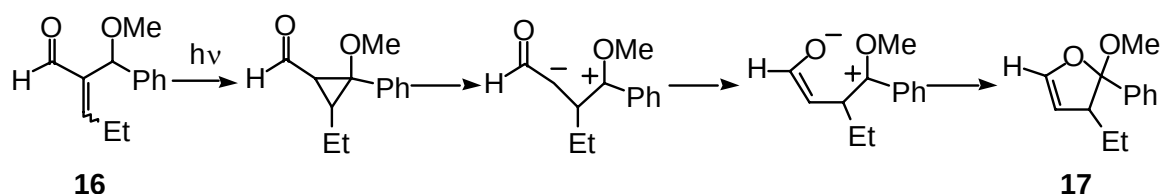


つぎに、水酸基がカルボニル基へと変化していることから、水酸基を保護することによりさらに知見が得られるものと考えられた。そこで水酸基を保護した反応基質に対する光反応を検討することにした。保護基として TBDMS 基および Me 基を用い、さらにオレフィン上に置換基を導入した基質について検討した。





その結果、様式Aで示した骨格変換をする反応基質の場合、オレフィン上の置換基が Ph 基 (**8a**, **8a'**) においてシクロプロパン環 (**9a**, **9a'**) の生成が、オレフィン上の置換基が Et 基 (**16**) においてはジヒドロフラン環 (**17**) およびその脱メタノール体であるフラン環 (**18**) が確認された (式 10、11、14)。また、様式Bで示した骨格変換をする反応基質の場合、オレフィン上の置換基が Ph 基 (**8b**)、Et 基 (**13a**) 両方において β,γ -不飽和カルボニル化合物という共通の構造を有する化合物 (**10**, **14a**) が得られてくることがわかった (式 12、13)。これらの化合物は保護基である TBDMS 基や Me 基を外すことで対応する 1,4-ジカルボニル化合物へと変換されることから (**9**—逆アルドール反応→**5**、**14a**—エノールエーテルのケト化→**7**)、本骨格変換反応の中間体について有効な知見を与えるものであるといえる。ここで、ジヒドロフラン環 (**17**) については、シクロプロパン環が Scheme 3 に示した変換を経て生成したものと考えられる^{v,12}。従ってこの結果は、**8a**、**8a'** と **16** はシクロプロパン環という共通の中間体を経て骨格変換が起こっていることを強く示唆するものといえる。(また、シクロプロパン環生成においてアルコールの保護基によりジアステレオマー比に変化が見られた。)



Scheme 3

^v シクロプロパン環からジヒドロフラン環への変換の可能性については、Reissig らによっても提示されている

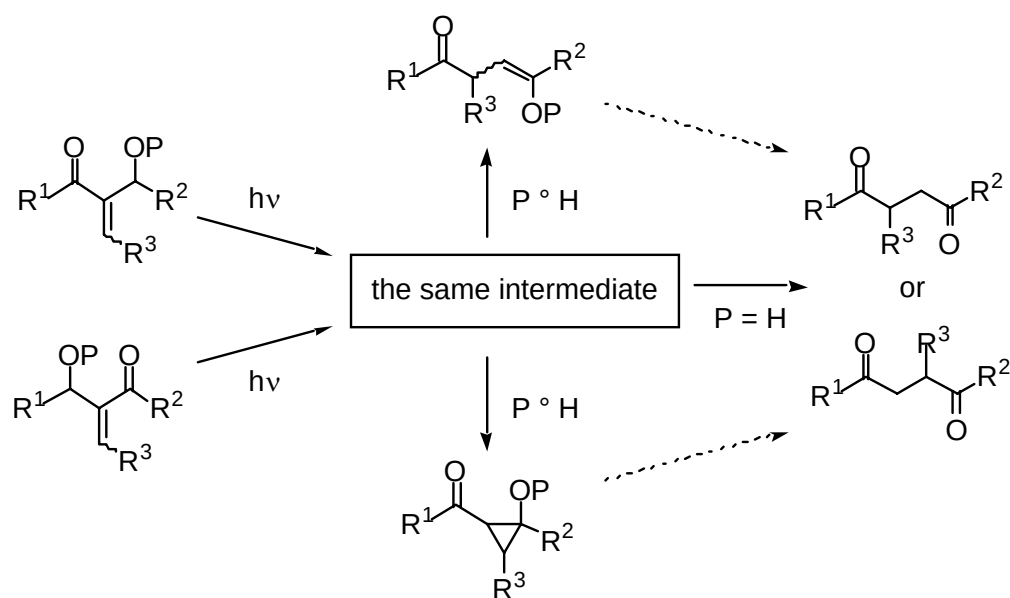
¹²。

つまり、本骨格変換反応において先に示した変換様式についてさらに以下のようなことがわかった。

様式A) 反応基質中のカルボニル基の α -位にオレフィン上の置換基が導入される
 $\rightarrow \beta,\gamma$ -不飽和カルボニル化合物が生成し得る中間体

様式B) 反応基質中のカルボニル基の β -位にオレフィン上の置換基が導入される
 $\rightarrow$ シクロプロパン環が生成し得る中間体

さらに、式6、7で示した水酸基とカルボニル基が区別されていないという結果を考慮すると、 β,γ -不飽和カルボニル化合物やシクロプロパン環は共通の中間体から得られていると考えられる。以上のことを整理すると Scheme 4 で示される関係が見いだされる。



Scheme 4

β,γ -不飽和カルボニル化合物とシクロプロパン環はいずれも、2-1で期待したように反応基質の β -位の水素が引き抜かれなければならない。しかしながら、この引き抜かれる水素はアリル水素であり、かつ水酸基によりさらにその C-H 結合が弱められていると考えられる^{vi,13}。そこでこの水素引き抜き過程に対する知見を得るため、重水素を用いた同位体効果の測定を行った¹⁴。その結果、同位体効果（分子内： $k_H/k_D = 2.4$ ，分子間： $k_H/k_D = 1.8$ ）が確認

^{vi} お茶の水女子大学の平野先生に計算を依頼した結果、水酸基のついた側のアリル水素の C-H 結合の2原子間結合エネルギーが弱められていることが示された (Figure 1)¹³。

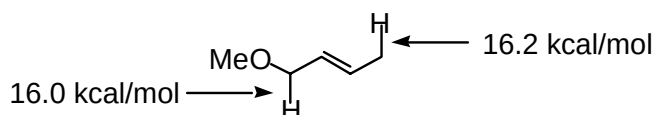
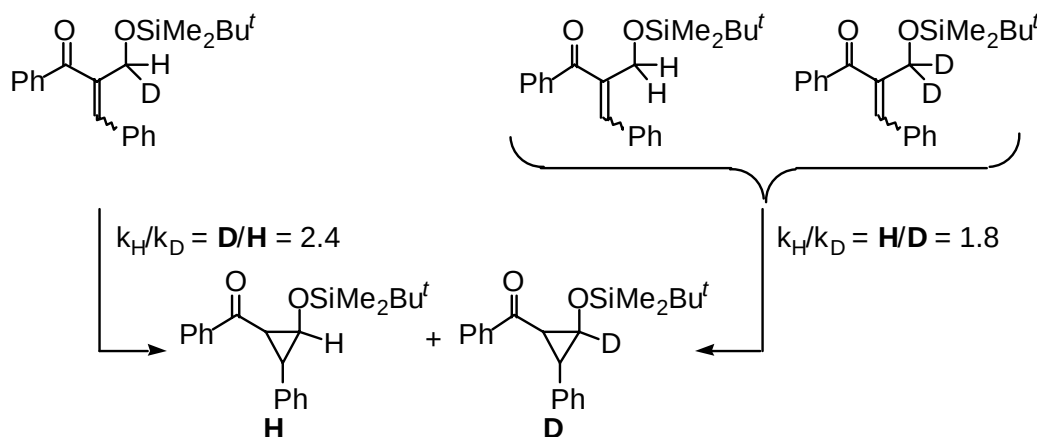
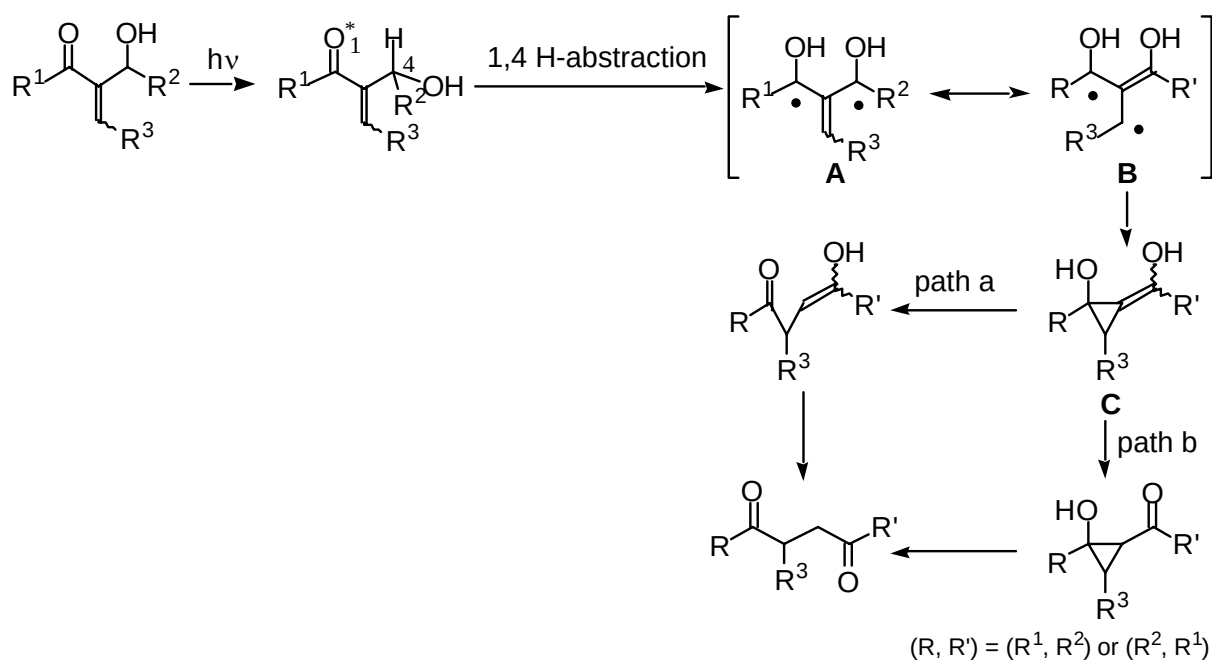


Figure 1 C-H two center energy (MOPAC Ver. 5, MNDO-PM3).

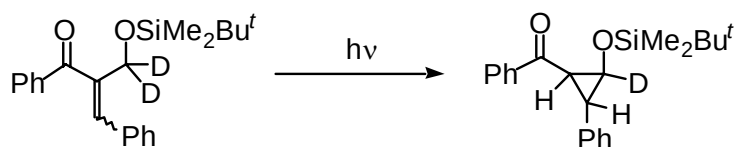
され、本骨格変換反応において β' -位の水素の引き抜きが本反応の律速段階に関与していることがわかった (Scheme 5) ^{vii}。



以上の知見から、以下のような反応機構で本骨格変換反応が進行していると考えられる (Scheme 6)。



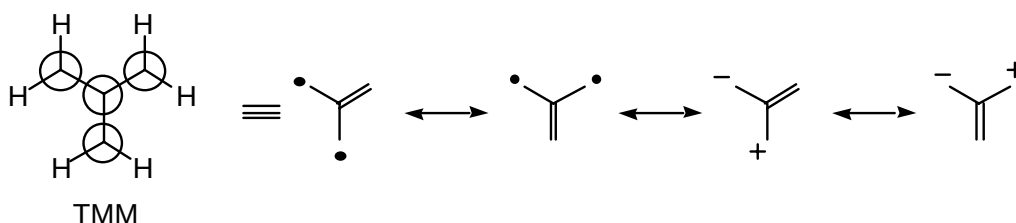
^{vii} 両方の水素を D 化した基質の場合、引き抜かれた D がどこに移るのかということも反応機構解明に有効な知見を与えるものと期待されたが、残念なことに生成物においてカルボニル基の β -位以外に顕著に D 化された場所を確認されなかった。この際の H 源としては溶媒中の水などが考えられる。



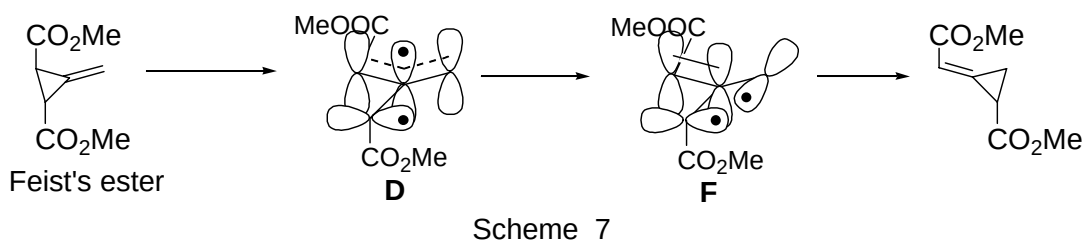
まずカルボニル基が光励起を受け、この励起カルボニル酸素から 1,4-位での水素引き抜き反応が進行することにより分子内ビラジカル (**A**) が生成する。そして **A** の共鳴構造体である **B** においてラジカル同士が結合しメチレンシクロプロパノール (**C**) が得られる。水酸基を保護していない場合、**C** はすみやかに異性化・環開裂を起こし、1,4-ジカルボニル化合物を与えるものと考えられる^{viii}。保護されている場合には、開裂のみ (path a) が起こり β,γ -不飽和カルボニル化合物が、異性化のみ (path b) が起こりシクロプロパン環が得られてきたものと考えられる。

この反応機構においては当然 **A** の状態でのラジカル同士の結合が進行しても不思議ではないが、実際にはそのような生成物は得られていない。このことは以下のように説明することが可能である。

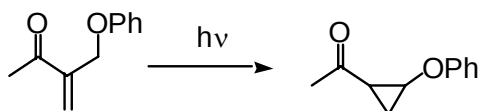
この反応機構で、**A** および **B** はジヒドロキシトリメチレンメタン ((OH)₂-TMM) であるといえる。TMM は非 Kekulé 型の分子であり、その構造に関して実験や計算により様々な研究がなされている分子である¹⁵。



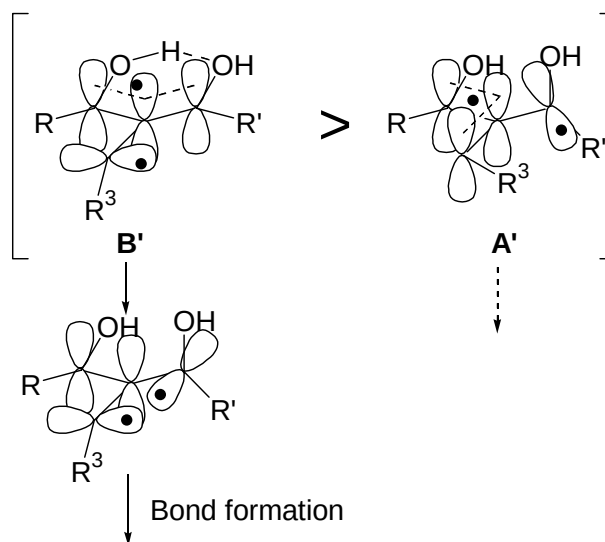
この TMM と同様の構造のビラジカルが関与する反応である Feist エステルの異性化反応において、その反応機構が以下のように報告されている¹⁶。シクロプロパン環の開裂により、一方のラジカルはオレフィンと共役してアリルラジカルとして存在し、もう一方のラジカルはこのアリルラジカルをつくる平面に対して直交する軌道に存在する (Scheme 7, **D**)。そしてアリルラジカルが結合が回転し、**F** を経て結合が生成するとされている。



^{viii} このような 1,4-位での水素引き抜き反応によるシクロプロパン環の生成については Agosta らによっても報告されている^{5b}。



この機構を本反応系に適用すると、Scheme 8 に示したようになり水素結合により **A'** よりも **B'** の方が有利となるため、**B'** の構造を経由して結合が生成する。その結果、Scheme 6 の **A** の構造から結合が生成した生成物が得られなかったと考えられる。



Scheme 8

またこの反応機構を基に、式 10、11 で見られたジアステレオマー比の違いについても説明することが可能である。得られたシクロプロパン環 (**9a**, **9a'** およびそのマイナー異性体 **9a'_i**) の相対配置は ^1H NMR のカップリング定数が *cis* 配置 (7-13 Hz) が *trans* 配置 (4-9 Hz) に比較して大きいという一般的な傾向から以下のように推定される (Figure 2)。

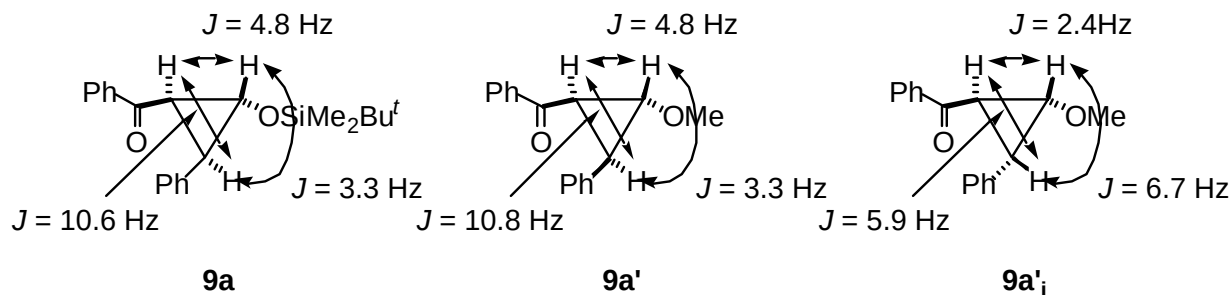
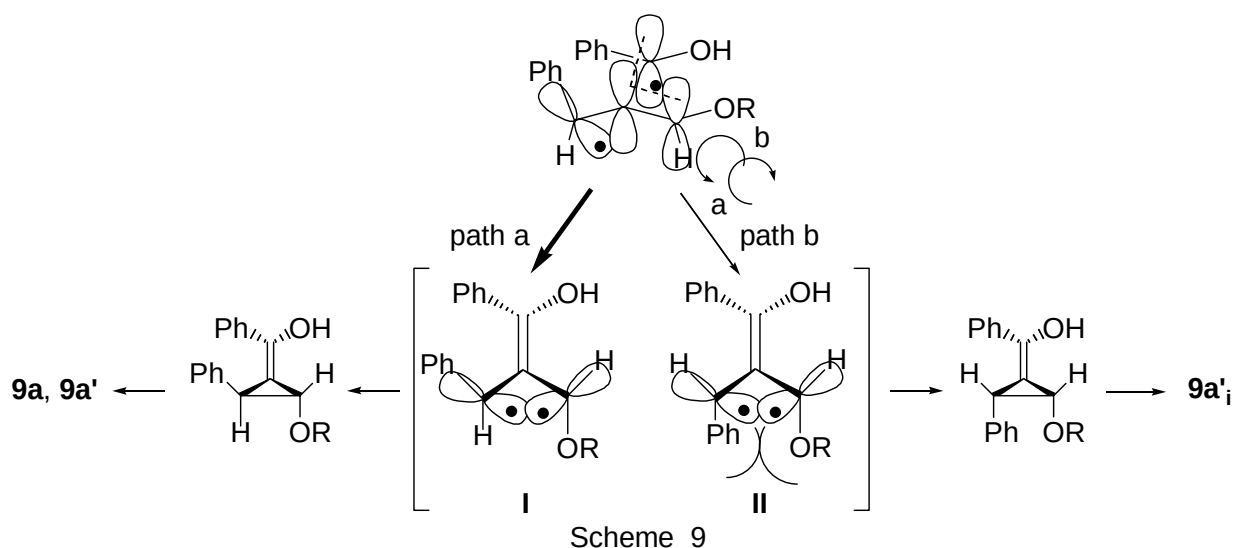


Figure 2 Coupling constants of cyclopropane product.

ここで、先の構造 **B'** を経て結合が生成すると考えると、結合が生成する (軌道が重なる) 構造としては、以下に示した 2 種 (**I** と **II**) が存在する (Scheme 9)。この構造において水酸基の保護基が嵩高い TBDMS 基の場合、Ph 基との立体反発が大きいため **I** を経て結合が生成し、TBDMSO 基と Ph 基が *trans* 配置の生成物のみが得られてきたと考えられる。一方、保護基が嵩高くない Me 基の場合 **II** を経ることも可能となり、そのため MeO 基と Ph 基が *cis* 配置の生成物も得られてきてしまうため、ジアステレオマー比 (**9a'** / **9a'_i** = 69 : 31) が低下したものと考えることができる^{6c}。



以上述べたように、Scheme 6 に示した反応機構により本骨格変換反応やそれに関連した結果を合理的に説明することができる。

2-2-3 骨格変換様式の変化について

2-2-2 において本骨格変換反応の反応機構について詳細な検討を行ったが、その際オレフィン上の置換基によって骨格変換の様式が変化するという興味深い結果が得られた（式 6、8）。その原因として、置換基の嵩高さによる影響が考えられた。そこで、置換基が Me 基および *c*-Hex 基のものについても反応を検討した。結果を Table 2 に示す。

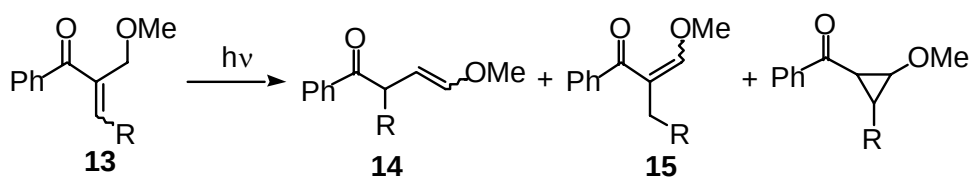
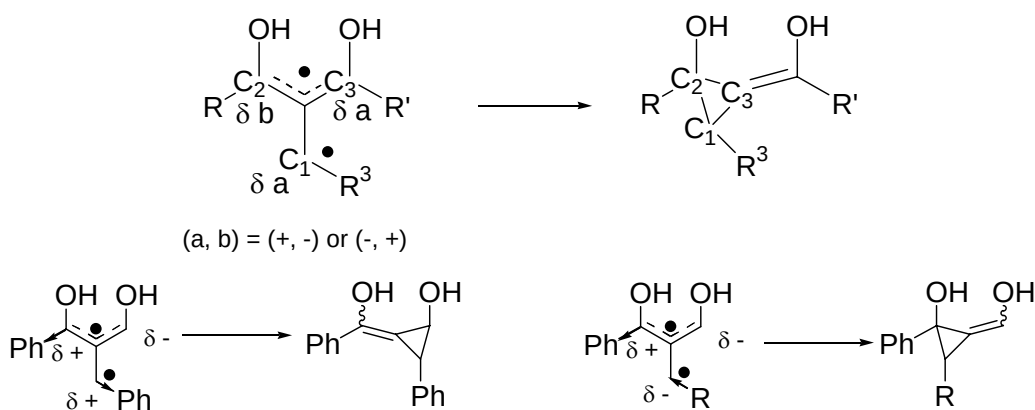


Table 2 Effect of the substituent on the olefin.

Entry	Substrate	R	Yield of 14 (%)	Yield of 15 (%)	Yield of cyclopropane (%)
1	13b	Me	20 (69	31 31) ^a	—
2	13a	Et	25 (56	26 44) ^a	—
3	13c	<i>c</i> -Hex	17 (28	28 72) ^a	—
4	8a'	Ph	—	—	59% (9a')

^aValue in parenthesis is ratio in crude determined by ¹H NMR analysis.

その結果、Ph 基と同様に嵩高い (A value: $-\Delta G^0$ (Ph) = 2.9 kcal/mol, $-\Delta G^0$ (c-Hex) = 2.15 kcal/mol) c-Hex 基においても Me 基や Et 基の場合と同様の骨格変換様式を示すことが明らかになった。このことから、骨格変換の様式は立体的な因子によって決まるのではなく電子的な因子によって支配されていると考えられ、以下のように説明することができる。Scheme 6 の **B** において、R と R' の置換した炭素 C₂ と C₃ は共鳴しており、相対的にどちらかが正の、他方が負の電荷を帯びていると考えることができる (Scheme 10)。そして、R³ の置換した炭素 C₁ と逆の電荷を有する炭素が C₁ と結合することによりヒドロキシメチレンシクロプロパノール (Scheme 6: **C**) が得られてくる。アルキル基は電子供与性、Ph 基は電子吸引性であり、C₁ 上の電荷は R³ 置換基によって **8a'** (Ph) と **13** (R: アルキル) でそれぞれ Scheme 10 のように異なり、骨格変換の異なる様式を合理的に説明することが可能である。

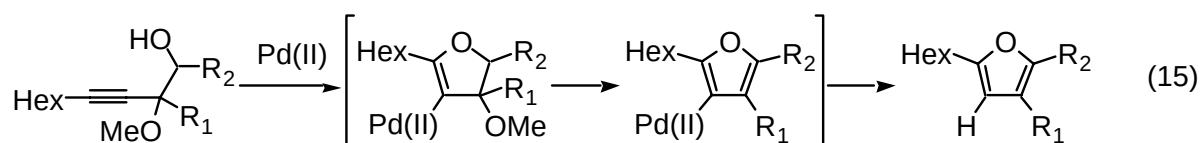


Scheme 10

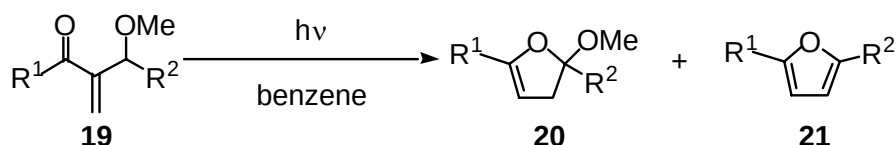
また、**13** において R が嵩高いアルキル基となるに従って (Me < Et < c-Hex)、**14** が減少し **15** が増加する傾向が見られた (Table 2)。これは、R 基が嵩高くなることにより Ph 基または水酸基との立体反発が大きくなるため結合が生成しにくくなり、その結果副反応がすみやかに進行してしまい副生成物である **15** が増加したものと考えられる。

2-3 フラン環合成への展開

2-2で述べたように、Baylis-Hillman 生成物は光照射によって骨格変換を伴って 1,4-ジカルボニル化合物を与えることを明らかにした。その際、水酸基を保護した化合物においてジヒドロフラン環やシクロプロパン環が得られてくることが併せて見いだした。そこで、本骨格変換反応がこれら環状化合物に対する合成法としても利用できるのではないかと考え、検討を行うことにした。フラン環骨格の生成反応は、パラジウムによるホモプロパルギルアルコールを用いた合成反応など活発に研究されており（式 15）、有機合成的な観点からも興味深いものといえる¹⁷。



そこで、Baylis-Hillman 反応により得られるアルコール体をメチルエーテル体へと変換し、光反応を行った。結果を Table 3 に示す。

Table 3 Photoreaction of methyl ether (**19**).

Entry	Substrate	R ¹	R ²	Time (h)	Yield (%) ^a		Combined yield (%) ^b
					20	21	20 + 21
1 ^c	19a	Me	Ph	6	34	—	34 (52)
2 ^d	19b		<i>p</i> -MeOPh	1	—	29 (85)	29
3 ^{c,d}	19c		<i>p</i> -MePh	6	24	17	41 (64)
4 ^e	19e		<i>p</i> -CF ₃ Ph	6	29	—	29
5	19h	Ph	Me	1.5	30 (54)	—	30

^a Value in parenthesis is based on recovery of **19**.

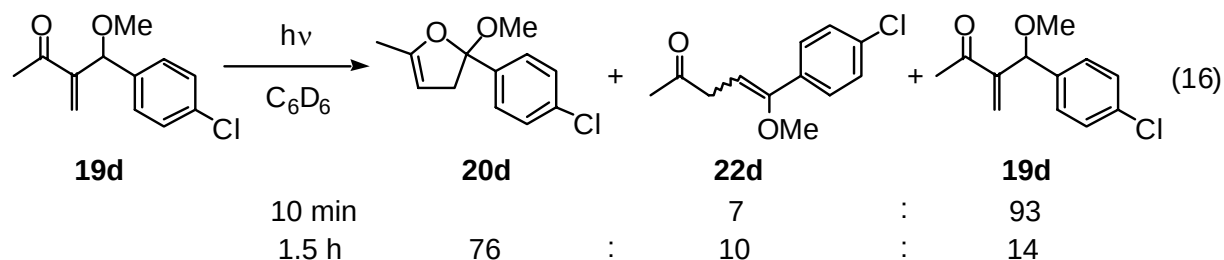
^b Value in parenthesis refers to the combined value with the further transformed 1,4-dicarbonyl compound (2)

^c 1,4-Dicarbonyl compound (**2**) was also obtained (**2a**, 18%; **2c**, 23%).

^d**20** was mainly observed in crude ¹H NMR analysis.

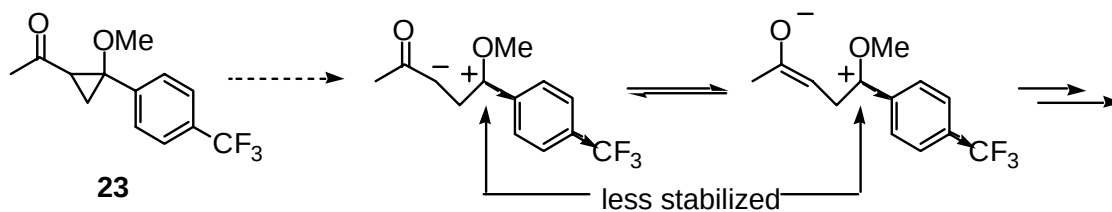
^e Cyclopropane compound (**23**) was obtained in 33% yield.

その結果、ほとんどの系においてジヒドロフラン環 (**20**) の生成が確認された^{ix}。しかし、得られたジヒドロフラン環は非常に不安定であった。粗生成物の ¹H NMR 分析ではフラン環 (**21**) や 1,4-ジカルボニル化合物 (**2**) はほとんど確認されていないにもかかわらず、フロリジルを用いた分離操作中にさえも容易に **21** や **2** へと変換されてしまうことが確認された。**19d** については、TLC 上ではジヒドロフラン環 (**20d**) と考えられるスポットが確認されるものの、NMR 分析では確認できず濃縮による分解が考えられた。そこで C₆D₆ を用いた ¹H NMR 実験を行ったところ、確かにジヒドロフラン環の生成が確認された (式 16)。



また、**19b** や **19h** においては反応時間を長時間 (>3 時間) にしてしまうと 1,4-ジカルボニル化合物が主生成物として得られた。そこで反応を短時間で停止したところ、高い転化収率でジヒドロフラン環が得られていることがわかった (entries 2 and 5)。

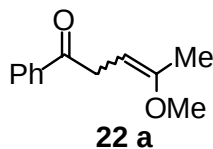
興味深いことに、**19e** においてのみジヒドロフラン環への変換を起こさずにシクロプロパン環の構造を保った化合物 (**23**) も得られた。これは、CF₃ 基の電子吸引性により Scheme 3 において MeO 基の α -位の炭素がカチオン性を帯びにくく、そのためジヒドロフラン環への変換されずに得られたものと考えられる (Scheme 11)。



Scheme 11

この一連の検討によって Scheme 6 で示した骨格変換反応を示唆する中間体 (**20** $\leftrightarrow$ **17**, **22** $\leftrightarrow$ **14**, **23** $\leftrightarrow$ **9**) がすべて確認されたことから、オレフィン上に置換基がない系においても 2

^{ix} **19a** の光照射の際、**22a** が 21%得られている。



－2－2で示した反応機構で本骨格変換反応（1,4-ジカルボニル化合物生成およびジヒドロフラン環生成）が進行していることが明らかになった。

反応系内で得られるジヒドロフラン環（**20**）は非常に不安定であった。そこで系内でのフラン環化をめざし、光照射後 *in situ* に TMSOTf / NEt₃ の添加を行った。その結果、良好な収率でフラン環（**21**）が得られた（Table 4）。

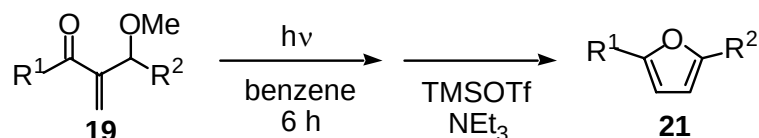


Table 4 Photochemical *in situ* furan formation of methyl ethers (**19**).

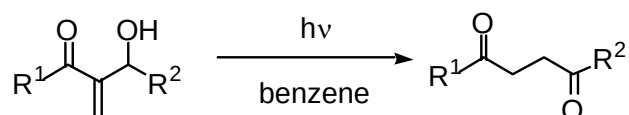
Entry	Substrate	R ¹	R ²	Yield of 21 (%)
1	19a	Me	Ph	72
2	19b		<i>p</i> -MeOPh	54
3	19c		<i>p</i> -MePh	87
4	19d		<i>p</i> -ClPh	52
5	19h	Ph	Me	55

系内で芳香環化させて安定なフラン環（**21**）として生成物を得ることで、濃縮や生成による損失を抑えることが可能であり、本骨格変換反応がフラン環合成という観点からも有用であることがわかった。

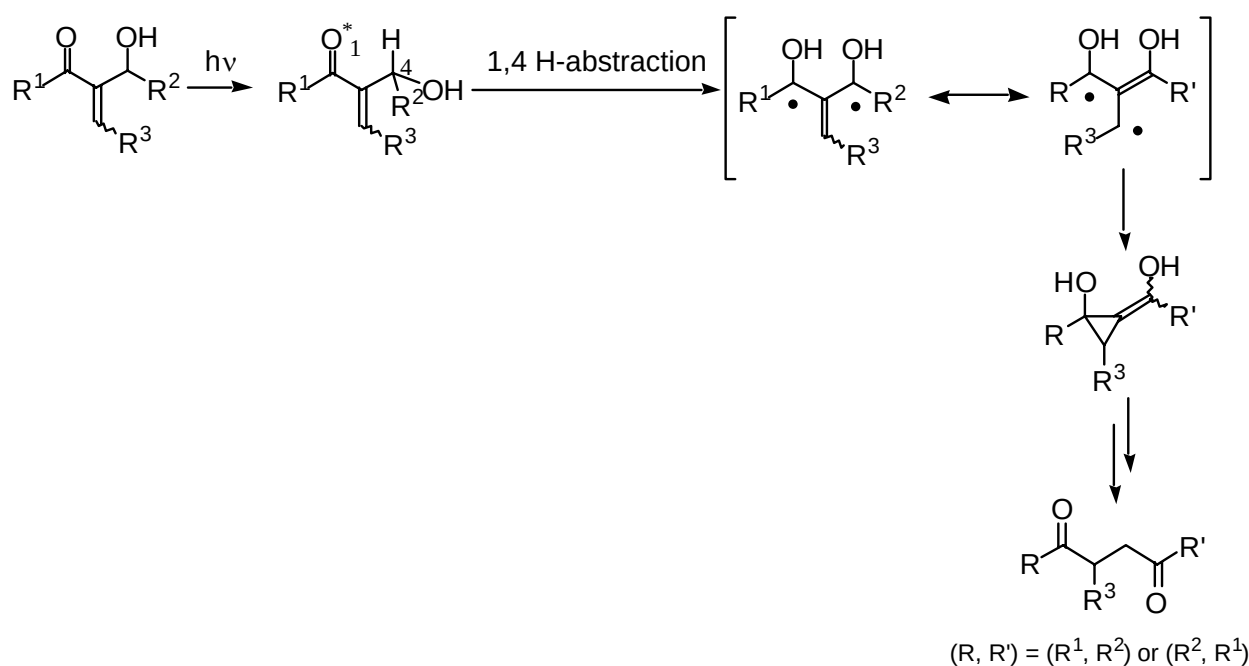
2-4 まとめ

本章では、Baylis-Hillman 反応により α,β -不飽和カルボニル化合物の α -位にヒドロキシメチル基を導入した化合物を合成し、その光反応を検討した。

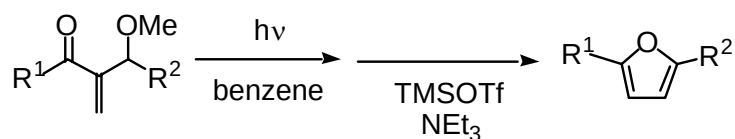
まず、Baylis-Hillman 生成物に対する光照射により、炭素骨格の変換を伴って 1,4-ジカルボニル化合物が得られることを見いだした。



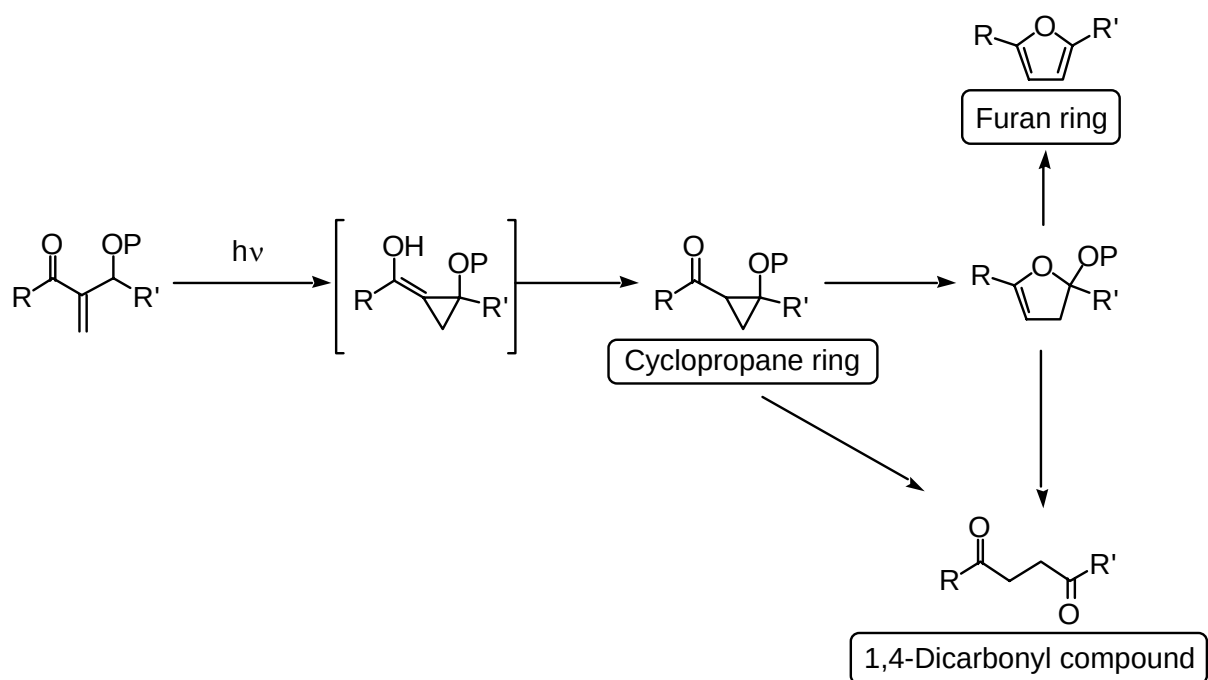
また、その反応機構として非常に稀な反応である励起カルボニル酸素による 1,4-位での水素引き抜き反応を経て進行しており、その中間体としてメチレンシクロプロパノールを経ていることを明らかにした。



さらに、上記骨格変換反応から得た知見を生かし、フラン環合成への利用を検討した。その結果、系中で芳香環化させることで良好な収率でフラン環が得られることを明らかにした。



本骨格変換反応はその反応機構からシクロプロパン環骨格の合成法としても期待でき、有機合成上重要な一連の化合物の合成法として期待される。



以上の結果より、光化学的挙動が既知の化合物に対しても、新しく官能基を導入し、修飾することにより新しい光反応を進行させ得る可能性を示した。

References for Chapter 2.

- 1 (a) De Mayo, P. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 41. (b) Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 168.
(c) Crimmins, M. T. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1453. (d) Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 83.
(e) Demuth, M.; Mikhail, G. *Synthesis* **1989**, 145. (f) Porco, Jr. J. A.; Schreiber, S. L. in
“*Comprehensive Organic Synthesis*”, Trost, B. M.; Fleming, I. Eds; Pergamon: London, 1991,
Vol. 5, 151. (g) Wagner, P. J.; Park, B. -S. *Org. Photochem.* **1991**, 11, 227. (h) Yoon, U. C.;
Mariano, P. S. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 233.
- 2 Schuster, D. I. *Chem. Enones* **1989**, 2, 623.
- 3 (a) Drewes, S. E.; Roos, G. H. P. *Tetrahedron* **1988**, 44, 4653. (b) Basavaiah, D.; Rao, P. D.;
Hyma, R. S. *Tetrahedron* **1996**, 53, 8001. (c) Basavaiah, D.; Gowriswari, V. V. L. *Tetrahedron*
Lett. **1986**, 27, 2031. (d) Amri, H.; Villieras, J. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4307.
- 4 (a) De Mayo, P.; Pete, J. -P.; Tchir, M. *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2535. (b) Weiner, S. A. *J. Am.*
Chem. Soc. **1971**, 93, 425. (c) Noyori, R.; Kato, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1460. (d)
Fraser-Reid, B.; Anderson, R. C.; Hicks, D. R.; Walker, D. L. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3986. (e)
Vaßen, R.; Runsink, J.; Scharf, H. -D. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3492. (f) Schultz, A. G.; Reilly, J.
E.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2893.
- 5 (a) Zepp, R. G.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7466. (b) Cormier, R. A.; Schreiber,
W. L.; Agosta, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4873. (c) Scheffer, J. R.; Jennings, B. M.;
Louwerens, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7040. (d) Wagner, P. J.; Zepp, R. G.; Liu, K. -C.;
Thomas, M.; Lee, T. -J.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8125. (e) Henning, H. -G.;
Berlinghoff, R.; Mahlow, A.; Köppei, H.; Schleinitz, K. -D. *J. Prakt. Chem.* **1981**, 333, 914.
- 6 (a) Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 461. (b) Weigel, W.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem.*
Soc. **1996**, 118, 12858. (c) Weigel, W.; Schiller, S.; Henning, H. -G. *Tetrahedron* **1997**, 53,
7855.
- 7 Sundholm, F.; Sundholm, G. *Electrochim. Acta* **1974**, 19, 565.
- 8 Wagner, P. J. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 168.
- 9 (a) Lever, Jr. O. W. *Tetrahedron* **1971**, 32, 1943. (b) Stetter, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*
1976, 15, 639. (c) Reißig, H. -U. *Top. Curr. Chem.* **1986**, 144, 73. (d) Miyakoshi, T. *Org.*
Prep. Proc. Int. **1989**, 21, 659. (e) Stetter, H.; Kuhlmann, H. *Org. React.* **1991**, 40, 407.
- 10 (a) Texier-Boullet, F.; Klein, B.; Hamelin, J. *Synthesis* **1986**, 409. (b) Trost, B. M. *Chem. Soc.*
Rev. **1982**, 11, 141.
- 11 Araki, S.; Butsugan, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 727.
- 12 Wienand, A.; Reissig, H. -U. *Organometallics* **1990**, 9, 3133.
- 13 Shimizu, M. Dr. Thesis, Tokyo Inst. of Tech. (1993) Chapter 2.
- 14 Carpenter, B. K. “*Determination of Organic Reaction Mechanisms*”; John Wiley & Sons: New
York, 1984.
- 15 (a) Dowd, P. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 242. (b) Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 446.
(c) Berson, J. A. in “*Rearrangements in Ground and Excited States*”, de Mayo, P. Ed.; Academic:
New York, 1980, Vol. 1, pp. 334-348. (d) Borden, W. T. “*Diradical*”, Borden, W. T. Ed.; John

Wiley & Sons: New York, 1982, pp. 24-36. (e) Little, R. D. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 875.

16 Doering, W. E.; Roth, H. R. *Tetrahedron* **1970**, 26, 2825.

17 (a) Verhé, R.; de Kimpe, N.; Courtheyn, D.; de Buyck, L. *Tetrahedron* **1982**, 38, 3649. (b) Wakabayashi, Y.; Fukuda, Y.; Shiragami, H.; Utimoto, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron* **1985**, 41, 3655. (c) Koga, Y.; Kusama, H.; Narasaka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 475.

Experimental Section.

General:

Melting points (mp.) and boiling points (bp.) were uncorrected. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra were measured on a Varian EM390 (90 MHz), a Varian GEMINI 300 (300 MHz) and a JEOL GSX-500 (500 MHz) spectrometers. Chemical shifts (δ) of ^1H NMR were expressed in parts per million downfield from tetramethylsilane as an internal standard ($\delta = 0$) or CHCl_3 within a solvent ($\delta = 7.26$) or C_6HD_5 within a solvent ($\delta = 7.16$). Multiplicities are indicated as br (broadened), s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), quint (quintet), sext (sextet), sept (septet), m (multiplet), and coupling constants (J) are reported (Hz). Chemical shifts (δ) of ^{13}C NMR were expressed in parts per million in CDCl_3 as an internal standard ($\delta = 77.1$) or C_6D_6 as an internal standard ($\delta = 128.0$).

IR spectra were measured on a JASCO FT/IR-5000 spectrometer.

Mass spectra were measured on a JEOL JMS-AX505H or a JEOL JMS-700.

Optical rotations were measured on a JASCO DIP-370.

The light source used for low-pressure mercury lamp was a Ushio ULO-6DQ (6 W) and the irradiation was performed through a quartz jacket. The light source used for high-pressure mercury lamp was a Riko UVL-100P (100 W) and the irradiation was performed through a Pyrex vessel.

Liquid chromatographic analysis (LC) were conducted on a Shimadzu LC-6A instrument equipped with model SPD 6A spectrometers as an ultra violet light. Peak area were calculated by a Shimadzu C-R6A as an automatic integrator.

Analytical thin layer chromatography (TLC) were performed on a glass plates pre-coated with silica gel (Merck Kieselgel 60 F₂₅₄, layer thickness 0.25 mm). Visualization was accomplished by UV light (254 nm) and anisaldehyde, KMnO_4 , and phosphomolybdic acid. The silice gel for chromatography were performed on a Silica Gel 60 (70-230 mesh) and a Silica Gel 60N (100-210 μm) for neutral condition purchased from Kanto Chemical Co., Inc.

Molecular sieves (MS 4A, activated powder) was purchased from Aldrich Chemical Co., Inc.

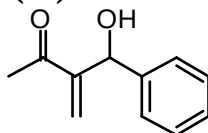
All experiments were carried out under nitrogen or argon atmosphere otherwise noted.

Tetrahydrofuran (THF) and diethylether (Et_2O) were distilled from sodium benzophenone ketyl immediately prior to use. Dichloromethane (CH_2Cl_2), hexane, and acetonitrile (CH_3CN) were freshly distilled over CaH_2 . Chloroform and ethyl acetate were purchased from Kanto Chemical Co., Inc. Benzene and toluene were distilled from sodium benzophenone ketyl under argon atmosphere. Diethylether (dehydrate), dichloromethane (dehydrate), hexane (dehydrate) and toluene (dehydrate) purchased from Kanto Chemical Co., Inc. were also used.

Experimental Section for Chapter 2.

Preparation of Photoreaction Substrates.

3-(Hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one (1a).



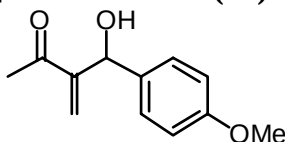
To a solution of methyl vinyl ketone (0.25 mL, 3.0 mmol) and benzaldehyde (0.3 mL, 3.0 mmol) in THF (3 mL) was added DABCO (36.5 mg, 0.33 mmol) and stirred for 10 days at room temperature. The reaction mixture was poured into sat. NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine, then dried over MgSO_4 . The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one in 41% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.33 (s, 3H), 3.15 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 5.98 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 7.26-7.35 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.5, 72.9, 126.7, 126.9, 127.8, 128.6, 141.7, 150.2, 200.6.

IR (neat) 3374, 3034, 1676, 1630, 1493, 1369, 1321, 1193, 1127, 1027, 975, 841, 764, 700 cm^{-1} .

3-[Hydroxy(*p*-methoxyphenyl)methyl]-3-buten-2-one (1b).



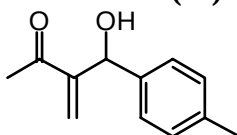
To a mixture of methyl vinyl ketone (0.41 mL, 4.9 mmol) and *p*-methoxybenzaldehyde (1.71 mL, 14 mmol) was added DABCO (61 mg, 0.54 mmol) and stirred for 3 days at room temperature. The reaction mixture was poured into sat. NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine, then dried over MgSO_4 . The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give 3-[hydroxy(*p*-methoxyphenyl)methyl]-3-buten-2-one in 23% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H), 3.07 (br, 1H), 3.78 (s, 3H), 5.56 (br, 1H), 5.99 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.86 (dm, J = 8.8 Hz, 2H), 7.26 (dm, J = 8.8 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.6, 55.3, 72.3, 113.8, 126.2, 127.9, 133.8, 150.3, 159.2, 200.3.

IR (neat) 3388, 2914, 1669, 1611, 1589, 1514, 1425, 1369, 1249, 1176, 1035, 975, 833, 797 cm^{-1} .

3-[Hydroxy(*p*-methylphenyl)methyl]-3-buten-2-one (1c).



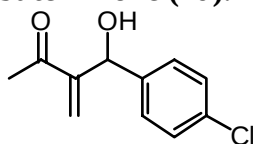
The titled compound was prepared for 9 days in 15% yield according to the procedure as described for 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one in neat condition and directly purified by silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.31 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.10 (t(br), $J = 5.0$ Hz, 1H), 5.57 (d(br), $J = 5.0$ Hz, 1H), 5.99 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 7.13 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21.1, 26.5, 72.6, 126.4, 126.5, 129.1, 137.4, 138.7, 150.2, 200.3.

IR (neat) 3378, 3006, 1676, 1367, 1180, 1114, 1040, 875, 822 cm^{-1} .

3-[(*p*-Chlorophenyl)hydroxymethyl]-3-buten-2-one (1d).



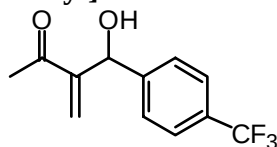
The titled compound was prepared for 8 days in 86% yield according to the procedure as described for 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one in 5 *N* THF solution.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H), 3.26 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 5.57 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 5.98 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 7.37 (s, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.5, 72.2, 126.9, 128.0, 128.6, 133.5, 140.2, 149.7, 200.3.

IR (neat) 3414, 3016, 2904, 1676, 1630, 1597, 1491, 1408, 1367, 1311, 1193, 1127, 1093, 1042, 1015, 975, 830, 723 cm^{-1} .

3-[(*p*-Trifluoromethylphenyl)hydroxymethyl]-3-buten-2-one (1e).



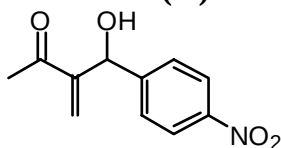
The titled compound was prepared for 1 week in 27% yield according to the procedure as described for 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one in neat condition and directly purified by silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.35 (s, 3H), 3.37 (br, 1H), 5.64 (d(br), $J = 5.1$ Hz, 1H), 6.01 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 6.23 (s, 1H), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.2, 71.8, 124.1 (q, $J_{\text{C-F}} = 270.5$ Hz), 125.2 (q, $J_{\text{C-C2-F}} = 3.7$ Hz), 126.8, 127.0, 129.6 (q, $J_{\text{C-C-F}} = 31.5$ Hz), 145.9, 149.6, 200.0.

IR (neat) 3312, 1676, 1622, 1419, 1369, 1325, 1166, 1125, 1069, 959, 837 cm^{-1} .

3-[Hydroxy(*p*-nitrophenyl)methyl]-3-buten-2-one (1f).



The titled compound was prepared for 10 days in 87% yield according to the procedure as described for 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one in 0.7 *N* THF solution.

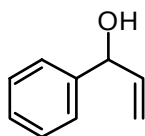
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.33 (s, 3H), 3.48 (br, 1H), 5.66 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 6.05 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 7.52 (dm, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.14 (dm, $J = 9.0$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.3, 72.0, 123.6, 127.3 (thresh high), 127.7, 147.3, 149.1, 200.1.

IR (neat) 3396, 3314, 2926, 1669, 1630, 1607, 1520, 1350, 1191, 1110, 1048, 975, 857, 828, 754, 702 cm^{-1} .

mp. 76.5-78 $^{\circ}\text{C}$.

1-Phenyl-2-propen-1-ol.



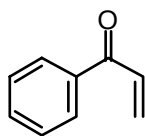
To a solution of benzaldehyde (0.85 mL, 8.4 mmol) in THF (9 mL) was added 1M solution of vinyl magnesium bromide in THF (10 mL) at -78 $^{\circ}\text{C}$. After stirring for 10 min at that temperature, the reaction mixture was warmed up to 0 $^{\circ}\text{C}$ and stirred for 1 h. Then the reaction mixture was poured into sat. NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine, then dried over MgSO_4 . The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give 1-phenyl-2-propen-1-ol in 78% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.20 (br, 1H), 5.16 (br, 1H), 5.18 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 17.1$ Hz, 1H), 6.03 (ddd, $J = 6.0, 9.9, 17.1$ Hz, 1H), 7.23-7.37 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 75.3, 115.2, 126.5, 127.9, 128.7, 140.4, 142.8.

IR (neat) 3340, 3032, 1493, 1454, 1408, 1249, 1197, 1116, 1025, 990, 928, 835, 762, 700 cm^{-1} .

1-Phenylpropenone.

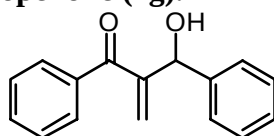


To a solution of 1-phenyl-2-propen-1-ol (0.406 g, 3.0 mmol) in benzene (3 mL) was added DDQ (0.750 g, 3.3 mmol) at room temperature and stirred for 1 day. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 20 : 1) to give 1-phenylpropenone in 80% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 5.93 (dd, $J = 1.5, 10.5$ Hz, 1H), 6.44 (dd, $J = 1.5, 17.4$ Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 10.5, 17.4$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 128.8, 128.9, 130.3, 132.6, 133.2, 137.5, 191.4.

IR (neat) 1673, 1609, 1450, 1406, 1234, 994, 727, 690 cm^{-1} .

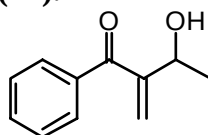
2-(Hydroxyphenylmethyl)-1-phenylpropenone (1g).

The titled compound was prepared for 1 day in 17% yield according to the procedure as described for 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.51 (br, 1H), 5.76 (s, 1H), 5.77 (br, 1H), 6.06 (s, 1H), 7.24-7.54 (m, 8H), 7.68 (dm, $J = 8.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 74.0, 126.59, 126.64, 127.9, 128.4, 128.6, 129.7, 132.8, 137.4, 141.5, 149.1, 198.4.

IR (neat) 3358, 3032, 2898, 1647, 1599, 1578, 1493, 1450, 1400, 1325, 1172, 1048, 843, 741, 700, 658 cm^{-1} .

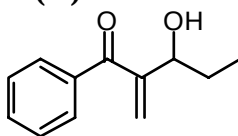
2-(1-Hydroxyethyl)-1-phenylpropenone (1h).

The titled compound was prepared for 2 days in 62% yield according to the procedure as described for 3-[hydroxy(*p*-methoxyphenyl)methyl]-3-buten-2-one.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.45 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 2.88 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 4.82 (quint, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.70 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 7.45 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.57 (tm, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.76 (dm, $J = 8.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 22.1, 68.0, 125.1, 128.4, 129.6, 132.8, 137.6, 150.4, 198.8.

IR (neat) 3248, 2976, 1624, 1599, 1578, 1450, 1296, 1176, 1110, 1042, 978, 830, 739, 700 cm^{-1} .

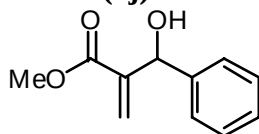
2-(1-Hydroxypropyl)-1-phenylpropenone (1i).

The titled compound was prepared for 3 days in 55% yield according to the procedure as described for 3-[hydroxy(*p*-methoxyphenyl)methyl]-3-buten-2-one.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.01 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H), 1.67-1.82 (m, 2H), 2.81 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.53 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 5.72 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 7.46 (tm, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.58 (tm, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.78 (dm, $J = 8.4$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 10.1, 29.1, 74.0, 126.2, 128.5, 129.8, 132.9, 137.7, 149.4, 199.0.

IR (neat) 3414, 2972, 2938, 1655, 1599, 1578, 1450, 1325, 1176, 1116, 1054, 977, 745, 700 cm^{-1} .

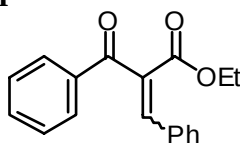
Methyl 2-(Hydroxyphenylmethyl)propenoate (1j).

To a solution of ytterbium (III) trifluoroacetate (62 mg, 0.10 mmol) and (S)-1,1'-bi-2-naphthol (57.6 mg, 0.20 mmol) in CH₃CN (0.4 mL) was added benzaldehyde (0.23 mL, 2.3 mmol), methyl acrylate (0.4 mL, 4.4 mmol) and DABCO (0.229 g, 2.0 mmol). After stirring for 8 days, the reaction mixture was poured into sat. NH₄Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine, then dried over MgSO₄. The solution was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give methyl 2-(hydroxyphenylmethyl) propenoate in 94% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.07 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 5.56 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 5.84 (s, 1H), 6.34 (s, 1H), 7.25-7.40 (m, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 52.0, 73.3, 126.3, 126.7, 128.0, 128.6, 141.4, 142.1, 167.0.

IR (neat) 3344, 3043, 2956, 1700, 1632, 1493, 1441, 1274, 1197, 1149, 1027, 959, 915, 839, 820, 764, 700 cm⁻¹.

Ethyl 2-Benzylidene-3-oxo-3-phenylpropenoate.

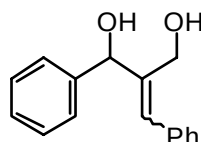
To a solution of ethyl benzoylacetate (1.74 mL, 10.0 mmol) and benzaldehyde (1.2 mL, 11.8 mmol) in THF (10 mL) was added a few drops of piperidine at 0 °C. After stirring for 1 day at room temperature, the reaction mixture was poured into sat. NH₄Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 25 : 1) to give ethyl 2-benzylidene-3-oxo-3-phenylpropenoate in 86% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.17 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 4.22 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.21-7.58 (m, 9H), 7.94 (m, 1H), 7.96 (s, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.1, 61.6, 128.8, 129.2, 130.3, 130.4, 131.4, 132.9, 133.9, 136.3, 142.6, 165.1, 195.7.

IR (neat) 3064, 2984, 1700, 1669, 1624, 1599, 1497, 1450, 1369, 1232, 1197, 1093, 1017, 951, 882, 849, 814, 760, 690 cm⁻¹.

mp. 94-96 °C.

2-Benzylidene-1-phenyl-1,3-propanediol.

The procedure for described as ethyl 2-benzylidene-3-oxo-3-phenylpropenoate was proceeded.

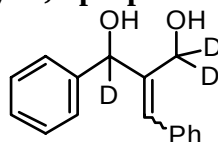
Without further purification, the concentrated mixture was resolved with toluene (0.3 *N*) and cooled at -78 °C. 1.5 *M* toluene solution of DIBAL (5 equiv. molar) was added to the solution. After stirring for 2 h at that temperature, the reaction mixture was poured into 1 *N* HCl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 3 : 1) to give 2-benzylidene-1-phenyl-1,3-propanediol in 74% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.88 (br, 1H), 3.77 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 4.00 (dd, *J* = 4.5, 12.8 Hz, 1H), 4.27 (dd, *J* = 4.2, 12.8 Hz, 1H), 5.88 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 7.22-7.34 (m, 10H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 65.2, 71.5, 125.7, 127.3, 127.5, 127.7, 128.37, 128.43, 128.5, 128.6, 128.8, 129.0, 131.0, 136.2, 140.5, 142.2.

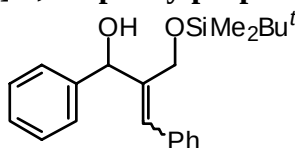
IR (neat) 3282, 3062, 2930, 1493, 1450, 1325, 1257, 1195, 1147, 1025, 922, 880, 754, 700 cm⁻¹.

2-Benzylidene-1,3,3-Trideuterio-1-phenyl-1,3-propanediol.



Well crushed CeCl₃•7H₂O was dried *in vacuo* at 150-170 °C for 5 h with vigorous stirring and argon was purged to that vessel at that temperature. The dried CeCl₃ was cooled at 0 °C and added dry THF (10 mL). After stirring for 15 min at room temperature, ethyl 2-benzylidene-3-oxo-3-phenylpropenoate (0.840 g, 3.0 mmol) was added to that suspension and stirred for 30 min. To that mixture was added lithium aluminum deuteride (98 atom % D) (96.7 mg, 2.3 mmol). After stirring for 15 min, the reaction mixture was poured into 1 *N* HCl and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 5 : 1) to give 2-benzylidene-1,3,3-trideuterio-1-phenyl-1,3-propanediol in 54% yield.

2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenol.



To a mixture of 1,3-diphenyl-2-hydroxymethylpropenol (1.308 g, 5.4 mmol) and *tert*-butyldimethylsilyl chloride (0.815 g, 5.4 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added triethylamine (1.5 mL, 10.8 mmol) at 0 °C. After stirring for 2 h, the reaction mixture was poured into sat. NaHCO₃ solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over Na₂SO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenol in 80% yield.

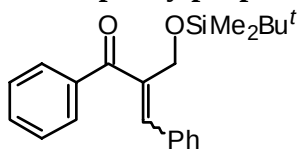
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -0.10 (s, 3H), -0.14 (s, 3H), 0.91 (s, 9H), 3.81 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.01 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 4.27 (d, *J* = 12.1 Hz, 1H), 5.79 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.69 (s, 1H), 7.15-7.34

(m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -5.6, 18.2, 25.9, 66.5, 71.5, 125.7, 126.3, 126.9, 127.4, 128.2, 128.5, 128.9, 129.0, 130.0, 136.4, 140.0, 142.9.

IR (neat) 3340, 2958, 2932, 1647, 1473, 1450, 1257, 1149, 1048, 835, 777, 700 cm^{-1} .

2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone (8a).



To a solution of 1,3-diphenyl-2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]propenol (0.776 g, 2.2 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added MnO_2 (total 3.687 g, 42 mmol) and stirred for 4 days. The reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 50 : 1) to give 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone in 92% yield.

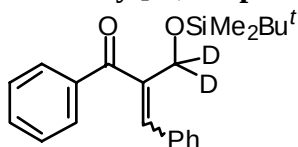
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.06 (s, 6H), 0.86 (s, 9H), 4.54 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 6.96 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 7.07-7.74 (m, 8H), 7.87 (dm, J = 7.2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -5.4, 18.3, 25.9, 65.9, 127.8, 128.3, 128.4, 128.9, 129.2, 129.6, 133.3, 135.4, 136.4, 140.6, 200.0.

IR (neat) 3064, 2958, 1661, 1599, 1473, 1450, 1390, 1255, 1234, 1139, 1083, 1009, 951, 839, 779, 696 cm^{-1} .

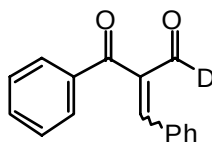
mp. 55-57 $^\circ\text{C}$.

2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxydideuteriomethyl]-1,3-diphenylpropenone.



The titled compound was prepared in 45% yield (two steps) according to the procedure as described for 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenol (for silylation) and 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone (for MnO_2 oxidation) from 2-benzylidene-1,3,3-trideuterio-1-phenyl-1,3-propanediol.

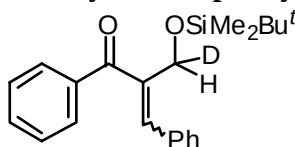
2-Benzoyl-1-deuterio-3-phenylpropenal.



To a mixture of 4-methylmorpholine *N*-oxide (0.424 g, 3.62 mmol) and MS 4A (0.598 g) well pumped up was added CH_2Cl_2 (3 mL) and stirred for 20 min. To that suspension was added a solution of 2-benzylidene-1,3,3-trideuterio-1-phenyl-1,3-propanediol (0.259 g, 1.06 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) and tetrapropylammonium perruthenate (TPAP) (83.9 mg, 0.24 mmol) at 0 $^\circ\text{C}$. After stirring

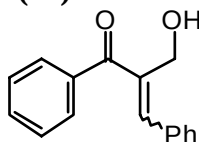
for 6 h, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil. The filtrate was absorbed with silica-gel and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give 2-benzoyl-1-deuterio-3-phenylpropenal in 36% yield.

2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone.



The titled compound was prepared in 58% (three steps) according to the procedure as described for 2-benzylidene-1-phenyl-1,3-propanediol (for DIBAL reduction), 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenol (for silylation) and 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone (for MnO₂ oxidation) from 2-benzoyl-1-deuterio-3-phenylpropenal.

2-Hydroxymethyl-1,3-diphenylpropenone (4a).



To a solution of 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone (0.498 g, 1.4 mmol) in THF (5 mL) was added 1 *N* THF solution of TBAF (3 mL) at 0 °C. After stirring for 2 h, the reaction mixture was poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 3 : 1) to give 2-hydroxymethyl-1,3-diphenylpropenone in 64% yield.

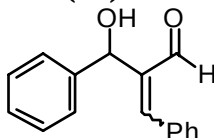
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.42 (br, 1H), 4.53 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.03 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.07-7.15 (m, 10H), 7.28 (tm, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.42 (tm, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.85 (dm, *J* = 6.9 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 66.2, 128.2, 128.3, 128.5, 129.0, 129.5, 132.0, 133.5, 135.0, 136.0, 139.7, 200.2.

IR (neat) 3260, 3064, 2926, 1653, 1597, 1580, 1450, 1381, 1236, 1178, 1075, 1027, 696 cm⁻¹.

mp. 59-63 °C.

2-(Hydroxyphenylmethyl)-3-phenylpropenal (4b).



The titled compound was prepared for 6 days in 36% yield according to the procedure as described for 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxymethyl]-1,3-diphenylpropenone.

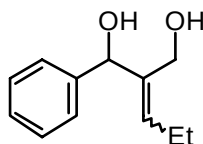
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.10 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 5.92 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 7.29-7.42 (m, 10H),

7.56 (s, 1H), 9.64 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 70.4, 126.0, 127.7, 128.7, 129.0, 129.6, 130.5, 133.7, 141.4, 141.7, 151.9, 196.7.

IR (neat) 3414, 3064, 1671, 1624, 1493, 1450, 1406, 1257, 1201, 1170, 1027, 901, 760, 739 cm^{-1} .

2-Hydroxymethyl-1-phenyl-2-pentenol.



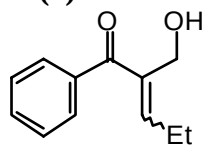
Knoevenagel reaction was proceeded with ethyl benzoylacetate and benzaldehyde according to the procedure as described for ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate at room temperature (*vide infra*). Without further purification, the concentrated mixture was resolved with toluene (0.3 N) and cooled at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1.5 M toluene solution of DIBAL (3.3 equiv. molar) was added to the solution. After stirring for 2 h at that temperature, the reaction mixture was poured into 1 N HCl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 3 : 1) to give 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-pentenol in 23% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.06 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 2.24 (ddq, J = 7.4, 14.8, 7.5 Hz, 1H), 2.31 (ddq, J = 7.4, 14.8, 7.5 Hz, 1H), 2.20-2.40 (m, 1H), 3.38 (d(br), J = 5.0 Hz, 1H), 3.94 (dd(br), J = 4.1, 11.9 Hz, 1H), 4.19 (dd(br), J = 3.5, 11.9 Hz, 1H), 5.63 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 5.82 (d(br), J = 5.0 Hz, 1H), 7.21-7.40 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 22.1, 66.1, 71.8, 125.7, 127.3, 128.6, 134.1, 138.0, 143.0.

IR (neat) 3250, 2966, 1719, 1636, 1603, 1493, 1452, 1245, 1178, 1017, 876, 735, 700 cm^{-1} .

2-Hydroxymethyl-1-phenyl-2-penten-1-one (6).

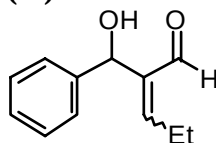


To a solution of 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-pentenol (0.238 g, 1.2 mmol) in benzene (5 mL) was added DDQ (0.272 g, 1.2 mmol) at room temperature. After stirring for 1 day, the reaction mixture was directly purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 5 : 1) to give 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-penten-1-one in 54% yield and 2-(hydroxyphenylmethyl)-2-penten-1-al in 11% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.90 (dq, J = 7.7, 7.5 Hz, 2H), 4.36 (d(br), J = 4.5 Hz, 2H), 6.01 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.48 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.59 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 7.0 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.5, 23.2, 65.8, 128.9, 129.4, 133.7, 137.3, 138.6, 151.0, 200.0.

IR (neat) 3308, 2970, 1647, 1599, 1580, 1452, 1383, 1319, 1241, 1174, 1100, 1019, 739, 708 cm^{-1} .

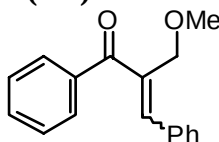
2-(Hydroxyphenylmethyl)-2-penten-1-al (6').

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.14 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 2.44 (ddq, $J = 7.4, 15.0, 7.5$ Hz, 1H), 2.52 (ddq, $J = 7.4, 15.0, 7.5$ Hz, 1H), 3.95-4.21 (br, 1H), 5.70 (br, 1H), 6.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.25-7.35 (m, 5H), 9.40 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 12.8, 22.6, 70.1, 125.7, 127.6, 128.6, 142.4, 142.5, 158.9, 196.6.

IR (neat) 3422, 2974, 1669, 1640, 1493, 1452, 1313, 1243, 1199, 1100, 1046, 891, 735, 700 cm^{-1} .
regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.12 (s, 1H) (at aldehyde proton).

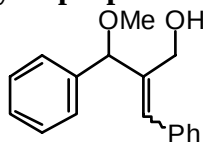
2-Methoxymethyl-1,3-diphenylpropenone (8a').

The titled compound was prepared for 1 day in 82% yield according to the procedure as described for 2-methoxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one (*vide infra*).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.41 (s, 3H), 4.33 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.08-7.16 (m, 10H), 7.29 (tm, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.42 (tm, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.87 (dm, $J = 7.5$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 58.7, 75.5, 128.1, 128.3, 128.5, 128.9, 129.5, 132.0, 133.4, 135.0, 136.1, 137.9, 199.3.

IR (neat) 2928, 1661, 1599, 1582, 1450, 1363, 1234, 1195, 1178, 1098, 963, 758, 739, 716 cm^{-1} .

2-Hydroxymethyl-1-methoxy-1,3-diphenyl-2-propene.

To a solution of 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-pentenol (0.533 g, 2.22 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) was added *tert*-butyldimethylsilyl chloride (0.332 g, 2.20 mmol). The reaction mixture was cooled at 0 $^\circ\text{C}$ and added triethylamine (0.44 mL, 3.16 mmol) at that temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction mixture was poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in Et_2O (10 mL) and added Ag_2O (7.957 g, 34.3 mmol) and methyl iodide (5 mL, 80.3 mmol). After stirring for 10 days under dark condition, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil. The filtrate was concentrated under reduced pressure and dissolved in THF (3 mL). To a solution of TBAF (*ca.* 2 mmol) in THF (4 mL) was added dropwise to that solution at -30 $^\circ\text{C}$ and gradually warmed up to 0 $^\circ\text{C}$. After stirring for 2 h, the reaction mixture was absorbed with silica-gel. The suspension was concentrated under reduced pressure and the residue was purified by silica-gel chromatography

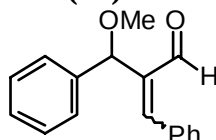
(hexane / ethyl acetate = 12 : 1) to give 2-hydroxymethyl-1-methoxy-1,3-diphenyl-2-propene in 23% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.50 (br, 1H), 3.32 (s, 3H), 4.00 (dd, J = 1.2, 13.8 Hz, 1H), 4.28 (dd, J = 1.2, 13.8 Hz, 1H), 5.38 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 7.24-7.37 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 56.7, 63.4, 80.2, 126.1, 127.2, 127.4, 128.4 (thresh high), 128.6, 130.6, 136.7, 139.7, 139.8.

IR (neat) 3316, 2932, 1493, 1450, 1189, 1156, 1091, 1077, 1031, 922, 754, 735, 700 cm^{-1} .

2-(Methoxyphenylmethyl)-3-phenylpropenal (8b).



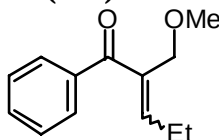
To a solution of oxalyl chloride (0.09 mL, 1.03 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added dropwise to DMSO (0.075 mL, 1.06 mmol) at -78°C . After stirring for 10 min at that temperature, to the reaction mixture was added dropwise to a solution of 2-hydroxymethyl-1-methoxy-1,3-diphenyl-2-propene (0.131 g, 0.515 mmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) and stirred for 10 min at that temperature. To the reaction mixture was slowly added triethylamine (0.4 mL, 2.8 mmol) at that temperature. After stirring for 15 min, the reaction mixture was gradually warmed up to room temperature. After stirring for 30 min at room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with Et_2O . The organic layer was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give 2-(methoxyphenylmethyl)-3-phenylpropenal in 71% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.34 (s, 3H), 5.67 (s, 1H), 7.23-7.58 (m, 10H), 7.63 (s, 1H), 9.69 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 57.2, 77.3, 126.5, 127.6, 128.4 (thresh high), 128.5, 130.2, 130.8, 133.7, 139.4, 150.6.

IR (neat) 3032, 2826, 1684, 1618, 1493, 1452, 1332, 1141, 1096, 913, 758, 741, 698 cm^{-1} .

2-Methoxymethyl-1-phenyl-2-penten-1-one (13a).



The titled compounds was prepared for 2 days in 94% yield according to the procedure as described for 2-methoxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one (*vide infra*).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.91 (quint, J = 7.5 Hz, 2H), 3.33 (s, 3H), 4.16 (d, J = 1.0 Hz, 2H), 5.97 (tt, J = 1.0, 7.5 Hz, 1H), 7.47 (tm, J = 7.6 Hz, 2H), 7.57 (tm, J = 7.4 Hz, 1H), 7.94 (dm, J = 8.0 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.5, 23.0, 58.3, 74.9, 128.7, 129.4, 133.4, 136.8, 137.2, 137.7, 199.0.

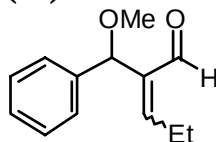
IR (neat) 2970, 1667, 1599, 1452, 1377, 1319, 1238, 1174, 1116, 1093, 963, 799 cm^{-1} .

regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.08 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 2.41 (quint, J = 7.7 Hz, 2H), 3.39 (s, 3H), 4.33 (s, 2H), 6.44 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.43 (tm, J = 7.2 Hz, 2H), 7.52 (tm, J = 6.9 Hz, 1H), 7.72 (dm, J = 7.2 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.5, 22.5, 58.6, 66.3, 128.2, 129.6, 131.9, 136.9, 138.3, 151.1, 197.8.

2-(Methoxyphenylmethyl)-2-penten-1-al (16).



To a solution of 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-pentenol (0.312g, 1.6 mmol) and *tert*-butyldimethylsilyl chloride (0.241g, 1.6 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) was added triethylamine (0.35 mL, 2.5 mmol) at 0 °C and then warmed up to room temperature. After stirring for 1 day, the reaction mixture was poured into sat. NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was roughly purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 30 : 1) to give the product (0.459 g). The obtained product was dissolved in Et_2O (8 mL), then Ag_2O (4.75 g, 20 mmol) and methyl iodide (4 mL, 65 mmol) was added to that solution. After stirring for 10 days, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil and concentrated under reduced pressure. The residue was roughly purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 70 : 1) to give the product (0.240 g). The obtained product was dissolved in THF (1 mL) and cooled at -35 °C. To that solution was added dropwise 1 *N* THF solution of TBAF (3 mL) at that temperature and gradually warmed up to room temperature. After stirring for total 3 h, to the reaction mixture was absorbed with silica-gel (*ca.* 3 g) and that suspension mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was roughly purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 20 : 1) to give the product (0.149 g). The obtained product was treated with Swern oxidation as follows: To a solution of oxalyl chloride (0.07 mL, 0.8 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) was cooled at -78 °C. To the solution was added dropwise to a solution of DMSO (0.1 mL, 1.4 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) at that temperature. After stirring for 20 min, to the mixture was added dropwise to a solution of the obtained product in CH_2Cl_2 (2 mL) at that temperature. After stirring for 15 min, to the mixture was slowly added triethylamine (0.51 mL, 3.7 mmol) at that temperature. After stirring for 30 min at that temperature, the reaction mixture was warmed up to room temperature. After stirring for more 30 min at room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 30 : 1) to give 2-(methoxyphenylmethyl)-2-penten-1-al in 40% yield in four steps and also to give 2-(methoxymethyl)-1-phenyl-2-penten-1-one in 14% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.02, (t, J = 7.5 Hz, 3H), 2.46 (sept, J = 7.8 Hz, 1H), 2.62 (sept, J = 7.8 Hz, 1H), 3.36 (s, 3H), 5.47 (s, 1H), 6.59 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.20-7.36 (m, 5H), 9.44 (s, 1H).

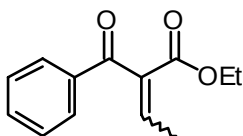
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 12.9, 22.9, 57.2, 77.0, 126.0, 127.2, 128.3, 140.7, 141.9, 160.1, 194.2.

IR (neat) 3032, 2974, 1686, 1642, 1493, 1454, 1197, 1100, 1031, 737, 700 cm^{-1} .

regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.77 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H) (at olefin part).

Ethyl 2-Ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate.



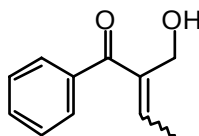
Knoevenagel reaction was carried out as follows: A mixture of ethyl benzoylacetate (0.65 mL, 3.8 mmol) and freshly-prepared acetaldehyde (0.248 g, 5.6 mmol) was cooled at $-5\text{ }^\circ\text{C}$. To the mixture was added a solution of piperidine (0.011 g, 0.11 mmol) in CH_3CN (1.25 mL) and stirred for 12 h at that temperature. The reaction mixture was poured into water including few drops of acetic acid, and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 30 : 1) to give ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate in 77% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.80 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.26 (q, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 15.6, 61.2, 128.7, 129.0, 133.6, 134.8, 136.7, 143.4, 164.3, 194.3.

IR (neat) 2986, 1723, 1676, 1599, 1450, 1352, 1234, 1135, 1062, 1019, 911, 716, 690 cm^{-1} .

2-Hydroxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one.



To a solution of diisopropylamine (0.218 mL, 1.6 mmol) in THF (1 mL) at $0\text{ }^\circ\text{C}$ was added 1.69 M hexane solution of *n*-butyllithium (0.89 mL, 1.5 mmol), and stirred for 5 min. To the solution was added DMPU (1.2 mL) and stirred for 10 min at that temperature. Then the mixture was cooled at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and stirred for additional 15 min. To the mixture was added a solution of ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenyl-propionate (0.329 g, 1.5 mmol) in THF (1 mL) and stirred at that temperature. After stirring for 15 min, a solution of *tert*-butyldimethylsilyl chloride (0.226 g, 1.5 mmol) in THF (1 mL) was added to the mixture and warmed up to room temperature. After stirring for 30 min, the reaction mixture was poured into a solution of hexane (20 mL) and water (7 mL). The organic layer was washed with brine, then dried over Na_2SO_4 . The mixture was filtered and the concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in Et_2O (5 mL). To the solution was added lithium aluminium hydride until silylated product was disappeared, and added $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and MgSO_4 . The reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil and concentrated under reduced pressure. The residue was dissolved in THF (5 mL) and cooled at $-40\text{ }^\circ\text{C}$. To a solution was added 1 N THF solution of TBAF (2 mL) at that temperature. After stirring for few minutes, the reaction mixture was poured into water and extracted with ethyl acetate. The organic

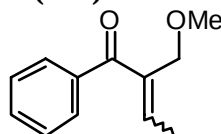
layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 3 : 1) to give 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one in 26% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.98 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.91 (br, 1H), 4.52 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 6.54 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.43 (tm, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.53 (tm, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.65 (dm, $J = 6.8$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.5, 57.7, 128.4, 129.5, 132.1, 138.1, 140.3, 144.5, 199.9.

IR (neat) 3326, 3064, 2888, 1634, 1599, 1578, 1448, 1386, 1160, 1073, 1013, 795, 702 cm^{-1} .

2-Methoxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one (13a).



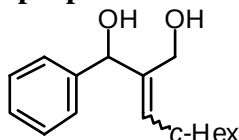
To a solution of 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one (70 mg, 0.4 mmol) was added Ag_2O (0.70 g, 3.0 mmol) and methyl iodide (0.28 mL, 4.5 mmol) at room temperature. After stirring for 2 days at that temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 3 : 1) to give 2-methoxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one in 73% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.99 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 3.39 (s, 3H), 4.34 (s, 2H), 6.57 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.41 (tm, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.51 (tm, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.69 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.7, 58.6, 66.0, 128.3, 129.6, 132.0, 138.4, 138.6, 145.1, 197.8.

IR (neat) 2928, 1653, 1599, 1448, 1386, 1272, 1193, 1102, 1021, 959, 915, 793, 704 cm^{-1} .

2-(Cyclohexylmethylidene)-1-phenyl-1,3-propanediol.



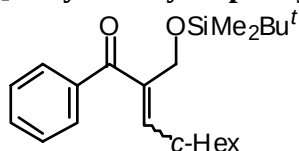
The titled compound was prepared in 45% yield according to the procedure as described for 2-benzylidene-1-phenyl-1,3-propanediol.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.05-1.20 (m, 6H), 1.52-1.91 (m, 4H), 2.21 (m, 2H), 3.50 (br, 1H), 3.88 (d(br), $J = 12.3$ Hz, 1H), 4.15 (d(br), $J = 12.3$ Hz, 1H), 5.46 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 5.81 (br, 1H), 7.22-7.39 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 25.77, 25.82, 25.9, 33.1, 33.4, 36.8, 66.1, 72.0, 125.6, 127.1, 128.4, 136.4, 138.3, 142.9.

IR (neat) 3292, 2926, 2854, 1450, 1325, 1241, 1176, 1112, 1081, 1025, 901, 737, 700 cm^{-1} .

2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxymethyl]-3-cyclohexyl-1-phenylpropenone.



The titled compound was prepared in 67% yield (two steps) according to the procedure as

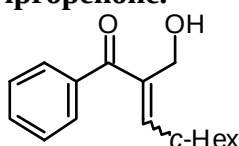
described for 2-benzylidene-1-phenyl-1,3-propanediol (for silylation) and 2-hydroxymethyl-1-phenyl-2-penten-1-one (for DDQ oxidation).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ -0.27 (s, 6H), 0.80 (s, 9H), 0.96-1.11 (m, 6H), 1.50-1.59 (m, 4H), 1.88 (m, 1H), 4.35 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 5.71 (dt, $J = 10.5, 1.2$ Hz, 1H), 7.44 (tm, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.52 (tm, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.94 (dm, $J = 8.4$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -5.4, 18.3, 25.4, 25.8, 32.7, 38.2, 65.5, 128.4, 129.4, 133.1, 137.4, 137.9, 138.0, 152.0, 199.6.

IR (neat) 2932, 2858, 1669, 1601, 1473, 1464, 1450, 1390, 1363, 1315, 1257, 1222, 1174, 1118, 1075, 1007, 948, 837, 777, 712 cm^{-1} .

3-Cyclohexyl-2-hydroxymethyl-1-phenylpropenone.



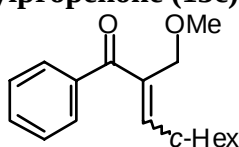
The titled compound was prepared in 89% yield according to the procedure as described for 2-hydroxymethyl-1,3-diphenylpropenone.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.00-1.60 (m, 10H), 1.88 (m, 1H), 4.33 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 5.80 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 7.47 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.50 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.92 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 25.9, 25.7, 32.4, 32.5, 38.4, 65.7, 128.7, 129.3, 133.5, 137.6, 140.4, 199.8.

IR (neat) 3278, 2928, 1647, 1599, 1450, 1381, 1313, 1226, 1176, 1100, 1027, 948, 901, 739, 714, 690, 659 cm^{-1} .

3-Cyclohexyl-2-methoxymethyl-1-phenylpropenone (13c).



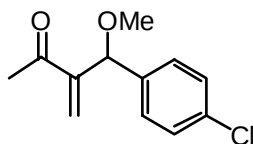
The titled compound was prepared in 81% yield according to the procedure as described for 2-methoxymethyl-1-phenyl-2-buten-1-one.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.05 (m, 6H), 1.58 (m, 4H), 1.93 (m, 1H), 3.31 (s, 3H), 4.12 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 5.77 (dt, $J = 10.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.46 (tm, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.57 (tm, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.93 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 25.3, 25.7, 32.6, 38.4, 58.3, 75.0, 128.6, 129.3, 133.3, 135.5, 137.6, 140.7, 198.9.

IR (neat) 2928, 2854, 1667, 1599, 1450, 1313, 1255, 1224, 1174, 1093, 977, 948, 899, 739, 716, 690 cm^{-1} .

3-[(*p*-Chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one (19d).



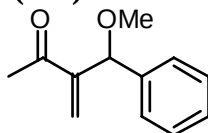
To a solution of 3-[(*p*-chlorophenyl)hydroxymethyl]-3-buten-2-one (0.169 g, 0.8 mmol) in Et₂O (2 mL) was added Ag₂O (1.84 g, 7.9 mmol) and methyl iodide (1.5 mL, 24 mmol) at room temperature. After stirring for 1 week at that temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite and florisil and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give 3-[(*p*-chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one in 75% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.29 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 6.15 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 7.28 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 26.3, 57.0, 79.1, 125.1, 128.5, 128.8, 133.5, 138.7, 149.2, 198.4.

IR (neat) 2936, 2826, 1680, 1491, 1408, 1371, 1284, 1199, 1093, 1017, 951, 851, 828 cm⁻¹.

3-(Methoxyphenylmethyl)-3-buten-2-one (19a).



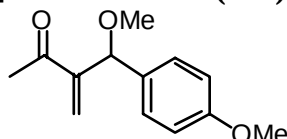
The titled compound was prepared for 1 week in 74% yield according to the procedure as described for 3-[(*p*-chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.28 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 5.24 (s, 1H), 6.11 (d, *J* = 0.6 Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 7.22-7.36 (m, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 26.4, 57.0, 79.7, 124.9, 127.4, 127.5, 128.3, 140.0, 149.5, 198.5.

IR (neat) 2990, 2826, 1680, 1456, 1394, 1371, 1286, 1261, 1199, 1096, 971, 949, 756, 700 cm⁻¹.

3-[Methoxy(*p*-methoxyphenyl)methyl]-3-buten-2-one (19b).



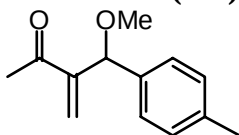
The titled compound was prepared for 2 days in 78% yield according to the procedure as described for 3-[(*p*-chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.28 (s, 3H), 3.27 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 5.18 (s, 1H), 6.12 (br, 1H), 6.15 (s, 1H), 6.85 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 26.4, 55.2, 56.8, 79.4, 113.7, 124.4, 128.7, 131.9, 149.6, 159.2, 198.6.

IR (neat) 2938, 1682, 1611, 1514, 1458, 1371, 1303, 1249, 1176, 1094, 1036, 951, 833, 629 cm⁻¹.

3-[Methoxy(*p*-methylphenyl)methyl]-3-buten-2-one (19c).



The titled compound was prepared for 1 week in 84% yield according to the procedure as

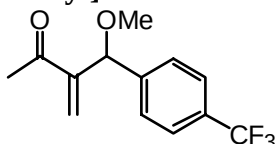
described for 3-[(*p*-chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.27 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 3.28 (s, 3H), 5.20 (s, 1H), 6.11 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 6.15 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21.2, 26.4, 56.9, 79.6, 124.6, 127.3, 129.0, 136.9, 137.4, 149.6, 198.5.

IR (neat) 2928, 1682, 1437, 1369, 1286, 1094, 949, 822, 791 cm^{-1} .

3-[(*p*-Trifluoromethylphenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one (19e).



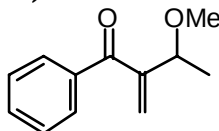
The titled compound was prepared for 8 days in 60% yield according to the procedure as described for 3-[(*p*-chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.29 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 5.29 (s, 1H), 6.19 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 6.22 (s, 1H), 7.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.1, 57.1, 79.1, 124.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 270.6$ Hz), 125.3 (q, $J_{\text{C-C2-F}} = 3.6$ Hz), 125.6, 127.6, 129.9 (q, $J_{\text{C-C-F}} = 31.5$ Hz), 144.4, 148.9, 198.3.

IR (neat) 2942, 1682, 1419, 1371, 1325, 1166, 1125, 1067, 1019, 955, 837 cm^{-1} .

2-(Methoxyethyl)-1-phenylpropenone (19h).



The titled compound was prepared for 2 days in 66% yield according to the procedure as described for 3-[(*p*-chlorophenyl)methoxymethyl]-3-buten-2-one.

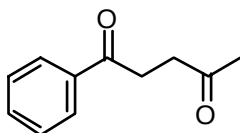
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.35 (d, $J = 5.7$ Hz, 3H), 3.37 (s, 3H), 4.44 (q, $J = 5.7$ Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 7.45 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.56 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.78 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21.1, 56.9, 75.6, 124.1, 128.3, 129.6, 132.5, 137.7, 149.5, 197.5.

IR (neat) 2988, 2934, 2828, 1655, 1599, 1450, 1373, 1357, 1290, 1174, 1120, 1075, 977, 760, 737, 698 cm^{-1} .

General Procedure for Photoreaction.

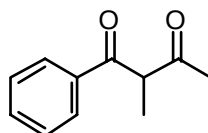
A solution of 3-(hydroxyphenylmethyl)-3-buten-2-one (0.0265 g, 0.15 mmol) in deaerated benzene (15 mL) was irradiated with high-pressure mercury lamp for 6 h. Then the solution was concentrated under reduced pressure, and purified by silica-gel chromatography (otherwise noted).

1-Phenyl-1,4-pentanedione (2a).

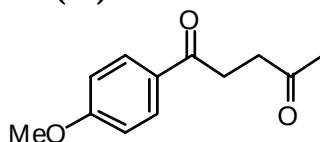
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.26 (s, 3H), 2.89 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.28 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.46 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.57 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.00 (tm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 30.1, 32.4, 37.1, 128.2, 128.7, 133.3, 136.8, 198.8, 207.6.

IR (neat) 2916, 1717, 1686, 1599, 1450, 1400, 1363, 1245, 1214, 1164, 1002, 963, 746, 690 cm^{-1} .

2-Methyl-1-phenyl-1,3-butanedione (3h).

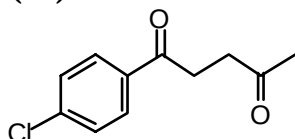
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.46 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 2.16 (s, 3H), 4.49 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.49 (tm, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.61 (tm, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.98 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

1-(*p*-Methoxyphenyl)-1,4-pentanedione (2c).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.26 (s, 3H), 2.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.24 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 6.97 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 30.2, 32.1, 37.2, 55.5, 113.8, 129.8, 130.4, 163.6, 197.1, 207.6.

IR (neat) 2918, 2844, 1717, 1676, 1603, 1576, 1514, 1421, 1361, 1313, 1247, 1216, 1172, 1114, 1031, 996, 965, 835, 768 cm^{-1} .

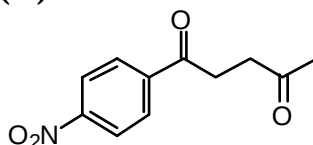
1-(*p*-Chlorophenyl)-1,4-pentanedione (2d).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.26 (s, 3H), 2.89 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.24 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.44 (dm, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.92 (dm, $J = 8.4$ Hz, 2H).

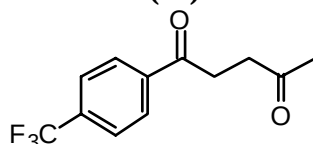
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 30.1, 32.4, 37.1, 129.0, 129.5, 135.0, 139.7, 197.4, 207.2.

IR (neat) 1711, 1673, 1593, 1410, 1284, 1214, 1106, 1094, 1048, 1011, 849, 830, 750 cm^{-1} .

mp. 69-71 $^{\circ}\text{C}$

1-(*p*-Nitrophenyl)-1,4-pentanedione (2f).

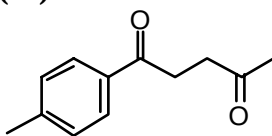
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.27 (s, 3H), 2.94 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H).

1-(*p*-Trifluoromethylphenyl)-1,4-pentanedione (2e).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.27 (s, 3H), 2.92 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.28 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 30.1, 32.7, 37.0, 123.7 (q, $J_{\text{C-F}} = 271.7$ Hz), 125.7 (q, $J_{\text{C-C2-F}} = 3.6$ Hz), 128.4, 134.5 (q, $J_{\text{C-C-F}} = 32.7$ Hz), 139.4, 197.7, 208.9.

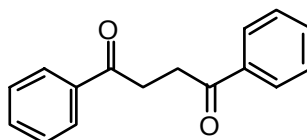
IR (neat) 1711, 1684, 1408, 1328, 1172, 1133, 1110, 1069, 859, 845 cm^{-1} .

1-(*p*-Methylphenyl)-1,4-pentanedione (2c).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.25 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.87 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 3.25 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21.7, 30.2, 32.4, 37.2, 128.2, 129.3, 134.3, 144.0, 198.2, 207.5.

IR (neat) 2922, 1717, 1684, 1408, 1359, 1245, 1209, 1183, 1164, 1002, 818 cm^{-1} .

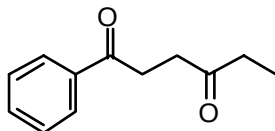
1,4-Diphenyl-1,4-butanedione (2g).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.47 (s, 4H), 7.48 (tm, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.58 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.04 (dm, $J = 6.9$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 32.6, 128.3, 128.7, 133.3, 136.9, 198.9.

IR (neat) 2910, 1680, 1595, 1448, 1398, 1375, 1354, 1226, 1181, 1067, 990, 775, 737, 694 cm^{-1} .

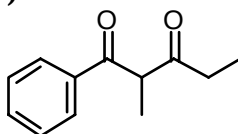
mp. 142-144 $^{\circ}\text{C}$.

1-Phenyl-1,4-hexanedione (2i).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.10 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.57 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.30 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 7.46 (t(br), $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.57 (t(br), $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.99 (d(br), $J = 7.5$ Hz, 2H).

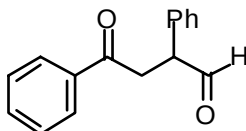
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 7.9, 32.5, 35.9, 36.2, 128.1, 128.6, 133.2, 136.8, 198.9, 210.2.

IR (neat) 2978, 2914, 1717, 1686, 1599, 1582, 1450, 1404, 1539, 1236, 1212, 1181, 1154, 1116, 1027, 992, 750, 690 cm^{-1} .

2-Methyl-1-phenyl-1,3-pentanedione (3i).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.02 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.45 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 2.41 (dq, $J = 18.3, 7.2$ Hz, 1H), 2.56 (dq, $J = 18.3, 6.0$ Hz, 1H), 4.51 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.49 (tm, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.60 (tm, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.97 (dm, $J = 8.1$ Hz, 2H).

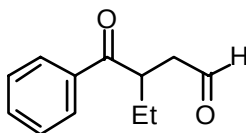
IR (neat) 2982, 2929, 1717, 1676, 1599, 1450, 1377, 1330, 1212, 1106, 971, 688 cm^{-1} .

2,4-Diphenyl-4-butanon-1-al (5).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.23 (dd, $J = 4.9, 18.0$ Hz, 1H), 3.95 (dd, $J = 8.5, 18.0$ Hz, 1H), 4.46 (dd, $J = 4.9, 8.5$ Hz, 1H), 7.26-7.59 (m, 8H), 7.98 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H), 9.81 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 39.5, 53.8, 128.0, 128.2, 128.5, 128.7, 129.2, 129.4, 133.4, 135.5, 197.4, 199.1.

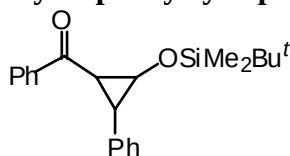
IR (neat) 3064, 2926, 2828, 1723, 1684, 1601, 1582, 1495, 1452, 1361, 1245, 1209, 1104, 1077, 1031, 990, 876, 752, 700 cm^{-1} .

3-Ethyl-4-phenyl-4-butanon-1-al (7).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.57 (m, 1H), 1.78 (m, 1H), 2.66 (dd, $J = 4.5, 18.4$ Hz, 1H), 3.17 (dd, $J = 9.0, 18.4$ Hz, 1H), 3.91 (m, 1H), 7.48 (tm, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.56 (tm, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.98 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H), 9.81 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 11.5, 25.5, 41.5, 45.0, 128.5, 128.8, 133.2, 136.6, 200.6, 202.4.

IR (neat) 2970, 1723, 1682, 1599, 1450, 1386, 1249, 1224, 1199, 975, 698 cm^{-1} .

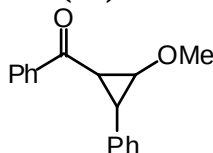
1-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-2-benzoyl-3-phenylcyclopropane (9a).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.17 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 3.10 (dd, $J = 4.8, 10.6$ Hz, 1H), 3.26 (dd, $J = 3.3, 10.6$ Hz, 1H), 4.63 (dd, $J = 3.3, 4.8$ Hz, 1H), 7.10-7.30 (m, 5H), 7.42 (tm, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.52 (tm, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.91 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -4.8, 18.1, 25.9, 36.3 ($J_{\text{C-H}} = 162.6$ Hz), 39.5 ($J_{\text{C-H}} = 158.9$ Hz), 59.4 ($J_{\text{C-H}} = 182.0$ Hz), 126.9, 128.0, 128.2, 128.6, 129.1, 132.7, 134.6, 138.5, 195.0.

IR (neat) 2958, 2862, 1669, 1450, 1433, 1361, 1257, 1226, 1180, 1133, 959, 837, 781, 725 cm^{-1} .

FAB-MS $m/z = 353$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 295 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

2-Benzoyl-1-methoxy-3-phenylcyclopropane (9d).

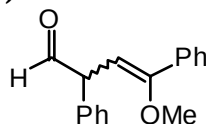
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.18 (dd, $J = 4.8, 10.5$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J = 3.3, 10.8$ Hz, 1H), 3.49 (s, 3H), 4.47 (dd, $J = 3.3, 4.8$ Hz, 1H), 7.20 (m, 5H), 7.44 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.53 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.93 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 34.2 ($J_{\text{C-H}} = 161.3$ Hz), 37.9 ($J_{\text{C-H}} = 159.0$ Hz), 58.4, 66.4 ($J_{\text{C-H}} = 183.2$ Hz), 127.1, 128.6, 129.2, 132.9, 134.2, 138.2, 194.8.

IR (neat) 3030, 2936, 1669, 1624, 1580, 1497, 1450, 1419, 1361, 1205, 1120, 1006, 928, 760, 727, 696, 652 cm^{-1} .

diastereomer (**9d_i**).

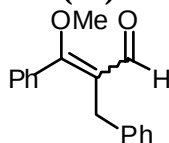
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.03 (dd, $J = 5.9, 6.7$ Hz, 1H), 3.24 (dd, $J = 2.4, 5.9$ Hz, 1H), 4.02 (dd, $J = 2.4, 6.7$ Hz, 1H) (at cyclopropane part).

2,4-Diphenyl-4-methoxy-3-buten-1-al (10).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.78 (s, 3H), 4.30 (dd, $J = 2.0, 9.9$ Hz, 1H), 5.08 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 7.19-7.40 (m, 10H), 9.62 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H).

IR (neat) 2936, 1723, 1694, 1603, 1493, 1452, 1375, 1265, 1203, 1075, 1031, 760, 700 cm^{-1} .

3-Methoxy-3-phenyl-2-phenylmethylpropenal (11).

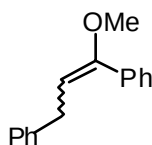
This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.50 (s, 3H), 3.75 (s, 2H), 6.95-7.51 (m, 10H), 9.21 (s, 1H).

regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.40 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 6.95-7.51 (m, 10H), 10.41 (s, 1H).

IR (neat) 3030, 2948, 1655, 1615, 1595, 1493, 1454, 1313, 1197, 1123, 1075, 982, 886, 781, 725, 700 cm^{-1} .

1,3-Diphenyl-1-methoxypropen (12).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

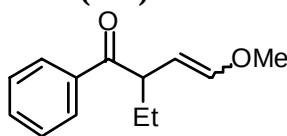
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.43 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.63 (s, 3H), 4.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.19-7.40 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 35.5, 55.2, 98.6, 126.0, 126.2, 128.17, 128.21, 128.5, 128.7, 136.2, 142.3, 156.5.

regioisomer (minor).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.57 (s, 3H), 3.63 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 5.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.19-7.40 (m, 10H).

IR (neat) 3062, 2938, 1653, 1603, 1495, 1454, 1375, 1228, 1203, 1123, 1075, 1031, 772, 733 cm^{-1} .

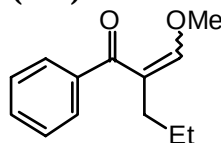
2-Ethyl-4-methoxy-1-phenyl-3-buten-1-one (14a).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.59 (ddq, $J = 7.9, 13.5, 7.4$ Hz, 1H), 1.90, (ddq, $J = 6.5, 13.5, 7.4$ Hz, 1H), 3.51 (s, 3H), 3.80 (ddd, $J = 6.5, 7.9, 9.5$ Hz, 1H), 4.79 (dd, $J = 9.5, 12.8$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 7.46 (tm, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.56 (tm, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.97 (dm, $J = 8.3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 11.8, 26.4, 47.9, 55.9, 101.8, 128.5, 127.8, 132.9, 136.9, 149.3, 202.0.

IR (neat) 2932, 1684, 1653, 1599, 1450, 1263, 1214, 1160, 1104, 1004, 942, 843, 797, 794 cm^{-1} .

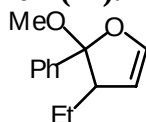
3-Methoxy-1-phenyl-2-propylpropenone (15a).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.49 (sext, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.41 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.87 (s, 1H), 7.34-7.56 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 21.7, 25.6, 61.5, 122.3, 128.1, 128.7, 130.7, 140.3, 154.2, 196.9.

IR (neat) 2934, 1624, 1578, 1448, 1323, 1241, 1143, 990, 942, 797, 721, 700, 658 cm^{-1} .

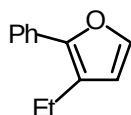
2,3-Dihydro-3-ethyl-2-methoxy-2-phenylfuran (17).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.58 (ddq, $J = 9.9, 14.8, 7.5$ Hz, 1H), 1.83 (ddq, $J = 5.4, 7.5, 14.8$ Hz, 1H), 2.76 (m, 1H), 3.18 (s, 3H), 5.08 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 6.48 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 7.29-7.49 (m, 5H).

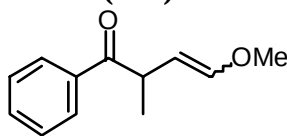
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.0, 20.7, 51.0, 56.5, 104.6, 111.5, 121.6, 125.9, 128.0, 128.5, 142.8.

IR (neat) 2968, 1624, 1450, 1296, 1220, 1154, 1064, 1031, 953, 895, 760, 702 cm^{-1} .

3-Ethyl-2-phenylfuran (18).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 2.71 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.40 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.27 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.41 (tm, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.61 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

IR (neat) 2970, 1607, 1512, 1489, 1162, 1067, 890, 766, 692 cm^{-1} .

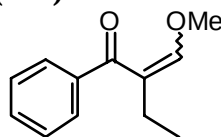
4-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-3-buten-1-one (14b).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.32 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 3.50 (s, 3H), 4.06 (dq, $J = 9.0, 6.7$ Hz, 1H), 4.87 (dd, $J = 9.0, 12.9$ Hz, 1H), 6.47 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 7.46 (tm, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.56 (tm, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.98 (dm, $J = 7.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.9, 40.3, 55.9, 103.5, 128.7, 128.8, 133.1, 136.4, 149.0, 202.3.

IR (neat) 2970, 2934, 1686, 1651, 1626, 1450, 1373, 1328, 1259, 1220, 1162, 1102, 973, 938, 795, 708 cm^{-1} .

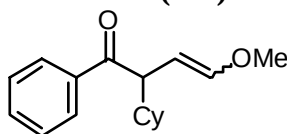
2-Ethyl-3-methoxy-1-phenylpropenone (15b).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 2.44 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 6.85 (s, 1H), 7.41 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.2, 29.8, 61.6, 123.8, 128.1, 128.7, 130.7, 140.3, 163.9, 196.7.

IR (neat) 2928, 1734, 1624, 1448, 1383, 1325, 1243, 1143, 1073, 988, 868, 725, 698, 656 cm^{-1} .

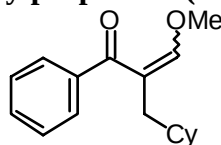
2-Cyclohexyl-4-Methoxy-1-phenyl-3-buten-1-one (14c).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.80-1.86 (m, 11H), 3.51 (s, 3H), 3.66 (dd, $J = 8.4, 10.0$ Hz, 1H), 4.76 (dd, $J = 10.0, 12.9$ Hz, 1H), 6.38 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 7.45 (tm, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.55 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.95 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.3, 26.5, 30.3, 32.1, 40.4, 55.9, 100.8, 128.4, 128.6, 132.9, 137.6, 149.2, 202.6.

IR (neat) 2928, 2856, 1682, 1653, 1450, 1286, 1226, 1203, 1156, 1108, 938, 835, 714, 688 cm^{-1} .

2-(Cyclohexylmethyl)-3-methoxy-1-phenylpropenone (15c).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.98-1.71 (m, 11H), 2.35 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 6.89 (s, 1H), 7.40-7.57 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 26.4, 26.7, 31.0, 33.4, 37.1, 61.5, 121.1, 128.2, 128.8, 130.7, 140.3, 164.3, 197.0.

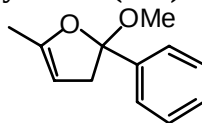
IR (neat) 2926, 2854, 1626, 1448, 1319, 1243, 1143, 990 cm^{-1} .

General Procedure for Photoreaction of Methyl Ether.

A solution of 3-(methoxyphenylmethyl)-3-buten-2-one (0.0294 g, 0.15 mmol) in deaerated benzene (15 mL) was irradiated with high-pressure mercury lamp for 6 h. Then the solution was concentrated under reduced pressure, and purified by silica-gel chromatography (otherwise noted). When the aromatization proceeds after irradiation, to the reaction mixture was added TMSOTf (0.03

mL, 0.16 mmol) and triethylamine (0.03 mL, 0.22 mmol) and filtered through a pad of Celite and florisil. After evaporation, the residue was purified by silica-gel chromatography.

2,3-Dihydro-2-methoxy-5-methyl-2-phenylfuran (20a).



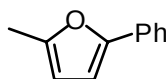
This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.94 (m, 3H), 2.75 (dq, $J = 16.2, 2.4$ Hz, 1H), 2.93 (dq, $J = 16.2, 2.1$ Hz, 1H), 3.20 (s, 3H), 4.64 (m, 1H), 7.30-7.40 (m, 3H), 7.48 (dm, $J = 6.6$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.8, 44.9, 50.5, 94.7, 111.5, 125.9, 128.0, 128.4, 141.8, 153.1.

IR (neat) 3066, 1684, 1450, 1278, 1251, 1189, 1168, 1122, 1046, 982, 930, 864, 764, 700 cm^{-1} .

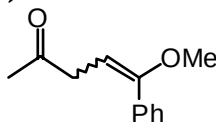
5-Methyl-2-phenylfuran (21a).



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.37 (s, 3H), 6.05 (m, 1H), 6.53 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.21 (tm, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.35 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.62 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.8, 105.9, 107.7, 123.4, 126.8, 128.6, 131.3, 152.0, 152.3.

5-Methoxy-5-phenyl-4-penten-2-one (22a).



This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.10 (s, 3H), 3.18 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 4.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.26-7.50 (m, 5H).

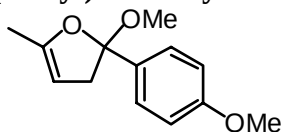
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 29.5, 42.6, 55.3, 91.5, 126.5, 128.3, 128.6, 135.9, 158.0, 207.5.

IR (neat) 2942, 1717, 1653, 1448, 1359, 1241, 1162, 1125, 1077, 1029, 772, 702 cm^{-1} .

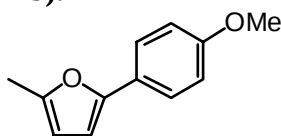
regioisomer (minor).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.22 (s, 3H), 3.40 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.51 (s, 3H), 5.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.26-7.50 (m, 5H).

2,3-Dihydro-2-methoxy-2-(p-methoxyphenyl)-5-methylfuran (20b).



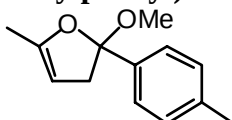
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.94 (br, 3H), 2.74 (dq, $J = 16.3, 2.4$ Hz, 1H), 2.91 (dq, $J = 16.3, 2.4$ Hz, 1H), 3.19 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 4.64 (br, 1H), 6.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H).

2-(*p*-Methoxyphenyl)-5-methylfuran (21b).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.36 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 6.02 (dq, $J = 3.1, 1.2$ Hz, 1H), 6.39 (d(br), $J = 3.1$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.8, 55.4, 104.3, 107.5, 114.1, 124.5, 124.8, 151.3, 152.4, 158.7.

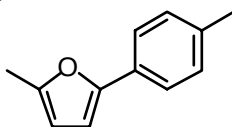
IR (neat) 2924, 1622, 1582, 1557, 1502, 1464, 1441, 1294, 1251, 1176, 1023, 832, 781, 600 cm^{-1} .

2,3-Dihydro-2-methoxy-5-methyl-2-(*p*-methylphenyl)furan (20c).

This compound was purified by neutral silica-gel column chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.94 (m, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.74 (dq, $J = 16.2, 2.4$ Hz, 1H), 2.92 (dq, $J = 16.2, 2.1$ Hz, 1H), 3.19 (s, 3H), 4.63 (m, 1H), 7.17 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H).

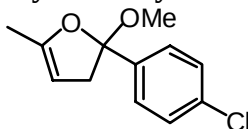
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.8, 21.2, 45.0, 50.4, 94.7, 111.3, 125.8, 129.0, 137.6, 138.8, 153.0.

2-(*p*-Methylphenyl)-5-methylfuran (21c).

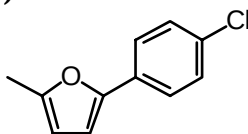
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.35 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 6.03 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 6.47 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.8, 21.3, 105.1, 107.6, 123.4, 128.6, 129.3, 136.6, 151.6, 152.6.

IR (neat) 2926, 1555, 1499, 1437, 1261, 1065, 1023, 959, 920, 818, 779 cm^{-1} .

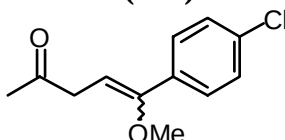
2,3-Dihydro-2-(*p*-chlorophenyl)-2-methoxy-5-methylfuran (20d).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6) δ 1.70 (dt, $J = 1.2, 2.3$ Hz, 3H), 2.56 (dq, $J = 16.2, 2.3$ Hz, 1H), 2.92 (dq, $J = 16.2, 2.3$ Hz, 1H), 3.08 (s, 3H), 4.40 (m, 1H) (detectable).

2-(*p*-Chlorophenyl)-5-methylfuran (21d).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.36 (s, 3H), 6.05 (m, 1H), 6.52 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 7.32 (dm, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.55 (dm, $J = 8.7$ Hz, 2H).

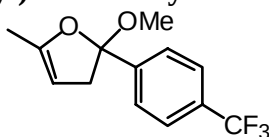
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.8, 106.4, 107.9, 124.6, 128.9, 129.8, 132.3, 151.3, 152.4.

5-(*p*-Chlorophenyl)-5-methoxy-4-penten-2-one (22d).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (s, 3H), 3.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 4.90 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.27 (dm, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.35 (dm, $J = 8.9$ Hz, 2H).

IR (neat) 2906, 1717, 1491, 1375, 1359, 1160, 1125, 1093, 1015, 839 cm^{-1} .

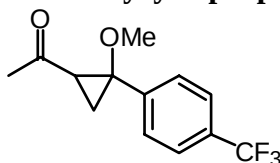
2,3-Dihydro-2-(*p*-trifluoromethylphenyl)-2-methoxy-5-methylfuran (20e).

This compound was purified by neutral silica-gel chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.96 (td, $J = 2.4, 1.2$ Hz, 3H), 2.72 (dq, $J = 16.4, 2.4$ Hz, 1H), 2.95 (dq, $J = 16.4, 2.4$ Hz, 1H), 3.20 (s, 3H), 4.66 (br, 1H), 7.59 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.7, 44.7, 50.5, 94.7, 110.5, 124.22 (q, $J_{\text{C-F}} = 270.6$ Hz), 125.4 (q, $J_{\text{C-C2-F}} = 3.6$ Hz), 126.4, 130.3 (q, $J_{\text{C-C-F}} = 31.6$ Hz), 145.8, 153.2.

IR (neat) 2928, 1686, 1624, 1410, 1328, 1280, 1168, 1127, 1069, 1049, 988, 928, 843 cm^{-1} .

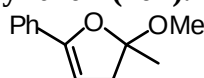
2-Acetyl-3-(*p*-trifluoromethylphenyl)-1-methoxycyclopropane (23).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.53 (dd, $J = 5.7, 9.2$ Hz, 1H), 2.03 (dd, $J = 5.7, 6.9$ Hz, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.75 (dd, $J = 6.9, 9.2$ Hz, 1H), 3.15 (s, 3H), 7.47 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.0 (t, $J_{\text{C-H}} = 162.5$ Hz), 31.6, 38.7 (d, $J_{\text{C-H}} = 162.6$ Hz), 55.0, 72.3, 124.1 (q, $J_{\text{C-F}} = 270.6$ Hz), 125.2 (q, $J_{\text{C-C2-F}} = 3.7$ Hz), 129.3, 130.3 (q, $J_{\text{C-C-F}} = 31.5$ Hz), 138.4, 202.5.

IR (neat) 2942, 1705, 1414, 1379, 1325, 1168, 1127, 1067, 1017, 839 cm^{-1} .

2,3-Dihydro-2-methoxy-2-methyl-5-phenylfuran (20h).



This compound was purified by florisil chromatography.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.65 (s, 3H), 2.77 (dd, $J = 2.7, 17.5$ Hz, 1H), 2.87 (dd, $J = 2.7, 17.5$, 1H), 3.33 (s, 3H), 5.33 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 7.28-7.33 (m, 3H), 7.59 (dm, $J = 6.3$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 25.3, 40.7, 49.6, 94.5, 110.2, 125.1, 128.1, 128.3, 128.4, 128.6, 130.8.

IR (neat) 2940, 1719, 1688, 1450, 1381, 1317, 1278, 1222, 1065, 1044, 1023, 843, 770, 717 cm^{-1} .

Quantum Yield Determination.

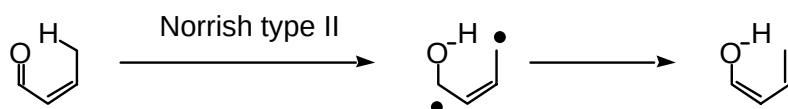
A standard actinometer of valerophenone ($\Phi_{\text{acetophenone}} = 0.33$ at 313 nm^1) was used for the quantum yield determination of the photochemical carbon skeletal rearrangement of **1a** and **1h**. The monochromatized light of $\lambda = 313$ nm was obtained from a Shimadzu SP-200 with a Shimadzu Monochromator Grating 2700 Grooves/MM. The amount of acetophenone formed by the photoreaction of 0.05 M benzene solution of valerophenone for 15 min was measured by using 2-phenyl-propan-2-ol as an internal standard with LC (hexane / ethyl acetate = 10 : 1, flow rate = 1.0 mL/min, detected at 254 nm; $t_R = 4.8$ (valerophenone), $t_R = 8.3$ (acetophenone), $t_R = 21.4$ (2-phenyl-propan-2-ol): relative intensity; valerophenone : acetophenone : 2-phenyl-propan-2-ol = 7.40 : 6.94 : 1). Thus, the light intensity of this monochromatized light of $\lambda = 313$ nm was determined as 2.3×10^{-8} [einstein s^{-1}]. Next, 0.05 M benzene solution of **1a** and **1h** with 2-phenyl-propan-2-ol were irradiated for 15 min as the same condition as that of valerophenone, respectively. The amount of **2a** formed by the photoreaction was measured with LC (hexane / ethyl acetate = 3 : 1, flow rate = 1.0 mL/min, detected at 254 nm; $t_R = 13.4$ (**1a**), $t_R = 13.1$ (**1h**), $t_R = 11.4$ (**2a**), $t_R = 7.4$ (2-phenyl-propan-2-ol): relative intensity; **1a** : **1h** : **2a** : 2-phenyl-propan-2-ol = 2.21 : 42.48 : 6.62 : 1). The relative absorption coefficients at 313 nm were estimated as follows by using the relative intensity of LC at 313 nm; valerophenone : **1a** : **1h** = 1 : 1.63 : 0.66. Thus, the quantum yields of **1a** and **1e** were calculated to be ca. 0.1, as (the amount of **2a** [mol]) $\times$ (relative absorption coefficients at 313 nm) / (2.3×10^{-8} [einstein s^{-1}] $\times$ (15 $\times$ 60) [s]). The quantum yields were the averages of three measurements.

1 Lewis, F. D.; Hilliard, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3852.

第3章 Norrish Type II 反応を活用した電子環状光反応

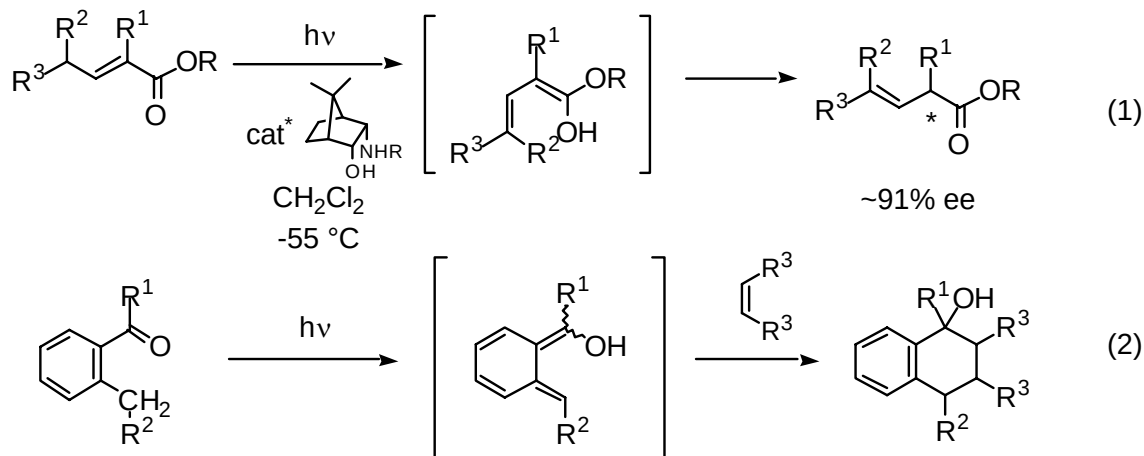
3-1 はじめに

α,β -不飽和カルボニル化合物の光化学は、カルボニル基やオレフィンの光反応のハイブリッドとして特徴づけられるものが多い¹。そのうち筆者は、種々報告されている α,β -不飽和カルボニル化合物の光反応のうち、Norrish type II 反応を経るジエノール生成反応に注目した (Scheme 1)。



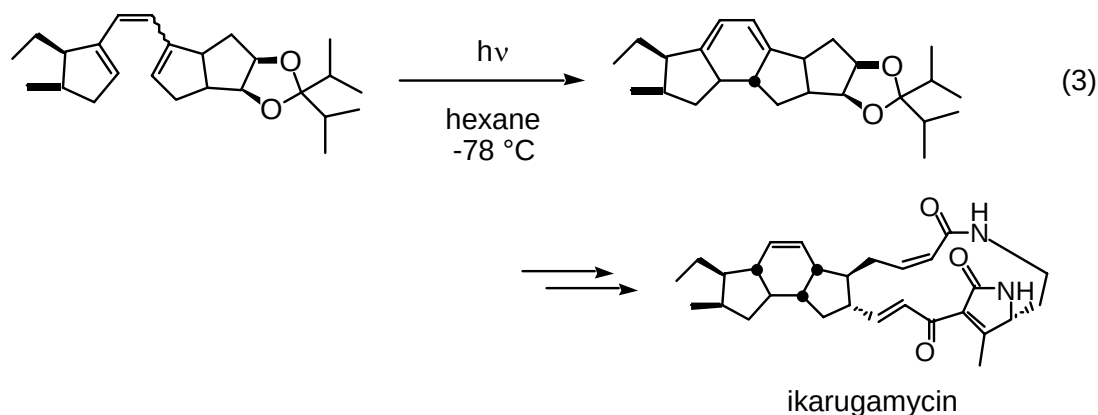
Scheme 1

ここで得られるジエノールは、エノールとジエンの両方の反応性を有している。実際にこのジエノールを用いて、エノールとしての反応であるカルボニル基の α -位での不斉プロトン化反応や、ジエンとしての反応であるオレフィン類との Diels-Alder 反応が報告されている (式 1、2)²。

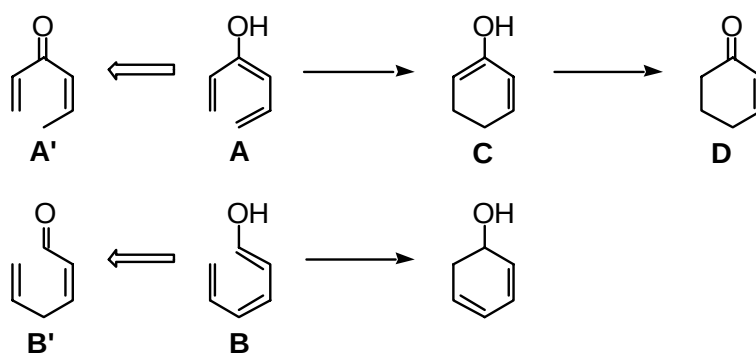


すなわち、カルボニル基とオレフィンの反応性を光照射によってエノールとジエンの反応性へと変化させることが可能であるといえる。そこで、このジエノールのジエンという性質に着目し、さらにオレフィンを導入することにより得られる共役トリエノールを用いた電子環状光反応について検討することにした。

電子環状光反応は古くから知られている反応であり³、Whitesell らにより ikarugamycin 合成において利用されていることからわかるように^{3h}、環構築法として有機合成上有用な反応である（式3）。



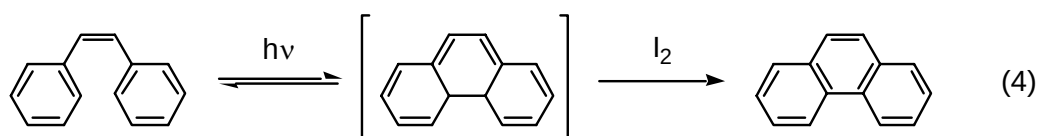
ジェノールに対してオレフィンを導入して共役トリエノールとするには、以下に示した2つの形式 (**A**, **B**) が考えられる (Scheme 2)。



Scheme 2

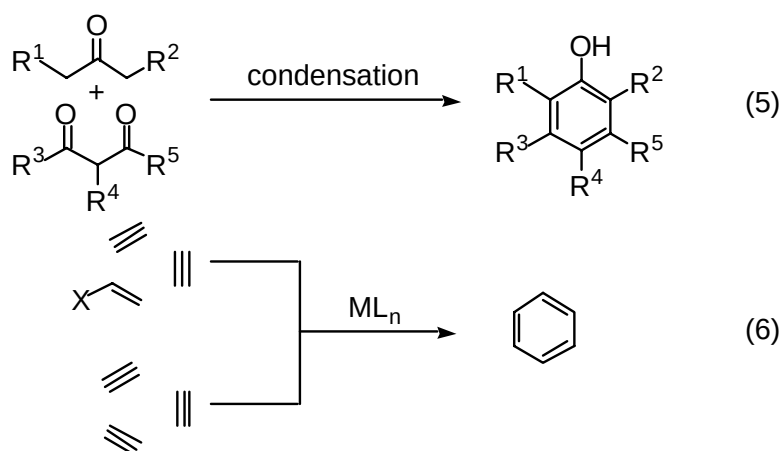
このうち、**B** の出発物質 (**B'**) は、オレフィンが共役系から孤立しているため、化学的に不安定であると考えられる。一方、**A** の出発物質 (**A'**) は交差共役系であり、化学的に安定であると考えられる。そこで、合成上の扱い易さを考慮して **A** の構造を利用した反応について検討することにした。

電子環状反応を行う際、問題となるのは可逆反応であるという点である。電子環状光反応では多くの系において開環体が主生成物として得られている。この可逆反応を閉環体へと進行させる方法として、酸化剤を加えることによる芳香環化が報告されている（式4）⁴。

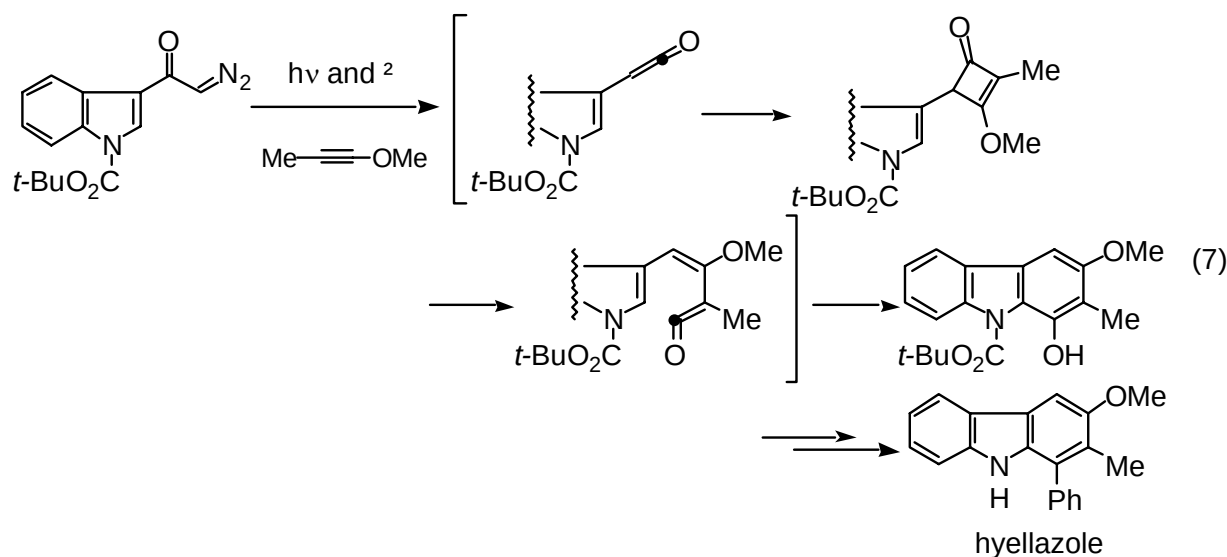


筆者が検討する系 (Scheme 2: **A'**) では、**A** の構造において実際に環化反応が進行した場合、得られる環化体は環状ジエノール (**C**) である。このジエノールはすみやかに互変異性化を起こしてエノン体 (**D**) となり、電子環状光反応を閉環体へと進行させることができると思われる (構造 **B** の共役トリエノールでは、このような閉環体へと導くことは不可能である)。さらに適当な酸化剤を用いた場合、芳香環化すると考えられる。

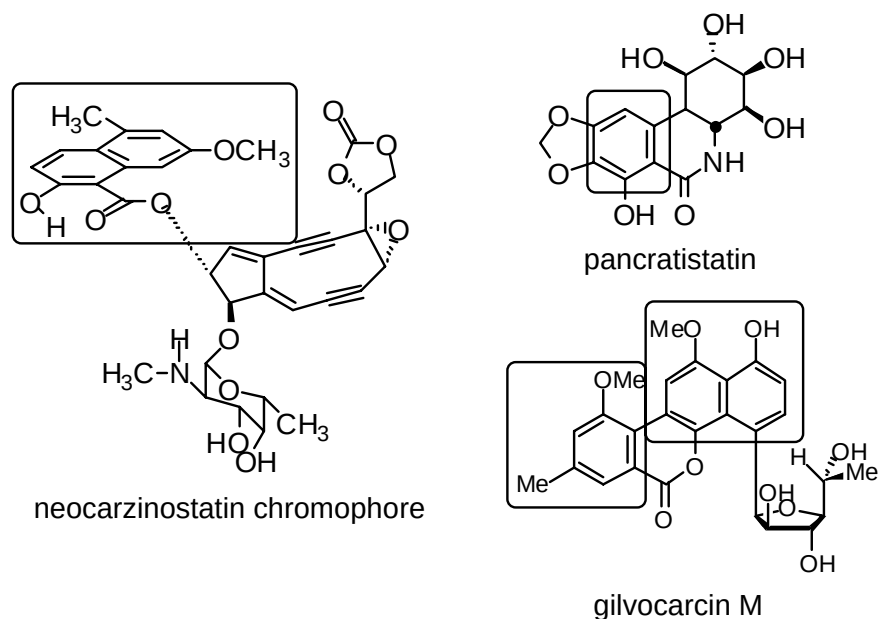
多置換芳香族化合物は、一般にベンゼン環誘導体に対する置換反応によって合成される。この場合、配向性の問題 (o,m,p-配向性) から置換基を位置選択的に導入することは難しく、導入する順序を工夫しても多段階を要する場合が多い⁵。また近年では、鎖状化合物の縮合反応⁶や、遷移金属を用いたアセチレンの環化三量化反応 (cyclotrimerization)⁷などによるベンゼン環誘導体合成が報告されている (式5、6)。



筆者が検討する電子環状反応では、配向性や導入順序の問題はなく有用な芳香族化合物の合成法となり得ると期待される。実際に、Danheiser らにより光 Wolff 転位を経た熱的電子環状反応を利用した多置換フェノールの合成法が報告されている⁸。さらに彼らはその反応を利用して hyellazole の合成を行っている (式7)。

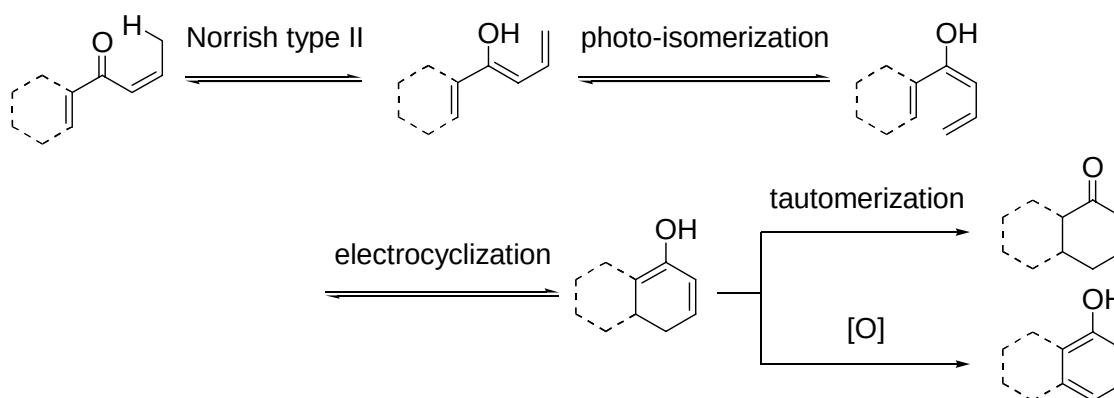


多置換芳香環構造は hyellazole のほか neocarzinostatin chromophore や pancratistatin などといった天然物中にも多く見られる構造である。そのため、合成的観点からも多置換芳香族化合物の合成法の開発は重要である。



本反応で、オレフィンの一端を芳香環（ベンゼン環、ピロール環など）とすると、生成物はナフトールやインドール誘導体となり、様々な多置換の多核芳香族化合物や複素環化合物合成への応用も可能と考えられる。

以上、本反応を整理すると以下のようなになる（Scheme 3）。



Scheme 3

- 1) カルボニル基の光励起による Norrish type II 反応の進行
- 2) (Z)-トリエンの光励起によるオレフィンの異性化
- 3) (E)-トリエンの光励起による電子環状光反応
- 4) ジエノールからエノンへの互変異性化または酸化剤によるフェノール化

つまり、本反応を進行させるためには理論的には3種類の波長の異なる光が必要である。

光反応では同条件かつ同時に異なる波長の光を照射することが可能であり、一度に種々の官能基を活性化することができるのも光反応の特徴といえる。そのため、上記のような全く反応性の異なった官能基の関与する多段階反応を一挙にかつ連続的 (tandem, domino)⁹に行うことができると考えられる。こうした複数の波長の光を用いるという点でも本反応は興味深いといえる。

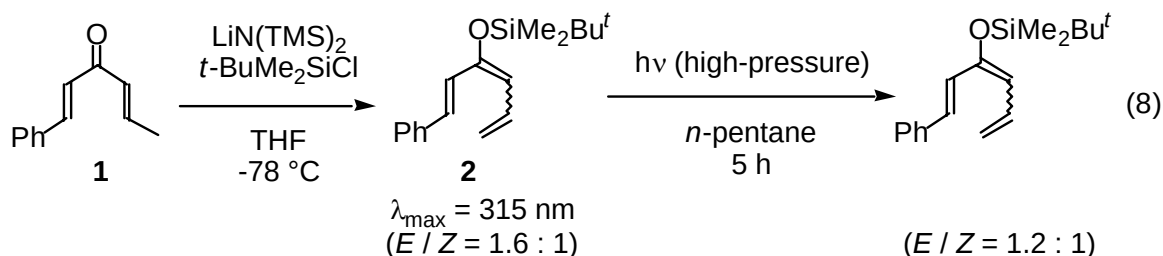
3-2「環化系の構築」では、今述べた設計を基に Norrish type II 反応を経て環化が進行する反応系の構築について検討した結果を述べる。

3-3「置換基および置換形式についての検討」では、3-2で得られた結果をもとに、ほかの置換基や置換形式への応用を検討した結果を述べる。

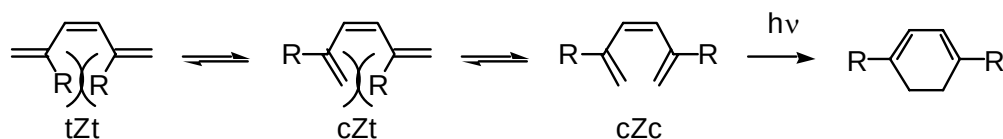
3-2 環化系の構築

3-2-1 エノールエーテル体の光反応

Scheme 3 で示した多段階光反応を行うにあたり、まず最も問題となる電子環状光反応について検討した。基質としては、塩化シンナミルとアリルシランより容易に調製可能な **1** を用いた。この基質はトリエンールとなった際、Ph 基により共役系がのびるため、カルボニル基を励起するのに要する光源（高圧水銀灯）を用いて容易にトリエンを励起することが可能であると期待される。電子環状光反応を検討するため、**1** をシリルエノールエーテル化してトリエン (**2**) を調製した。UV-VIS 測定の結果、高圧水銀灯にて励起することが可能な 315 nm に吸収極大が観測された。実際に高圧水銀灯にて光照射を行ったところ、環化反応は進行せず、オレフィンの異性化が確認されるのみであった（式 8）。



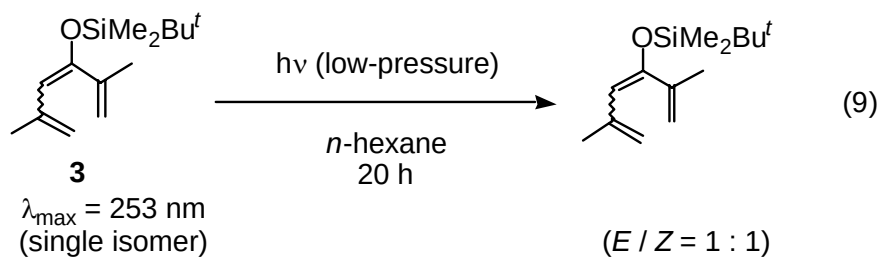
トリエンの励起波長を照射しているにもかかわらず、環化反応が進行しなかった。このことは、**1** において閉環に必須な cZc (s-cis, Z, s-cis) 配置が得られないために環化反応が進行しなかったと考えられた。



Scheme 4

Havinga らは、電子環状光反応において 2,5-位に置換基を導入することにより cZc 配置を取りやすくなると報告している (Scheme 4)^{i,10}。そこで 2,5-位に置換基を導入したエノールエーテル (**3**) を調製し、光反応を検討することにした (式 9)。

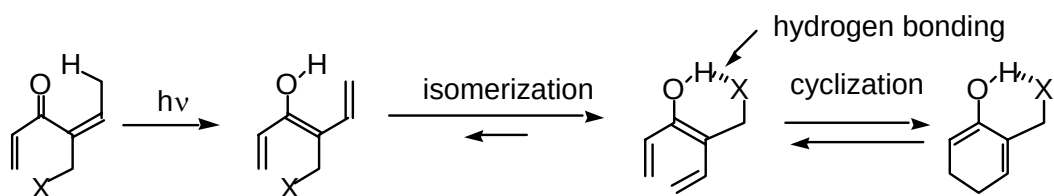
ⁱ 実際には基底状態の存在率を見ているが、励起状態の寿命は短いため励起後の構造変化は少なく、そのため基底状態の構造を反映するとされている (NEER principle: Non-Equilibration of Excited Rotamers)^{10a}。



3 の UV-VIS 測定の結果、253 nm に吸収が確認された。低圧水銀灯による光照射を行った結果、予想外にも環化体は得られず **2** の場合と同様にオレフィンの異性化が確認されるのみであったⁱⁱ。

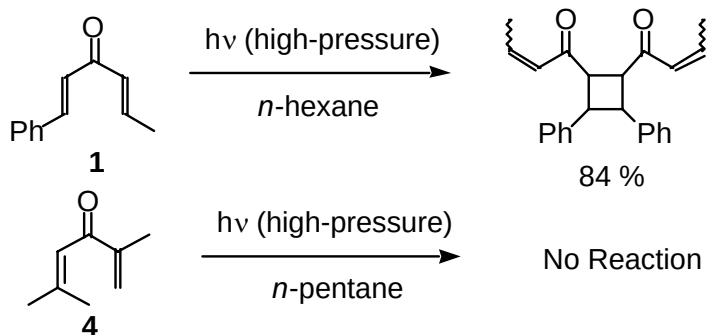
3-2-2 エステル基導入による環化反応

トリエンに吸収された光エネルギーは環化反応には用いられず、オレフィンの異性化反応のみが進行した。このことから、交差エノンに対する光照射によって得られるトリエノールの幾何配置を環化に必要な配置で固定できれば、環化反応が進行すると考えた。そこで、トリエノールのエノール部の *E,Z* を固定化する方法として、エノールの分子内水素結合による幾何配置の固定化¹¹を試みることにした。



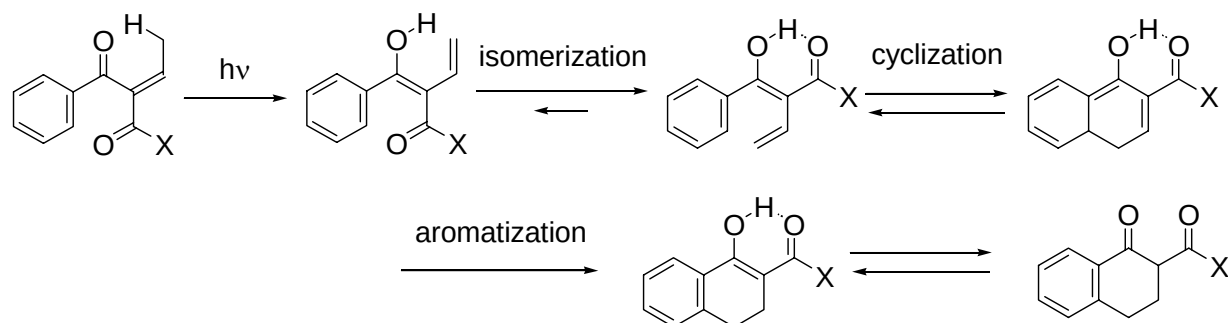
そのために、水素結合を起こしうる官能基としてエステル基を導入することにしたⁱⁱⁱ。また、ベンゼン環を導入することで、先に述べたようにカルボニル基の励起に使われる波長近

ⁱⁱ 試しに、エノン体 (**1** および **4**) に対しての光反応も検討したが、反応が進行しないかもしくは [2+2] 付加環化反応が進行してしまい、望む環化体は確認されなかった。



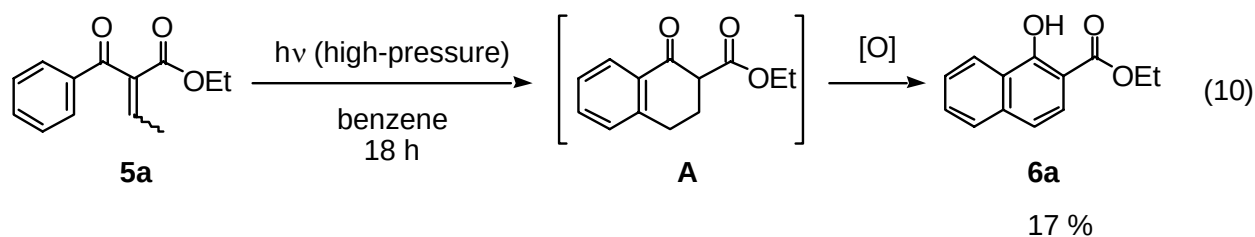
ⁱⁱⁱ 第2章で述べたように、エステル基はカルボニル基よりも短波長の光で励起されるため、カルボニル基よりもエステル基を導入した方が高圧水銀灯での光照射において副反応を抑えることが可能と考えられる。

辺でトリエン部を励起させることが可能となると考えた。さらに環化後、芳香環への異性化が期待でき、開環反応という逆反応を防ぐものと考えられる (Scheme 5)^{iv,12}。



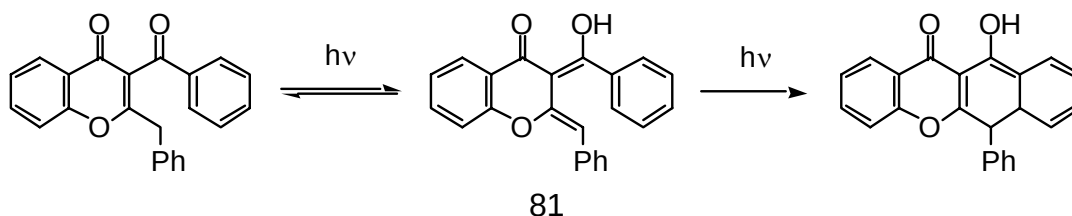
Scheme 5

そこで、エステル部とベンゼン環を有する基質 (**5a**) を調製し、高圧水銀灯を用いて光反応を行った。その結果、TLC上で蛍光を発する生成物が確認され、この生成物を単離し構造解析を行ったところ、期待された環状ケトン体 (式10, **A**) (又はそのエノール体) ではなく、環化反応が進行してさらに酸化されたと考えられるナフタレン化体 (**6a**) であることがわかった (式10)。



実際に連続的な光反応により環化反応が進行することが確認されたものの、やはり複数の光反応を一挙に行っているためかその収率は残念ながら低いものであった。そこで収率の向上をめざし、種々の検討を行うことにした。

^{iv} 実際に、Ullman らによって 2-benzyl-3-benzoylchromones に対する光反応において環化反応の進行が報告されている¹²。



まず、溶媒について検討した。その際反応時間を6時間と固定して検討した。結果を Table 1 に示す。

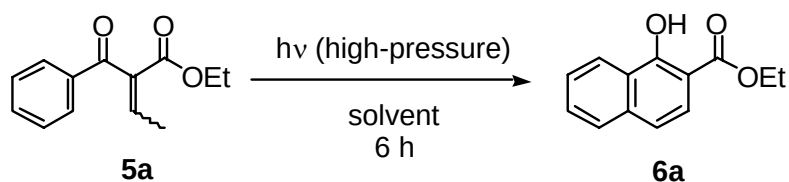


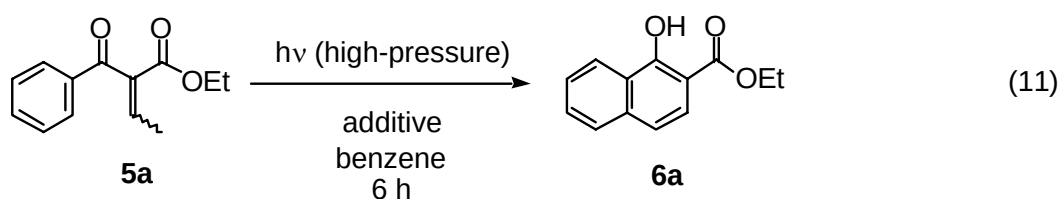
Table 1 Solvent effect of photochemical naphthalene formation.

Solvent	Yield of 6a ^a (%)
benzene	21 (38)
CH ₃ CN	23 (46)
Et ₂ O	14 (39)
<i>n</i> -hexane	9 (10)
MeOH	decompose

^aValue in parenthesis is based on recovery of **5a**.

その結果、ベンゼン、アセトニトリルおよびエーテルにおいて、先ほどと同程度の収率でナフタレン化体 (**6a**) を得た。また、ヘキサンやメタノールを溶媒として用いた場合、激しい分解が確認された。特に、メタノールを用いた場合にはナフタレン化体 (**6a**) は全く得られなかった。これは、分子内水素結合がメタノールによって阻害されてしまい、トリエンの配置が環化に適さなくなったためと考えられる。さらに興味深いことにベンゼンを溶媒として検討した結果、式 10 に示した 18 時間の場合よりも高い収率が得られた。このことから、反応時間の伸長に伴うナフタレン化体 (**6a**) の光反応も問題になることが危惧される。

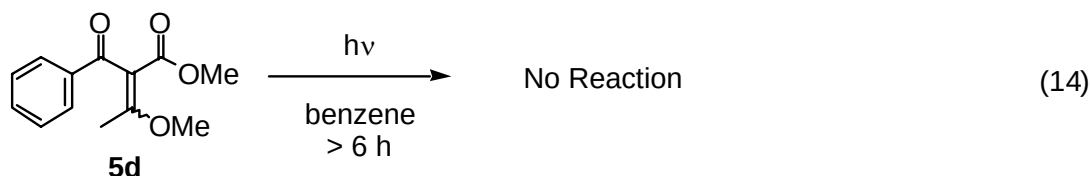
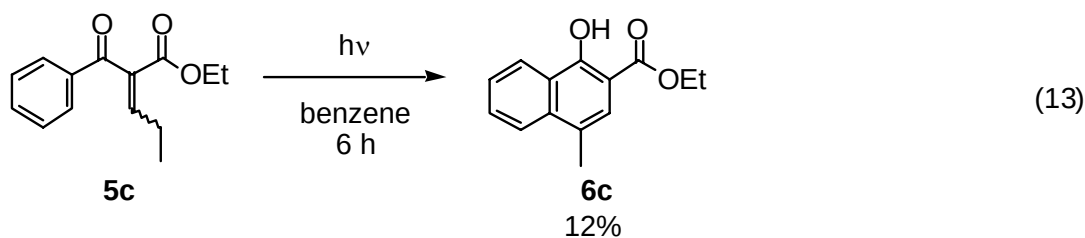
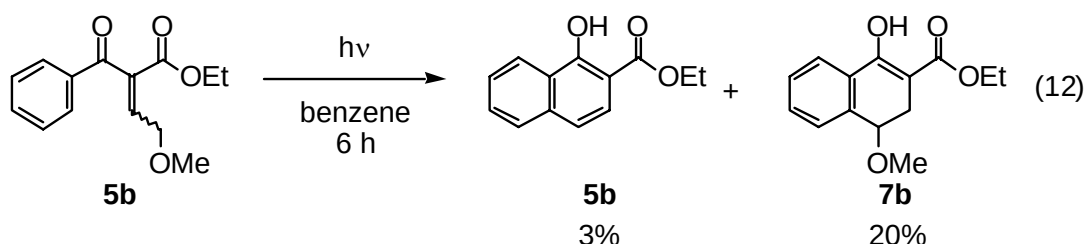
溶媒を変えることによる収率の改善は達成されなかったため、次に添加物を加えることによる収率の向上について検討することにした。添加剤として、得られた環化体 (式 10、**A**) が酸化反応まで進行したナフタレン化体であったことから、酸化能を有するものについて検討した (式 11)。



Additive	Yield of 6a (%)
I ₂	5% (11% based on recovery of 5a)
O ₂	12%
DDQ	<i>E, Z</i> isomerization

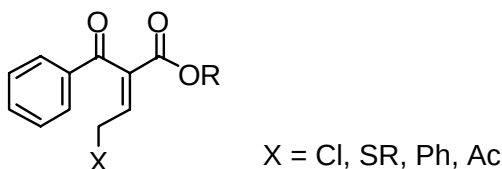
その結果、いずれの場合にも収率の向上は見られなかった。特にDDQを用いた場合には、オレフィンの異性化が確認されたのみであった^v。

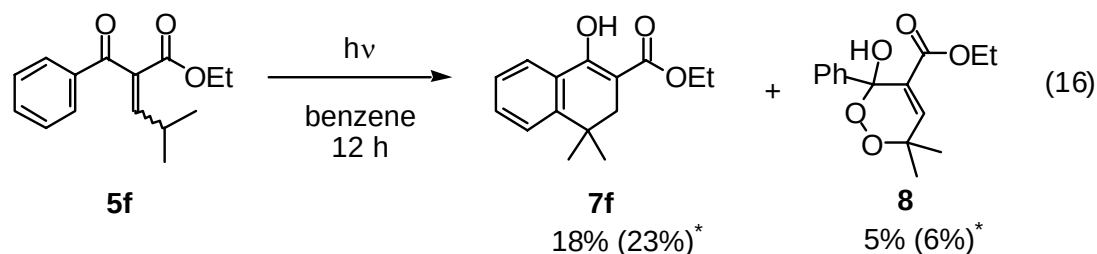
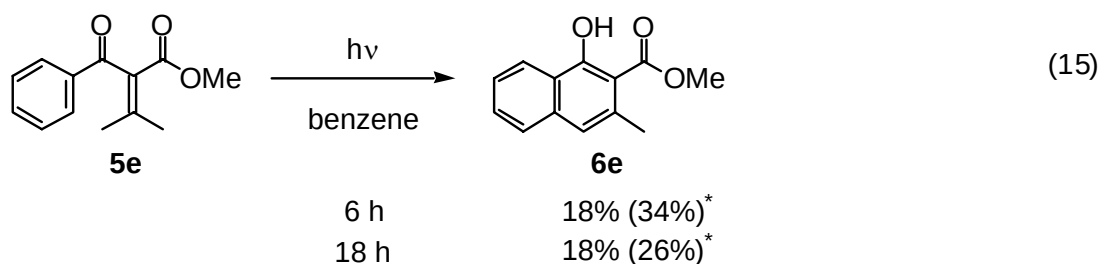
種々の条件検討をおこなったものの、残念ながら収率の向上は達成できなかった。そこで、多置換芳香環合成への利用をめざし、置換基を導入しても環化体が得られるかを確認することにした。その導入位置としては、環化反応に直接影響を与えると考えられるオレフィン部への導入を検討することにした。種々の置換基および置換位置の化合物の合成を試みた結果、以下に示した5つの基質(5b-f)を合成することができ、実際に光反応を検討した^{vi}。特に、5bや5dについては環化後の脱メタノール化によるナフタレン環化が期待でき、さらに5fについてはそのナフタレン環化を防ぐ効果が期待できる。結果を以下に示す(式12-16)。



^v この際、副生成物は確認されなかった。このことは、照射した光がDDQのカルボニル基の励起に費やされ、カルボニル基の励起により三重項状態となり、このエネルギーが基質のオレフィンに移動して異性化のみが進行したためと考えられる。

^{vi} 5b-f 以外の置換基として、環化後の脱離反応が期待されるハロゲン基やアルキルチオ基、エノール時に共役系が広がるフェニル基、さらにアセチル基の合成を試みたが、残念ながら失敗に終わった。



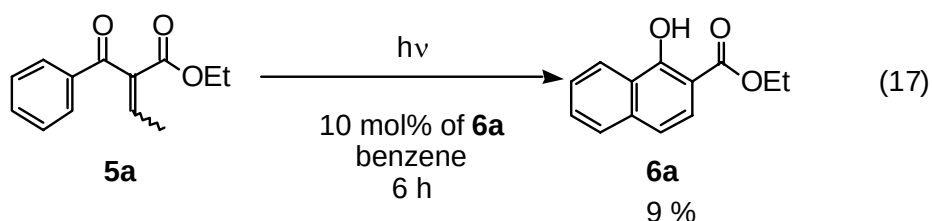


* Value in parenthesis is based on recovery of starting material.

その結果、**5d** を除いてすべての系において環化反応の進行が確認された。しかしながら、やはり収率は低いものであった。興味深いことに脱メタノール化によるナフタレン環化が期待された **5b** において **MeO** 基が残った環化体 (**7b**) が確認された (式 1 2) ^{vii}。また、**5f** はナフタレン環生成による弊害は防げると期待されたにも関わらず、収率は低く 12 時間の照射においても反応は完結していなかった。このことから、ナフタレン環の生成のみが収率低下の原因ではないことがわかった ^{viii,13}。また、Norrish type II 反応で得られるビラジカルが系中に混入していた酸素と反応することにより得られたと考えられる **8** が微量ながら確認された (式 1 6) ^{ix}。このことは、当初期待したほどビラジカルのエノールへの変換が速くない

^{vii} ほかの系においても **6a** のような環化体得られている可能性はある。しかしいずれの場合も TLC 上は複数のスポットがあり、それらすべてについて確認することは実際上不可能であり、おもなスポットのみの確認にとどめている。

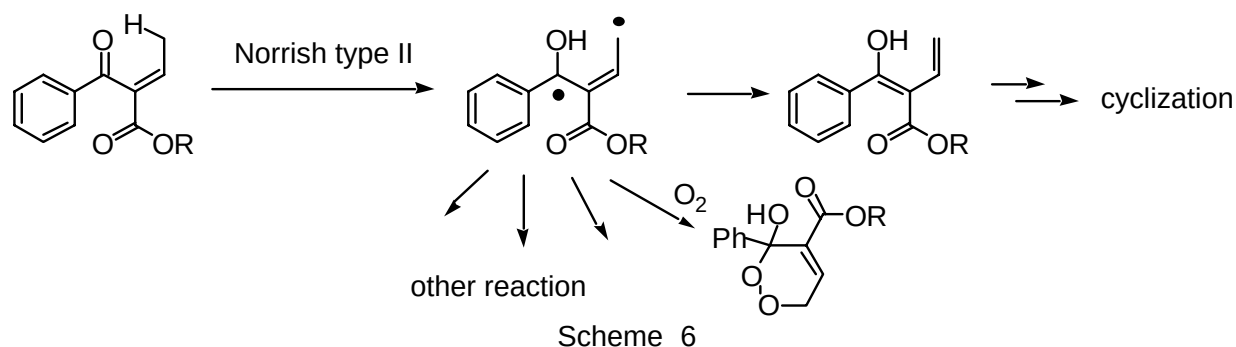
^{viii} 式 1 0 および Table 1 のにおいて生成物であるナフタレン化体 (**6a**) が反応に何らかの影響を与えていることが危惧されていた。そこで、生成物であるナフタレン化体の影響について調べるため、最初からナフタレン化体 (**6a**) を 10 mol% 加えた条件での反応を検討した (式 1 7)。



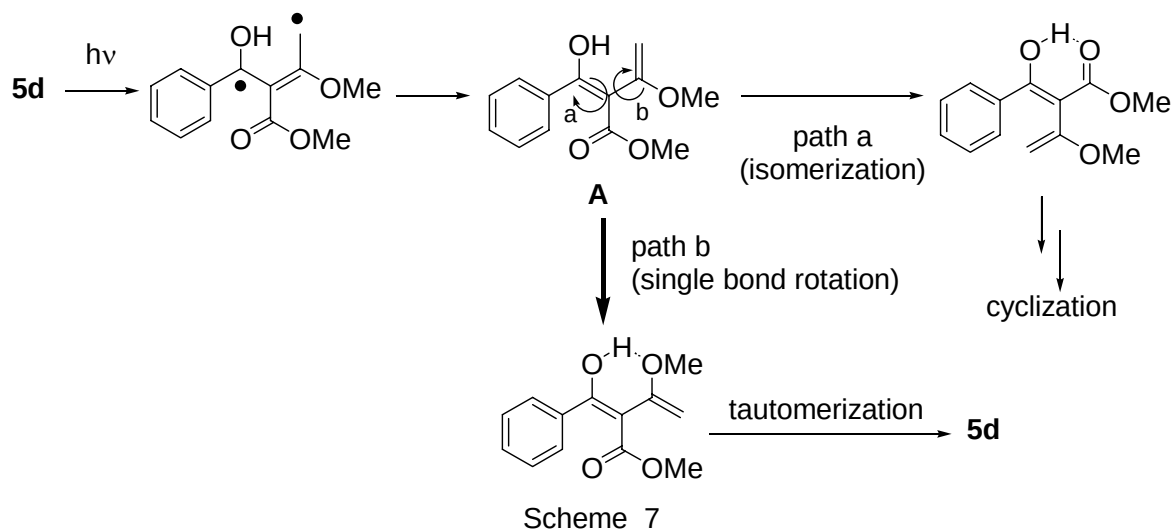
その結果、得られた **6a** は 9% であり最初に添加していた量とほとんど変化しなかった。ナフタレンにはベンゾフェノンの三重項状態を消光する性質があることが知られており ¹³、ナフタレン化体も本反応の進行を阻害する可能性が示唆された。

^{ix} **8** については、凍結脱気や Ar バブリングなどを行っても確認された。

ことを示唆するものであるといえる。そして、このビラジカルが予期せぬ反応を起こしてしまうためにすべての反応において収率が低かったものと考えられる (Scheme 6)。



5d を用いた場合には環化体は得られなかった。この理由については以下のように考えることができる。**5d** を用いた場合、得られてくるエノール体は最初は **A** (Scheme 7) のような構造である。ここでオレフィンが光異性化を起こすことで、環化反応が進行する配置となる (path a)。しかし、単結合まわりの回転も可能である (path b)。この回転により得られる構造は、エーテル酸素の非共有電子対とエノールとの水素結合によって安定化される^{x,14}。そのため、path a による光異性化が抑えられ、結果として path b を経て再び原料が再生してしまうため、環化反応が確認されなかったものと考えられる。



^x 計算による水素結合長やそのエネルギーについては Böhm, Klebe らにより以下のように報告されている¹⁴。

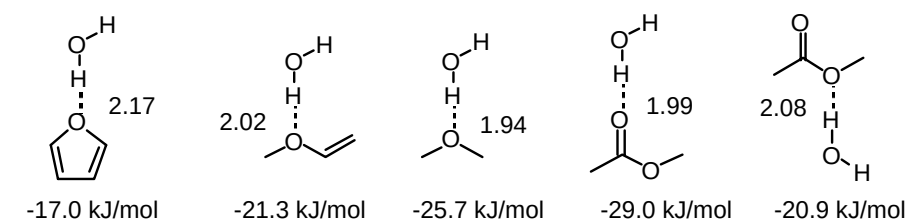
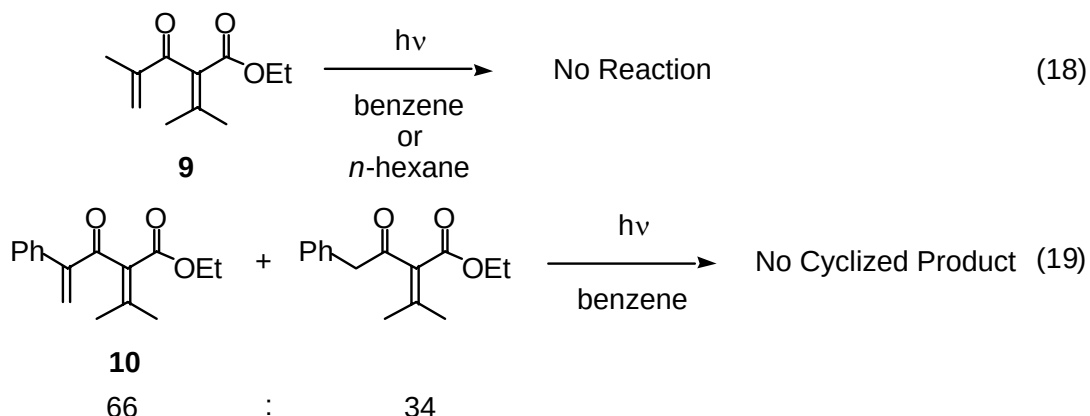


Figure 1 Calculated hydrogen-bond lengths [Å] and interaction energies (*ab initio* calculation).

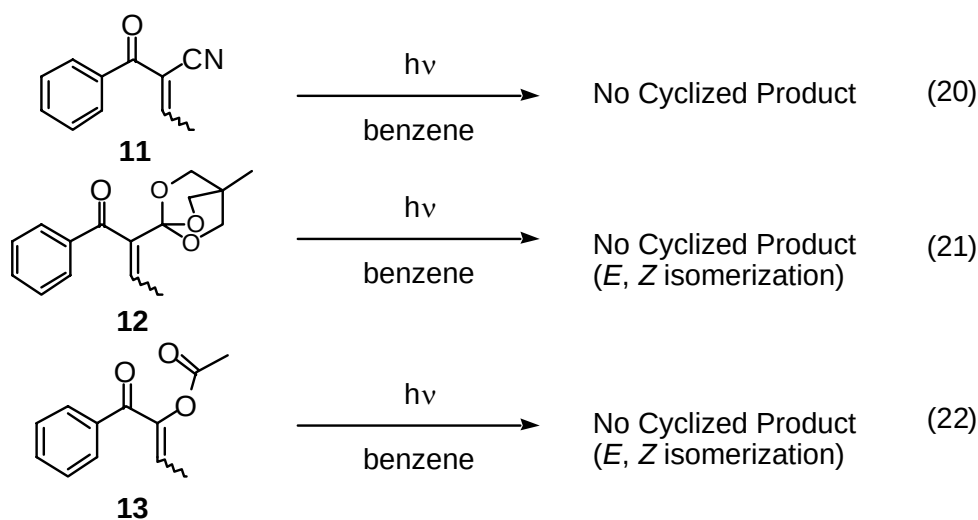
3-3 置換基および置換形式についての検討

3-2において実際に連続的光反応を経た環化反応が進行することを見いだした。しかし、そのような系を構築するためにベンゼン環とエステル基という特徴的な2つの官能基を導入した。そこで、これら官能基の効果について検討することにした。

まず、ベンゼン環をなくした化合物(9)について光照射を行った。その結果、反応は全く進行しなかった(式18)。また、10についての光反応でも環化体は確認されなかった。従って、本環化反応に対してベンゼン環は必須であり、特にその一端がトリエンを構成していることが必要であると考えられる^{xi}。



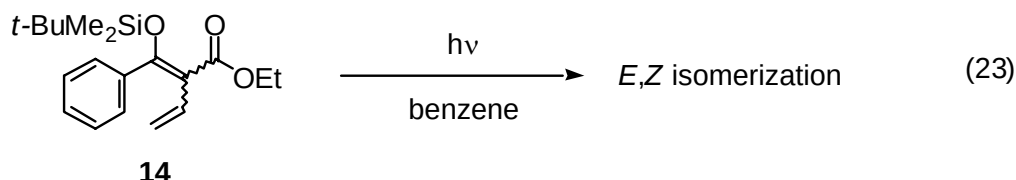
つぎに、エステル基の効果について検討を行った。そもそも、エステル基は水素結合によるエノール部の *E,Z* 固定化を目的として導入したが、ここでは電子吸引性にも着目して検討を行うことにした。つまり、電子吸引能のみが期待できる化合物(11)、および水素結合能¹³のみが期待できる化合物(12, 13)を合成し、光反応を行った(式20-22)。



^{xi} 合成の都合上、10は単一の化合物のみでの光照射は行えておらず、トリエンの構成要素としてのベンゼン環が必須であるという知見を示唆する結果ではあるものの結論を下せる結果ではない。

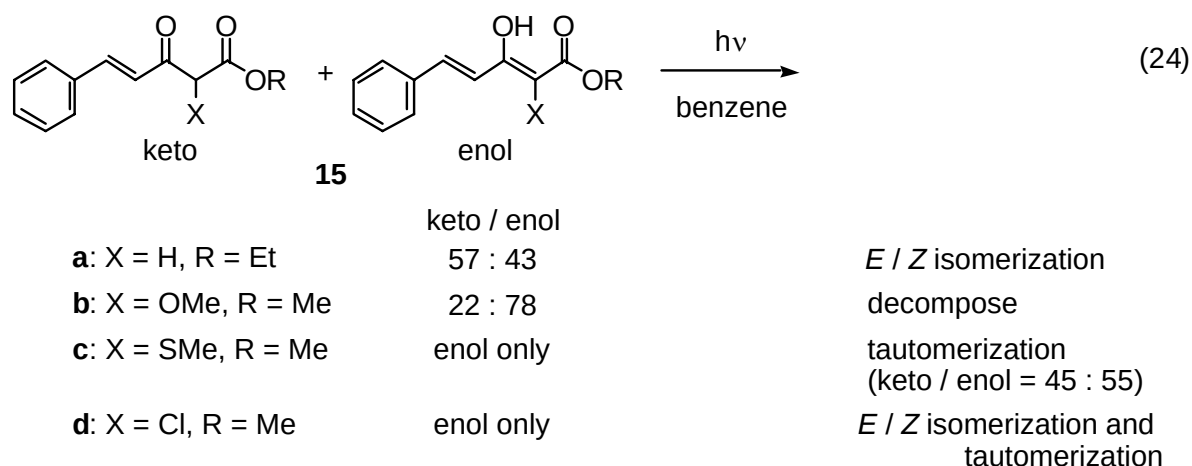
その結果、いずれの化合物においても環化体は確認されなかった。

また、**5a** に対して 3-2-1 で示したような化学的にエノールエーテルを生成させた基質 (**14**) についても光反応を行った (式 2 3)。その結果、水素結合ができないためか環化反応は進行しなかった。このことは、化学的にトリエノールを生成させるよりも光反応により生成させる方が、環化に対して有効であることを示唆するものといえる。

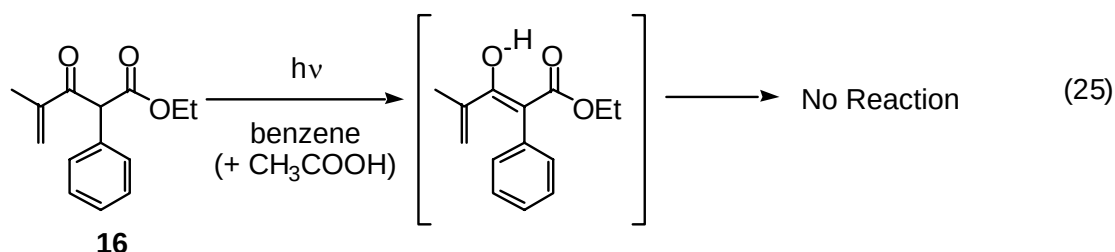


以上のことから、本環化反応にはベンゼン環とエステル基が効果的であることがわかった。

そこで、この 2 つの官能基を用いて別の置換形式への応用を考え、以下の 2 つの置換形式 (**15**, **16**) について検討した (式 2 4、2 5)。

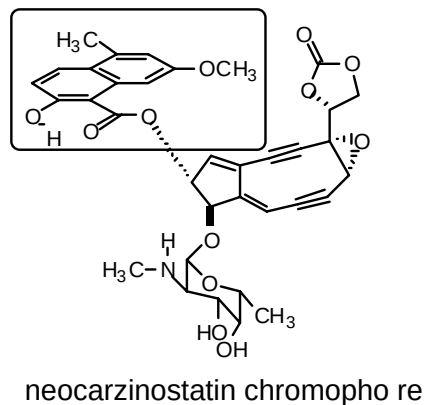
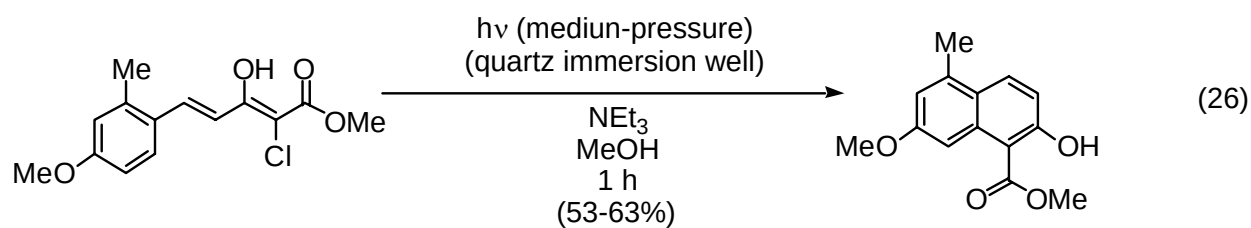


15 については、すでにトリエノール構造が存在していることが ^1H NMR (in CDCl_3) 分析によって確認されており、環化反応の進行が期待された。しかし、環化体は得られず、オレフィンの異性化や互変異性化が確認されるのみであった (式 2 4)。



16 についても光照射を行ったが、環化反応は進行しなかった。**16** についてはエノール体 that 得られやすくするために、酢酸を添加しての光反応も検討したが、環化反応は進行しなかった (式 2 5)。

なおつい最近、Myers らにより neocarzinostatin chromophore のナフトール部分の合成法として、電子環状光反応を利用した反応が報告された。彼らはこの反応をメタノール中 NEt_3 共存下、中圧水銀灯を用いた光照射によって成功させている（式26）¹⁵。



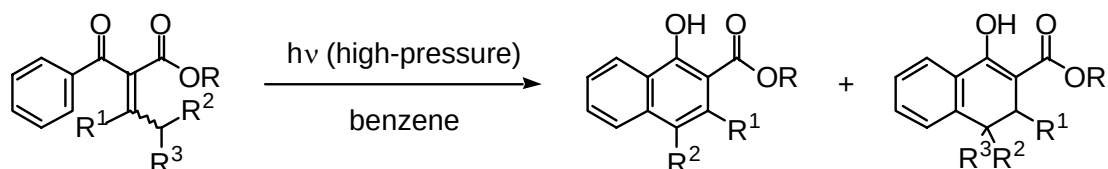
お疲れさまでした。折り返し地点です。

このページに気付いたあなたは、いったい何のためにこんな論文を見ておられたのでしょうか？もっと他に有用なものがあるでしょうに。ただお気づきになられたのですから記念にこのページに日付と名前でもお書きになってはいかがでしょうか？筆者である私が許可します。たとえ図書館の人に怒られようとも私が許可します。

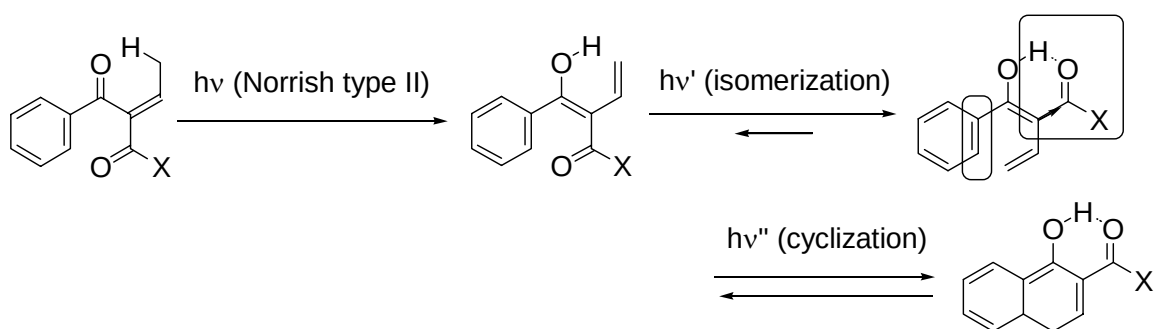
3-4 まとめ

本章では、 α,β -不飽和カルボニル化合物の代表的な反応であるエノール生成反応を利用した、多段階光反応を経る電子環状光反応について検討した。

その結果、エノール水素結合を利用したトリエンの幾何配置の固定化によって環化反応を進行させることが可能となることを見いだした。また、この光環化反応は例外はあるものの置換基を導入しても進行することも明らかにした。



さらに、幾何配置固定化にはエステル基のような水素結合能と電子吸引能の両方を兼ね備えた置換基が有効であることを明らかにした。そして、ベンゼン環がトリエン骨格の一端を担っていることが本環化反応に対して必要であることも併せて示した。



現在までのところまだ検討の余地があるものの、このような複数の光反応を連続的に利用した新規光反応の可能性について示せたものと考えている。

References for Chapter 3.

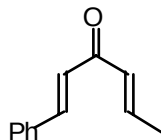
- 1 Schuster, D. I. *Chem. Enones* **1989**, 2, 623.
- 2 (a) Sammes, P. G. *Tetrahedron* **1976**, 32, 405. (b) Weedon, A. C. *Can. J. Chem.* **1984**, 1933. (c) Ricard, R.; Sauvage, P.; Wan, C. S. K.; Weedon, A. C.; Wong, D. F. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 62. (d) Agosta, W. C.; Caldwell, R. A.; Jay, J.; Johnston, L. J.; Venepalli, B. R.; Scaiano, J. C.; Singh, M.; Wolff, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3050. (e) Piva, O.; Henin, F.; Muzart, J.; Pete, J. -P. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4825. (f) Hornback, J. M.; Poundstone, M. L.; Vadlamani, B.; Graham, S. M.; Gabay, J.; Patton, S. T. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5597. (g) Piva, O.; Pete, J. -P. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5157.
- 3 (a) Srinivasan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2806. (b) Fonken, G. J. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 549. (c) Mallory, F. B.; Wood, C. S.; Gordon, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3094. (d) Vogel, E.; Grimme, W.; Dinné E. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 391. (e) Sieber, W.; Heimgartner, H.; Hansen, H. -J.; Schmidt, H. *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 3005. (f) Floyd, A. J.; Dyke, S. F.; Ward, S. E. *Chem. Rev.* **1976**, 76, 509. (g) White, J. D.; Skeeane, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6296. (h) Whitesell, J. K.; Minton, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6403. (i) Laarhoven, W. H. *Org. Photochem.* **1989**, 10, 163. (j) Okamura, W. H.; De Lera, A. R. in "Comprehensive Organic Synthesis", Trost, B. M.; Fleming, I. Eds.; Pergamon: London, 1991, Vol. 5, 699. (k) Dolbier, Jr. W. R.; Palmer, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6201.
- 4 (a) Wood, C. S.; Mallory, F. B. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3373. (b) Liu, L.; Yang, B.; Katz, T. J.; Poindexter, M. K. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 8769.
- 5 (a) Miller, J. "Aromatic Nucleophilic Substitution"; Elsevier: Amsterdam, 1968. (b) Rossi, R. H.; de Rossi, R. H. "Aromatic Substitution by the $S_{RN}1$ Mechanism"; ACS: Washington, D. C., 1983.
- 6 Bamfield, P.; Gordon, P. F. *Chem. Soc. Rev.* **1984**, 13, 441.
- 7 (a) Schore, N. E. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081. (b) Negishi, E.; Ay, M.; Sugihara, T. *Tetrahedron* **1993**, 49, 5471.
- 8 Danheiser, R. L.; Brisbois, R. G.; Kowalczyk, J. J.; Miller, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3093.
- 9 Reviews: (a) Nakai, T.; Mikami, K. *Kagaku no Ryoiki* **1982**, 36, 661. (b) Posner, G. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 831. (c) Ziegler, F. E. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1423. (d) Hall, N. *Sciencce* **1994**, 266, 32. (e) Tielze, L. F.; Beifuss, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 105, 137. (f) Wender, P. A. Ed. *Chem. Rev.* **1996**, 96, No. 1.
- 10 (a) Vroegop, P. J.; Lugtenburg, J.; Havinga, E.; *Tetrahedron* **1973**, 29, 1393. (b) Marvell, E. N. *Tetrahedron* **1973**, 29, 3791. (c) Whitesell, J. K.; Minton, M. A.; Tran, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1473.
- 11 Rigby, J. H.; Gupta, V. *Synlett* **1995**, 547.
- 12 Henderson, Jr. W. A.; Ullman, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5424.
- 13 Calvert, J. G.; Pitts, Jr. J. N. "Photochemistry"; John Wiley & Sons: New York, 1966, pp. 342-348.

- 14 Böhm, H. -J.; Brode, S.; Hesse, U.; Klebe, G. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1509.
- 15 Myers, A. G.; Subramanian, V.; Hammond, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 587.

Experimental Section for Chapter 3.

Preparation of Triene Compounds.

(1*E*,4*E*)-1-Phenyl-1,4-hexadiene-3-one (1).



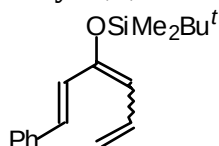
To a solution of cinnamoyl chloride (1.679 g, 10.0 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ was added 1 *M* CH_2Cl_2 solution of SnCl_4 (10 mL, 10 mmol) and stirred for 5 min at that temperature. Then allyltrimethylsilane (1.6 mL, 10.1 mmol) was added to the mixture and stirred for 30 min at that temperature. Then the reaction mixture was poured into 5% NaHCO_3 solution (30 mL) and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with 5% NaHCO_3 solution and brine. Then the organic layer was stirred with Na_2SO_4 and triethylamine (2.1 mL, 15 mmol) overnight. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 30 : 1) to give (1*E*,4*E*)-1-phenyl-1,4-hexadiene-3-one in 87% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.98 (dd, J = 1.6, 6.8 Hz, 3H), 6.48 (dq, J = 1.6, 15.6 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.03 (dq, J = 15.6, 6.8 Hz, 1H), 7.37-7.42 (m, 3H), 7.56-7.60 (m, 2H), 7.65 (d, J = 16.0 Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.4, 124.9, 128.4, 129.0, 130.5, 131.0, 135.0, 143.2, 143.5, 189.4.

IR (neat) 3030, 2942, 1663, 1632, 1450, 1338, 1294, 1199, 1135, 1083, 978, 752, 629 cm^{-1} .

(1*E*)-3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-1-phenyl-1,3,5-hexatriene (2).



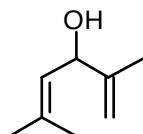
1 *M* THF solution of lithium bis(trimethylsilyl)amide (6 mL, 6 mmol) was added in THF (3 mL) and cooled at $0\text{ }^\circ\text{C}$. To the solution was added DMPU (5.0 mL) and cooled at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Then a solution of (1*E*, 4*E*)-1-phenyl-1,4-hexadiene-3-one (0.691 g, 4.0 mmol) in THF (4 mL) was added dropwise to the mixture and stirred for 30 min at that temperature. To the mixture was added a solution of *tert*-butyldimethylsilyl chloride (0.919 g, 6.1 mmol) in THF (4 mL) and the mixture was gradually warmed up to room temperature. After stirring for additional 50 min, the reaction mixture was poured into a solution of hexane (60 mL) and ice water (25 mL). The organic layer was washed with brine, then dried over Na_2SO_4 . After evaporation under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 60 : 1 and triethylamine as an additive) to give (1*E*)-3-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]-2,5-dimethyl-1,3,5-hexatriene in 68% yield (E / Z = 1.6 : 1, at 3 position).

(3*E*) : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.22 (s, 6H), 1.07 (s, 9H), 4.97 (dd, $J = 1.8, 6.8$ Hz, 1H), 5.10 (dd, $J = 1.8, 14.8$ Hz, 1H), 5.65 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 6.64-6.78 (m, 1H), 6.93 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 7.20-7.47 (m, 5H).

(3*Z*) : ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.17 (s, 6H), 1.07 (s, 9H), 5.00 (dd, $J = 1.2, 10.2$ Hz, 1H), 5.16 (dd, $J = 1.2, 17.2$ Hz, 1H), 5.83 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 6.58 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.64-6.78 (m, 1H), 6.78 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 7.20-7.47 (m, 5H).

UV-VIS (λ_{max} , hexane) 315.0, 239.5 nm (*E* / *Z* mixture).

3-Hydroxy-2,5-dimethyl-1,4-hexadiene.



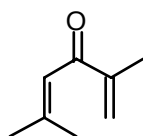
A solution of 2-bromopropene (9.3 mL, 105 mmol) in THF (50 mL) and 1,2-dibromoethane (1.8 mL) was added dropwise to a suspension of an activated magnesium (3.04 g, 125 mmol) in THF (30 mL), and stirred for 1h. To the solution was added a solution of 3-methyl-2-butenal (9.6 mL, 99 mmol) in THF (10 mL) while cooling down that solution. After stirring for 1 h at room temperature, the reaction mixture was poured into sat. NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine, then dried over MgSO_4 . The solution was filtered and concentrated under reduced pressure at room temperature. The residue was distilled under reduced pressure (46 °C / 4 mmHg) to give 3-hydroxy-2,5-dimethyl-1,4-hexadiene in 80% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.72-1.73 (m, 3H), 1.73 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.75 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 4.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 4.81-4.83 (m, 1H), 5.01-5.03 (m, 1H), 5.19 (dsept, $J = 8.8, 1.4$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.1, 18.3, 25.7, 72.2, 109.5, 126.1, 135.8, 147.5.

IR (neat) 3306, 3078, 2976, 1655, 1450, 1377, 1050, 1013, 897 cm^{-1} .

2,5-Dimethyl-1,4-hexadiene-3-one (4).

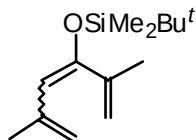


To a suspension of MnO_2 (27.56 g, 317 mmol) in CH_2Cl_2 (19 mL) was added a solution of 3-hydroxy-2,5-dimethyl-1,4-hexadiene (2.52 g, 20 mmol) in CH_2Cl_2 (11 mL), then stirred for 6 days. The reaction mixture was filtered through a pad of Celite and Florisil and the filtrate was concentrated. The residue was distilled under reduced pressure (77 °C / 31 mmHg) to give 2,5-dimethyl-1,4-hexadiene-3-one in 57% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.91 (br, 3H), 1.93 (br, 3H), 2.11 (br, 3H), 5.69 (br, 1H), 5.89 (br, 1H), 6.47 (br, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 17.7, 20.7, 27.7, 120.7, 123.5, 146.5, 154.8, 193.7.

IR (neat) 2980, 1661, 1622, 1448, 1379, 1301, 1110, 1048, 932, 853 cm^{-1} .

3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-2,5-dimethyl-1,3,5-hexatriene (3).

The titled compound was prepared in 88% yield (single isomer) according to the procedure as described for (1*E*)-3-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]-2,5-dimethyl-1,3,5-hexatriene.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.06 (s, 6H), 0.97 (s, 9H), 1.89 (br, 6H), 4.96 (m, 2H), 5.16 (m, 1H), 5.29 (br, 1H), 5.39 (br, 1H).

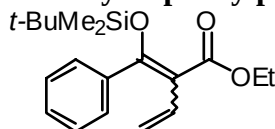
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -3.3, 18.5, 20.5, 23.8, 26.2, 112.3, 114.0, 115.4, 139.7, 141.4, 150.7.

IR (neat) 2960, 2934, 1603, 1475, 1350, 1257, 1122, 959, 893, 841, 781 cm^{-1} .

UV-VIS (λ_{max} , hexane) 253.5, 210.0 nm.

regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.15 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 1.81 (br, 3H), 1.88 (br, 3H), 4.75 (m, 1H), 4.79 (m, 1H), 5.05 (m, 2H), 5.46 (br, 1H).

Ethyl 3-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-2-ethenyl-3-phenylpropenoate (14).

To a solution of diisopropylamine (0.22 mL, 1.6 mmol) in THF (1 mL) at 0 °C was added 1.69 *M* hexane solution of *n*-butyllithium (0.89 mL, 1.5 mmol), and stirred for 5 min. To the solution was added DMPU (1.2 mL) and stirred for 10 min at that temperature. Then the mixture was cooled at -78 °C and stirred for additional 15 min. To the mixture was added a solution of ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate (*vide infra*) (0.329 g, 1.5 mmol) in THF (1 mL) and stirred at that temperature. After stirring for 15 min, a solution of *tert*-butyldimethylsilyl chloride (0.226 g, 1.5 mmol) in THF (1 mL) was added to the mixture and warmed up to room temperature. After stirring for 30 min, the reaction mixture was poured into a solution of hexane (20 mL) and water (7 mL). The organic layer was washed with brine, then dried over Na_2SO_4 . After evaporation under reduced pressure, the residue was purified by flash chromatography on silica gel (hexane / ethyl acetate = 60 : 1 and triethylamine as an additive) to give ethyl 3-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]-2-ethenyl-3-phenylpropenoate in 50% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ -0.15 (s, 6H), 0.84 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.94 (s, 9H), 3.91 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 5.15 (dd, J = 1.4, 17.8 Hz, 1H), 5.34 (dd, J = 1.4, 17.8 Hz, 1H), 6.84 (dd, J = 11.2, 17.8 Hz, 1H), 7.30-7.38 (m, 5H).

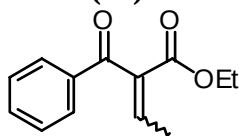
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -4.2, 13.5, 18.3, 25.7, 60.5, 114.0, 118.1, 128.1, 128.3, 129.1, 129.7, 138.4, 154.8, 168.7.

regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 4.89 (dd, J = 1.1, 11.1 Hz, 1H), 5.02 (dd, J = 1.1, 17.6 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 11.0, 17.6 Hz, 1H) (at vinyl proton).

Preparation of Ester Substituted Compounds.

Ethyl 2-Ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate (5a).



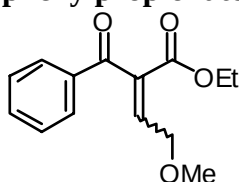
The Knoevenagel reaction was proceeded as follows: A mixture of ethyl benzoylacetate (0.65 mL, 3.8 mmol) and freshly-prepared acetaldehyde (0.248 g, 5.6 mmol) was cooled at -5 °C. To the mixture was added a solution of piperidine (0.011 g, 0.11 mmol) in acetonitrile (1.25 mL) and stirred for 12 h at that temperature. The reaction mixture was poured into water including few drops of acetic acid, and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 30 : 1) to give ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate in 77% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.13 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.80 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.26 (q, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.47 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.2, 15.6, 61.2, 128.7, 129.0, 133.6, 134.8, 136.7, 143.4, 164.3, 194.3.

IR (neat) 2986, 1723, 1676, 1599, 1450, 1352, 1234, 1135, 1062, 1019, 911, 716, 690 cm⁻¹.

Ethyl 2-(2-Methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate (5b).

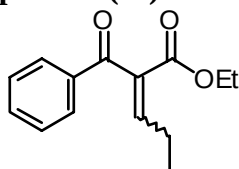


The titled compound was prepared in 87% yield according to the procedure as described for ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate. The reaction was performed within Na₂SO₄ because of using methoxyacetaldehyde solution.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 3.21 (s, 3H), 4.07 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 4.18 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.21 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.47 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.59 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 13.8, 58.8, 61.4, 69.3, 128.8, 129.0, 133.7, 134.3, 136.9, 144.3, 164.3, 193.8.

IR (neat) 2988, 1717, 1676, 1599, 1452, 1371, 1236, 1127, 1044, 1013, 692 cm⁻¹.

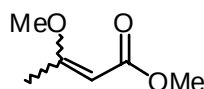
Ethyl 2-Propylidene-3-oxo-3-phenylpropionate (5c).

The titled compound was prepared in 78% yield according to the procedure as described for ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.04 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.14 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.13 (dq, $J = 7.8$, 7.5 Hz, 2H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.16 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 12.8, 13.9, 23.0, 61.1, 128.9, 129.2, 133.4, 133.8, 137.0, 149.7, 164.8, 194.8.

IR (neat) 2980, 1723, 1676, 1644, 1452, 1369, 1236, 1147, 1067, 717, 690 cm^{-1} .

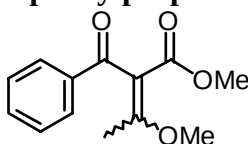
Methyl 3-Methoxy-2-butenate.

A mixture of methyl acetoacetate (5.40 mL, 50.0 mmol) and trimethyl orthoformate (11.0 mL, 100 mmol) was cooled at 0 $^{\circ}\text{C}$, and added conc. H_2SO_4 (1.0 mL). Then the mixture was warmed up to 70 $^{\circ}\text{C}$. After stirring for 3 h at that temperature, the mixture was filtered through K_2CO_3 , and concentrated under reduced pressure. The residue was distilled under reduced pressure (60 $^{\circ}\text{C}$ / 11 mmHg) to give methyl 3-methoxy-2-butenate in 89% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.30 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 5.03 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.8, 50.7, 55.4, 90.5, 168.6, 173.5.

IR (neat) 2954, 1715, 1634, 1441, 1396, 1350, 1280, 1147, 1054, 928, 820 cm^{-1} .

Methyl 2-(1-Methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate (5d).

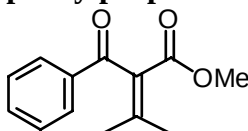
To a solution of diisopropylamine (0.42 mL, 3.0 mmol) in THF (2 mL) at 0 $^{\circ}\text{C}$ was added 1.6 M hexane solution of *n*-butyllithium (1.9 mL, 3.0 mmol), and stirred for 30 min. Then the mixture was cooled at -78 $^{\circ}\text{C}$. After stirring for 1 h, to the mixture was added a solution of methyl 3-methoxy-2-butenate (0.313 g, 2.4 mmol) in THF (4 mL), and stirred for 30 min at that temperature. Then to the mixture was added benzoyl chloride (0.24 mL, 2.1 mmol) and stirred for 15 min. The reaction mixture was poured into a solution of hexane (20 mL) and ice water (10 mL) and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give methyl 2-(1-methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate in 71% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.59 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 7.45 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.56 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 51.5, 55.4, 111.2, 128.7, 129.2, 133.3, 137.6, 166.4, 171.0, 194.5.

IR (neat) 2996, 2954, 1711, 1671, 1620, 1435, 1397, 1299, 1112, 903, 851, 806, 704 cm^{-1} .

Methyl 2-(1-Methylethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate (5e).



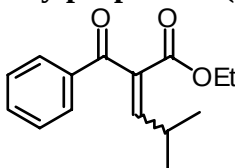
The titled compound was prepared in 29% yield according to the procedure as described for methyl 2-(1-methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.79 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 7.47 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 22.1, 24.1, 51.6, 128.3, 128.9, 129.2, 133.7, 137.0, 155.1, 165.3, 195.8.

IR (neat) 2994, 2954, 1717, 1676, 1636, 1437, 1317, 1220, 1085, 864, 808, 702 cm^{-1} .

Ethyl (2-Methylpropylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate (5f).



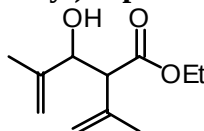
The titled compound was prepared in 90% yield according to the procedure as described for ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.01 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H), 1.12 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.40 (dsept, $J = 10.9$, 6.6 Hz, 1H), 4.15 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.9, 21.7, 29.1, 61.1, 128.8, 129.2, 131.6, 133.8, 137.0, 154.1, 165.0, 194.7.

IR (neat) 2970, 1725, 1676, 1644, 1450, 1367, 1323, 1236, 1180, 1154, 1069, 1019, 930, 725 cm^{-1} .

Ethyl 3-Hydroxy-4-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-pentenoate.



To a solution of ethyl 3,3-dimethylacrylate (0.28 mL, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) was added dropwise to 1 M CH_2Cl_2 solution of dibutylboron triflate (2.2 mL) at -30 $^\circ\text{C}$. After stirring for 15 min at that temperature, the reaction mixture was cooled at -78 $^\circ\text{C}$ and added dropwise to diisopropylethylamine (0.38 mL, 2.2 mmol). After stirring for 1 h at that temperature, the reaction mixture was warmed up to $-50 \sim -30$ $^\circ\text{C}$. After stirring for 1 h between $-40 \sim -30$ $^\circ\text{C}$, to the reaction mixture was added methacrolein (0.9 mL, 11 mmol) and stirred for 2 h at that temperature. The

reaction mixture was poured into aq. phosphate buffer (pH = 7.4) and extracted with Et₂O. The organic layer was washed with brine and dried over Na₂SO₄. The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by neutral silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give ethyl 3-hydroxy-4-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-pentenoate in 31% yield (diastereomer ratio = 8 : 2).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.74 (br, 3H), 1.75 (br, 3H), 2.86 (d(br), *J* = 4.8 Hz, 1H), 3.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.18 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 4.48 (dd, *J* = 4.8, 8.5 Hz, 1H), 4.90 (br, 1H), 4.93 (br, 2H), 4.97 (br, 1H).

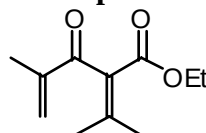
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.2, 17.3, 20.9, 57.2, 61.0, 75.6, 114.0, 115.7, 139.8, 144.3, 173.1.

IR (neat) 3388, 2982, 1717, 1547, 1452, 1375, 1305, 1224, 1166, 1025, 901 cm⁻¹.

diastereomer.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H) (detectable).

Ethyl 4-Methyl-2-(1-methylethylidene)-3-oxo-4-pentenoate (9).



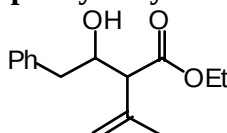
To a solution of oxalyl chloride (0.065 mL, 0.75 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) was added dropwise to DMSO (0.09 mL, 1.27 mmol) at -78 °C. After stirring for 10 min at that temperature, to the reaction mixture was added dropwise to a solution of ethyl 3-hydroxy-4-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-pentenoate (96.5 mg, 0.487 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) and stirred for 10 min at that temperature. To the reaction mixture was slowly added triethylamine (0.4 mL, 2.8 mmol) at that temperature. After stirring for 15 min, the reaction mixture was gradually warmed up to room temperature. After stirring for 30 min at room temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with Et₂O. The organic layer was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give ethyl 4-methyl-2-(1-methylethenyl)-3-oxo-4-pentenoate in 72% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.17 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.92 (br, 3H), 2.20 (s, 3H), 4.10 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 5.81 (br, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.0, 16.8, 22.0, 23.9, 60.4, 127.1, 129.3, 145.1, 153.6, 164.7, 197.5.

IR (neat) 2984, 1723, 1671, 1636, 1448, 1373, 1263, 1222, 1096, 1027 cm⁻¹.

Ethyl 3-Hydroxy-2-(1-methylethenyl)-4-phenylbutylate.



The titled compound was prepared in 37% yield (single isomer) according to the procedure as described for ethyl 3-hydroxy-4-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-pentenoate.

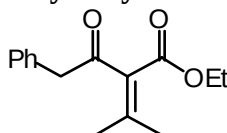
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.82 (s, 3H), 2.61 (dd, *J* = 8.7, 13.7 Hz, 1H), 2.71 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 2.88 (dd, *J* = 3.6, 13.7 Hz, 1H), 3.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.10-4.27 (m,

3H), 5.02 (br, 2H), 7.20-7.33 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 21.3, 40.7, 59.1, 61.0, 72.1, 116.0, 126.6, 128.5, 129.5, 138.4, 140.2, 173.0.

IR (neat) 3448, 2982, 2930, 1717, 1647, 1497, 1456, 1373, 1325, 1267, 1081, 1031, 903, 752 cm^{-1} .

Ethyl 2-(1-Methylethylidene)-3-oxo-4-phenylbutylate.



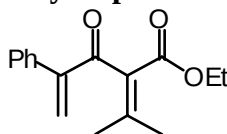
The titled compound was prepared in 40% yield according to the procedure as described for ethyl 4-methyl-2-(1-methylethylidene)-3-oxo-4-pentenoate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.29 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 3H), 1.76 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 3.86 (s, 2H), 4.21 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 2H), 7.18-7.34 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.2, 22.7, 23.7, 50.1, 60.8, 127.1, 128.5, 129.8, 131.4, 133.8, 154.6, 165.2, 200.8.

IR (neat) 2984, 1696, 1634, 1497, 1456, 1373, 1270, 1224, 1093, 1027, 716 cm^{-1} .

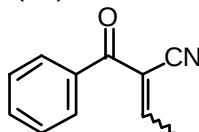
Ethyl 2-(1-Methylethylidene)-3-oxo-4-phenyl-4-pentenoate (10).



To a suspension of paraformaldehyde (81.6 mg) and *N*-methylanilinium trifluoroacetate (0.166 g, 2.22 mmol) in THF (2 mL) was added a solution of ethyl 3-oxo-2-(1-methylethylidene)-4-phenylbutylate (0.112 g, 0.45 mmol) in THF (2 mL) and refluxed for 9 h. The reaction mixture was poured into water and filtered through a pad of Celite. The filtrate was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The organic layer was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 40 : 1) to give ethyl 2-(1-methylethylidene)-3-oxo-4-phenyl-4-pentenoate and ethyl 2-(1-methylethylidene)-3-oxo-4-phenylbutylate (starting material) in 37% and 19% yield, respectively. (They couldn't be separated.)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.19 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 4.15 (q, $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H), 6.03 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 7.18-7.40 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 22.4, 24.0, 60.6, 126.7, 128.2, 128.4, 128.6, 130.0, 136.5, 149.4, 155.2, 164.9, 196.1.

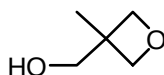
Preparation of Other Compounds.**2-Ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionitrile (11).**

To a suspension of potassium *tert*-butoxide (0.114 g, 1.0 mmol) in THF (1 mL) was added a solution of benzoylacetonitrile (0.145 g, 1.0 mmol) in THF (1 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, and added a solution of freshly distilled acetaldehyde (0.063 g, 1.5 mmol) in THF (1 mL) at that temperature. After stirring for 30 min, the reaction mixture was poured into sat. NH_4Cl solution and extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with brine, and dried over MgSO_4 . After evaporation under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionitrile in 15% yield. (It will be better used the neutral silica-gel, because the product seems to be decomposed in silica-gel).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.32 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H), 7.50 (t, $J = 9.5$ Hz, 2 H), 7.53 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.2, 114.9, 118.4, 128.9, 129.4, 133.7, 135.7, 159.5, 188.1.

IR (neat) 2968, 2208, 1661, 1601, 1448, 1263, 1019, 870, 795 cm^{-1} .

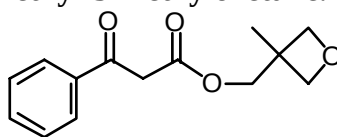
3-Hydroxymethyl-3-methyloxetane.

A 100-mL two necked flask was equipped with reflux condenser and charged trimethylolethane (12.02 g, 100 mmol) and diethylcarbonate (12.5 mL, 103 mmol) and two pieces of KOH (*ca.* 0.2 g) and ethanol (1 mL). The mixture was heated up to $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min with stirring. The reaction mixture was cooled down to room temperature and removed the ethanol by distillation under atmospheric pressure (bath temp. $60\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$). The viscous solution was removed to 50-mL round-bottomed flask and roughly distilled under reduced pressure ($110\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 50 mmHg, bath temp. up to $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). This crude product was again distilled under reduced pressure ($116\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 4 mmHg) to give 3-hydroxymethyl-3-methyloxetane in 50% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.26 (s, 3H), 2.97 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H), 3.63 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 4.35 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 4.49 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 20.6, 40.7, 67.7, 79.7.

IR (neat) 3288, 2966, 2878, 1649, 1458, 1386, 1149, 1048, 969, 832 cm^{-1} .

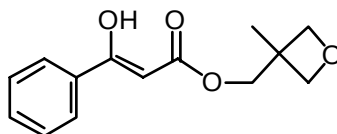
Benzoylacetate Ester of 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetane.

A solution of 3-hydroxymethyl-3-methyloxetane (0.310 g, 3.0 mmol), 4-DMAP (0.183 g, 1.5

mmol) and ethyl benzoylacetate (1.55 mL, 9.0 mmol) in toluene (9 mL) was refluxed for 3 h. To the reaction mixture was added sat. NH_4Cl solution at 0 °C and extracted with ethyl acetate. The combined organic layer was washed with brine, and dried over MgSO_4 . After evaporation under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give titled compound in quantitative yield and recovered ethyl benzoylacetate quantitatively.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.29 (s, 3H), 4.06 (s, 2H), 4.26 (s, 2H), 4.33 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 4.46 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 7.49 (tm, J = 7.8 Hz, 2H), 7.61 (tm, J = 7.5 Hz, 1H), 7.94 (dm, J = 7.2 Hz, 2H).

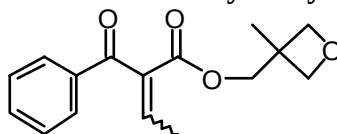
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21.0, 39.0, 45.8, 69.6, 79.4, 128.5, 129.0, 134.0, 136.0, 167.7, 192.4.
enol form.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.04 (s, 3H), 4.30 (s, 2H), 4.42 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 4.58 (d, J = 6.2 Hz, 2H), 5.74 (s, 1H), 7.43-7.81 (m, 5H), 12.47 (s, 1H).

IR (neat) (keto-enol mixture) 2968, 2876, 1736, 1686, 1618, 1580, 1495, 1452, 1415, 1379, 1265, 1189, 1151, 1081, 984, 835, 758, 725, 690 cm^{-1} .

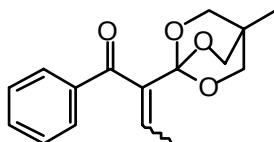
2-Ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate Ester of 3-Hydroxymethyl-3-methyloxetane



The Knoevenagel reaction was proceeded according to the procedure as described for ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate (about 1.5 molar scale). The reaction mixture was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 5 : 1) to give the mixture of 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate ester of 3-hydroxymethyl-3-methyloxetane and benzoylacetate ester of 3-methyl-3-hydroxymethyloxetane (starting material) in 73 and 14% yield, respectively.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.07 (s, 3H), 1.86 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 4.15 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 4.18 (s, 2H), 4.21 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 7.33 (q, J = 7.5 Hz, 1H), 7.44-7.96 (m, 5H).

2-(4-Methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octanyl)-1-phenyl-2-buten-1-one (12).



To a solution of mixture product obtained according to the procedure as described for 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate ester of 3-hydroxymethyl-3-methyloxetane (0.170 g, *ca.* 0.5 mmol of 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate ester of 3-hydroxymethyl-3-methyloxetane containing) in CH_2Cl_2 (1 mL) was added boron trifluoride diethyl etherate (0.025 mL, 0.2 mmol) at -15 °C and then gradually warmed up to 0 °C. After stirring for 9 h at that temperature, triethylamine (0.1 mL, 0.7 mmol) was added to the reaction mixture. The reaction mixture was diluted with Et_2O

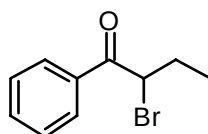
and filtered through a pad of Celite and Florisil, then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 8 : 1) to give 2-(4-methyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octanyl)-1-phenyl-2-buten-1-one in 27% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.79 (s, 3H), 1.52 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 3.93 (s, 6H), 6.40 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.44 (tm, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.55 (tm, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.02 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.3, 14.5, 30.4, 73.1, 106.5, 128.5, 129.9, 230.0, 133.3, 137.3, 137.9, 196.2.

IR (neat) 2936, 2882, 1676, 1597, 1580, 1452, 1398, 1361, 1313, 1234, 1143, 1064, 1011, 984, 888, 851, 785, 719, 690 cm^{-1} .

2-Bromo-1-phenylbutanone.



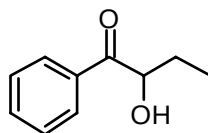
To a solution of butylphenone (2.9 mL, 20.0 mmol) in CHCl_3 (20 mL) and ethyl acetate (20 mL) was warmed up to 75-80 $^{\circ}\text{C}$. To the reaction mixture was added CuBr_2 (8.95 g, 40.0 mmol) in small portions (each portion was allowed to disappear the green color). After adding all CuBr_2 , the reaction mixture was heated for more 2 h. Then the reaction mixture was cooled at room temperature and filtered with a filter paper. The filtrate was washed with water, 5% NaHCO_3 solution and brine. The organic layer was dried over Na_2SO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was distilled under reduced pressure (83-86 $^{\circ}\text{C}$ / <3 mmHg) to give 2-bromo-1-phenylbutanone in 83% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.09 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.14 (sept, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.25 (sept, $J = 7.2$ Hz, 1H), 5.07 (dd, $J = 6.3, 7.5$ Hz, 1H), 7.49 (tm, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.60 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.02 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 12.2, 27.0, 49.1, 128.8, 128.9, 133.7, 134.6, 193.3.

IR (neat) 2976, 1686, 1599, 1450, 1367, 1296, 1272, 1226, 1106, 1004, 899, 801, 704, 687 cm^{-1} .

2-Hydroxy-1-phenylbutanone.



To a solution of 2-bromo-1-phenylbutanone (1.21 g, 5.3 mmol) in DMF (5.3 mL) was added potassium iodide (1.07 g, 6.45 mmol), water (0.4 mL) and KOH (0.341 g, 6.1 mmol). After stirring for 1 h, the reaction mixture was poured into aq. phosphate buffer (pH = 7.4) and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 15 : 1) to give 2-hydroxy-1-phenylbutanone in 60% yield.

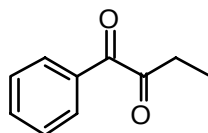
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.94 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H), 1.62 (sept, $J = 7.2$ Hz, 1H), 1.96 (ddd, $J = 4.2, 7.8, 14.1$ Hz, 1H), 3.71 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 5.06 (dt, $J = 3.6, 6.9$ Hz, 1H), 7.50 (tm, $J = 7.2$ Hz,

2H), 7.62 (tm, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.92 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 8.9, 28.9, 74.0, 128.6, 128.9, 133.9, 134.0, 202.2.

IR (neat) 3456, 2972, 2938, 1684, 1599, 1452, 1408, 1307, 1247, 1133, 1075, 1056, 977, 965, 764, 698 cm^{-1} .

1-Phenyl-1,2-butanedione.



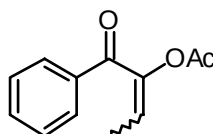
The titled compound was prepared in 75% yield according to the procedure as described for ethyl 4-methyl-2-(1-methylethylidene)-3-oxo-4-pentenoate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.18 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.89 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.47 (tm, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.61 (tm, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.96 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 6.8, 32.1, 128.8, 130.1, 132.0, 134.6, 192.6, 203.8.

IR (neat) 2984, 1715, 1673, 1599, 1452, 1270, 1122, 878, 692 cm^{-1} .

2-Acetoxy-1-phenyl-2-buten-1-one (13).



The mixture of 1-phenyl-1,2-butanedione (69.2 mg, 0.42 mmol), acetic anhydride (1 mL, 10.6 mmol), sodium acetate (0.044 g, 0.53 mmol) and hydroquinone (few crystals) was refluxed for 3 h. The reaction mixture was poured into sat. sodium acetate solution and brine, and extracted with Et_2O . The organic layer was washed with brine and dried over Na_2SO_4 . The mixture was filtered and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 20 : 1) to give 2-acetoxy-1-phenyl-2-buten-1-one in 78% yield.

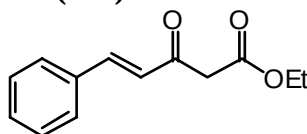
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 2.27 (s, 3H), 6.24 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.43 (tm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.54 (tm, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.75 (dm, $J = 6.9$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 11.8, 20.3, 128.3, 128.5, 129.2, 130.0, 137.0, 146.8, 168.7, 189.7.

IR (neat) 3062, 1760, 1663, 1448, 1373, 1328, 1276, 1209, 1162, 1021, 944, 708 cm^{-1} .

regioisomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.75 (d, $J = 7.7$ Hz, 3H), 2.04 (s, 3H), 5.99 (q, $J = 7.7$ Hz, 1H) (detectable).

(4E)-Ethyl 3-Oxo-5-phenyl-4-pentenoate (15a).

The titled compound was prepared in 15% yield (keto / enol = 57 : 43) according to the procedure as described for methyl 2-(1-methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 3.69 (s, 2H), 4.22 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H), 7.32-7.55 (m, 5H), 7.60 (d, $J = 16.3$ Hz, 1H).

enol form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.31 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 4.24 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 5.17 (s, 1H), 6.44 (dd, $J = 1.2, 15.9$ Hz, 1H), 7.32-7.55 (m, 6H), 11.99 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 ; keto-enol mixture) δ 14.2, 14.4, 47.7, 60.3, 61.5, 92.0, 122.0, 125.3, 127.6, 128.9, 129.1, 129.4, 131.0, 134.2, 135.6, 136.8, 144.7, 167.4, 169.3, 172.9, 192.0.

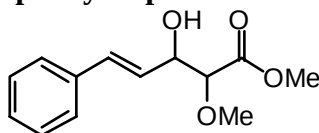
IR (neat: keto-enol mixture) 2364, 1742, 1653, 1450, 1419, 1238, 1149, 1038, 971, 801, 754 cm^{-1} .

(4Z)-keto form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.47 (s, 2H), 6.24 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H) (detectable).

(4Z)-enol form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 5.12 (s, 1H), 5.89 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 6.78 (d, $J = 12.7$ Hz, 1H), 12.01 (s, 1H) (detectable).

(4E)-Methyl 3-Hydroxy-2-methoxy-5-phenyl-4-pentenoate.

The titled compound was prepared in 77% yield (diastereomer ratio = 57 : 43) according to the procedure as described for methyl 2-(1-methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.66 (t(br), $J = 6.0$ Hz, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.96 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 4.60 (dd(br), $J = 5.1, 6.0$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J = 6.7, 15.9$ Hz, 1H), 6.66 (d(br), $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.21-7.40 (m, 5H).

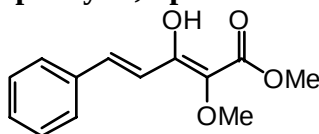
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 52.2, 59.1, 73.0, 83.9, 126.7, 127.9, 128.6, 132.7, 136.4, 170.6.

diastereomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.71 (t(br), $J = 6.3$ Hz, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.83 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 4.53 (dd(br), $J = 5.1, 6.3$ Hz, 1H), 6.23 (dd, $J = 6.7, 16.2$ Hz, 1H), 6.68 (d(br), $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.21-7.40 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 52.1, 59.1, 73.4, 84.0, 126.7, 128.0, 128.6, 132.8, 136.5, 170.8.

IR (neat: isomer mixture) 3376, 2956, 1746, 1495, 1452, 1274, 1205, 1122, 1015, 971, 752, 694 cm^{-1} .

(4E)-Methyl 3-Hydroxy-2-methoxy-5-phenyl-2,4-pentadienoate (15b).

To a solution of (*E*)-methyl 3-hydroxy-2-methoxy-5-phenyl-4-pentenoate (0.166 g, 0.7 mmol) in benzene (5 mL) was added DDQ (0.213 g, 0.9 mmol). After stirring overnight, the reaction mixture was directly purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 10 : 1) to give (*4E*)-methyl 3-hydroxy-2-methoxy-5-phenyl-2,4-pentadienoate in 66% (keto / enol = 22 : 78).

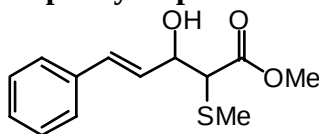
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.66 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 7.07 (dd, $J = 1.5, 15.9$ Hz, 1H), 7.25-7.61 (m, 5H), 7.80 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 10.91 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H).

keto-form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.52 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 4.52 (s, 1H), 7.10 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 7.25-7.61 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 : keto-enol mixture) δ 52.0, 52.8, 58.5, 62.5, 86.4, 116.7, 120.4, 126.4, 127.7, 128.8, 129.0, 129.3, 131.2, 134.2, 135.9, 136.5, 145.8, 160.4, 167.6, 170.3, 192.1.

IR (neat: keto-enol mixture) 1756, 1694, 1653, 1630, 1591, 1446, 1373, 1270, 1205, 1151, 1040, 996, 973, 785, 754, 692 cm^{-1} .

(4E)-Methyl 3-Hydroxy-2-methylthio-5-phenyl-4-pentenoate.

The titled compound was prepared in 84% (diastereomer ratio = 66 : 34) according to the procedure as described for methyl 2-(1-methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate.

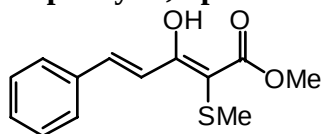
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.19 (s, 3H), 2.85 (br, 1H), 3.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 4.65 (q(br), $J = 6.5$ Hz, 1H), 6.32 (dd, $J = 6.0, 15.9$ Hz, 1H), 6.72 (d(br), $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.23-7.42 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.7, 52.5, 52.9, 72.3, 126.7, 128.0, 128.1, 128.7, 132.6, 136.3, 171.9.

IR (neat) 3336, 3002, 2954, 1717, 1601, 1495, 1437, 1270, 1195, 1158, 1110, 1064, 1019, 967, 843, 754, 694 cm^{-1} .

diastereomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.22 (s, 3H), 3.07 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 3.31 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 4.58 (tm, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.21 (dd, $J = 6.3, 15.9$ Hz, 1H), 6.72 (d(br), $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.23-7.42 (m, 5H).

(4E)-Methyl 3-Hydroxy-2-methylthio-5-phenyl-2,4-pentadienoate (15c).

The titled compound was prepared in 84% (enol only) according to the procedure as described for (4E)-methyl 3-hydroxy-2-methoxy-5-phenyl-2,4-pentadienoate.

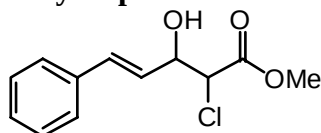
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.20 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 7.30-7.41 (m, 3H), 7.55 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 7.56-7.59 (m, 2H), 7.77 (dd, $J = 1.6, 15.9$ Hz, 1H), 13.29 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 20.1, 52.7, 97.2, 119.9, 128.0, 128.9, 129.7, 135.6, 139.4, 173.6, 173.7.

IR (neat) 1626, 1545, 1435, 1350, 1267, 1238, 1021, 969, 864, 754 cm^{-1} .

keto-form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.16 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.33 (s, 1H), 7.05 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H) (detectable).

(4E)-Methyl 2-Chloro-3-hydroxy-5-phenyl-4-pentenoate.

The titled compound was prepared in 38% (diastereomer ratio = 61 : 39) according to the procedure as described for methyl 2-(1-methoxyethylidene)-3-oxo-3-phenylpropionate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.87 (br, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.35 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.70 (m, 1H), 6.25 (dd, $J = 6.3, 16.0$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 7.28-7.39 (m, 5H).

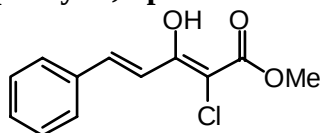
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 53.2, 59.4, 73.3, 125.8, 126.8, 128.3, 128.7, 134.0, 135.9, 168.9.

diastereomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.83 (br, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.42 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 4.78 (m, 1H), 6.21 (dd, $J = 6.3, 15.9$ Hz, 1H), 6.74 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.28-7.39 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 53.3, 61.6, 73.6, 125.8, 126.8, 128.4, 128.7, 133.9, 136.0, 168.9.

IR (neat) 3366, 3030, 2958, 1748, 1495, 1290, 1199, 1172, 1015, 969, 748, 692 cm^{-1} .

(4E)-Methyl 2-Chloro-3-hydroxy-5-phenyl-2,4-pentadienoate (15d).

The titled compound was prepared in 37% (enol only) according to the procedure as described for (4E)-methyl 3-hydroxy-2-methoxy-5-phenyl-2,4-pentadienoate.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.88 (s, 3H), 7.21 (dd, $J = 1.5, 15.9$ Hz, 1H), 7.35-7.40 (m, 3H), 7.54 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.54-7.57 (m, 2H), 12.26 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 53.0, 97.6, 118.0, 128.1, 128.9, 130.0, 135.3, 140.0, 165.6, 170.2.

IR (neat) 2956, 1632, 1580, 1560, 1446, 1357, 1255, 1058, 1021, 965, 797, 756, 690 cm^{-1} .

(4E)-keto form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.85 (s, 3H), 5.04 (s, 2H), 7.04 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H) (detectable).

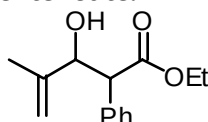
(4Z)-enol form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.88 (s, 3H), 6.54 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 12.10 (s, 1H) (detectable).

(4Z)-keto form.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.83 (s, 3H), 4.91 (s, 2H), 6.56 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H) (detectable).

Ethyl 3-Hydroxy-4-methyl-2-phenyl-4-pentenoate.



The titled compound was prepared in 59% (diastereomer ratio = 90 : 10) according to the procedure as described for ethyl 3-hydroxy-4-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-pentenoate.

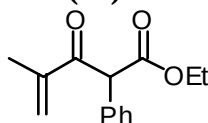
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.21 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.65 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 2.84 (br, 1H), 3.77 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 4.12 (dq, $J = 11.0, 7.2$ Hz, 1H), 4.21 (dq, $J = 11.0, 7.2$ Hz, 1H), 4.65 (dd, $J = 4.5, 9.1$ Hz, 1H), 4.74 (quint, $J = 1.2$ Hz, 1H), 4.78 (br, 1H), 7.26-7.35 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 17.7, 56.2, 61.2, 78.0, 114.5, 127.6, 128.5, 128.6, 135.8, 143.9, 173.4.

IR (neat) 3444, 2984, 1734, 1456, 1373, 1344, 1307, 1282, 1228, 1164, 1096, 1031, 903, 735 cm^{-1} .
diastereomer.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 3.77, (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.68 (d(br), $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.91 (m, 1H), 4.99 (br, 1H) (detectable).

Ethyl 4-Methyl-3-oxo-2-phenyl-4-pentenoate (16).



To a solution of ethyl 3-hydroxy-4-methyl-2-phenyl-4-pentenoate (0.126 g, 0.54 mmol) in benzene (0.3 mL) was added DDQ (0.150 g, 0.66 mmol) and refluxed for 1 day. The reaction mixture was directly purified by silica-gel chromatography (hexane / ethyl acetate = 20 : 1) to give ethyl 4-methyl-3-oxo-2-phenyl-4-pentenoate in 22% yield.

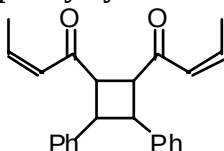
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.89 (m, 3H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.35 (s, 1H), 5.82 (q, $J = 1.5$ Hz, 1H), 6.01 (br, 1H), 7.30-7.36 (m, 5H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 18.0, 59.7, 61.7, 126.4, 128.0, 128.8, 129.5, 133.4, 143.6, 168.9, 194.8.

IR (neat) 2984, 1748, 1680, 1456, 1371, 1330, 1282, 1197, 1156, 1075, 1029, 942, 698 cm^{-1} .

General Procedure for the Photoreaction.

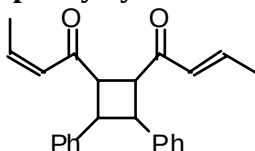
A solution of (1*E*,4*E*)-1-phenyl-1,4-hexadiene-3-one (37 mg, 0.21 mmol) in hexane (15 mL) was irradiated with high-pressure mercury lamp for 5 h. Then the solution was concentrated under reduced pressure, and purified by silica-gel chromatography.

1,2-Bis[(2*Z*,2'*Z*)-1-oxo-2-butenyl]-3,4-diphenylcyclobutane.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.17 (dd, $J = 2.0, 7.5$ Hz, 6H), 3.64 (s, 4H), 6.04 (dq, $J = 11.2, 2.0$ Hz, 2H), 6.24 (dq, $J = 11.2, 7.5$ Hz, 2H), 7.21-7.70 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 16.5, 47.2, 52.0, 126.2, 127.2, 128.2, 128.6, 141.5, 145.4, 199.5.

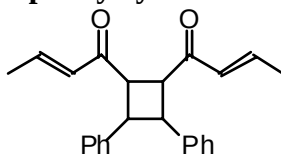
IR (neat) 3030, 2924, 1684, 1437, 1172, 1075, 971, 698 cm^{-1} .

1,2-Bis[(2*E*,2'*Z*)-1-oxo-2-butenyl]-3,4-diphenylcyclobutane.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.79 (dd, $J = 1.6, 6.9$ Hz, 3H), 2.17 (dd, $J = 1.7, 7.3$ Hz, 3H), 3.64-3.86 (m, 4H), 5.99 (dq, $J = 11.3, 1.7$ Hz, 1H), 6.09 (dq, $J = 15.8, 1.6$ Hz, 1H), 6.22 (dq, $J = 11.3, 7.3$ Hz, 1H), 6.73 (dq, $J = 15.8, 6.9$ Hz, 1H), 7.21-7.34 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 16.7, 18.7, 47.1, 47.5, 48.5, 52.0, 126.3, 127.0, 127.17, 127.23, 128.3, 128.6, 128.9, 130.8, 141.4, 141.5, 145.1, 145.3, 198.3, 199.5.

IR (neat) 3030, 1686, 1663, 1618, 1441, 1286, 1172, 1131, 971, 750, 700 cm^{-1} .

1,2-Bis[(2*E*,2'*E*)-1-oxo-2-butenyl]-3,4-diphenylcyclobutane.

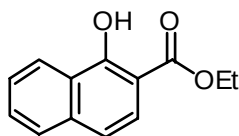
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.78 (dd, $J = 1.7, 6.8$ Hz, 6H), 3.71 (dd, $J = 3.5, 5.7$ Hz, 2H), 3.88 (dd, $J = 3.5, 5.7$ Hz, 2H), 6.06 (dq, $J = 15.9, 1.7$ Hz, 2H), 6.71 (dq, $J = 15.9, 6.8$ Hz, 2H), 7.13-7.35 (m, 10H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 18.7, 47.4, 48.6, 127.1, 127.3, 128.6, 130.9, 141.4, 145.3, 198.4.

IR (neat) 3032, 2928, 1661, 1630, 1495, 1448, 1284, 1212, 971, 748, 700 cm^{-1} .

General Procedure for the Photo-Cyclization.

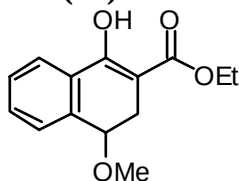
A solution of ethyl 2-ethylidene-3-oxo-3-phenylpropionate (44.1 mg, 0.20 mmol) in deaerated benzene (20 mL) was irradiated with high-pressure mercury lamp for 6 h. Then the solution was concentrated under reduced pressure, and purified by silica-gel chromatography or preparative thin layer chromatography (layer thickness 1 mm).

Ethyl 1-Hydroxy-2-naphthoate (6a).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.46 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 4.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.52 (ddd, $J = 1.3, 6.9, 8.3$ Hz, 1H), 7.60 (ddd, $J = 1.4, 6.9, 8.2$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.41 (dd, $J = 1.4, 8.3$ Hz, 1H), 12.07 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.5, 61.5, 105.8, 118.5, 123.8, 124.3, 124.8, 125.7, 127.4, 129.3, 137.1, 160.9, 171.0.

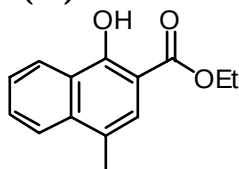
IR (neat) 2964, 1661, 1636, 1580, 1464, 1400, 1375, 1334, 1257, 1156, 1093, 1021, 797, 772 cm^{-1} .

Ethyl 3,4-Dihydro-4-methoxy-2-naphthoate (7b).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.74 (dd, $J = 5.0, 16.5$ Hz, 1H), 2.93 (dd, $J = 5.5, 16.5$ Hz, 1H), 3.32 (s, 3H), 4.25-4.32 (m, 3H), 7.39-7.97 (m, 5H), 12.48 (br, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.4, 26.9, 56.3, 60.8, 75.4, 94.4, 124.9, 127.7, 128.6, 128.9, 130.4, 137.2, 164.0, 172.8.

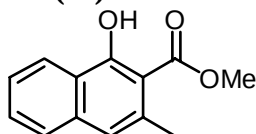
IR (neat) 2856, 1736, 1656, 1649, 1458, 1402, 1274, 1197, 1085, 1027 cm^{-1} .

Ethyl 1-Hydroxy-4-methyl-2-naphthoate (6c).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.46 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.58 (s, 3H), 4.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.52-7.57 (m, 1H), 7.61 (br, 1H), 7.64-7.69 (m, 1H), 7.91 (d, $J = 8.5$, 1H), 8.46 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 11.91 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.3, 18.7, 61.4, 105.3, 124.0, 124.2, 124.5, 124.6, 125.6, 129.4, 131.0, 136.6, 159.9, 171.3.

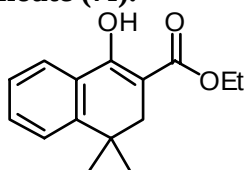
IR (neat) 3510, 2970, 1653, 1448, 1375, 1338, 1247, 1162, 1094, 1025, 801, 772 cm^{-1} .

Methyl 1-Hydroxy-3-methyl-2-naphthoate (6e).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.64 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 7.10 (s, 1H), 7.44 (ddd, $J = 1.3, 6.8, 8.3$ Hz, 1H), 7.56 (ddd, $J = 1.2, 6.8, 8.1$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 12.74 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 24.7, 52.3, 106.3, 120.7, 123.6, 124.0, 125.0, 126.4, 129.6, 134.9, 136.1, 162.5, 173.1.

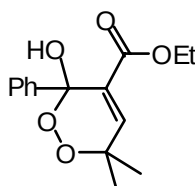
IR (neat) 3490, 2968, 1649, 1404, 1352, 1330, 1274, 1156, 1064, 820, 772 cm^{-1} .

Ethyl 3,4-Dihydro-4,4-dimethyl-2-naphthoate (7f).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.29 (s, 6H), 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 2.48 (s, 2H), 4.29 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.26-7.44 (m, 3H), 7.84 (dd, $J = 1.1, 7.7$ Hz, 1H), 12.43 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.3, 28.5, 33.7, 35.6, 60.6, 95.7, 124.1, 124.9, 126.4, 128.0, 131.3, 134.5, 164.6, 173.3.

IR (neat) 2966, 1742, 1647, 1622, 1570, 1448, 1402, 1379, 1323, 1263, 1220, 1170, 1135, 1079, 1027, 804, 758 cm^{-1} .

Oxygen Adduct (8).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.01 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 3.94 (br, 1H), 3.96 (dq, $J = 7.1, 10.8$ Hz, 1H), 4.08 (dq, $J = 7.1, 10.8$ Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.35-7.37 (m, 3H), 7.55-7.58 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 13.7, 23.6, 24.2, 61.0, 78.3, 98.0, 126.8, 128.3, 129.4, 131.4, 136.8, 145.3, 164.5.

IR (neat) 3432, 2984, 1715, 1659, 1454, 1371, 1276, 1245, 1197, 1176, 1135, 1062, 1021, 944, 915, 758, 698 cm^{-1} .

第4章 フラーレンの光化学的炭素官能基化 (I) 一付加反応

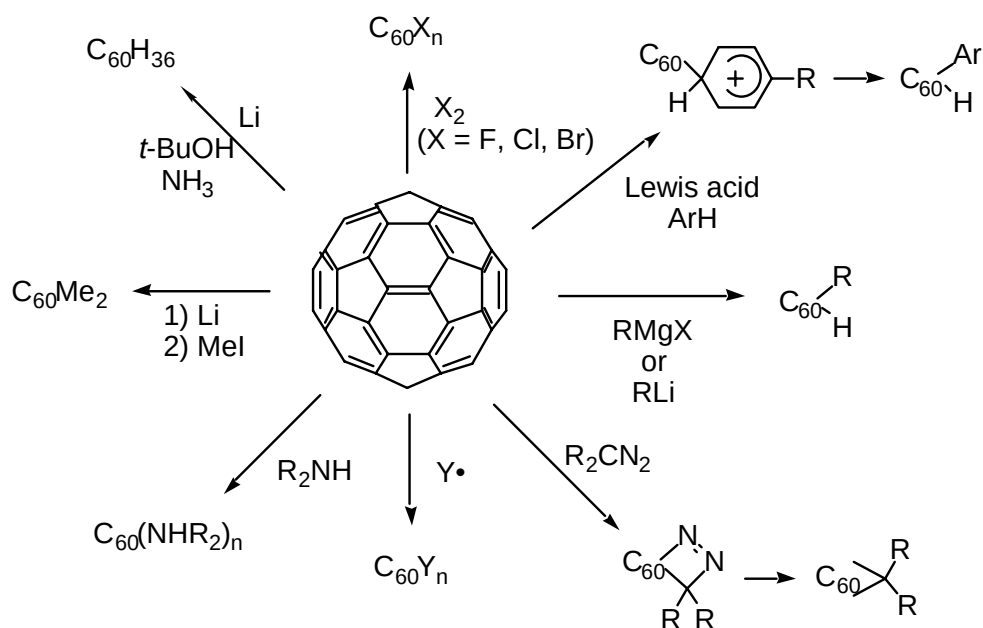
4-1 はじめに

1970年に大澤によりその存在の可能性が示され¹、1985年に Kroto、Curl、Smalley により発見されたバックミンスターフラーレン (C_{60}) は²、全く新しい炭素クラスターである。その興味ある構造から1990年に Krätschmer の合成法が確立して以来³、この数年で爆発的に研究がなされるようになった。そのサッカーボール状という特徴的な構造は^{1,2}、1991年に C_{60} のオスミウム錯体のX線構造解析により明らかとなった⁴。球状構造のため、 C_{60} は球面上に広がったパイ共役系を有しており、特有の性質を示す (Table 1)⁵。

Table 1 Property of C_{60} .

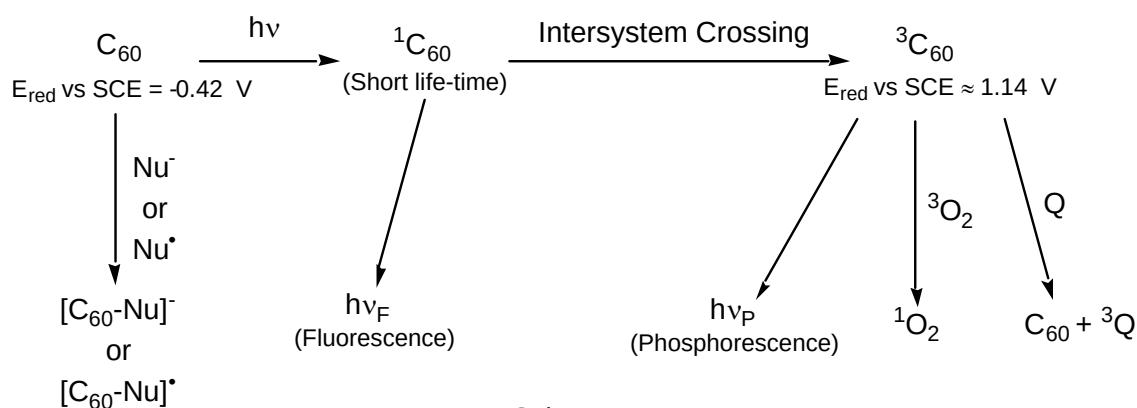
分子量	720.66
分子構造	切頭二十面体(I_h), 直径 $\sim 7\text{\AA}$ 6-6縮環でのC-C結合 $1.391\text{ \AA}$ 5-6縮環でのC-C結合 $1.455\text{ \AA}$
^{13}C NMRスペクトル	$\delta = 143.27\text{ ppm}$ (C_6D_6)
赤外吸収スペクトル	$527.1, 570.3, 1182.4, 1428.5\text{ cm}^{-1}$
可視紫外スペクトル	$211, 227, 256, 328, 390, 403, 492, 540, 568, 590, 598, 620\text{ nm}$
三重項エネルギー	$1.56 \pm 0.03\text{ eV}$ ($8.60 \pm 0.14\text{ kJ/mol}$)
イオン化ポテンシャル	$7.61 \pm 0.02\text{ eV}$
電子親和力	$2.65 \pm 0.02\text{ eV}$
還元電位	$-0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, -3.26\text{ V vs Fc/Fc}^+$

化学的観点から見ると、 C_{60} は 60 パイ電子系という大きな芳香族共役系を有するにも関わらず一般に付加反応の進行が容易であり、化学的には芳香族としてよりもオレフィンとしての性質を強く有している。このことは、 C_{60} はエネルギーレベルの低い3つの縮退した LUMO (最低空軌道) と5つの縮退した HOMO (最高被占軌道) が存在しているという分子軌道計算の報告からもうかがうことができる⁶。すなわち LUMO の関与する反応 (求核剤やラジカル種による付加反応、親ジエン体としての Diels-Alder 反応、アニオンの生成など) が進行するものと考えられ、実際にそのような反応の例が近年報告されている (Figure 1)⁷。

Figure 1 Reactivity of C_{60}

一方、光化学的な性質についても、 C_{60} は以下に示すような非常に興味深い特徴を有する (Scheme 1) ⁸。

- ・特徴的な UV-VIS 吸収を有する
- ・短寿命の一重項状態 ($^1C_{60}$) と比較的長寿命の三重項状態 ($^3C_{60}$) を有する
- ・三重項状態は酸素により容易に消光され、一重項酸素を発生する
- ・三重項状態の還元電位は基底状態よりも増大し、電子受容体としての反応性が増大する

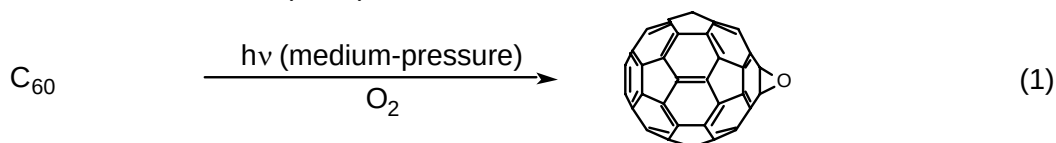


Scheme 1

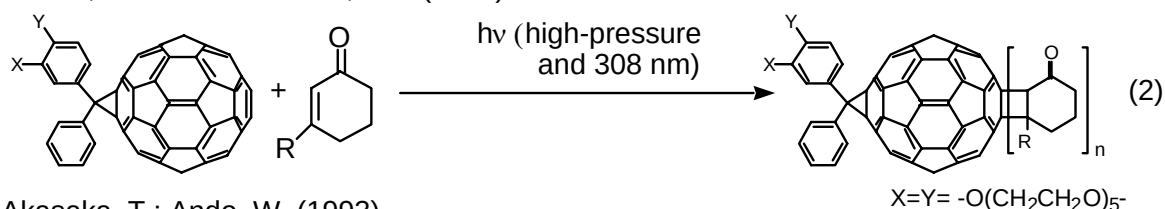
このように反応性の増大した光化学的励起状態を利用して、 C_{60} の炭素－炭素結合の生成に基づく官能基化、言い換えれば炭素官能基化 (carbo-functionalization) を行うことができれば有効な C_{60} 誘導体合成法を開発し得ると考えられる。しかしながら、筆者が C_{60} の光化学的炭素官能基化に着手した時点では、光を用いた C_{60} への化学修飾の例は以下に示す環化の数例にすぎなかった (式 1－4) ^{9a-f}。その中には Wilson、Schulster らの報告のように、 C_{60} のみ

ならず反応剤をも同時に光により“活性化”する事によって反応を進行させている例もある(式2)。

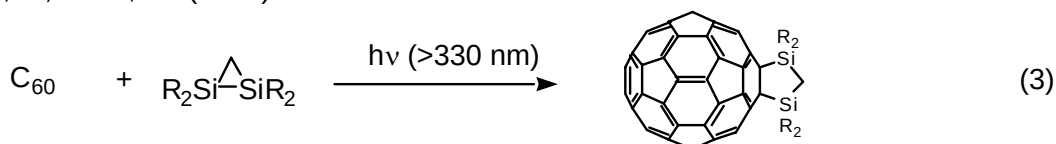
Cox, D. M. and Smith, A. B. III (1992)



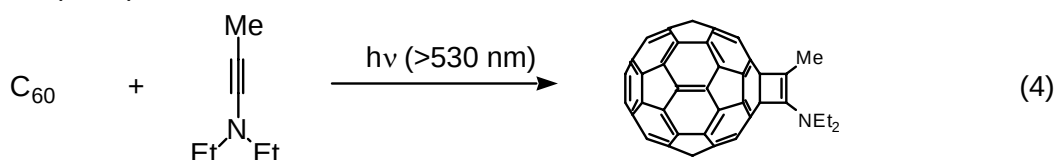
Wilson, S. R. and Schuster, D. I. (1993)



Akasaka, T.; Ando, W. (1993)

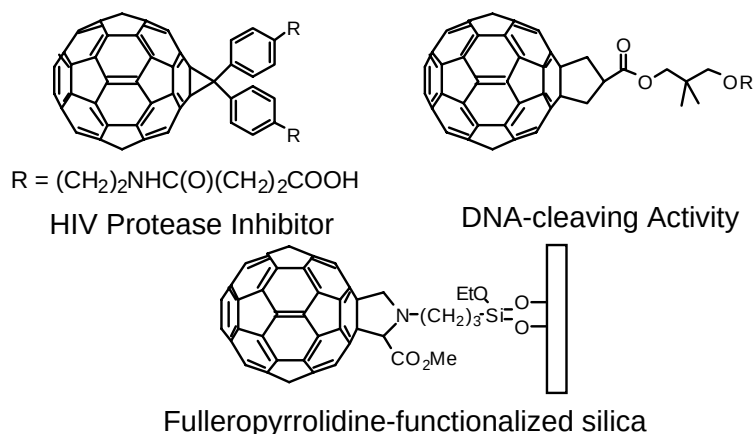


Foote, C. S. (1993)



そこで筆者は、 C_{60} の光化学的性質のうち、特に光照射により得られる“活性化された C_{60} ”すなわち三重項状態の C_{60} の還元電位が基底状態に比べて増大するというに着目し、基底状態においては反応活性を示さない反応剤に対して、光照射下における C_{60} の炭素官能基化法について検討することにした。

C_{60} の官能基化は、純粹に化学的な興味のみならず機能性材料や医薬品への C_{60} の利用などの見地からも興味深く重要なものといえる。とくに、以下に示したような C_{60} 誘導体が、DNA切断活性やHIV-プロテアーゼ阻害活性を有することが報告され、 C_{60} の官能基化の重要性は近年増大してきている¹⁰。



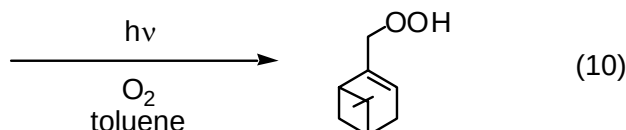
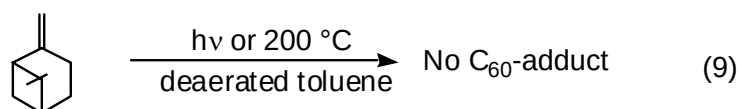
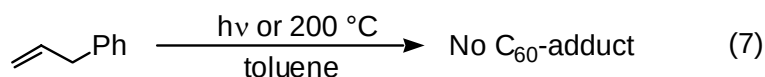
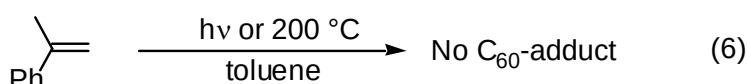
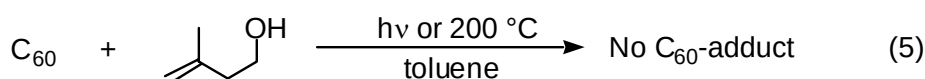
4-2 「 C_{60} を親エン体とする種々のオレフィン類とのエン反応」では、一般的なエン体との反応について検討した結果について述べる。

4-3 「ケテンシリルアセタールを用いる C_{60} の光化学的炭素官能基化- C_{60} へのエステル官能基導入」では、ケテンシリルアセタールとの反応について検討した結果について述べ、その反応機構について考察する。

4-4 「アリルスズを用いる C_{60} の光化学的炭素官能基化- C_{60} のアリル化反応」では、4-3 で得た結果をもとに、 C_{60} のアリル化反応について検討した結果について述べる。

4-2 C₆₀を親エン体とする種々のオレフィン類とのエン反応

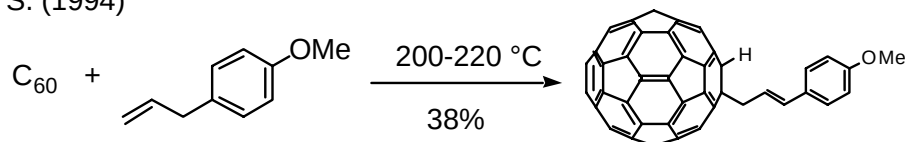
まず最初に、C₆₀と一般的にエン体として用いられる種々のオレフィンとのエン反応¹¹について検討した。エン体としてはエン反応性が比較的高いとされる種々のオレフィンを過剰量（～20 当量）用い、反応が進行するかの確認を行った。反応の際の C₆₀ の濃度は飽和濃度に近く 1.5～2.0 mM とし、高圧水銀灯を用いて最長 10 時間光照射を行った。また、熱反応についても併せて検討した（式 5-10）。



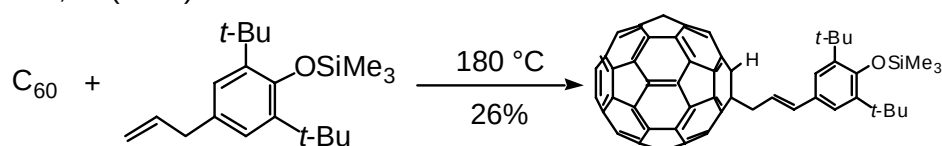
その結果、熱および光いずれの方法においても C₆₀ とのエン反応生成物はほとんど確認されなかった^{i,12}。この際、β-ピネンを用いた光反応において十分に脱気された系では全く変化がないものの、酸素が存在すると ³C₆₀ により生じた一重項酸素とのエン反応生成物であるピ

ⁱ 本研究途中、*p*-アルコキシアリルベンゼンを用いた熱的なエン反応が報告され、それ以降の研究は断念した。それ以降いくつかの熱的なエン反応が報告されている¹²。

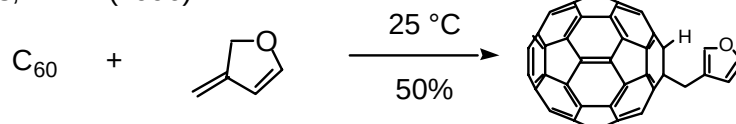
Wu, S. (1994)



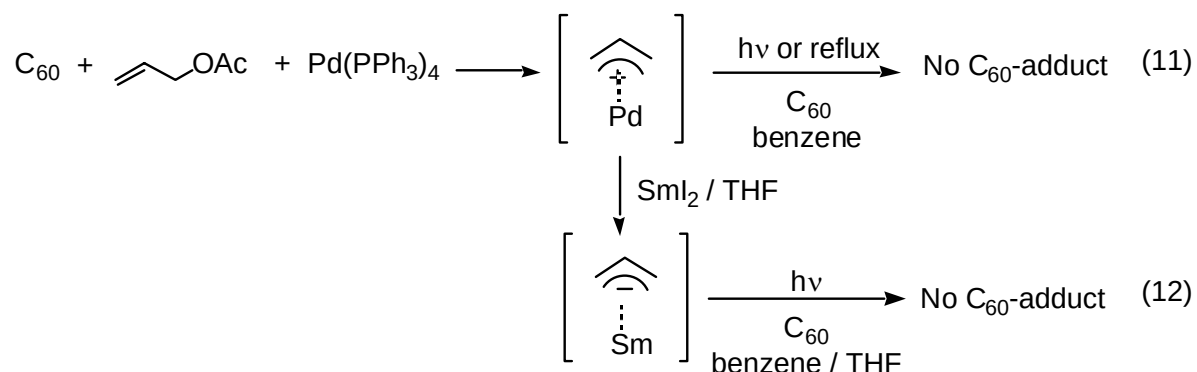
Komatsu, K. (1994)



Miles, W. H. (1996)



ネンペルオキシドが確認された (式10)^{ii,13}。



つぎに、 π -アリルパラジウムによる Pd-エン反応¹⁴を検討したが、熱・光ともにエン反応生成物は得られなかった (式11)。

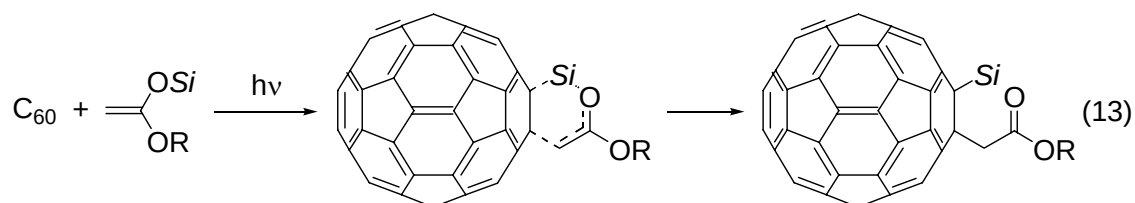
π -アリルパラジウム種はカチオン性なので、アリルパラジウムに対して SmI_2 を作用させることによりトランスメタル化反応を行い極性変換させた¹⁵、アリルアニオンとの反応についても検討した。しかし、この場合にも残念ながら付加体は全く得られなかった (式12)。

ⁱⁱ その後、 C_{60} により生成した一重項酸素とのエン反応については中村や Orfanopoulos によって報告されている

¹³。

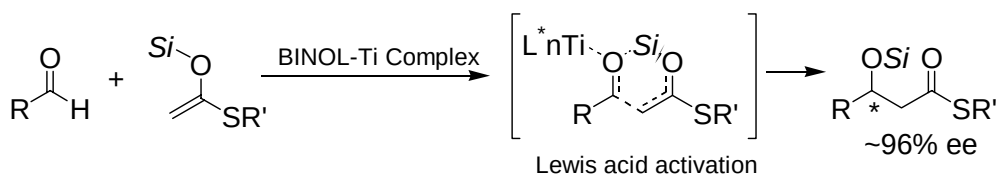
4-3 ケテンシリルアセタールを用いる C₆₀ の光化学的炭素官能基化-C₆₀ へのエステル官能基導入4-3-1 C₆₀ とケテンシリルアセタールとの反応

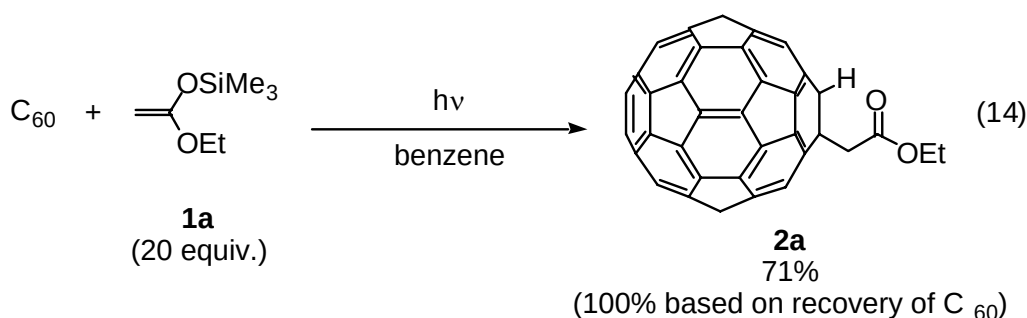
4-2の結果から、最も一般的なエン体であるオレフィンでは C₆₀ との付加体を得られないことがわかった。その原因は、オレフィンではそのHOMOのレベルが低く、電子供与能がまだ十分ではないためと考えられた。そこで、ケテンシリルアセタール（以下KSAと略す）を反応性の極めて高い“エン体”として用いることにした（式13）^{iii,16}。この“エン反応”が進行することにより得られる生成物は C₆₀ 上にシリル基を有するフラーレンアセタートとなる¹⁷。従って、そのエステル基やシリル基を足がかりに更なる官能基を C₆₀ に導入することも可能となると期待される。また、エステル基を有するフラーレン誘導体は4-1で述べたように医薬品などへの応用が期待でき、合成中間体として有用である。そこで実際に反応を検討することにした。



酢酸エチル由来のKSA (**1a**) を先ほどと同様に過剰量 (20 当量) 用い、ベンゼン溶液 (1.3 mM) 中、高圧水銀灯にて照射を行った。その結果、TLC上に C₆₀ よりも R_f 値の小さな茶色く着色するスポットが確認された (R_f = 0.36 (hexane / ethyl acetate = 10 : 1))。また、反応溶液の色も C₆₀ の色である紫色から赤褐色となり、C₆₀ が反応したと考えられた。そこで、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製したところ、C₆₀ 上にエステル官能基を有するフラーレンアセタート (**2a**) を得た（式14）。

ⁱⁱⁱ KSAをエン体として用いたエン反応としては、本研究室に在籍していた松川によりカルボニル-エン反応が報告されている。その際、シリル基が分子内に 1,5-移動してシリルエーテル体としてアルドール生成物が得られること、さらには *ab initio* 分子軌道計算などに基づいて、ケイ素移動エン型 (“silatropic ene”) 反応として報告している¹⁶。





エステル部を有することは、IR で 1738 cm^{-1} に吸収があること、 ^{13}C NMR において 170.83 ppm にピークがあることから確認した。FAB マススペクトル測定の結果、過剰量の K S A が共存していたにも関わらず得られた化合物は、C₆₀ 表面に酢酸エステル部が 1 つだけ導入されたモノ付加体であった ($m/z = 809$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$))。また、 ^1H NMR において C₆₀ 上のプロトンに特徴的な 6.79 ppm にピークが確認されたことから¹⁸、得られたモノ付加体は当初予想していたシリル化体ではなく (式 1 3)、プロトン化されたものであることがわかった (式 1 4)。その単離収率は 71% であり、回収した C₆₀ より換算すると反応した C₆₀ に基づく転化収率は 100% であった。このことから、本光反応によってモノ付加体 (2a) が非常に効率的に定量的な収率で得られることを明らかにした。またこの付加反応は、暗所においては全く進行しなかった。

C₆₀ に対する付加生成物には 1,2-, 1,4- および 1,6- 位での位置異性体が考えられる (Figure 2)。本反応により得られたフラレーンアセタートは、その ^{13}C NMR において C₆₀ 由来のピークが 28 本確認され強度を考慮すると 30 個分の炭素に相当し、このことから C_s 対称性を有するものであることがわかった。C_s 対称性を有する位置異性体は 1,2- 位での付加体のみである。さらに UV-VIS スペクトルにおいて 1,2- 付加体に特徴的な 430 nm 付近の吸収が確認されたことから¹⁹、本反応により得られた付加体は 1,2- 付加体 (2a) であると決定した。

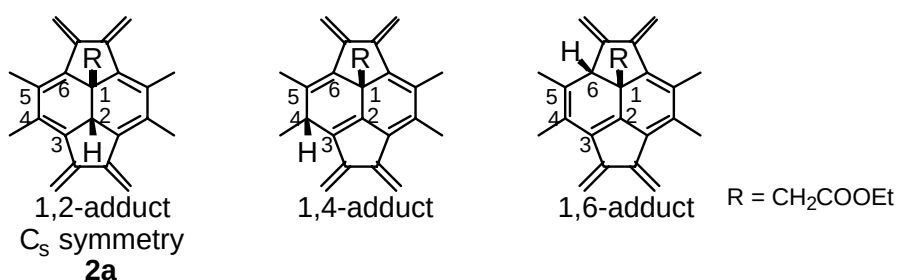


Figure 2 Possible structures of fullerene-adduct.

そこで、K S Aを種々変えて本光付加反応を検討した。結果を Table 2 に示す。

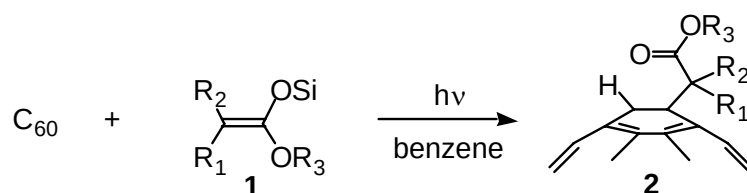


Table 2 Photo-induced carbon-carbon bond formation of C₆₀ with ketene silyl acetals.

Entry	KSA	Equiv.	Time (min)	Yield of mono-adduct ^a (%)
1	 1a	20	90	71 (100)
2		10	30	44 (100)
3	 1a'	10	120	63 (100)
4	 (E)-1b	10	90	37 (51)
5	 (Z)-1b	10	90	36 (58)
6	 1c	10	30	16 (24)
7		10	10	26 (60)
8		3	60	31 (50)
9	 1c'	10	30	40 (80)
10		10	60	39 (68)

^a Value in parenthesis is based on recovery of C₆₀.

その結果、酢酸エチル由来のK S Aにおいてシリル基を嵩高い TBDMS 基 (**1a'**) とすると、反応自体は遅くなるものの嵩高くない TMS 基 (**1a**) と同様に良好な収率でモノ付加体を得た (entry 3)。つぎに、K S Aのオレフィン上に Me 基を導入したものについて検討を行った。その結果 Me 基が導入されるに従い、付加位置での立体障害が大きくなるにも関わらず、TLC 上での C₆₀ の消失の度合いが **1a** < **1b** < **1c** の順で速くなった。しかしながら、モノ付加体の収率はそれとは逆に **1a** > **1b** > **1c** の順で低下した (entries 2, 4, 5 and 6)。また、**1b** および **1c** を用いた反応の際には、TLC 上でモノ付加体よりも下方にビスおよびポリ付加体と考えられるスポットが確認された ($R_f = \text{ca. } 0.1$; cf. $R_f(\mathbf{2b}) = 0.37$, $R_f(\mathbf{2c}) = 0.39$ (hexane / ethyl acetate = 10 : 1))。このスポットがモノ付加体に対してさらに付加反応が進行することにより得られたものであるならば、光照射を短時間で停止することでモノ付加体の転化収率が向上

するものと考えられた。そこで **1c** に対して反応時間を 30 分から 10 分へと短縮させたところ、モノ付加体の収率は 26% と向上し、予想通り転化収率も 24% から 60% へと飛躍的に向上した (entries 6 vs 7)。

以上のことから、**1c** を用いた場合にはモノ付加体に対してさらに付加反応が進行してしまうことがわかった。この結果は、**1a** と比べると **1c** の方が反応性が高いことを示すものであり、先ほどの TLC の挙動を裏付ける結果といえる。そこで、**1c** についてはその当量数をさらに落としても反応が進行するものと考えられ、ポリ付加体の生成を防ぐために **1c** の当量数を 10 当量から 3 当量に減らして反応を行った。その結果、モノ付加体の収率が 31% と若干ではあるが向上した (entry 8)。また、酢酸エチル由来の KSA で見られたように、シリル基を TBDMS 基とすることで反応性が抑えられると考えられたので **1c'** についても検討した。その結果、予想通りモノ付加体の収率が 40% とさらに向上した (entry 9)。

4-3-2 C₆₀ の光化学的エステル炭素官能基化の反応機構

本反応は、光照射下において初めて進行するため ³C₆₀ が活性種として関与していると考えられる。そこで、³C₆₀ の良好な消光剤である酸素^{8c}を共存させて (1 気圧) 反応を行ったところ、反応が著しく阻害された。このことから、本反応には ³C₆₀ が関与していることが明らかとなった。つまり、³C₆₀ の特性である「還元電位の増大」^{8g} が反応進行に対して重要であると考えられる。そこで、各 KSA の酸化電位と TLC の挙動などで確認された本反応における反応性を比較する事にした (Figure 3)。

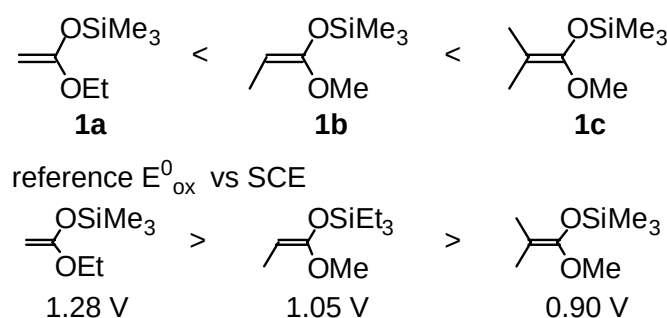
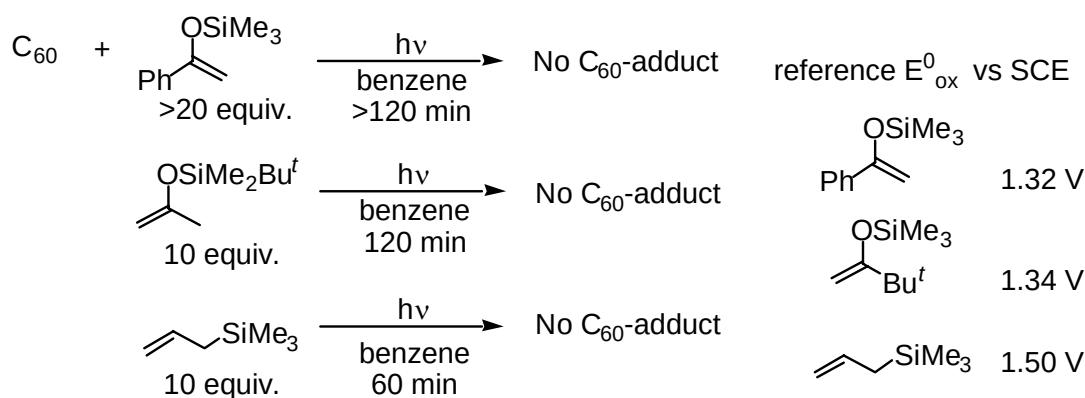


Figure 3 Reactivity and oxidation potoential of KSAs.

その結果、**1a** から **1b**、**1c** へと本反応における反応性が増大するに従い、KSA の酸化電位²⁰が減少することが明らかとなり、酸化電位と反応性の間に相関関係があることが示唆された。このことから、酸化電位が高すぎるシリル求核剤では反応が進行しなくなるものと予想され、シリル求核剤の酸化電位には本反応進行の閾値が存在するものと考えられた。そこで、酢酸エチル由来の KSA (**1a**) よりも酸化電位の高いシリル求核剤を用いてその閾値を明らかにすることにした。



その結果、**1a** よりも酸化電位の高いシリル求核剤ではいずれの場合にも付加反応は進行しなかった。このことから、本反応にはそのシリル求核剤の酸化電位に対して閾値が存在しており、酸化電位がおよそ 1.3 V vs SCE 以上のシリル求核剤に対しては $^3C_{60}$ への付加反応が進行しないことが明らかとなった。

以上のように本反応がシリル求核剤の酸化電位により“制御”されていることから、本反応には酸化還元過程が存在しており、K S A から $^3C_{60}$ への一電子移動 (Single Electron Transfer: S E T) を経て進行しているものと考えられた。そこで大阪大学福住研究室に依頼し、本光付加反応の反応速度を測定していただき、酸化電位と還元電位とから算出される一電子移動反応の反応速度との整合性を検証した。

まず、本反応の反応速度については以下に挙げる 2 つの方法で測定していただいた。

- 1) $^3C_{60}$ と K S A の消光速度
- 2) モノ付加体の生成速度

1) は、 $^3C_{60}$ に特徴的な triplet-triplet (T-T) 吸収である 740 nm の吸収の減衰速度を測定し、シリル求核剤を加えることによるこの減衰速度の増加（つまりシリル求核剤による $^3C_{60}$ の消失の度合い）のシリル求核剤濃度に対する変化より求める方法である。その関係は式 1 5 に示すようになる。

$$k_d = k_T + k_q [\text{Si}] \quad (15)$$

(k_d : $^3C_{60}$ の減衰速度定数、 k_T : $^3C_{60}$ 自身の消失速度定数、
 k_q : 2 分子消失速度定数、 $[\text{Si}]$: シリル求核剤濃度)

2) は、 C_{60} 付加体に特徴的な 434 nm の波長の増大を測定することによって量子収率を求め、この量子収率のシリル求核剤に対する濃度変化より求める方法である。その関係は式 16 に示すようになる。

$$\Phi^{-1} = \Phi_{\infty}^{-1} [1 + (K_{\text{obs}} [\text{Si}]^{-1})] \quad (16)$$

(Φ : 量子収率、 Φ_{∞} : 限界量子収率、 $K_{\text{obs}} (= k_{\text{obs}} \tau_T)$: 消光定数 (= 消光速度定数 $\times {}^3C_{60}$ の寿命 ($\tau_T = 32 \mu\text{s}$)^{iv}))

なお、いずれの場合においても一般にアセトニトリルのような極性溶媒にて測定される酸化電位および還元電位を用いて評価を行う都合上、ベンゼンではなくベンゾニトリルを用いて測定していただいた。

それぞれの測定の結果、双方ともにより直線関係が得られ (Figure 4)、上式により各速度定数を求めることができた。

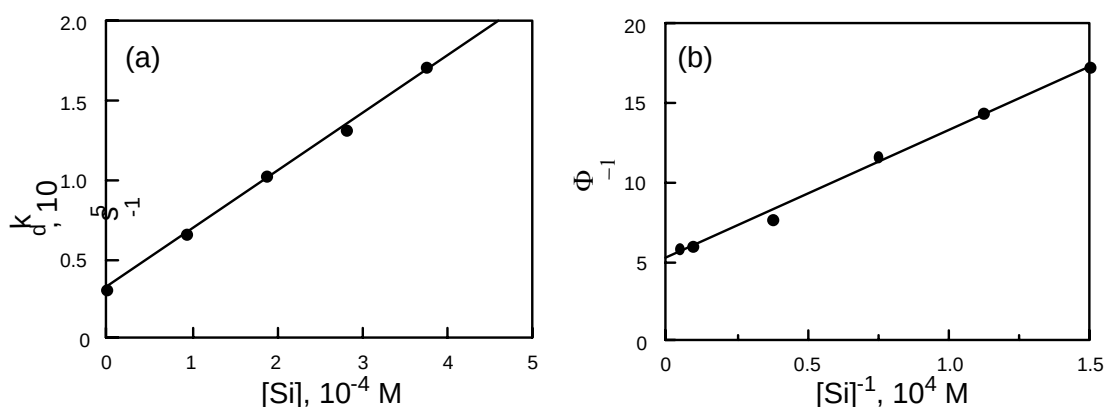


Figure 4 (a) Plot of k_d vs $[\text{Si}]$ for the quenching of ${}^3C_{60}$ by **1c'** in deaerated PhCN at 298 K. (b) Plot of Φ^{-1} vs $[\text{Si}]^{-1}$ for photoaddition of **1c'** in deaerated PhCN at 298 K.

一方、K S A の酸化電位 (E_{ox}^0) と ${}^3C_{60}$ の還元電位 (E_{red}^0) とから、一電子移動が起きる際の速度定数を以下に示す方法により算出した。

電子移動反応における活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) については、Rehm と Weller により報告されている式 17、式 18 を用いて算出できる²¹。

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G_{\text{et}}^0 / 2) + [(\Delta G_{\text{et}}^0)^2 + (\Delta G_0^\ddagger)^2]^{1/2} \quad (17)$$

$$\Delta G_{\text{et}}^0 = F(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) \quad (18)$$

(ΔG_{et}^0 : 電子移動のみの自由エネルギー変化、
 $\Delta G_0^\ddagger$: intrinsic barrier、F: Faraday 定数)

^{iv} 光励起子の寿命はその測定状態にも左右される。そのため、すでに Foote らにより報告されている値^{8c} (ca. 40 μs) ではなく、福住研究室で測定し直した結果を用いた。

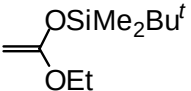
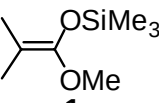
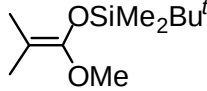
また、 $\Delta G^\ddagger$ は電子移動の反応速度定数 (k_{et}) と式 19 のような関係にある。

$$\Delta G^\ddagger = 2.3RT \log [Z(k_{\text{et}}^{-1} - k_{\text{diff}}^{-1})] \quad (19)$$

(Z : 衝突頻度 = $1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 k_{diff} : 拡散速度 = $2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

以上式 17、18、19 を用いることで酸化電位と還元電位とから k_{et} を算出することができる。測定および計算結果を Table 3 に示す。なお、この際の K S A の酸化電位および intrinsic barrier については福住らによる報告の値²⁰を、還元電位については Foote らにより報告されている $^3\text{C}_{60}$ の還元電位 (1.14 V vs SCE)^{8g}を用いた。

Table 3 Free energy change ΔG_{et}^0 and rate constants k_{et} for photoinduced electron transfer from KSAs to $^3\text{C}_{60}$, observed quenching constants K_{obs} , rate constants k_{obs} , and limiting quantum yields Φ_{q} , and triplet quenching rate constants k_{q} in the photoaddition of KSAs to C_{60} in PhCN at 298 K.

KSA	ΔG_{et}^0 ^a kcal mol ⁻¹	K_{obs} M ⁻¹	k_{obs} ^b M ⁻¹ s ⁻¹	k_{q} M ⁻¹ s ⁻¹	k_{et} ^c M ⁻¹ s ⁻¹	Φ_{q}
 1a'	3.2	8.1×10	2.5×10^6	—	1.3×10^6	0.14
 1c	-5.5	7.0×10^3	2.2×10^8	4.0×10^8	3.7×10^8	0.26
 1c'	-5.5	6.7×10^3	2.1×10^8	3.7×10^8	3.7×10^8	0.19

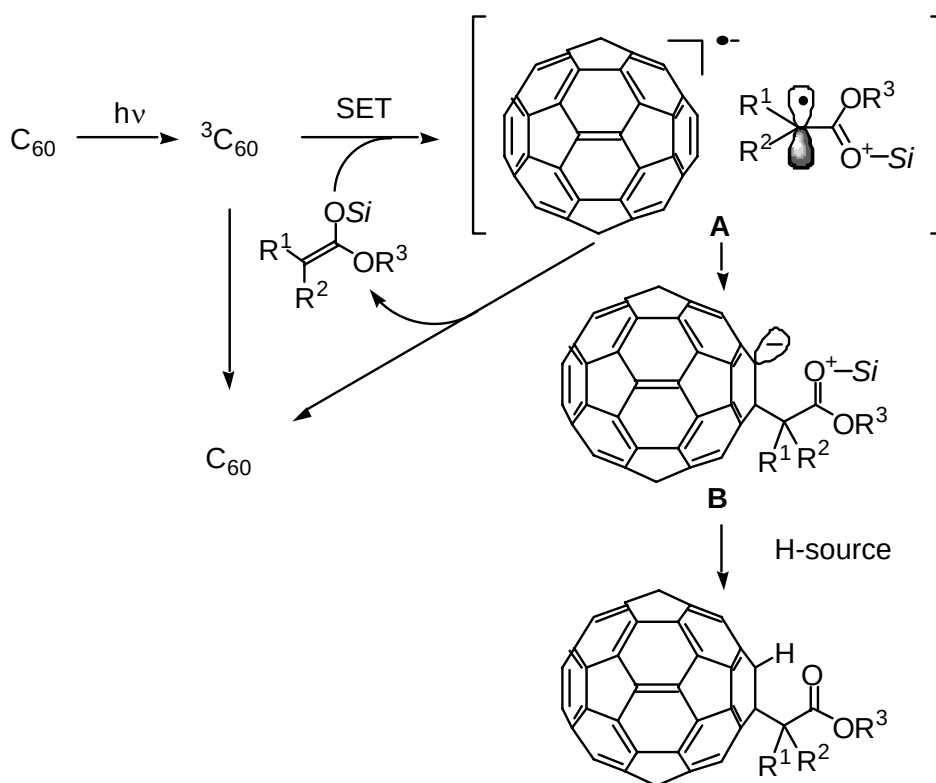
^a Obtained from the E_{ox}^0 values of KSAs and E_{red}^0 values of $^3\text{C}_{60}$ by using equation 18.

^b Obtained from the K_{obs} values ($= k_{\text{obs}}\tau_{\text{T}}$) and lifetime of the triplet state of $^3\text{C}_{60}$ ($\tau_{\text{T}} = 32 \text{ } \mu\text{s}$).

^c Evaluated by using equations 18 and 19. The ΔG_{et}^0 values of the electron transfer are taken from ref 20.

その結果、いずれの場合にも実測値 (k_{q} , k_{obs}) と計算値 (k_{et}) とが同じオーダーとなっており、 $^3\text{C}_{60}$ の K S A による消失反応、さらにはモノ付加体生成反応が一電子移動によるものであることが示された。また、K S A による速度の変化は筆者が先に T L C 上で観測した結果と同様に、**1c** > **1a** となっており、本反応が一電子移動経路で進行していることが明らかとなった。

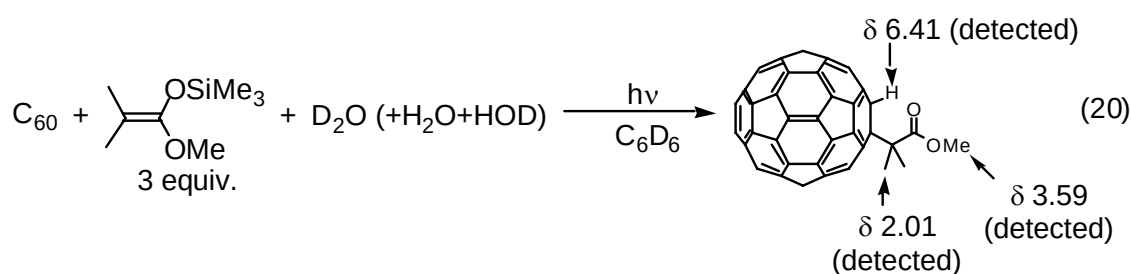
以上の結果から、以下のような一電子移動経由の反応機構で本光付加反応が進行していると考えられる (Scheme 2)。



Scheme 2

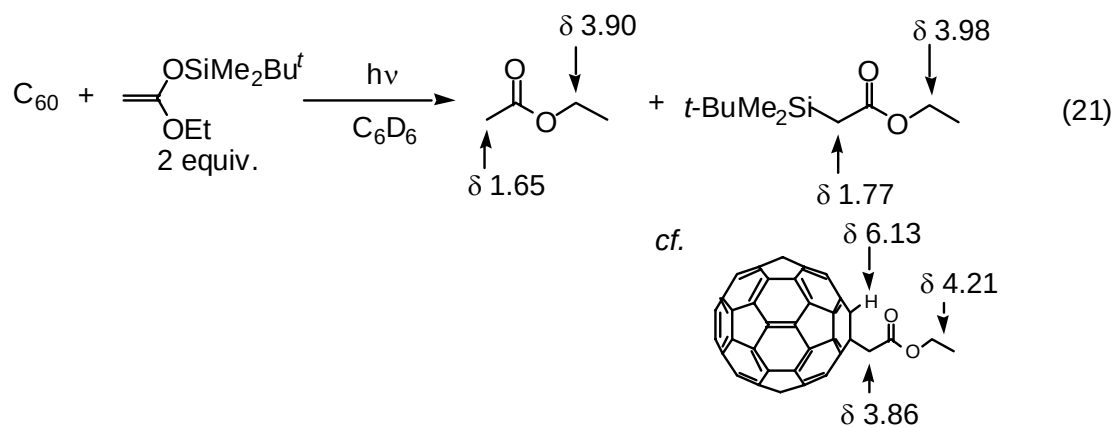
まず、 C_{60} が光を吸収して還元電位の増大した $^3C_{60}$ が生成する。この $^3C_{60}$ に対して酸化電位の低い (つまり電子を与えやすい) K S A から一電子移動 (SET) が起こり、 C_{60} ラジカルアニオンと K S A ラジカルカチオンとのラジカルイオン対 (A) となる。つぎに、 C_{60} ラジカルアニオンと K S A ラジカルカチオンが結合することにより双性イオン中間体 (B) を経て、プロトン化されることにより C_{60} との付加体を得られてきたものと考えられる^{v,vi,22}。

^v プロトン源については現在までのところ不明である。しかし、いくつかのプロトン源が考えられる。まず反応自体が非常に低濃度であることから溶媒中に微量に含まれている水の可能性が挙げられる。しかし、 D_2O を過剰量存在させて反応を行っても C_{60} 上に D ではなく H が導入されていることが確認された (式 20)。

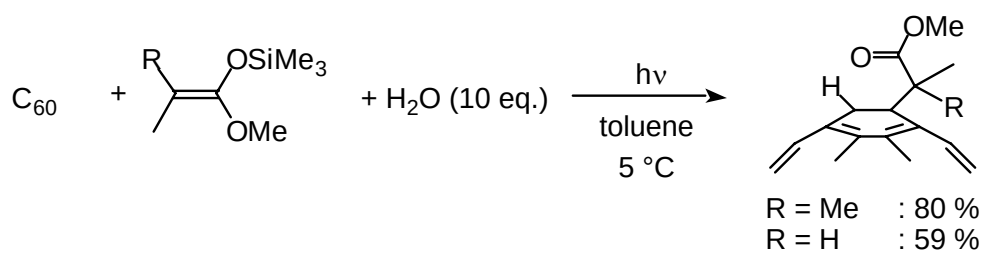


(次頁)

また、NMR 実験により K S A の C-シリル化体への異性化が確認されたことから（式 2 1）、この異性化した K S A（つまりエステル）の α -位のプロトンもプロトン源となる可能性が考えられる。



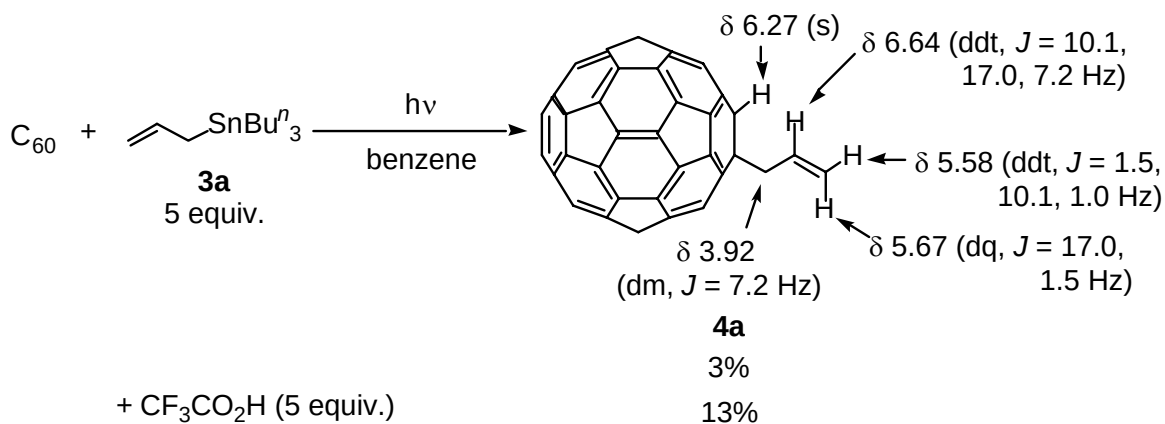
^{vi} なお本研究と同時期に中村らにより同様の反応について報告がなされた。しかしながら、反応条件や結果に違いがある²²。



4-4 アリルスズを用いる C_{60} の光化学的炭素官能基化 — C_{60} のアリル化反応4-4-1 C_{60} とアリルスズとの反応

4-3では C_{60} に光を照射することにより還元電位が増大し、酸化電位が 1.3 V vs SCE 以下のシリル求核剤との付加反応が進行することを明らかにした。その際アリルシランを用いた場合、その酸化電位が高いが故に (1.5 V vs SCE)、 C_{60} への付加反応は進行しなかった。そこで、酸化電位がより低いと考えられるアリルスズ化合物²³を用いた C_{60} のアリル化反応について検討した。

K S A との反応と同様にアリルスズ (**3a**) を過剰量 (5 当量) 用い、ベンゼン溶液 (1.3 mM) 中、高圧水銀灯にて光照射を行った。その結果、反応溶液の色は K S A の場合と同様に赤褐色に変化したものの、T L C 上では生成物らしいスポットは確認できなかった。しかしながら、反応溶液の色の变化から付加反応が進行したと考えられた。そこで、反応溶液を濃縮し C_{60} は不溶であるアセトニトリルを用いて洗浄することで過剰に導入してあるアリルスズを除去し、 ^1H NMR 測定を行った。その結果、 C_{60} 上のプロトンに特徴的な低磁場シフトした一重線 (6.27 ppm) が確認され¹⁸、Scheme 3 に示したように予想通り C_{60} へのアリル化反応が進行していることが明らかとなった。しかしながら、ジベンジルを内部標準として用いて ^1H NMR の積分値からその収率を算出したところ、3%と予想外に低かった^{vii}。



Scheme 3

そこで、収率の向上を図るために、本反応が電子移動型で進行していること、さらに得られたアリル化体が K S A の場合と同様にプロトン化されたものであったことを考慮し、溶媒の極性増大とプロトン源の供与を兼ねてトリフルオロ酢酸を加えて反応を行った。その結果、期待通り収率の向上が確認された (Scheme 3)。そこで、反応条件や酸を種々変えて本光ア

^{vii} ジベンジルを内部標準として用いた方法による収率では誤差が大きいと危惧された。しかし、別法として HPLC を用いて収率を求めてもそれほど大きな差はないことが確認された。従って、本論文においてはジベンジルを内部標準として用いた ^1H NMR 測定による収率を基に議論する。

リル化反応について検討した (Table 4)。

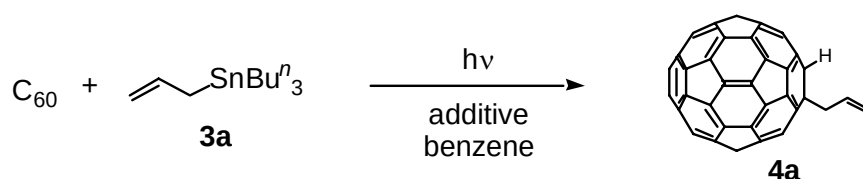


Table 4 Additive effect of photo-allylation of C_{60} .^a

Entry	Equiv. of 3a	Additive (equiv.)	Yield of 4a ^b (%)
1	5	—	3
2		$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1)	13
3	20	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1)	16
4			20 ^c
5		$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (5)	22
6		$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1)	16
7		$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (1)	5
8		SnCl_4 (1)	4
9		TMSOTf (1)	4

^a Irradiated for 18 h.

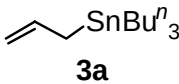
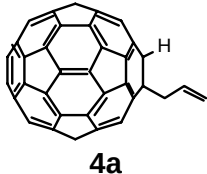
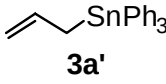
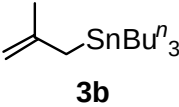
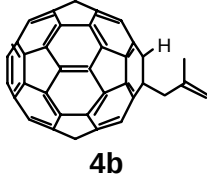
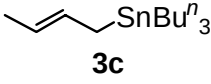
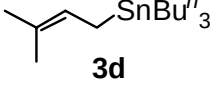
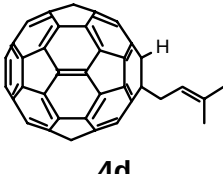
^b Determined by ^1H NMR analysis with dibenzyl as an internal standard.

^c Irradiated for 36h.

その結果、反応時間を長くする、又は酸の量を増やすことで収率の改善が見られた (entries 3 vs 4, 3 vs 5)。酸の種類についてはブレンステッド酸とルイス酸の両方について検討した。その結果、トリフルオロ酢酸やトリフルオロメタンスルホン酸といった“強いブレンステッド酸”を用いた場合に収率の向上が確認された (entries 2-6)。一方、“弱いブレンステッド酸”やルイス酸を用いた場合には、酸を添加したことによる効果はほとんど確認されなかった (entries 7-9)。以上のことから、分極率の大きなプロトン源を加えることにより一電子移動反応が促進されることがわかった。

つぎに、種々のアリルスズを用いて C_{60} の光アリル化反応について検討した。結果を Table 5 に示す。

Table 5 Reaction of various allylstannane and C_{60} .^a

Entry	Allylstannane (equiv.)	Equiv. of CF_3CO_2H	Product	Yield ^b (%)
1	 3a (20)	1	 4a	16
2	 3a' (20)	1		0
3	 3b (20)	0	 4b	38
4		1		36
5		5		23
6		(5)		14
7	 3c (20)	1		—
8	 3d (20)	1		0
9		(5)	 4d	8
10				25 ^c
11		0		25 ^c
12		(1)		18

^a Irradiated for 18 h.

^b Determined by 1H NMR analysis with dibenzyl as an internal standard.

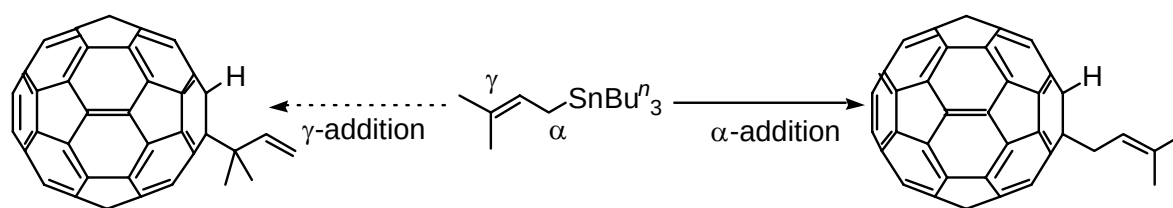
^c Irradiated for 9 h.

まず、スズ上の置換基の *n*-Bu 基を Ph 基へと変えたところ、その嵩高さのためか反応が全く進行しなかった (entry 2)。そこでつぎに、 $SnBu^t_3$ に固定してアリル部について種々変えて検討した。その結果、K S A の場合と同様にオレフィン上に Me 基を導入することによりその反応性が増大した。つまり、**3b** を用いることにより **3a** よりもアリル化体の収率が向上し (entries 1 vs 4)、**3d** を用いた場合にはその当量数を落としても収率 18% でアリル化体が得られることがわかった (entry 12)。特に **3d** については、アリルスズの当量を抑えることや反応時間を短くすることで収率に改善が見られていることから (entries 9 vs 10 and 12)、K S A の際の **1c** の場合と同様に反応性が高すぎるために更なる反応が進行したものと考えられる。しかしながら、ビス付加体と考えられるものは 1H NMR 上では確認されておらず、

収率低下はビス付加体生成以外の原因によるものと考えられる^{viii}。また **3c** を用いた場合、反応溶液の色の変化は確認されるものの、C₆₀ のアリル化体は確認されなかった (entry 7)。

さらに興味深いことに、**3b** および **3d** においては酸が共存していなくても収率よくアリル化体を得られ、逆に酸を過剰量加えてしまうとその収率が低下してしまうことがわかった (entries 3, 4 and 5)。

また、アリルスズにおける付加位置についても非常に興味深い結果が得られた。つまり **1d** を用いてアリル化を行う際、 α -位と γ -位といった付加位置の違いによって2種類の生成物が存在するにも関わらず、 α -位で結合した生成物のみが得られてきた (Scheme 4)。このような高い α -位置選択性はアリルスズを用いた一電子移動型のアリル化反応において報告されており²⁴、本反応が一電子移動型で進行していることを強く示唆する結果といえる。



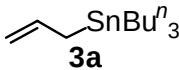
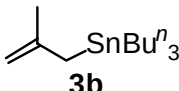
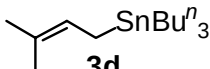
Scheme 4

4-4-2 C₆₀ のアリル化反応の反応機構

4-4-1 で述べたように、本光アリル化反応もK S Aの場合と同様に一電子移動型で進行しているものと考えられた。そこで、反応速度を測定することにより、その妥当性について検証することにした。反応速度については、K S Aの場合と同様の手法を用いて福住研究室に測定していただいた。反応条件としては、ベンゾニトリル溶液中にて酸を添加させずに測定していただいた。結果を Table 6 に示す。

^{viii} **3d** を用いた反応において、アセトニトリルによる洗浄後の ¹H NMR 上で高磁場にまだ多くのピークが確認された。また、逆相の HPLC を用いて時間経過を観測すると、C₆₀ (t_R = 12.8) が減少しモノ付加体 (t_R = 8.8) が増加するとともに、t_R = 6.8 に更なるピークが生じ、増加していくことが確認されている。しかしながら、残念なことにこのピークについての同定は行えていない。

Table 6 Free energy change of electron transfer and rate constants.

Entry	Allylstannane	E^0_{ox} vs SCE	ΔG^0_{et} kcal mol ⁻¹	k_{obs}^a M ⁻¹ s ⁻¹	k_q^b M ⁻¹ s ⁻¹	k_{et}^c M ⁻¹ s ⁻¹
1	 3a	1.06 V	-1.8	5.0×10^7	7.8×10^7	4.5×10^7
2	 3b	1.16 V	0.5	5.1×10^6	8.7×10^6	9.1×10^6
3	 3d	0.89 V	-5.8	9.8×10^8	1.0×10^9	1.7×10^9

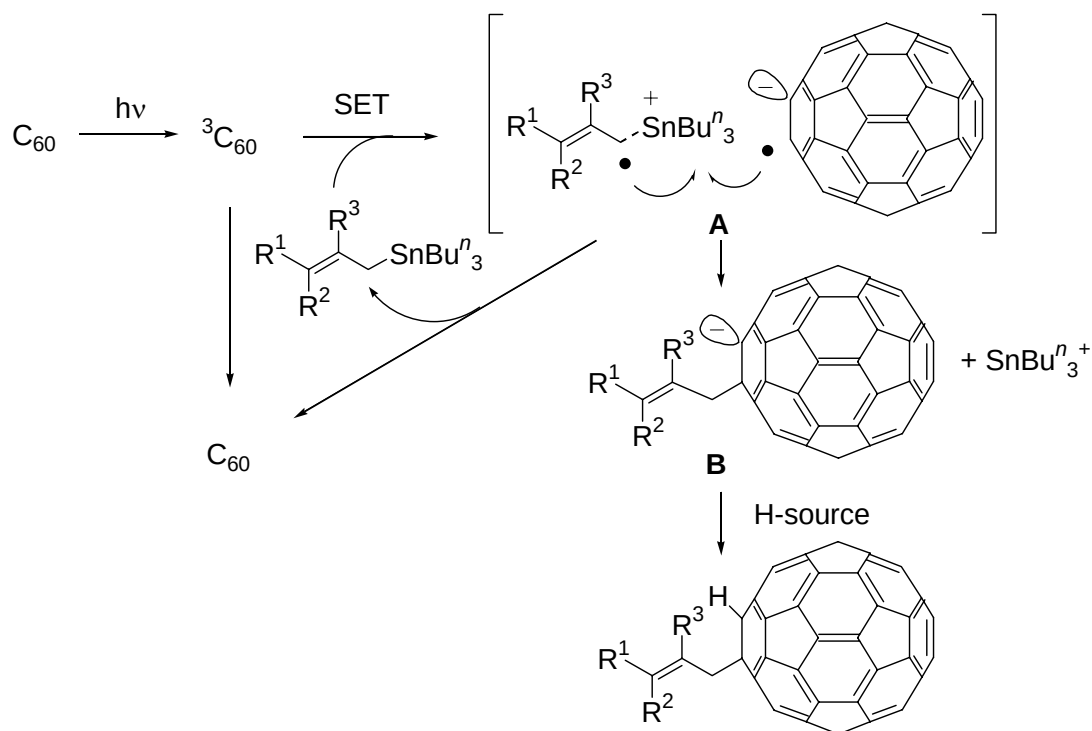
^a Determined by dependence of the quantum yields for the photoreaction of C₆₀ by allylic stannanes and lifetime of ³C₆₀.

^b Determined from dependence of triplet quenching of C₆₀ by allylic stannanes.

^c Use equation of 15, 16, 17 and 19. E^0_{red} (1.14 V vs SCE) was used as the reduction potential of ³C₆₀.

その結果、K S Aの場合と同様に実測値である k_{obs} および k_q とアリルスズの酸化電位と ³C₆₀ の還元電位とから算出される k_{et} が、いずれの場合もほぼ同じオーダーとなった。このことから本光アリル化反応もK S Aの反応と同様、一電子移動型で進行していることが明らかとなった。しかしながら、福住研究室での測定では酸の添加による反応速度への変化は観測されなかった。さらに、反応速度も **3d** > **3a** > **3b** となっており筆者が得た結果 (**3d** > **3b** > **3a**) と異なるものであった。しかしながら、この相違については以下のように説明することができると思われる。すなわち、福住研究室では反応溶媒として極性溶媒のベンゾニトリルを用いているのに対して、筆者が用いている溶媒は非極性溶媒のベンゼンである。電子移動反応は極性溶媒においてより進行しやすくなるため、この溶媒の差によって電子移動の効率に差が生じたものと考えられる。また酸の添加効果については、先に述べたように酸を添加することによってベンゼンのような非極性な溶媒では、反応溶媒の極性が増大すると考えられるが、ベンゾニトリルのような極性溶媒中ではその効果はないものといえる。

以上の結果から、K S Aの場合と同様に以下のような一電子移動経由の反応機構で本光アリル化反応が進行していると考えられる (Scheme 5)。

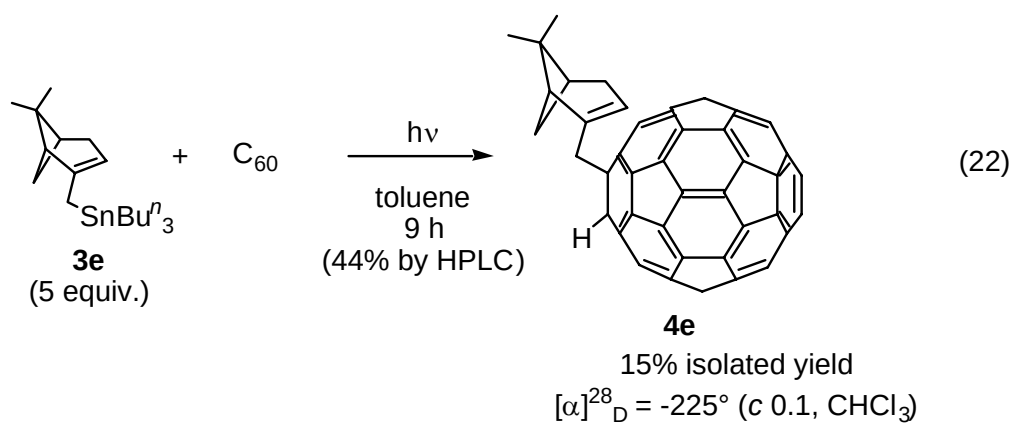


Scheme 5

まず、 C_{60} が光を吸収して還元電位の増大した $^3C_{60}$ が生成する。この $^3C_{60}$ に対して酸化電位の低いアリルスズから一電子移動 (SET) が起こり、 C_{60} ラジカルアニオンとアリルスズラジカルカチオンとのラジカルイオン対 (**A**) となる。つぎに、 C_{60} ラジカルアニオンとアリルスズラジカルカチオンが結合することにより双性イオン中間体 (**B**) を経て、プロトン化されることにより C_{60} との付加体得られてきたものと考えられる。ここで、アリルスズカチオンラジカルにおいて C-Sn 結合が開裂してアリルラジカル種が生成するよりもはやく C_{60} との C-C 結合が生成したため、高い α -選択性が発現したものと考えられる。

4-4-3 C_{60} 上へのピネン骨格の導入

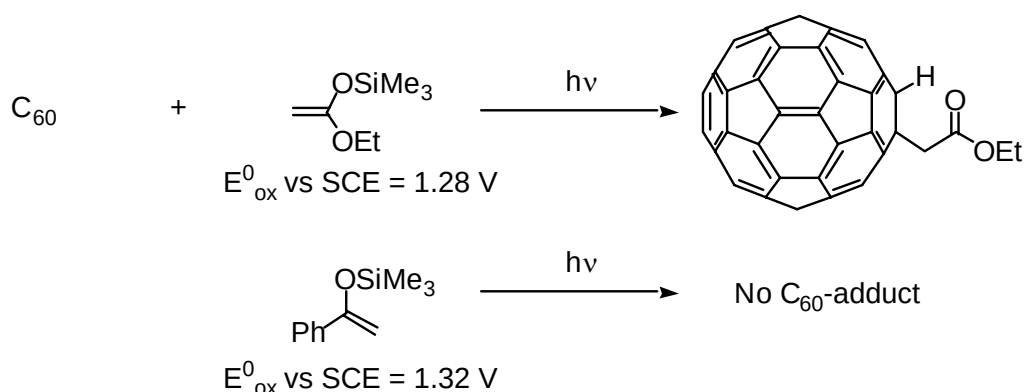
以上述べたように、アリルスズを用いることによって C_{60} のアリル化反応を進行させることが可能であることを明らかにしたが、こうしたアリル化反応を利用して本研究室に在籍していた殿井が α -ピネンの C_{60} への付加反応に成功している (式 22)。すなわち、こうした手法によって 4-2 で述べたエン反応で期待したものと同様の生成物を得ることが可能であることを示せたと考えている。また、こうした手法が β -ピネンのような光学活性なイソプレノイドの C_{60} 上への導入の有効な手段となると考えている。



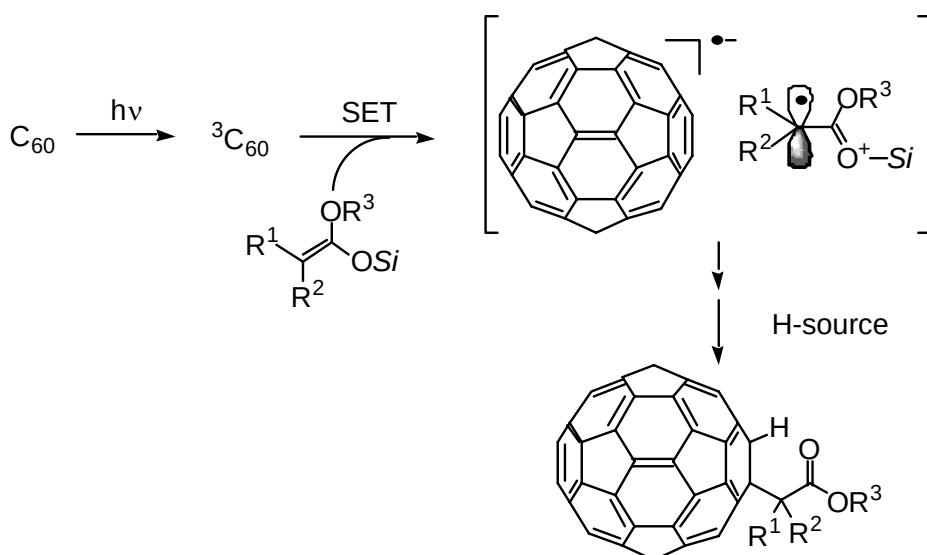
4-5 まとめ

本章では、 C_{60} が光により励起されることによって還元電位の増大した $^3C_{60}$ が生じることに着目し、光化学的手法による C_{60} の官能基化について検討を行った。

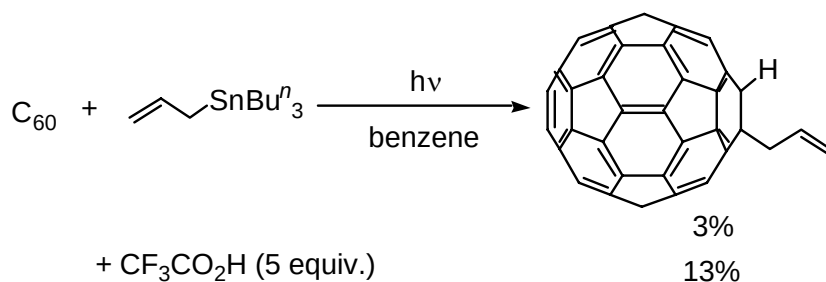
まず、酸化電位の低いケテンシリルアセタール (K S A) 類を用いて反応を行い、効率的にエステル化された C_{60} 誘導体を得られることを明らかにした。また、シリル求核剤の酸化電位が低いほど $^3C_{60}$ との反応性が高く、酸化電位が 1.3 V vs SCE 付近に本光付加反応の閾値が存在することを見いだした。



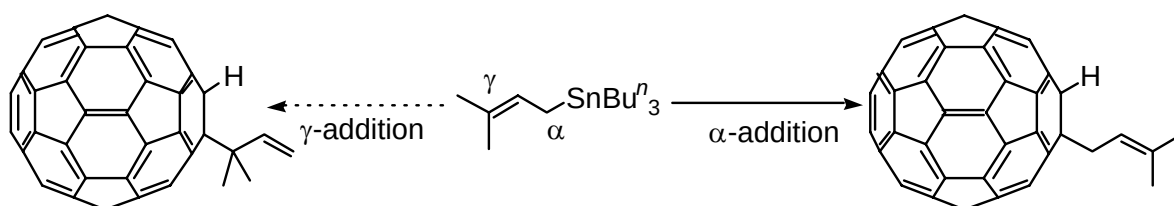
さらに、福住研究室の協力により本反応の反応速度を測定し、それらが酸化電位と還元電位から算出することができる一電子移動の反応速度とよい一致を示すことから、本光付加反応が一電子移動 (S E T) 経由で進行していることを明らかにした。



そしてK S Aとの反応の知見を基に、アリルスズを用いた光アリル化反応について検討し、 C_{60} 上へのアリル化反応に成功した。この際、“強いブレンステッド酸”を添加することにより興味深い変化が見られ、ベンゼン溶媒のような非極性な溶媒に対して酸の添加が有効な場合があることを示した。

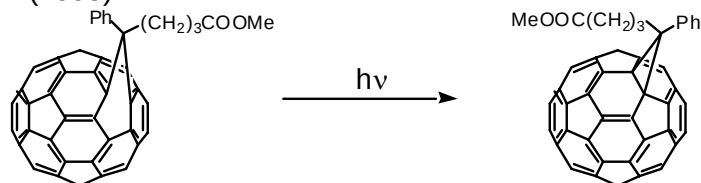


また、一電子移動経由で反応が進行することから、非常に高い位置選択性（ α -選択性）で付加反応が進行することを明らかにした。

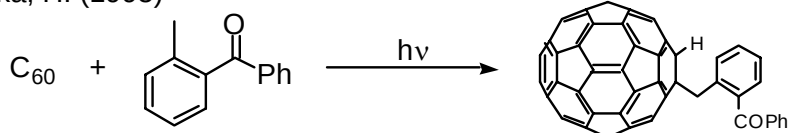


筆者の報告の後に、以下に示す様々な光化学的なフラーレンの変換法が報告された^{9g-o}。このことは、このような光化学的な炭素官能基化がフラーレン誘導体合成に対して有用であることを示している。

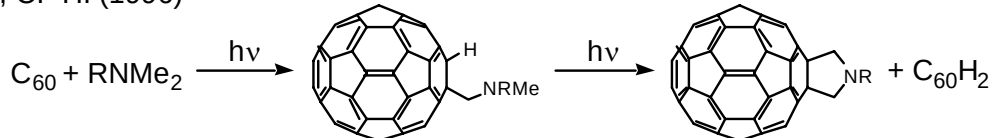
Wudl, F. (1995)



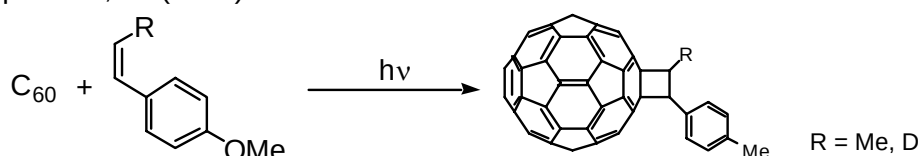
Tomioka, H. (1995)



Cheng, C. -H. (1996)



Orfanopoulos, M. (1997)



References for Chapter 4.

- 1 Osawa, E. *Kagaku (Chemistry)* **1970**, 25, 850.
- 2 (a) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
(b) Curl, R. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566. (c) Kroto, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1578. (d) Smalley, R. E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594.
- 3 (a) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354.
(b) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167.
- 4 Hawkins, J. M.; Meyer, A.; Lewis, T. A.; Loren, S.; Hollander, F. J. *Science* **1991**, 252, 312.
- 5 Aihara, J. *Kagaku (Chemistry)* **1991**, 46, 825.
- 6 Haymet, A. D. J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 421.
- 7 (a) Hirsch, A. "The Chemistry of the Fullerenes"; Thieme: Stuttgart, 1994. (b) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157. (c) Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1993**, 363, 685. (d) Haddon, R. C. *Science* **1993**, 261, 1545. (e) Hirsh, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1138. (f) Diederich, F.; Isaacs, L.; Philp, D. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243. (g) 'Sliwa, W. *Full. Sci. Tech.* **1995**, 3, 243. (h) Hirsh, A. *Synthesis* **1995**, 895. (i) Diederich, F.; Thilgen, C. *Science* **1996**, 271, 317.
- 8 (a) Foote, C. S. *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 347. (b) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Krätschmer, W.; Rubin, Y.; Schriver, K. E.; Sensharma, D.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630. (c) Arbogast, J. W.; Darmanyan, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 11. (d) Hanfler, R. E.; Wang, L. -S.; Chibante, L. P. F.; Jin, C.; Conceicao, J.; Chai, Y.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 179, 449. (e) Hung, R. R.; Frabowski, J. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6073. (f) Terazima, M.; Hirota, N.; Shinohara, H.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9080. (g) Arbogast, J. W.; Foote, C. S.; Kao, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2277. (h) Catalán, J.; Elguero, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9249.
- 9 (a) Creegan, K. M.; Robbins, J. L.; Robbins, W. K.; Millar, J. M.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J.; Cox, D. M.; Smith, III A. B.; McCanley, J. P.; Jones, D. R.; Gallagher, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1103. (b) Akasaka, T.; Ando, W.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1605. (c) Wilson, S. R.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Schuster, D. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8495. (d) Ando, W.; Akasaka, T.; Kobayashi, K.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10366. (e) Zhang, X.; Romero, A.; Foote, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11024. (f) Kusakawa, T.; Kabe, Y.; Erata, T.; Nestler, B.; Wilson, S. R.; Ando, W. *Organometallics* **1994**, 13, 4186. (g) Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 544. (h) González, R.; Hummelen, J. C.; Wudl, F. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2618. (i) Lawson, G. E.; Kitaygorodskiy, A.; Ma, B.; Bunker, C. E.; Sun, Y. -P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2225. (j) Tomioka, H.; Ichihashi, M.; Yamamoto, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5371. (k) Liou, K. -F.; Cheng, C. -H. *Chem. Commun.* **1996**, 1423. (l) Zhang, X.; Fan, A.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5456. (m) Schuster, D. I.; Cao, J.; Kaprinidis, N.; Wu, Y.; Jensen, A.

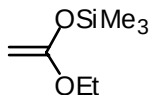
- W.; Lu, Q.; Wang, H.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5639. (n)
 Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4323. (o)
 Vassilikogiannakis, G.; Orfanopoulos, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7394.
- 10 (a) Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506. (b) Sijbesma, R. P.; Srdanov, G.; Wudl, F.; Castoro, J. A.; Wilkins, C.; Friedman, S. H.; DeCamp, D. L.; Kenyon, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510. (c) Tokuyama, H.; Yamago, S.; Nakamura, E.; Shiraki, T.; Sugiura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7918. (d) Williams, R. M.; Zwier, J. M.; Verhoeven, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093. (e) Williams, R. M.; Koeberg, M.; Lawson, J. M.; An, T. -Z.; Rubin, Y.; Paddon-Row, M. N.; Verhoeven, J. W. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5055. (f) Bianco, A.; Gasparrini, F.; Maggini, M.; Misiti, D.; Polese, A.; Prato, M.; Scorrano, G.; Toniolo, C.; Villani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7550. (g) Higashi, N.; Inoue, T.; Niwa, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1507.
- 11 (a) Hoffmann, H. M. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556. (b) Oppolzer, W.; Sniechus, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 476. (c) Snider, B. B. in “*Comprehensive Organic Synthesis*”, Trost, B. M.; Fleming, I. Eds.; Pergamon: London, 1991, Vols 2 and 5. (d) Mikami, K.; Shimizu, M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1021.
- 12 (a) Wu, S.; Shu, L.; Fan, K. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 919. (b) Komatsu, K.; Murata, Y.; Sugita, N.; Wan, T. S. M. *Chem. Lett.* **1994**, 635. (c) Miles, W. H.; Smiley, P. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2559.
- 13 (a) Tokuyama, H.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1135. (b) Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1945. (c) Orfanopoulos, M.; Kambourakis, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 435.
- 14 Oppolzer, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 38.
- 15 Tabuchi, T.; Inanaga, J.; Yamaguchi, M. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1195.
- 16 (a) Mikami, K.; Matsukawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4077. (b) Mikami, K.; Matsukawa, S.; Sawa, E.; Harada, A.; Koga, N. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1951.
- 17 Fullerene-acetate: (a) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T.; Rickborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594. (b) Hirsh, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437. (c) Yamago, S.; Takeichi, A.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1123. (d) Win, W. W.; Kassam, K.; Warkatin, J. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5871. (e) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532. (f) Yoshida, M.; Suzuki, D.; Iyoda, M. *Chem. Lett.* **1996**, 1097.
- 18 Henderson, C. C.; Cahill, P. A. *Science* **1993**, *259*, 1885.
- 19 (a) Isaacs, L.; Wehrsig, A.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1231. (b) An, Y. -Z.; Anderson, J.; Rubin, Y.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4799.
- 20 Fukuzumi, S.; Fujita, M.; Otera, J.; Fujita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10271.
- 21 (a) Rehm, A.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834. (b) Rehm, A.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- 22 Tokuyama, H.; Isobe, H.; Nakamura, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2753.

- 23 (a) Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, Jr. E. R.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6274. Ionization potential of allylsilane and allylstannane: (a) Weidner, V.; Schweig, A. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 211. (b) Brown, R. S.; Eaton, D. F.; Hosomi, A.; Traylor, T. G.; Wright, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 249.
- 24 Fukuzumi, S.; Fujita, M.; Otera, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1536.

Experimental Section for Chapter 4.

Preparation of Silyl Nucleophiles.

1-Ethoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]ethene (1a).

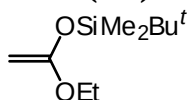


To a solution of diisopropylamine (2.22 g, 22 mmol) in THF (20 mL) was added 1.6 M hexane solution of *n*-butyllithium (13.8 mL, 22 mmol) at 0 °C and stirred for 20 min at that temperature. Then to the mixture was added ethyl acetate (1.95 mL, 20 mmol) at -78 °C. After stirring for 30 min, to the mixture was added trimethylsilyl chloride (3.0 mL, 24 mmol) at that temperature. After stirring for additional 30 min, the mixture was warmed up to room temperature. After stirring for 1 h, the reaction mixture was poured into a solution of hexane (80 mL) and water (40 mL). The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. After evaporation under reduced pressure, the residue was distilled under reduced pressure (50 °C / 75 mmHg) to give 1-ethoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]ethene in 70% yield (C-Si / O-Si = 75 : 25).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.22 (s, 9H), 1.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 3.05 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.20 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.75 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 M Hz, CDCl₃) δ 0.0, 14.3, 60.2, 63.4, 161.0.

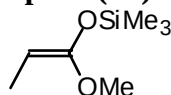
1-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-1-ethoxyethene (1a').



To a solution of diisopropylamine (1.47 mL, 10.5 mmol) in THF (25 mL) was added 1.71 M hexane solution of *n*-butyllithium (6.1 mL, 10.4 mmol) and DMPU (5.0 mL) at 0 °C and stirred for 20 min at that temperature. Then to the mixture was added ethyl acetate (0.98 mL, 10.0 mmol) at -78 °C. After stirring for 30 min, to the mixture was added a solution of *tert*-butyldimethylsilyl chloride (1.50 g, 10.0 mmol) in THF (2 mL) at that temperature. After stirring for additional 30 min, the mixture was warmed up to room temperature. After stirring for 1 h, the reaction mixture was poured into a solution of hexane (80 mL) and water (40 mL). The organic layer was washed with brine and dried over MgSO₄. After evaporation under reduced pressure, the residue was distilled under reduced pressure (60-63 °C / 10 mmHg) to give 1-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]-1-ethoxyethene in 89% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.17 (s, 6H), 0.92 (s, 9H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 3.05 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.21 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.74 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ -4.6, 14.3, 18.1, 25.6, 60.4, 63.4, 161.5.

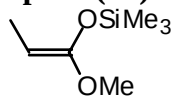
(E)-1-Methoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]-1-propene (1b).

The titled compound was prepared in 34% yield ($E/Z = 85:15$) according to the procedure as described for 1-ethoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]ethene.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.24 (s, 9H), 1.53 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.68 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -0.3, 9.3, 54.8, 78.9, 154.1.

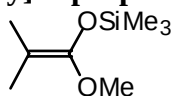
bp. 70 °C / 55 mmHg.

(Z)-1-Methoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]-1-propene (1b).

To a solution of diisopropylamine (10.8 mL, 77 mmol) in THF (50 mL) was added 1.55 M hexane solution of *n*-butyllithium (49.5 mL, 77 mmol) at 0 °C under an argon atmosphere. After stirring for 30 min, to the solution was added HMPA (12 mL) and then cooled at -78 °C. To the solution was added a solution of methyl propionate (6.5 mL, 70 mmol) in THF (10 mL) over 10 min period. After stirring for 2 h at that temperature, to the mixture was added trimethylsilyl chloride (10.1 mL, 80 mmol) at -78 °C. After stirring for 30 min at that temperature, the mixture was warmed up to room temperature. Then the reaction mixture was poured into a solution of ice water (200 mL) and hexane (100 mL). The organic layer was washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After filtration and evaporation, the residue was distilled under reduced pressure (68-69 °C / 70 mmHg) to give (Z)-1-methoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]-1-propene in 35% yield ($E/Z = 5:95$).

^1H NMR (90 MHz, CDCl_3) δ 0.19 (s, 9H), 1.50 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 3.48 (s, 3H), 3.52 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (22.5 MHz, CDCl_3) δ 0.2, 9.5, 54.6, 70.6, 157.1.

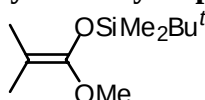
2-Methyl-1-methoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]-1-propene (1c).

The titled compound was prepared in 58% yield according to the procedure as described for 1-ethoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]ethene.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.17 (s, 9H), 1.48 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 3.46 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -0.1, 16.0, 16.7, 56.5, 90.9, 149.5.

bp. 45 °C / 12 mmHg.

1-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]-1-methoxy-2-methyl-1-propene (1c').

The titled compound was prepared in 77% yield according to the procedure as described for

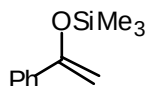
1-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]-1-ethoxyethene.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.17 (s, 9H), 1.48 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 3.46 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -0.1, 16.0, 16.7, 56.5, 90.9, 149.5.

bp. 52 °C / 2 mmHg.

1-[(Trimethylsilyl)oxy]-1-phenylethene.



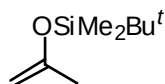
The titled compound was prepared in 95% yield according to the procedure as described for 1-ethoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]ethene.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.27 (s, 9H), 4.43 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 4.91 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.27-7.35 (m, 3H), 7.58-7.61 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 0.0, 91.2, 125.4, 128.2, 137.7, 155.9.

bp. 58-61 °C / 1.5 mmHg.

2-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]propene.



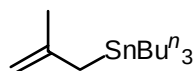
To a solution of *tert*-butyldimethylsilyl trifluoromethanesulfonate (8.3 mL, 36 mmol) and triethylamine (4.2 mL, 30 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) was added acetone (2.2 mL, 30 mmol) at 0 °C. After stirring for 1 h, the reaction mixture was poured into a solution of hexane (80 mL) and water (40 mL). The organic layer was washed with brine and dried over MgSO_4 . After evaporation under reduced pressure, the residue was distilled under reduced pressure (70 °C / 30 mmHg) to give 2-[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]propene in 85% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.15 (s, 6H), 0.92 (s, 9H), 1.77 (s, 3H), 4.04 (s, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ -4.6, 18.1, 22.8, 25.7, 91.3, 156.3.

Preparation of Stannyl Nucleophiles.

Methallyltri-*n*-butylstannane (3b).



A solution of 3-chloro-2-methylpropene (2.8 mL, 10.3 mmol) in THF (15 mL) was added dropwise to an activated magnesium (0.317 g, 13 mmol), and added a piece of iodide. A solution of tri-*n*-butyltin chloride (2.8 mL, 10.3 mmol) in THF (9 mL) was added dropwise to the solution at 0 °C with sonication. After sonicating for 1 h at that temperature, the reaction mixture was poured into water and extracted with Et_2O . The organic layer was washed with brine, then dried over Na_2SO_4 . The solution was filtered and evaporated under reduced pressure at room temperature. The residue was distilled under reduced pressure (100-105 °C / <2 mmHg) to give methallyltri-*n*-butylstannane in

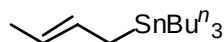
94% yield.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.90 (m, 15H), 1.31 (m, 6H), 1.49 (m, 6H), 1.70 (m, 3H), 1.78 (s, 2H), 4.43 (m, 1H), 4.47 (br, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 9.6, 13.9, 20.9, 25.3, 27.9, 29.3, 105.7, 146.2.

IR(neat) 2960, 2928, 1630, 1460, 1377, 1278, 1098, 1073, 961, 861 cm^{-1} .

Crotyltri-*n*-butylstannane (3c).

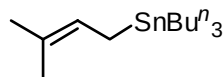


To a solution of diisopropylamine (1.68 mL, 12 mmol) in THF (20 mL) was added 1.65 *M* hexane solution of *n*-butyllithium (7.6 mL, 12.5 mmol) at 0 °C. After stirring for 1 h, to the solution was added tri-*n*-butyltin hydride (2.7 mL, 10 mmol) and stirred for 40 min. To the reaction mixture was added freshly distilled 1-chlorobut-2-ene (1.2 mL, 12.3 mmol) at that temperature. After stirring for 1 h, the reaction mixture was poured into water and extracted with Et_2O . The organic layer was washed with brine and dried over Na_2SO_4 . The solution was filtered and evaporated under reduced pressure at room temperature. The residue was distilled under reduced pressure (93-105 °C / <2 mmHg) to give crotyltri-*n*-butylstannane in 91% yield (predominantly *trans*).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.82-0.92 (m, 15H), 1.26-1.69 (m, 17H), 5.12-5.17 (m, 1H), 5.48-5.60 (m, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 9.2, 9.4, 13.8, 17.9, 27.4, 29.2, 120.0, 130.2.

Prenyltri-*n*-butylstannane (3d).



The titled compound was prepared in 89% yield according to the procedure as described for methallyltri-*n*-butylstannane.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.95 (m, 15H), 1.36 (m, 6H), 1.57 (m, 6H), 1.64 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.80 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 5.46 (tm, J = 8.8 Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 9.9, 11.3, 14.1, 17.8, 25.9, 28.0, 29.8, 123.4, 125.3.

IR(neat) 2962, 2926, 1458, 1377, 1342, 1261, 1120, 1975, 1021, 847, 801, 704 cm^{-1} .

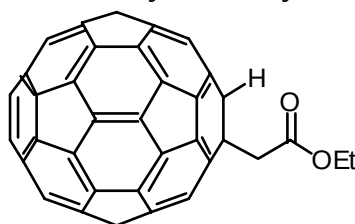
General Procedure for the Thermal Reaction

A solution of C_{60} (5 mg, 0.007 mmol) and allylbenzene (0.019 mL, 0.14 mmol) in toluene (5 mL) was sealed with a pressure resist reactor. The solution was heated at 200 °C for 2 days. The solution was concentrated under reduced pressure, and analyzed with ^1H and ^{13}C NMR.

Procedure for the Reaction of π -Allylpalladium-SmI₂ and C₆₀.

To a solution of allylacetate (4.8 mg, 0.041 mmol) in THF (0.7 mL) was added tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (15.6 mg, 0.013 mmol) and stirred for 30 min. To the mixture was added 0.1N THF solution of SmI₂ (0.35 mL, 0.35 mmol), then the mixture was transferred to a solution of C₆₀ (9.7 mg, 0.013 mmol) in benzene (10 mL). The mixture was irradiated with high-pressure mercury lamp for 3 h. The reaction mixture was poured into sat. NH₄Cl solution and filtered through a pad of Celite and Florisil. The filtrate was extracted with benzene and dried over Na₂SO₄. After evaporation under reduced pressure, the residue was analyzed with ¹H and ¹³C NMR.

General Procedure for the Photoreaction: Ethyl 1,2-Dihydro[60]fullerene-1-acetate (2a).



To a solution of C₆₀ (14.5 mg, 0.020 mmol) in deaerated benzene (15 mL) was added 1-ethoxy-1-[(trimethylsilyl)oxy]ethene (63 mg, 0.39 mmol), and irradiated with high-pressure mercury lamp for 90 min. After evaporation under reduced pressure, the residue was separated by silica-gel chromatography (hexane, then hexane / ethyl acetate = 10 : 1) to give ethyl 1,2-dihydro[60]fullerene-1-acetate in 71% yield and recovered C₆₀.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.53 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CO₂CH₂CH₃), 4.46 (s, 2H, C₆₀-CH₂CO₂Et), 4.57 (q, J = 7.0 Hz, 2H, CO₂CH₂CH₃), 6.79 (s, 1H, C₆₀-H).

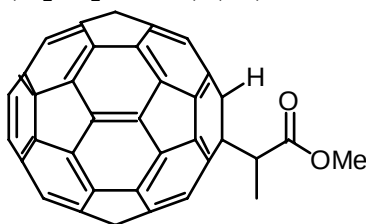
¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 170.83 (CO), 154.31 (2C), 153.64 (2C), 147.74, 147.48, 147.15 (2C), 146.59 (2C), 146.54 (2C), 146.39 (2C), 146.35 (2C), 146.03 (2C), 145.89 (2C), 145.74 (2C), 145.61 (2C), 145.54 (4C), 144.97 (2C), 144.70 (2C), 143.40 (2C), 142.75 (2C), 142.71 (2C), 142.41 (2C), 142.25 (2C), 142.12 (2C), 141.86 (2C), 141.78 (4C), 140.39 (2C), 140.30 (2C), 136.85 (2C), 136.55 (2C), 65.94, 61.39, 59.46 (OCH₂), 49.79 (CH₂CO), 14.65 (CH₃).

IR (CCl₄) 2964, 2930, 2860, 1738, 1462, 1255, 1102, 1038, 527 cm⁻¹.

UV-VIS ($\lambda_{\max}$, hexane) 431, 327, 249, 215 nm.

FAB-MS m/z = 809 ([M+H]⁺), 808 ([M]⁺), 807 ([M-H]⁺), 721 ([M-C₄H₇O₂]⁺), 720 ([M-C₄H₈O₂]⁺).

Methyl 1,2-Dihydro[60]fullerene-1-(2-propionate) (2b).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.40 (d, J = 7.2 Hz, 3H, C₆₀-CH(Me)CO₂Me), 4.07 (s, 3H, CO₂Me),

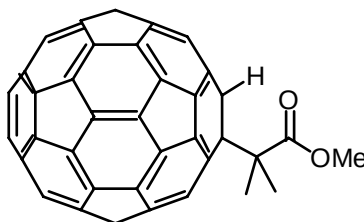
4.43 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H, C₆₀-CH(Me)CO₂Me), 6.94 (s, 1H, C₆₀-H).

IR (CCl₄) 2962, 2930, 2860, 1738, 1460, 1263, 1197, 1125, 1077 cm⁻¹.

UV-VIS (λ_{max} , hexane) 569, 328, 253, 216 nm.

FAB-MS $m/z = 809$ ([M+H]⁺), 808 ([M]⁺), 721 ([M-C₄H₇O₂]⁺), 720 ([M-C₄H₈O₂]⁺).

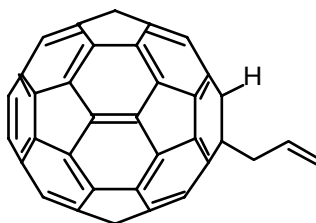
Methyl 1,2-Dihydro[60]fullerene-1-(2'-isobutyrate) (2c).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.31 (s, 6H, C₆₀-C(Me)₂CO₂Me), 4.10 (s, 3H, CO₂Me), 6.69 (s, 1H, C₆₀-H).

IR (CCl₄) 2964, 2932, 2860, 1734, 1433, 1263 cm⁻¹.

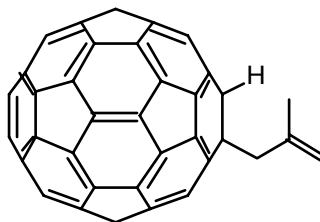
General Procedure for the Photo-allylation: 1,2-Dihydro[60]fullerene-1-(prop-2-ene) (4a).



To a solution of C₆₀ (10.0 mg, 0.014 mmol) in deaerated benzene (10 mL) was added allyltri-*n*-butylstannane (0.086 mL, 0.27 mmol) and 1 M benzene solution of trifluoroacetic acid, and irradiated with high-pressure mercury lamp for 18 h. After evaporation under reduced pressure, the residue was washed with CH₃CN to give crude 1,2-dihydro[60]fullerene-1-(prop-2-ene). The yield of product was determined by the ¹H NMR analysis with adding dibenzyl (0.6 mg, 0.003 mmol) as an internal standard. The purified product could be obtained as follows: The crude product was dissolved with CS₂ (2 mL) and purified by silica-gel chromatography (hexane only) checking the eluent with HPLC.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆/CS₂) δ 3.91 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H, C₆₀-CH₂-CH), 5.58 (ddt, $J = 1.7, 10.1, 0.9$ Hz, 1H, CH=CH₂), 5.67 (dq, $J = 17.0, 1.5$ Hz, 1H, CH=CH₂), 6.27 (s, 1H, C₆₀-H), 6.65 (ddt, $J = 10.1, 17.0, 7.2$ Hz, 1H, CH₂-CH=CH₂).

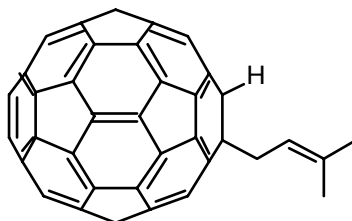
HPLC (Crest-Pak C18S, UV detector 350 nm, hexane / *i*-PrOH = 1 : 1, flow rate 0.5 mL/min) $t_R = 9.2$.

1,2-Dihydro[60]fullerene-(2-methyl-prop-2-ene) (4b).

^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$) δ 2.23 (br, 3H), 3.96 (s, 2H), 5.37 (m, 1H), 5.47 (br, 1H), 6.47 (s, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ with $\text{Cr}(\text{acac})_3$ as relaxation agent) δ 156.36 (2C), 154.30 (2C), 147.75 (1C), 147.59 (1C), 147.32 (2C), 146.73 (2C), 146.70 (2C), 146.56 (3C), 146.50 (2C), 146.11 (2C), 145.79 (1C), 145.77 (3C), 145.72 (3C), 145.05 (2C), 144.91 (2C), 143.63 (2C), 142.94 (4C), 142.51 ($\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{Me})=\text{CH}_2$), 142.38 (2C), 142.33 (2C), 142.20 (2C), 142.01 (2C), 141.98 (3C), 141.71 (2C), 140.61 (2C), 140.49 (2C), 136.50 (2C), 135.96 (2C), 118.64 ($\text{C}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 58.93, 64.77, 55.43 ($\text{C}_{60}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}(\text{Me})$), 24.97 ($\text{CH}_2\text{-C}(\underline{\text{Me}})=\text{CH}_2$).

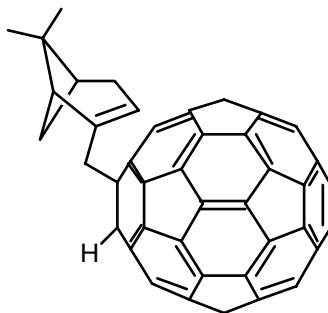
HPLC (Crest-Pak C18S, UV detector 350 nm, hexane / *i*-PrOH = 1 : 1, flow rate 0.5 mL/min) t_{R} = 8.9.

1,2-Dihydro[60]fullerene-1-(3-methyl-but-2-ene) (4d).

^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$) δ 1.98 (s, 6H, $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{Me}_2$), 3.99 (dm, J = 7.2 Hz, 2H, $\text{C}_{60}\text{-CH}_2\text{-CH}$), 6.18 (tm, J = 7.2 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}=\underline{\text{C}}\text{Me}_2$), 6.25 (s, 1H, $\text{C}_{60}\text{-}\underline{\text{H}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ with $\text{Cr}(\text{acac})_3$ as relaxation agent) δ 156.22 (2C), 154.311 (2C), 147.78, 147.65, 147.37 (2C), 147.78, 147.65, 147.37 (2C), 146.77 (2C), 146.74 (2C), 146.66 (2C), 146.60 (2C), 146.55 (2C), 146.42, 146.18 (2C), 145.08 (2C), 144.98 (2C), 143.64 (2C), 143.34 (2C), 142.96 (3C), 142.58 (2C), 142.41 (2C), 142.34 (2C), 142.02 (2C), 140.67, 140.63 (2C), 140.56 (2C), 138.33 (2C), 136.78 (2C), 136.31 (2C), 127.86 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{Me}_2$), 119.74 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CMe}_2$), 65.39, 59.37, 45.57 ($\text{C}_{60}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 26.55, 18.96.

HPLC (Crest-Pak C18S, UV detector 350 nm, hexane / *i*-PrOH = 1 : 1, flow rate 0.5 mL/min) t_{R} = 8.8.

 α -Pinene Adduct of C_{60} (4e).

^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$) δ 1.11 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.67 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 2.21 (m, 1H),

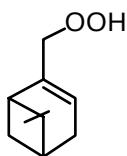
2.44-2.61 (m, 3H), 2.66 (tm, $J = 5.7$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 4.04 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 6.07 (s, 1H), 6.58 (s, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ with $\text{Cr}(\text{acac})_3$ as relaxation agent) δ 156.96, 156.32, 154.61, 154.21, 147.69, 147.56, 147.45, 147.34, 146.73, 146.70 (br), 146.64 (br), 146.53, 146.51, 146.49, 146.47, 146.42, 146.33, 146.13, 146.09, 145.76 (br), 145.74 (br), 145.70, 145.07, 144.98, 144.94, 144.89, 144.73, 143.61, 142.89, 142.58, 142.53, 142.36, 142.31, 142.29, 142.27, 142.25, 141.97, 141.94, 141.91, 140.57, 140.53, 137.61, 136.80, 136.49, 136.25, 135.70, 125.38, 58.79, 55.55, 48.06, 41.08, 38.45, 33.21, 32.68, 30.39, 26.78, 21.97.

$[\alpha]_{\text{D}}^{28} = -225$ (c 0.1, CHCl_3)

HPLC (Crest-Pak C18S, UV detector 350 nm, hexane / *i*-PrOH = 3 : 1, flow rate 0.5 mL/min) $t_{\text{R}} = 5.6$.

α -Pinene Peroxide.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.86 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 2.10-2.15 (br, 1H), 2.22-2.32 (m, 4H), 2.43 (dt, $J = 8.6, 5.6$ Hz, 1H), 4.35 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J = 12.1$ Hz, 1H), 5.65 (br, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 21.3, 26.3, 31.6, 31.8, 38.2, 40.8, 43.8, 80.4, 124.0, 143.2.

IR (CHCl_3) 2930, 1431, 1367, 1332, 961, 909 cm^{-1} .

Laser Flash Photolysis.

Typically, a solution containing C_{60} in PhCN (3.0×10^{-5} M) was irradiated with a laser flash at room temperature. A flash at 355 nm were obtained by the third-harmonic oscillation from a Nd:YAG laser (Quantel Model Brilliant). The single laser flash has a diameter of 0.5 cm, 5 ns duration, 30 mJ pulse $^{-1}$ measured by a pyroelectric power meter (Gentec ED-500). The probe beam was obtained from a 450 W Xe-lamp (Osram, XBO-450) which was operated by a large current pulse-power supply. The probe beam was passed through an iris with a diameter of 0.2 cm, and sent into the sample solution with perpendicular intersection of the laser beam. The probe beam is focused to a computer controlled monochromator (CVI Laser, Digikrom-240) by two lenses and four mirrors. The output of monochromator is monitored by a PMT (photo-multiplier tube; Hamamatsu Photonix, R1417 or R2497). The signal from the PMT is recorded on a transient digitizer (Tektronix, 7912AD with plug-ins, 7A19 and 7B92A). Total system control is carried out with a microcomputer (Sharp, X-98000) which is connected to all measurement components with a GP-IB interface. To avoid pyrolysis of sample solution by the probe beam, a suitable cut-off filter was used. At large concentrations of $^3\text{C}_{60}$, the decay of the transient triplet-triplet absorption obeyed the second-order kinetics due to the triplet-triplet annihilation. At lower concentrations of $^3\text{C}_{60}$, however, the decay rates followed the first-order kinetics, from which the decay rate constants were determined.

For the quenching experiments of $^3\text{C}_{60}$ by KSAs, the irradiation laser wavelength of C_{60} was 355 nm which excites C_{60} selectively. The solution was deoxygenated by argon purging for 10 min prior to the measurements. Relative intensities of triplet-triplet absorption spectrum at maxima (740 nm) were measured for PhCN solutions containing C_{60} (3.0×10^{-5} M) with ketene silyl acetals at various concentrations (1.0×10^{-4} - 2.7×10^{-3} M). There was no change in the shape but there was a change in the lifetime of the T-T absorption spectrum by the addition of ketene silyl acetals. The Stern-Volmer relationship was obtained for the triplet decay rate constants (k_d) in the absence and presence of KSAs, and the concentrations of KSAs [Si]. The quenching rate constants k_q were determined from the slope of a linear plot of k_d vs [Si]. All measurements were performed at Fukuzumi laboratory in Osaka university.

Quantum Yield Determinations.

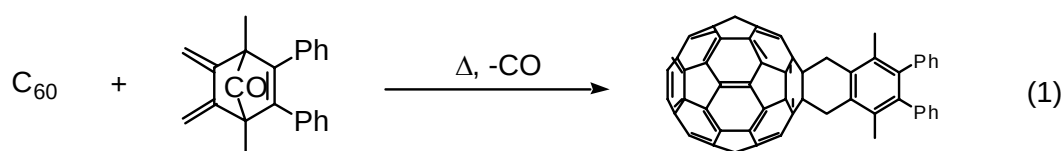
A standard actinometer (potassium ferrioxalate)¹ was used for the quantum yield determination of the photoreaction of C_{60} or its adduct by ketene silyl acetals. Square quartz cuvettes (10 mm i.d.) which contained a deaerated PhCN solution (3.0 cm^3) of C_{60} (3.0×10^{-4} M) with ketene silyl acetals at various concentrations (1×10^{-4} - 5.8×10^{-2} M) were irradiated with monochromatized light of $\lambda = 340$ nm from a Shimadzu RF-5000 fluorescence spectrophotometer. Under the conditions of actinometry experiments, the actinometer, C_{60} absorbed essentially all the incident light of $\lambda = 340$ nm. The light intensity of monochromatized light of $\lambda = 340$ nm was determined as 6.91×10^{-9} einstein s^{-1} with the slit width of 10 nm. The photochemical reaction was monitored using a Hewlett Packard 8452A Diode-Array spectrophotometer. The quantum yields were determined from the increase in absorbance due to the C_{60} adducts at 434 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 2.29 \times 10^3$ and $1.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for **2c** and **2a**, respectively). In order to avoid the contribution of light absorption of the products, only the initial rates were determined for determination of the quantum yields. All measurements were performed at Fukuzumi laboratory in Osaka university.

1 (a) Hatchard, C. G.; Parker, C. A. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1956**, 235, 518. (b) Calvert, J. C.; Pitts, J. N. *Photochemistry*; John & Wiley: New York, 1966, p 783.

第5章 フラーレンの光化学的炭素官能基化 (II) –付加環化反応

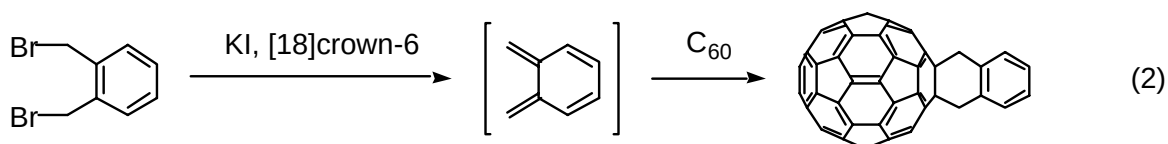
5-1 はじめに

4-1で述べたように、 C_{60} はエネルギー準位の低いLUMOを有するため Diels-Alder 反応においてジエンとしてではなく、親ジエン体として働くことが知られている。 C_{60} を親ジエン体として用いた Diels-Alder 反応は C_{60} の化学反応性が注目された当初より検討がなされていた。まずシクロペンタジエンやアントラセン、フラン類との熱的な Diels-Alder 反応が報告された¹。しかし、 C_{60} との Diels-Alder 付加体は容易に retro-Diels-Alder 反応を起こしてしまうため、実際にマスマススペクトルおよびX線構造解析による確認はなかなかされなかった。そこで、Rubin らにより一酸化炭素を脱離させることで retro-Diels-Alder 反応を防ぎ、Diels-Alder 付加体が安定に単離され、初めてその付加生成物の構造が明らかとなった²。その結果、6員環と6員環の縮環した結合間での付加体(6-6 縮環上での付加体)であることが確認された(式1)。

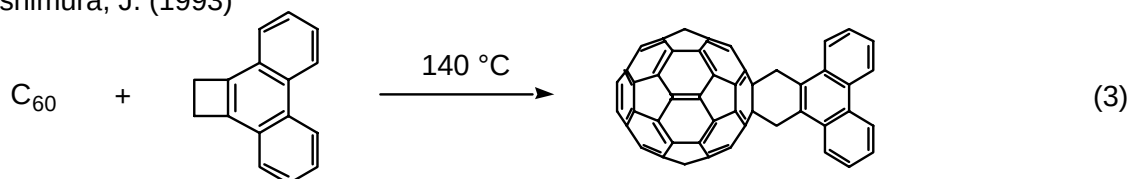


それ以降、現在まで様々なジエン反応剤と C_{60} との Diels-Alder 反応が報告されている(式2-5)³。

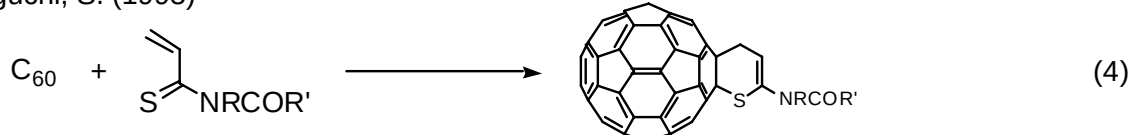
Müllen, K. (1993)



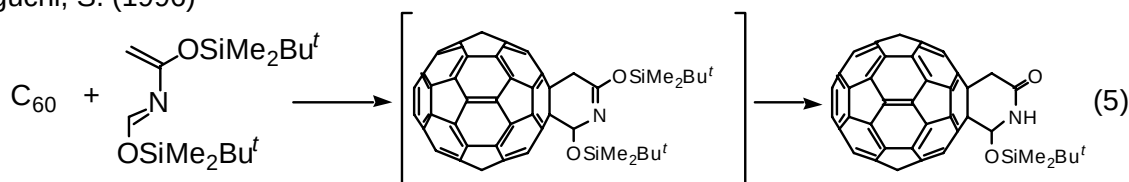
Nishimura, J. (1993)



Eguchi, S. (1995)

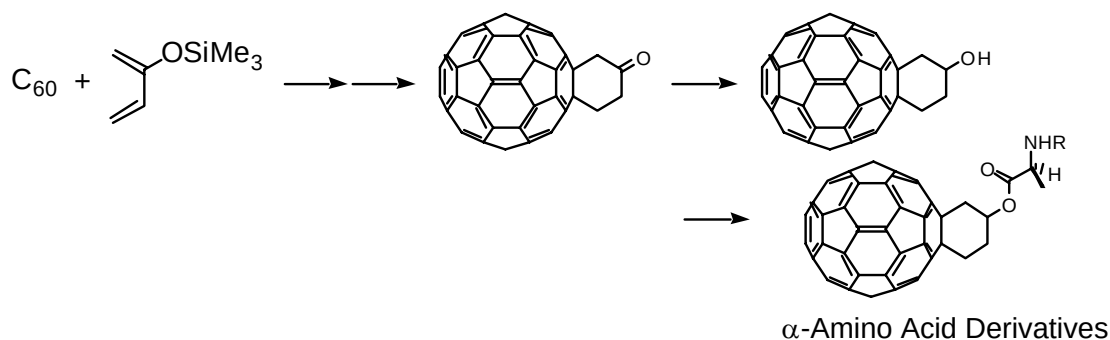


Eguchi, S. (1996)

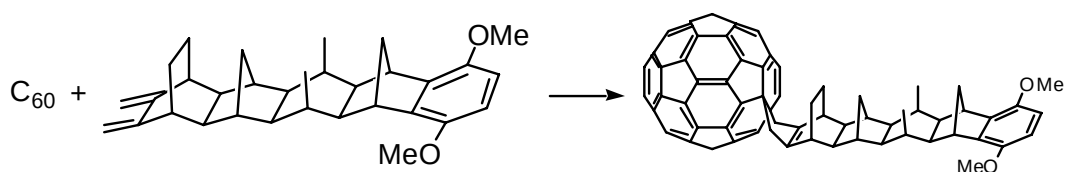


さらに、官能基を有するジエンとの Diels-Alder 反応は、以下に示すような官能基化された C_{60} 誘導体を合成する上で重要な手法となっている。

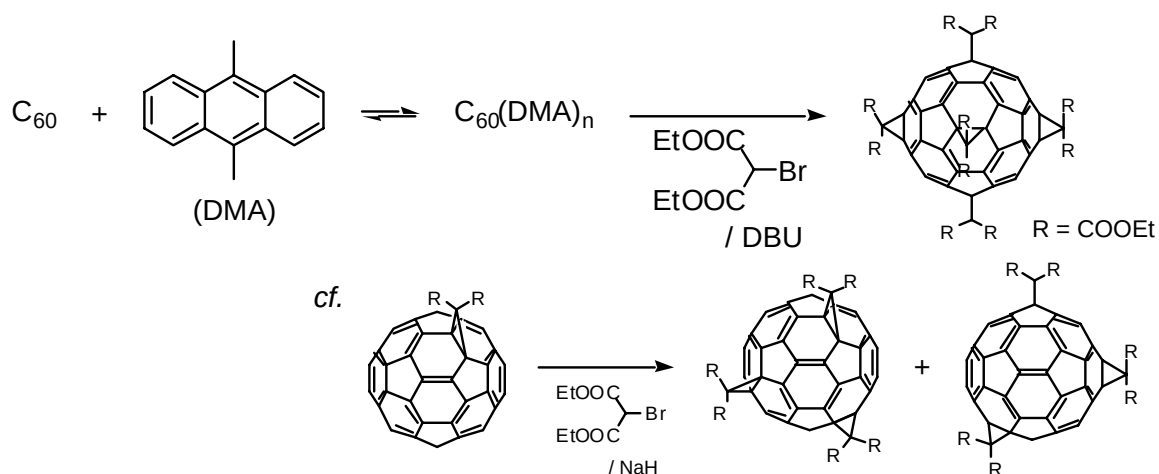
- 1) 酸素官能基の導入⁴：酸素官能基を有するジエン体との反応により C_{60} へ酸素官能基を導入し、さらにそれを足がかりとした官能基導入が可能である。



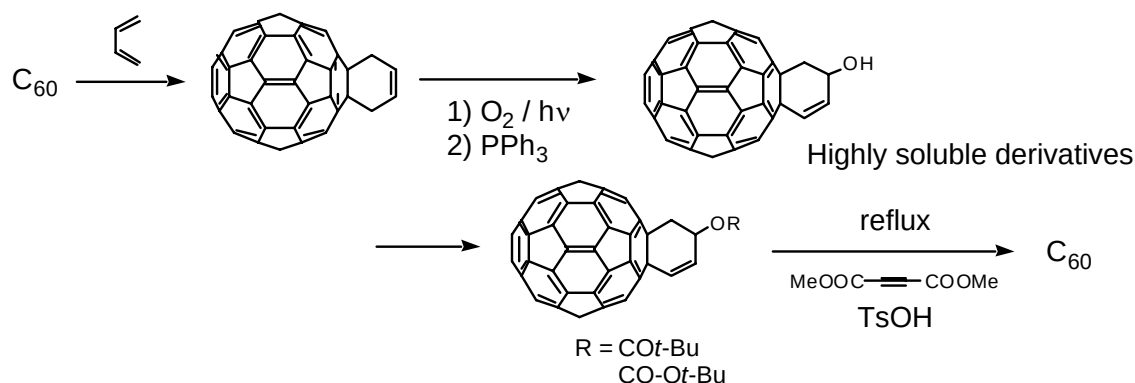
- 2) 電子供与基の導入⁵：分子内で電荷移動を起こしうる C_{60} 誘導体合成の際、電子供与基を導入する手法として用いられている。



- 3) 保護基としての利用⁶：可逆反応であることを利用して反応点の保護基として用い、反応位置の制御が可能である。



- 4) 溶解性向上のための脱離可能な官能基導入⁷: C_{60} の溶解性を向上させるための極性官能基の導入とさらにその官能基の脱離反応が報告されている。



このように、Diels-Alder 反応は C_{60} の炭素官能基化において非常に重要な手法であるといえる。しかし、光化学的な手法によるジエン体と C_{60} との反応については、その報告例がない。

第4章で筆者が見いだしたように、 C_{60} は酸化電位の低い反応剤と一電子移動型で付加反応を進行させることが可能である。Diels-Alder 反応において Danishefsky's ジエンなど電子豊富なジエン体を用いれば、光照射下において C_{60} との一電子移動を起こしうるものと考えられる。その結果、光照射による C_{60} の簡便な Diels-Alder 反応の手法を提示することができるのではないかと考えた。

その際、得られる Diels-Alder 付加体が熱反応生成物と異なるかどうか? という点も非常に興味深い。熱的な Diels-Alder 反応においては $[\pi 4_s - \pi 2_s]$ 型で反応が協奏的に進行すると考えられる。しかし、光照射下の C_{60} との Diels-Alder (型) 反応では、アンタラである $[\pi 4_a - \pi 2_s]$ (2π 系が C_{60} のため $[\pi 4_s - \pi 2_a]$ はあり得ない) 型の反応や、一電子移動 (S E T) による協奏的ではない反応の可能性もある (Figure 1)⁸。その結果、熱と光とで異なる生成物を与える可能性があり、Diels-Alder 反応の反応機構と密接に関連して興味深い⁹。

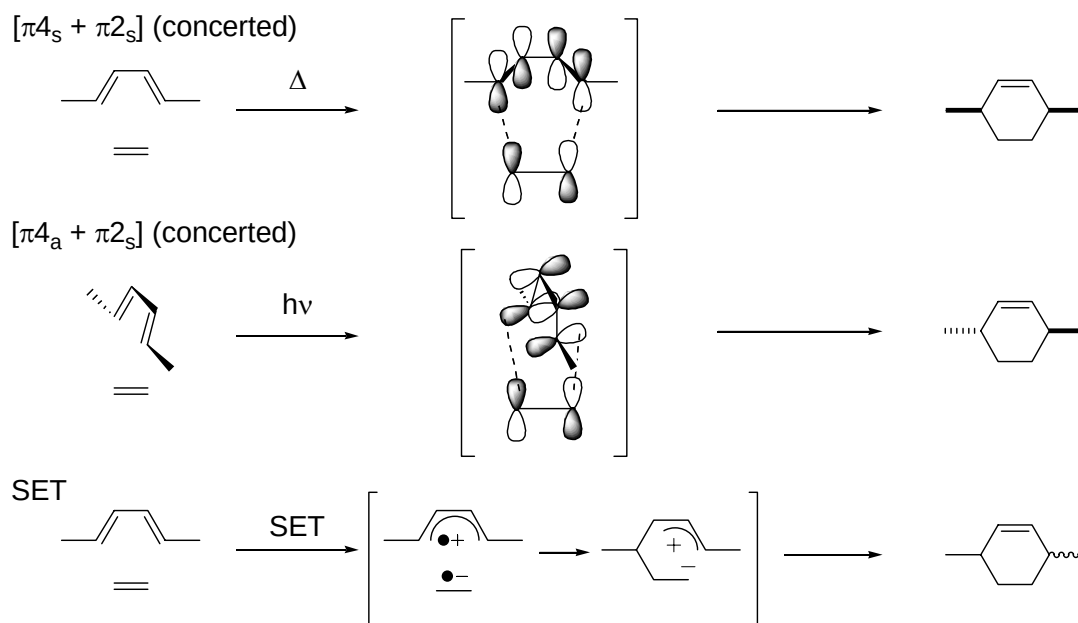
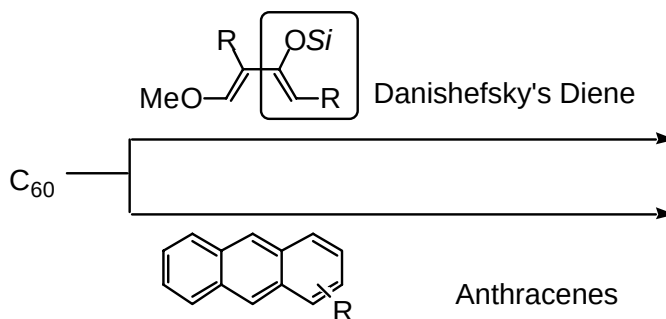


Figure 1 Variations of Diels-Alder reactions.

そこで、反応性の高いジエンである Danishefsky's ジエン¹⁰や、アントラセン類との C_{60} の Diels-Alder 反応について検討を行うことにした (Scheme 1)。特に、Danishefsky's ジエンは構造にシリルエノールエーテル部を有しケテンシリルアセタールのビニローグとも考えられ、第4章の知見からも光照射下における反応性について興味深い基質であるといえる。



Scheme 1

5-2 「Danishefsky's ジエンとの反応」では、付加形式 (*trans* 付加 対 *cis* 付加) がわかるように 1,4-位に置換基を有する Danishefsky's ジエンを用いて検討した結果について述べる。

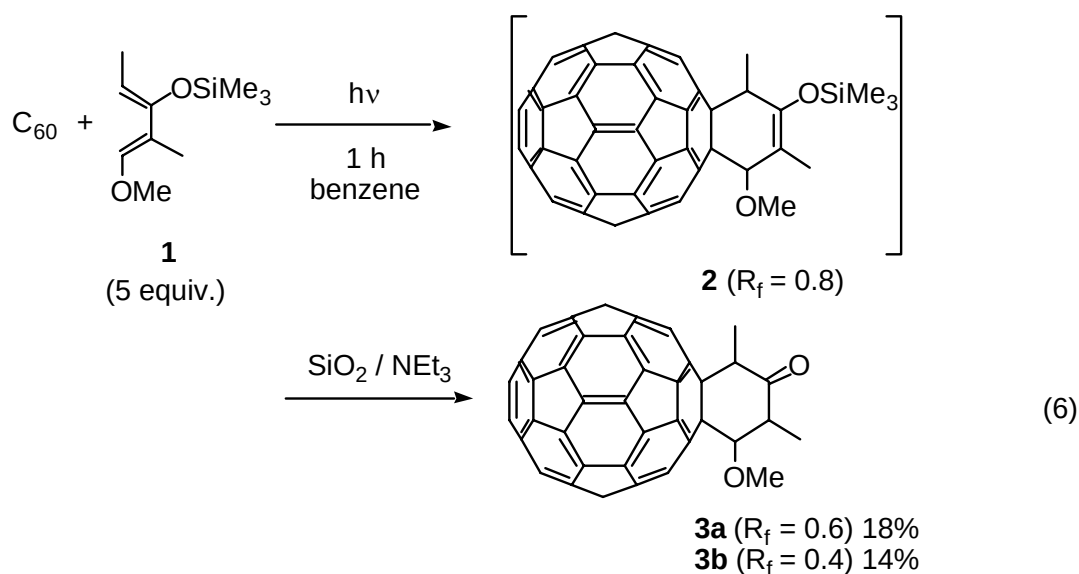
5-3 「アントラセン類との反応」では、光照射下における付加反応生成物についての知見と、大阪大学福住研究室で得られた熱反応の反応機構に対する結果を述べる。

5-4 「固相光反応への応用」では、本論文中の C_{60} の光反応を固相反応へと展開した結果について述べる。

5-2 Danishefsky's ジエンとの反応

5-2-1 反応とその立体化学

5-1 で述べたように Diels-Alder 反応には3つの反応形式が考えられる (Figure 1)。Danishefsky's ジエン ($R=H$; Scheme 1) の熱的な Diels-Alder 反応についてはすでに報告があるが^{7,11}、この基質を用いた場合付加反応の立体化学についての情報を得ることはできない。そこで、2,4-位に Me 基を有し、立体の規定された Danishefsky's ジエン ($R=Me$; Scheme 1) を用いて反応を検討することにした。反応条件は K S A やアリルスズの場合と同様に Danishefsky's ジエン (**1**) を過剰量 (5 当量) 加え、ベンゼン溶液 (1.3 mM) 中、高圧水銀灯にて光照射を行った。その結果反応溶液の色がすみやかに赤褐色へと変化し、TLC 上に C_{60} 以外にスポットが確認された ($R_f = 0.8$ (hexane / ethyl acetate = 4 : 1))。このスポットは C_{60} とジエン体 (**1**) との Diels-Alder 付加体であるエン体 (**2**) であると考えられたが、残念なことにこの生成物を単離する事は不可能であった。そこでシリル基を外してケトン体 (**3**) としてその構造を調べることにした。脱シリル化について種々検討した結果、 SiO_2 / NEt_3 系という穏和な条件でのみきれいに脱シリル化が進行し、2つの生成物が得られた ($R_f(\mathbf{3a}) = 0.6$, $R_f(\mathbf{3b}) = 0.4$ (hexane / ethyl acetate = 4 : 1))。それぞれの生成物は、 NEt_3 を添加した展開溶媒を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、単離する事ができた (式6)ⁱ。



¹H NMR 分析により双方ともに MeO 基が残っていることを確認し、目的である立体化学を検証することが可能な構造であることがわかった。そこでさらに詳細な構造決定を行うことにした。まず、¹³C NMR において双方ともに C_{60} に由来する sp^2 炭素が 30 本以上観測され、さらに C_{60} に由来すると考えられる sp^3 炭素が 2 本ずつ観測された (**3a**: 70.26, 67.10 ppm;

ⁱ この2つのスポットの一方 (**3b**) は、 SiO_2 / NEt_3 という条件でゆっくりとではあるが、他方 (**3a**) へと異性化を起こすことが TLC 上確認された。しかし、単離までに要する時間に比べるとその異性化は十分に遅く、脱シリル化前の立体化学を比較的保持した結果が得られていると考えられる。

3b: 70.25, 67.16 ppm)。このことから、**3a** および **3b** はモノ付加体であることが確認された。また、UV-VIS スペクトルにおいて 1,2-付加体に特徴的な 430 nm 付近の吸収が確認されたことから、今まで報告されている Diels-Alder 反応と同様の付加位置、つまり 6-6 縮環上での付加体であるとした。そして、注目される相対配置については、 ^1H NMR においてメチンプロトンのカップリング、さらには各々のプロトンの nOe 測定により決定することにした。得られたカップリング定数および nOe 測定の結果を以下に示す (Figure 2)。

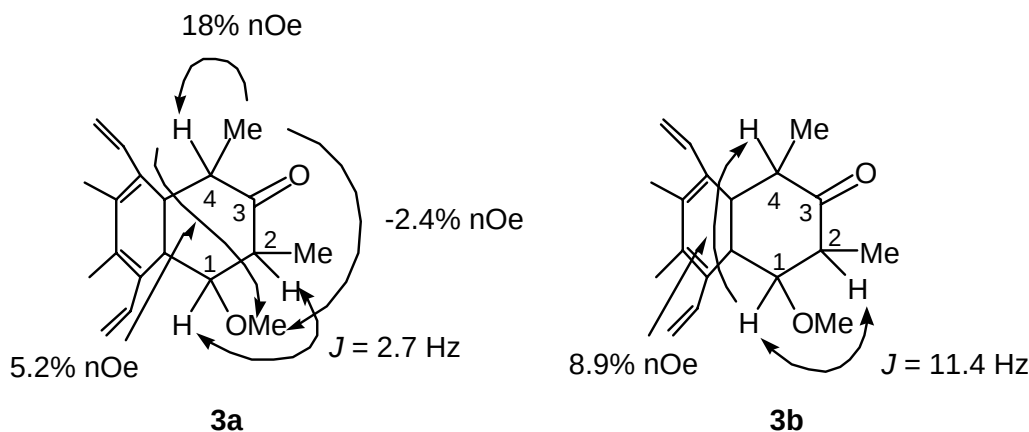


Figure 2 Observed nOe and coupling constants.

その結果、**3b** において 1-位と 4-位のメチンプロトン間に nOe が観測された (+8.9%)。このような nOe が観測されるためには 6 員環が舟型をとらなくてはならないことになる。そこでいす型と舟型とではどちらが安定かを知るために、PM3 計算を用いてそのエネルギーを求めることにした。その結果、舟型が極めて安定であるという計算結果が得られた^{ii,12} (Figure 3)。また 1-位と 2-位の間のカップリング定数が 11.4 Hz とアキシアル-アキシアルの関係にあることを示すものであった。以上のことから **3b** の構造は Figure 3 に示した **3b(boat)** であり、1,4-位の相対配置は *cis* であると決定した。一方、**3a** については残念ながらカップリング定数および nOe 測定からはその構造を決定するには至らなかった。しかしながら、今注目している 1,4-位の相対配置については nOe 測定の結果より判断した。すなわち、4-位のメチンプロトンと MeO 基の間に nOe が観測され (+5.2%)、さらに 4-位の Me 基において 4-位のメチンプロトンを介することによる負の nOe が MeO 基上で観測された (-2.4%)。このことから、1,4-位の相対配置は *trans* であると決定した。また、2-位の Me 基については、PM3 計算においてより安定である構造 (Figure 3, **3a**) であるとしたⁱⁱⁱ。

ⁱⁱ C_{60} との Diels-Alder 付加体について、これまで X 線構造解析により構造が決定されているものはすべて舟型である^{2,5}。また、nOe 測定で舟型を用いて議論している報告もある¹²。このことから C_{60} との Diels-Alder 反応により得られる 6 員環は、舟型をとるとして議論することが妥当であると考えられる。実際、本反応における Diels-Alder 付加体のいくつかの構造について MM2 計算したところ、すべてにおいて舟型が極めて安定であった。

ⁱⁱⁱ この計算結果の構造において、 $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}$ の二面角よりメチンプロトン間のカップリング定数を Karplus 則により計算した。その結果、以下のように **3a** の方が観測事実 ($J = 2.7 \text{ Hz}$) と一致した。

3a : $57.58^\circ \rightarrow J = 2.16 \text{ Hz}$

3a' : $84.77^\circ \rightarrow J = -0.2 \text{ Hz}$

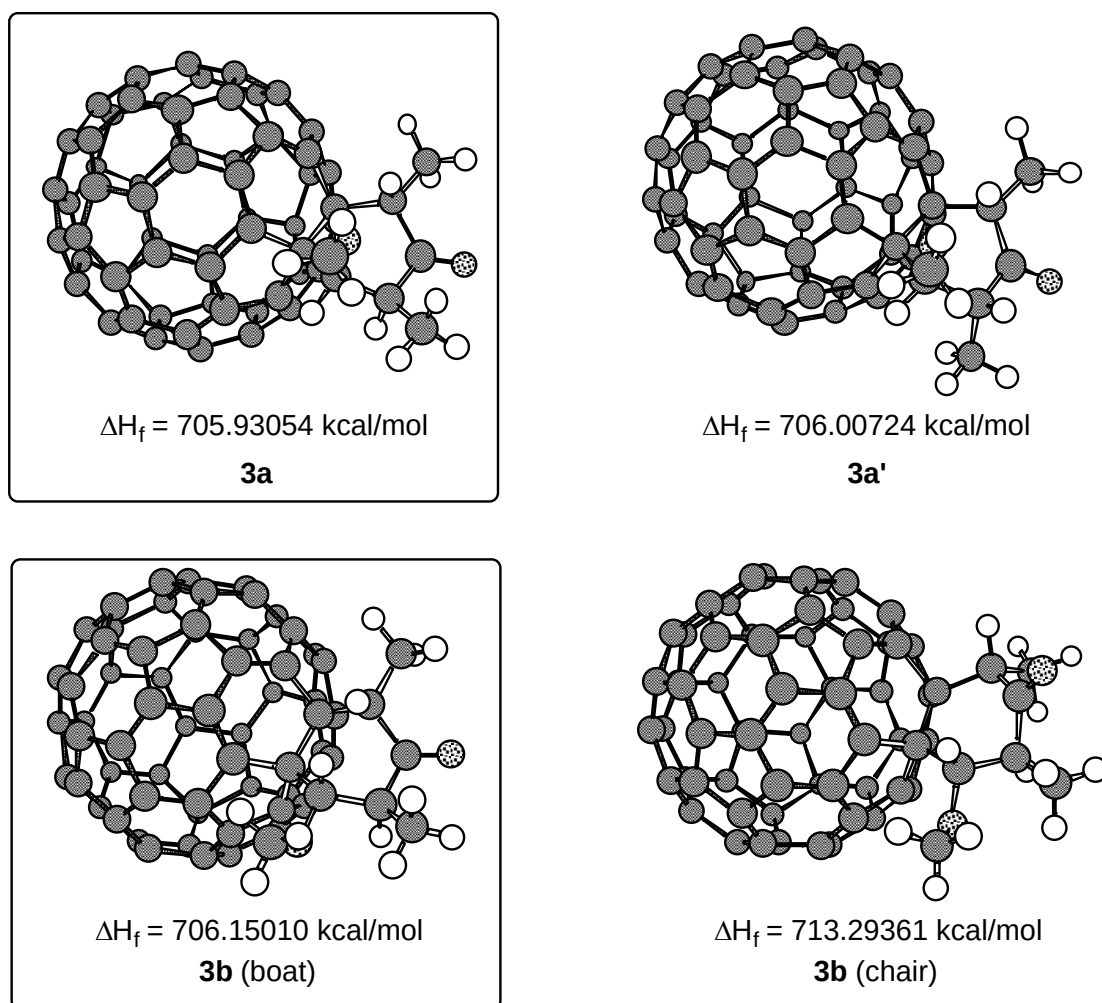
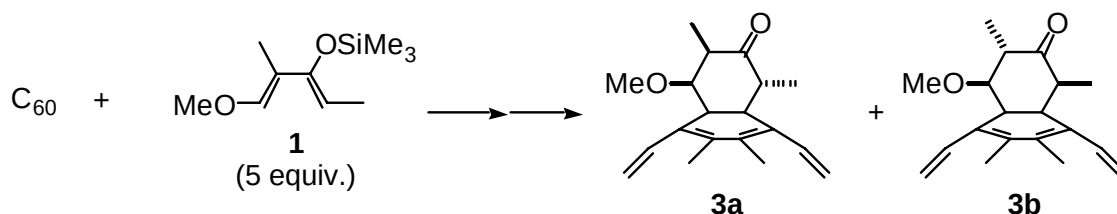


Figure 3 PM3 analysis of dimethyl Danishefsky's diene adduct.

つぎに熱的な Diels-Alder 反応について検討することにした。1,4-位に置換基を有するジェンと C_{60} との Diels-Alder 付加体は熱的に不安定であるという報告があることから ^{1a,c}、**1** との反応に対しても加熱せず室温にて反応を行うことにした。反応条件を光照射時と同様にして暗所にて反応を行った結果、光反応とは異なりゆっくりと反応溶液が赤褐色へと変化した。先ほどと同様の処理を行った結果、光反応と同様の生成物 (**3a** / **3b** = 8 : 2) が得られることが ¹H NMR 分析により明らかとなった。

光照射によって反応が促進されていることがうかがえたので、熱および光それぞれにおいて反応時間を種々変えて促進効果があるかを確認することにした。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Reaction of dimethyl Danishefsky's diene (**1**) and C₆₀.

Entry	Condition	Time	Yield of 3a ^a (%)	Yield of 3b ^a (%)
1	hν, rt	10 min	10 (28)	—
2		30 min	18 (27)	—
3		1 h	18 (24)	14 (18)
4		3 h	17 (19)	16 (19)
5		6 h	11 ^b	14 ^b
6	dark, rt	1 h	13 (27)	3 (6)
7		3 h	24 (34)	22 (31)
8		6 h	36 (46)	33 (43)
9	hν, -30 °C ^c	9 h	20 (26)	14 (18)
10	dark, -30 °C ^c	>9 h	No Reaction	

^a Value in parenthesis is based on recovery of C₆₀.^b C₆₀ was completely consumed.^c Use toluene as solvent (2.8 mM).

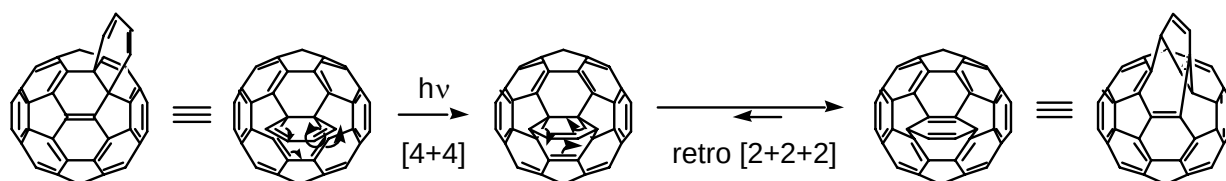
その結果反応時間が短い段階（1時間以内）では、光により本 Diels-Alder 反応が促進されていることがわかった（entries 2, 3 vs 6）。しかしながら、長時間光照射を行うと収率が低下してしまうこともわかった^{iv,13}。一方、暗所においては長時間反応させることで収率が向上した（entries 6-8）。

本 Diels-Alder 反応が光のみによっても進行することを確認するために、低温においての反応を検討することにした。その結果、-30 °C において暗所では全く反応しないのに対し、光を照射することにより生成物が得られることが明らかとなった（entries 9 vs 10）。

以上のことから、光化学的に本 Diels-Alder 反応が促進されることがわかった。

本反応の初期段階（entries 1 and 6）で得られてきた生成物は、熱・光ともに同じ **3a** が主生

^{iv} C₆₀ 上に 6 員環を有する化合物において光照射により構造が変化する例が Rubin らにより報告されている¹³。



成物であった (entries 1 and 6)。使用した Danisefsky's ジエン (**1**) は *trans* 体であり¹⁴、本反応条件下において反応時間内の異性化は確認されなかった。従って、**3a** は光によりアンタラ型で協奏反応が進行するか一電子移動型 (S E T) で進行しない限り得られてこない。このことは逆に、熱反応においては一電子移動型で進行していることを示している結果といえる。一方、光反応については以上の結果からでは協奏的に進行しているのか一電子移動型で進行しているのか判断することはできない。

5-2-2 反応機構の解明 —一電子移動

光反応が協奏的か一電子移動型かを明らかにするため、第4章と同様の手法により一電子移動経路の反応機構を検証することにした。反応速度などの測定は、第4章と同様に大阪大学福住研究室に依頼して測定していただいた。結果を以下に示す (Figure 4)。

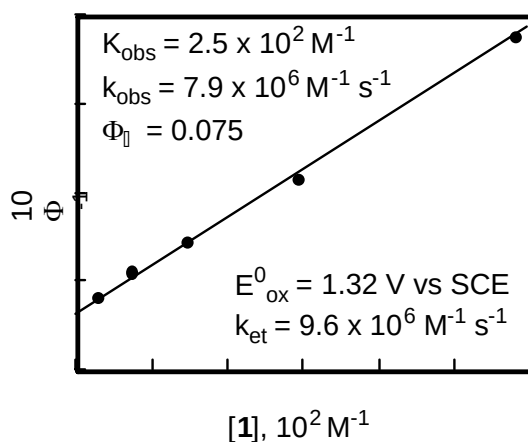
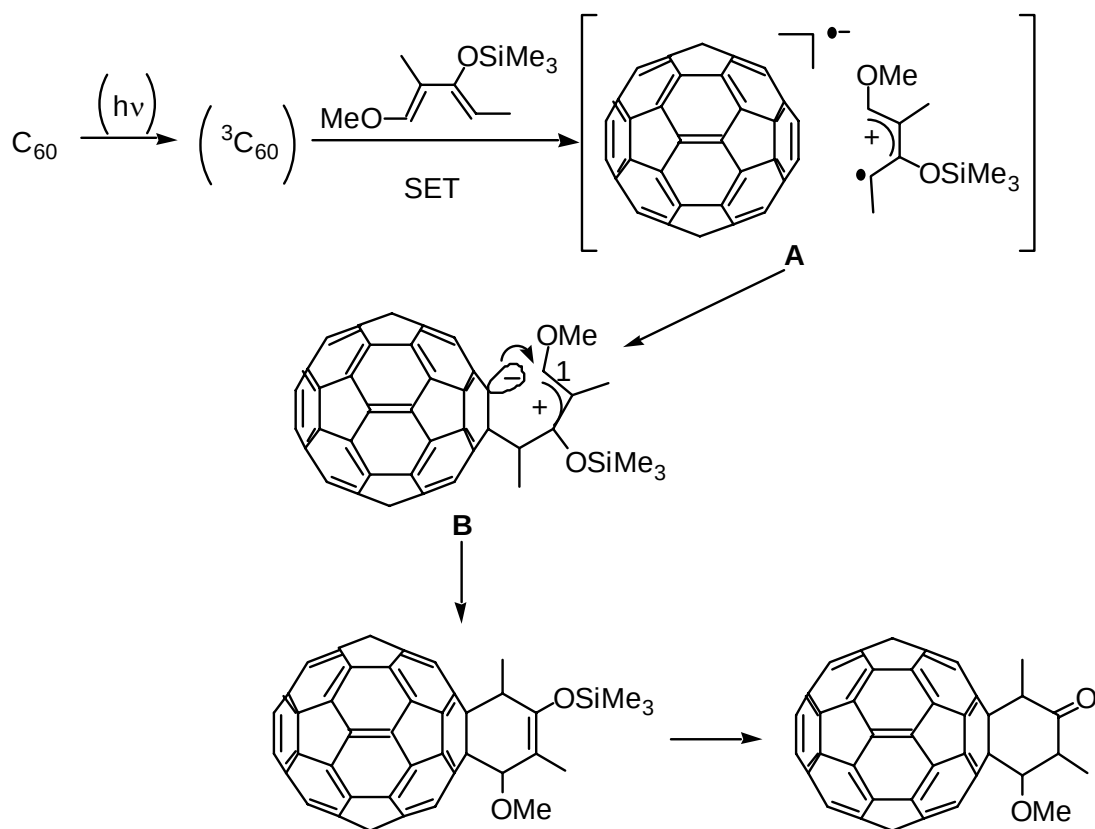


Figure 4 Relation of quantum yield (Φ) and concentration $[1]$ of dimethyl Danishefsky's diene (**1**).

その結果、実測値 (k_{obs}) と一電子移動反応の計算値 (k_{et}) がよい一致を示し、本 Diels-Alder 反応が一電子移動経路で進行していることが明らかとなった。このことから、本 Diels-Alder 反応は光照射下においても以下に示すような一電子移動経路の反応機構で進行していると考えられる (Scheme 2)。



Scheme 2

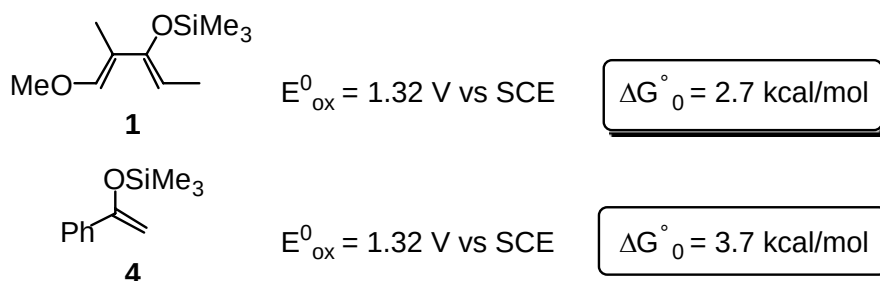
光励起されて還元電位の増大した ${}^3\text{C}_{60}$ もしくは C_{60} 自体に対して Danishefsky's ジエン (**1**) から一電子移動 (SET) が起こり、 C_{60} ラジカルアニオンと Danishefsky's ジエンラジカルカチオン対 (**A**) となる。このラジカル同士が結合することにより双性イオン中間体 (**B**) となる。ここでオレフィンとの共鳴により 1-位の炭素がカルボカチオンとなり C_{60} 上のカルボアニオンとすみやかに結合することによって Diels-Alder 付加体を得られたものと考えられる。ジエンの場合、分子内において容易に結合が可能な位置にカチオンとアニオンが生じるためプロトン化を起こすことなく、かつシリル基も脱離しなかったものと考えられる。この反応機構に従えば、1,4-位の立体化学は Danishefsky's ジエンの幾何配置を反映することなく生成物が得られることになる。

しかしながら、**1** の酸化電位は 1.32 V vs SCE であり、第4章で設定した閾値 (ca. 1.3 V vs SCE) よりも高い値となっている。つまり、同じ酸化電位を持つアセトフェノン由来のシリルエノールエーテル (**4**) が付加体を与えなかったのとは対照的な結果となった。この反応性の相違については、以下のように考えることができる。4-3-2で示したように、一電子移動反応の反応速度は、一電子移動に要する活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) により決まっている。この $\Delta G^\ddagger$ は酸化還元過程によるエネルギー変化 (ΔG_{et}^0) と intrinsic barrier ($\Delta G_0^\ddagger$) により与えられる (式7、8) ¹⁵。

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G_{\text{et}}^0 / 2) + [(\Delta G_{\text{et}}^0)^2 + (\Delta G_0^\ddagger)^2]^{1/2} \quad (7)$$

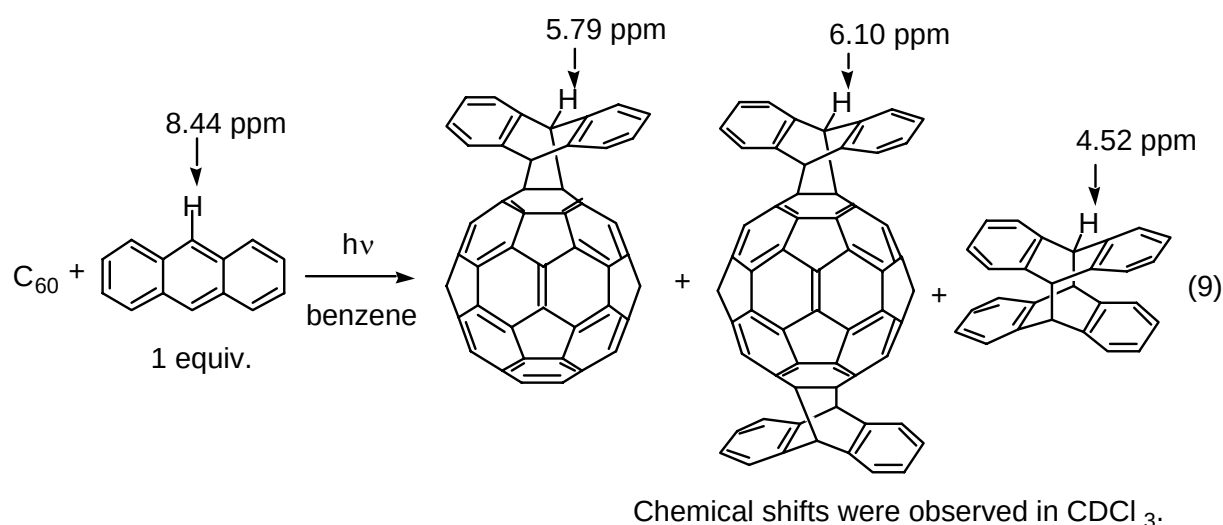
$$\Delta G_{\text{et}}^0 = F(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) \quad (8)$$

ここで、**1** と **4** はほぼ同じ酸化電位を有することから ΔG_{et}^0 についてはほぼ同一の値となる。そこで、残る $\Delta G_0^\ddagger$ が **1** と **4** で異なるものと考えられる。intrinsic barrier とは、「電子移動に固有のエネルギー障壁 ($\Delta G_{\text{et}}^0 = 0$ の場合の活性化自由エネルギー)」であり¹⁶、この値が大きいほど $\Delta G^\ddagger$ が大きくなり一電子移動反応が進行しにくくなる。そこで、 $\Delta G_0^\ddagger$ を測定していただいたところ、予想通り **4** の $\Delta G_0^\ddagger$ は 3.7 kcal/mol と **1** の $\Delta G_0^\ddagger$ (= 2.7 kcal/mol) よりも大きな値であることがわかった。intrinsic barrier はその値を 4 倍したものが再配列エネルギー (reorganization energy) と同義であることから¹⁷、 $\Delta G_0^\ddagger$ が大きいほどカチオンラジカルとなったときに構造変化に要するエネルギーが大きいと言える。つまり、**4** のほうが **1** に比べて構造的にカチオンラジカルとなりにくいため、**4** の場合一電子移動が起き難く $^3\text{C}_{60}$ との付加反応が進行しなかったものと考えられる。



5-3 アントラセン類との反応

5-1で述べたように、アントラセンは C_{60} の Diels-Alder 反応が注目された当初から研究がなされているジエン反応剤である。これまで熱および光による Diels-Alder 反応が報告されている。光照射下においては EPR による反応機構に対する検討がなされており、EPR が観測されるような中間体が存在することが示唆されている¹⁸。しかしながら、光反応で得られる付加体の構造についての詳細な記述はなく、まずアントラセンと C_{60} との光反応の生成物について確認することにした。反応は脱気したベンゼン溶液中、アントラセンを 1 当量加え高圧水銀灯にて光照射を行った。反応溶液を濃縮後 1H NMR を測定したところ、以下に示したようないくつかの特徴的なピークが確認された(式9)。



4.52 ppm のピークはアントラセンのみを光照射することによっても得られることから、アントラセン同士の二量体であると推定した。一方、5.79, 6.10 ppm のピークを示す生成物は野上らの熱的 Diels-Alder 反応の報告^{1b}に基づいてモノおよびビス付加体^vと決定した。このことから、光照射下においても熱反応と同様の生成物が得られることがわかった。またこのアントラセンと C_{60} の Diels-Alder 反応は暗所・室温では進行しなかったことから、光により反応が促進されることがわかった^{vi,19}。

このアントラセン類と C_{60} との Diels-Alder 反応については、熱的な反応について福住研究室で詳細に検討されている²⁰。彼らによると、過剰量のアントラセン類を用いることで暗所においても C_{60} との付加反応が進行することが確認されている。その際、興味深いことに C_{60} との CT (charge transfer) スペクトルが観測されることを明らかにしている (Figure 5)。ま

^v ビス付加体の構造について、野上らはその ^{13}C NMR 分析において観測されるピークの数から式9のような両極にアントラセンが付加したものとしている^{1c}。筆者が得たものも野上らと同じものである。

^{vi} Goldshleger らにより、 C_{60} のみを励起する条件 (>500 nm) による付加反応について報告されているが¹⁹、福住らによる追実験においては反応の進行が確認されていない。

た、種々のアントラセン類との付加速度の対数がその酸化電位とよい直線関係 ($\log k_{\text{obs}}$ vs E_{ox}^0) を示し、さらにその傾きが一電子移動速度を用いた場合の傾き ($\log k_{\text{et}}$ vs E_{ox}^0) と非常によい一致を示していることから (Figure 6)、アントラセン類と C_{60} との付加反応の反応機構としてCT錯体を経て一電子移動型で進行していることを明らかにしている (Scheme 3)。

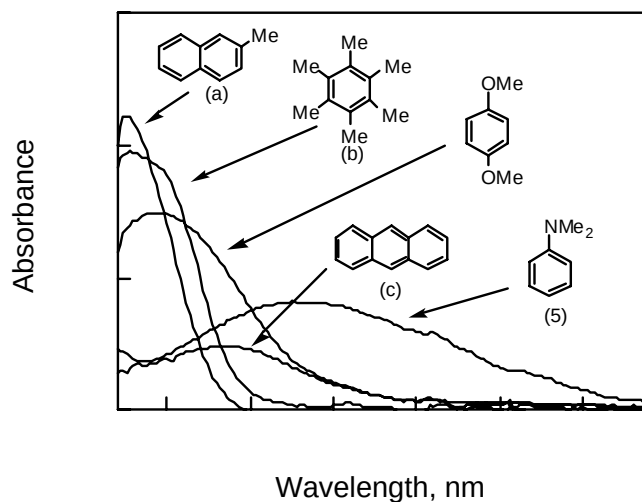


Figure 5 CT spectra of C_{60} complexes with various donors: 2-methylnaphthalene ($5.2 \times 10^{-1} \text{ M}$), hexamethylbenzene ($7.5 \times 10^{-2} \text{ M}$), *p*-dimethoxybenzene ($7.2 \times 10^{-1} \text{ M}$), anthracene ($7.4 \times 10^{-2} \text{ M}$), *N,N*-dimethylaniline ($4.9 \times 10^{-1} \text{ M}$).

Slope for electron transfer: -16.9
Observed slope: -17.6

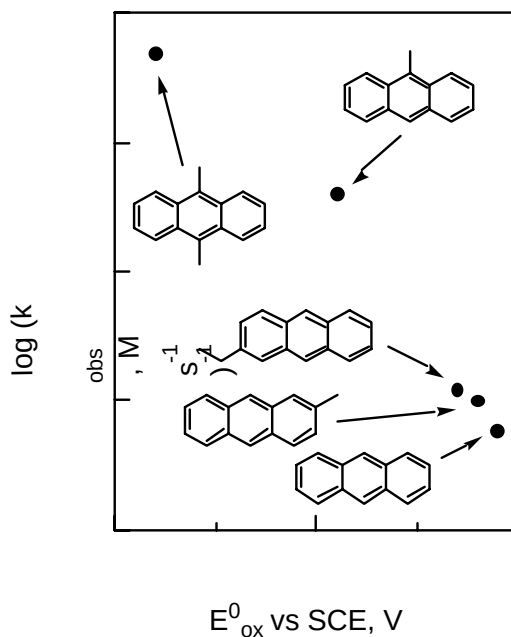
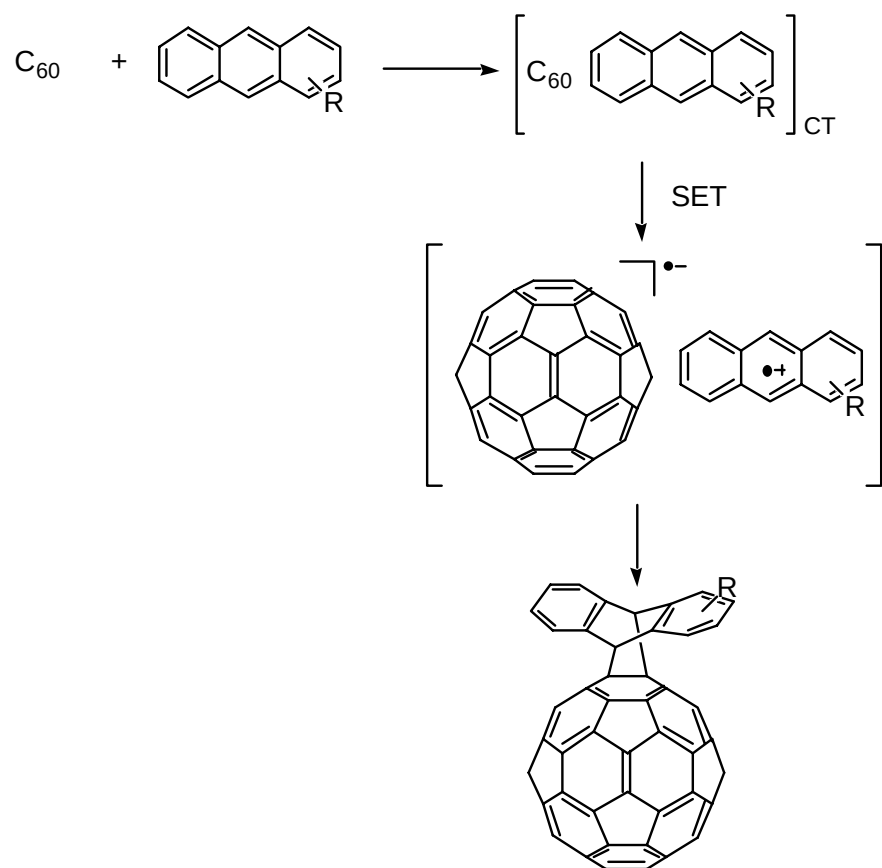


Figure 6 Plot of k_{obs} vs E_{ox}^0 of anthracenes for the Diels-Alder reaction of anthracenes with C_{60} at 298 K.

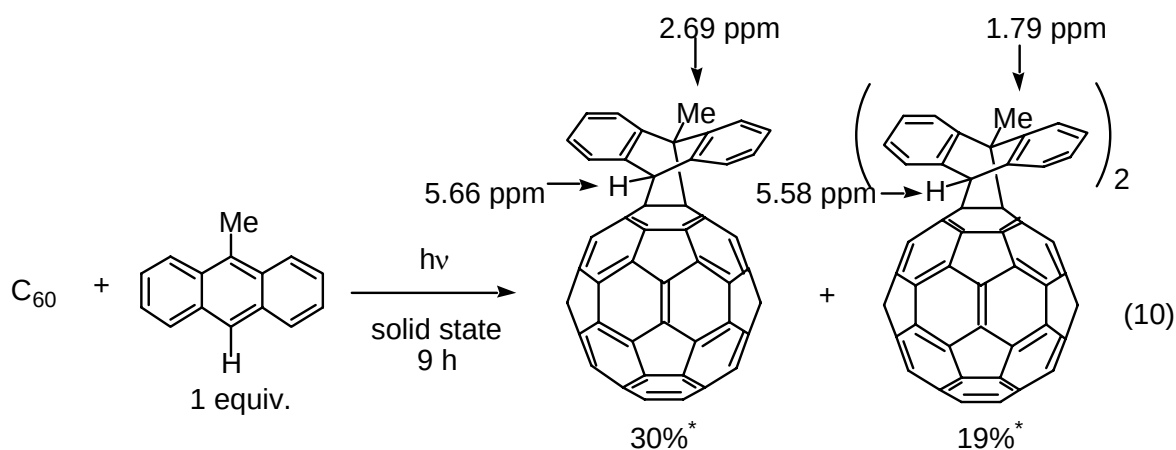


Scheme 3

5-4 固相光反応への応用

C_{60} は一般的な有機化合物に比べ、有機溶媒に対する溶解性が極めて低いことが知られており²¹、一般に C_{60} の官能基化には大量の溶媒が必要とされる。そのため、有機溶媒を用いない、すなわち固相での反応²²は、 C_{60} 誘導体合成において有効な手段となることが期待される。実際、筆者らの研究途中に小松らによる固相での C_{60} への Reformatsky 反応剤の付加反応や C_{60} の二量化などが報告された²³。

このような観点から、5-3 で示したアントラセン類との Diels-Alder 反応の固相光反応への応用が、本研究室に在籍していた殿井により検討された²⁴。反応は、瑪瑙乳鉢を用いてよく混ぜ合わせた C_{60} と (メチル) アントラセンの 1 : 1 混合物に対して、冷却水循環用の容器に入れた高圧水銀灯により光照射するという手法で行った。その結果、アントラセンを用いた場合には、暗所および光照射下いずれの場合にも生成物を与えないのに対して、メチルアントラセンを用いた場合には光照射下において C_{60} との Diels-Alder 反応が進行することを報告している^{vii} (式 10)。このメチルアントラセンとの Diels-Alder 反応は、暗所では進行しないことから、光照射によって反応が進行していることが明らかとなっている。



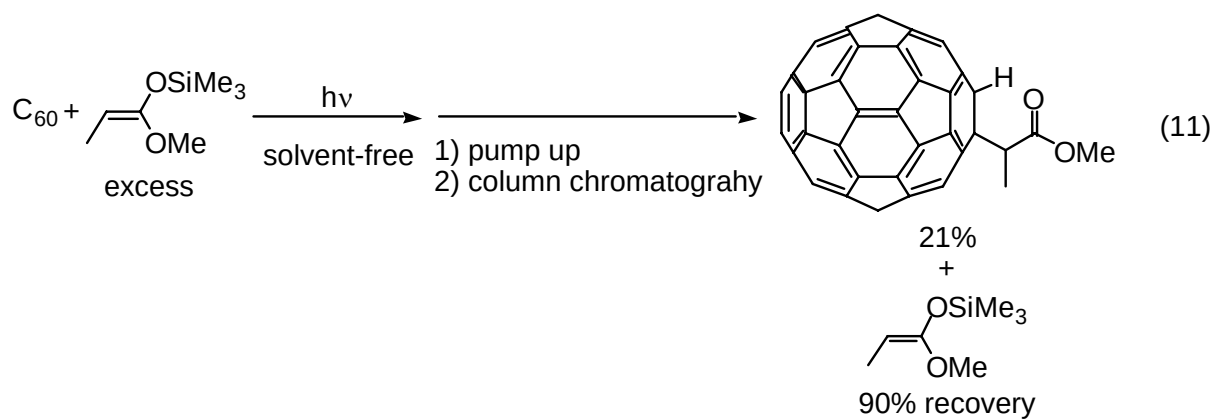
Chemical shifts were observed in C_6D_6/CS_2 .

* % Yield was determined by 1H NMR analysis using triptycene as an internal standard.

さらに興味深いことに、この固相反応においてはメチルアントラセンの二量体の生成はほとんど確認されず、本固相光反応の溶液反応より優れた利点を示している。

^{vii} メチルアントラセンと C_{60} のベンゼン溶液中における Diels-Alder 反応では、光照射によって多数のメチル基由来のピークが 1H NMR 上確認され、さらにメチルアントラセンのみを光照射しただけでも複数のメチル基由来のピークが確認された。そのため、炭素官能基化という観点からは効率的ではなく、溶液中での Diels-Alder 反応については断念していた。

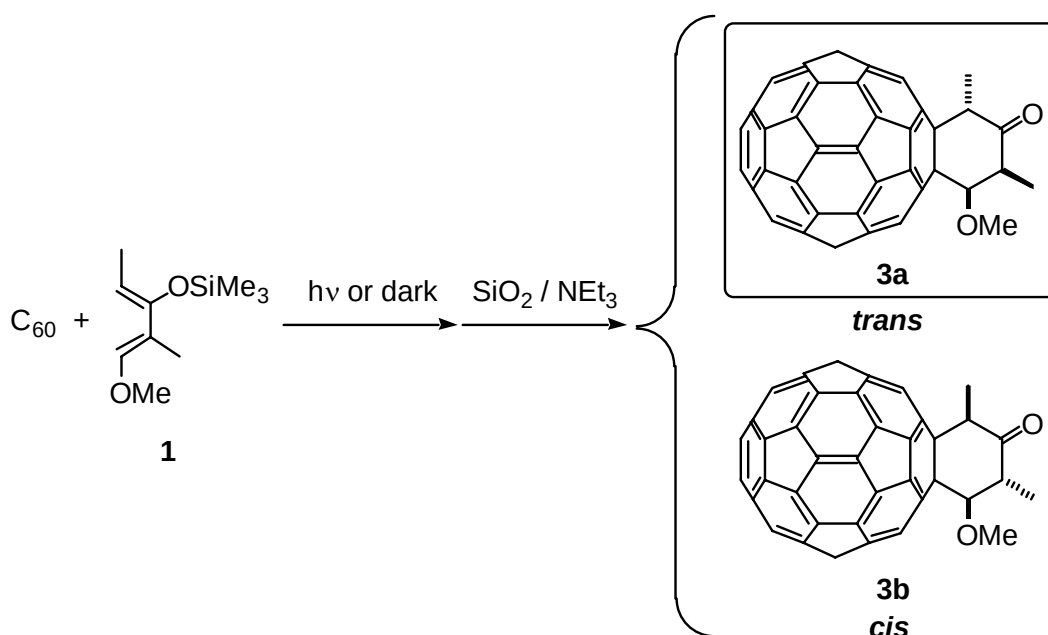
また、殿井はK S Aとの反応についても非溶媒系での反応を検討しており、K S Aとの反応に対してもこの固相光反応が有効であり、溶媒を用いない環境適合型のフラーレン誘導体合成プロセスとなり得ることも見いだしている（式11）²⁴。



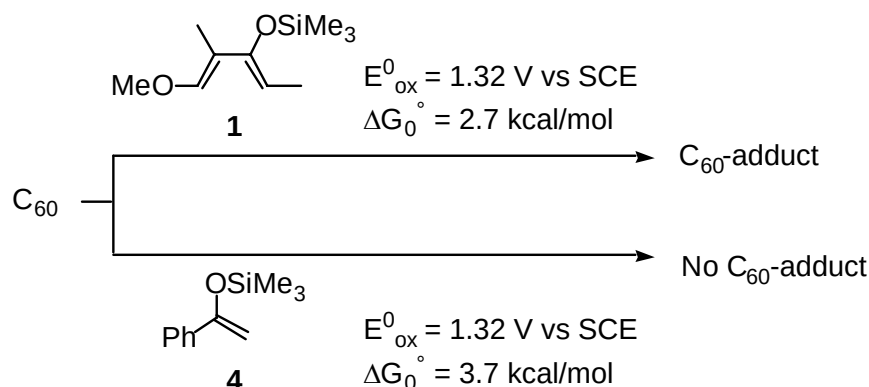
5-4 まとめ

本章では C_{60} の官能基化法として広く用いられている Diels-Alder 反応について注目し、光照射下および熱反応での反応機構に対する検討を行った。

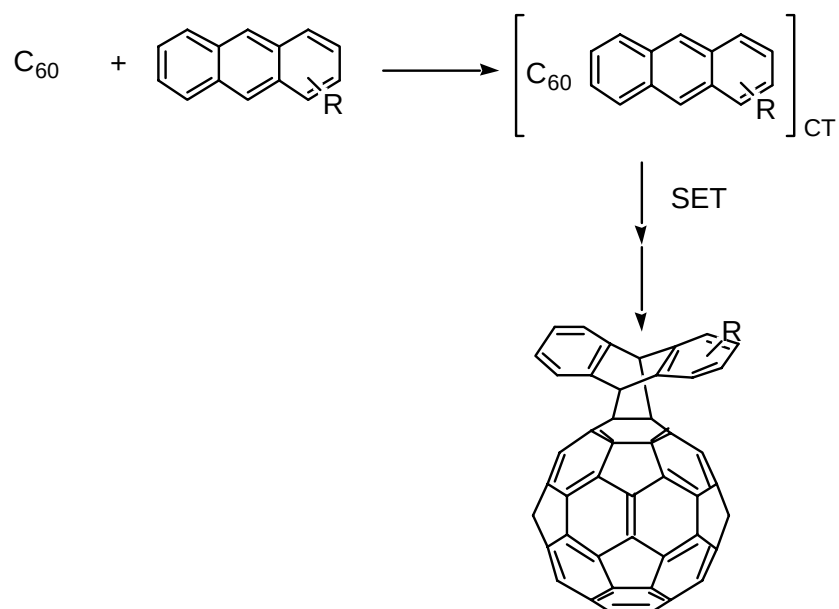
まず、1,4-位に置換基を有し、立体の規定された Danishefsky's ジエン (**1**) に対して暗所および光照射下での反応を検討し、熱・光いずれにおいても共通の *trans* 体 (**3a**) が主生成物として得られることを見いだした。



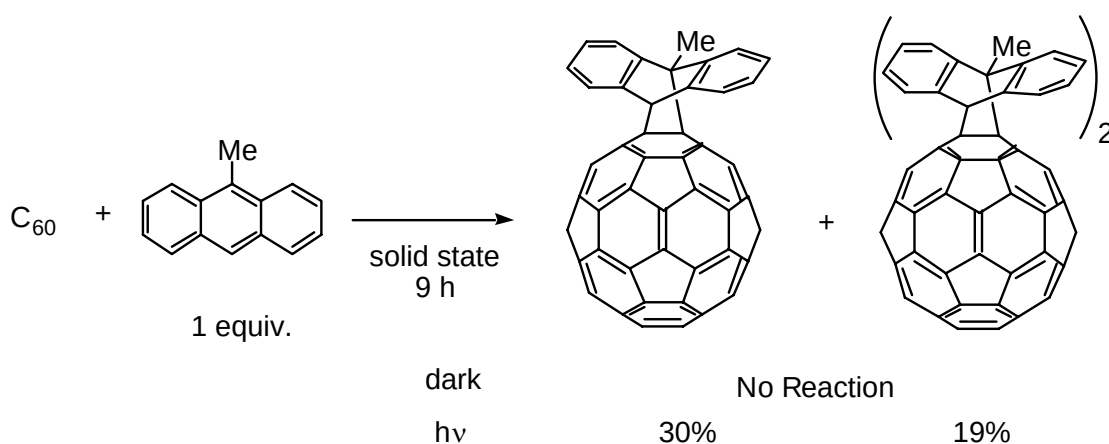
このことから、熱反応において K S A やアリルスズの場合と同様に一電子移動型で進行していることを示した。さらに光反応においては反応速度の比較より一電子移動型で進行していることを明らかにした。さらに、反応剤の酸化電位が C_{60} との付加反応が進行する閾値 (1.3 V vs SCE) 近辺の場合には、intrinsic barrier ($\Delta G_0^\ddagger$) を基に詳細に評価することで反応が進行するか否かを推測できることを示した。



つぎに、アントラセン類との反応について検討し、光においても熱反応と同様の付加体が得られることを示した。また、福住研究室において熱反応の機構について詳細な検討がなされ、その結果C T錯体を経由した一電子移動型の反応であることが明らかになった。



さらに、光化学的手法が固相においても有効であることを示すとともに、溶液反応を凌駕する利点を明らかにした。



以上のように、一般的に協奏的に進行していると考えられている C₆₀ の Diels-Alder 反応においても一電子移動という新しい反応形式を見だし、その合成的な有用性を明らかにした。

References for Chapter 5.

- 1 (a) Schlueter, J. A.; Seaman, J. M.; Taha, S.; Cohen, H.; Lykke, K. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 972. (b) Tsuda, M.; Ishida, T.; Nogami, T.; Kurono, S.; Ohashi, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296. (c) Rotello, V. M.; Howard, J. B.; Yadev, T.; Conn, M. M.; Viani, E.; Giovane, L. M.; Lafleur, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1561. (d) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T.; Richkborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1594. (e) Komatsu, K.; Murata, Y.; Sugita, N.; Takeuchi, K.; Wan, T. S. M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8473.
- 2 Rubin, Y.; Khan, S.; Freedberg, D. I.; Yerezian, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 344.
- 3 (a) Belik, P.; Gügel, A.; Spickermann, J.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 78. (b) Ohno, M.; Azuma, T.; Eguchi, S. *Chem. Lett.* **1993**, 1833. (b) Tago, T.; Minowa, T.; Okada, Y.; Nishimura, J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8461. (c) Zhang, X.; Foote, C. S. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5235. (d) Bidell, W.; Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H.; Stephens, A. H. H.; Turner, J. F. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1641. (e) Iyoda, M.; Sultana, F.; Sasaki, S.; Yoshida, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1929. (f) Paquett, L. A.; Graham, R. J. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2958. (g) Ohno, M.; Kojima, S.; Eguchi, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 565. (h) Maynollo, J.; Kräutler, B. *Full. Sci. Tech.* **1996**, 4, 213. (i) Iyoda, M.; Sasaki, S.; Sultana, F.; Yoshida, M.; Kuwatani, Y.; Nagase, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7987. (j) Ohno, M.; Kojima, S.; Shirakawa, Y.; Eguchi, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9211. (k) Ohno, M.; Koide, N.; Sato, H.; Eguchi, S. *Tetrahedron* **1997**, 53, 9075.
- 4 An, Y. -Z.; Anderson, J. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4799.
- 5 Khan, S. I.; Oliver, A. M.; Paddon-Row, M. N.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4919.
- 6 (a) Lamparth, I.; Maichle-Mössmer, C.; Hirsh, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1607. (b) Also see: Hirsh, A.; Lamparth, I.; Karfunkel, H. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 437.
- 7 An, Y. -Z.; Ellis, G. A.; Viado, A. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6353.
- 8 Anh, N. T. “*Les Régles de Woodward-Hoffmann*”; Ediscience: Paris, 1970.
- 9 (a) Fukuzumi, S.; Kochi, J. K. *Tetrahedron* **1982**, 38, 1035. (b) Houk, K. N.; González, J.; Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 81. (c) Horn, B. A.; Herek, J. L.; Zewail, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8755.
- 10 (a) Danishefsky, S. *Aldrich. Acta* **1986**, 19, 59. (b) Danishefsky, S.; DeNinno, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 15.
- 11 Wilson, S. R.; Lu, Q. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8043.
- 12 Ganapathi, P. S.; Friedman, S. H.; Kenyon, G. L.; Rubin, Y. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2954.
- 13 Arce, M. J.; Viado, A. L.; An, Y. -Z.; Khan, S. I.; Rubin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3775.
- 14 Danishefsky, S.; Yan, C. -F.; Singh, R. K.; Gammill, R. B.; McCurry, Jr. P. M.; Fritsch, N.; Clardy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7001.
- 15 (a) Rehm, A.; Weller, A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, 73, 834. (b) Rehm, A.; Weller, A.

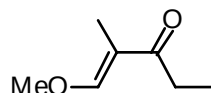
Isr. J. Chem. **1970**, 8, 259.

- 16 Fukuzumi, S.; Tanaka, T. *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1988**, 46, 667.
- 17 Marcus, R. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155.
- 18 Klemm, R.; Roduner, E.; Fischer, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8019.
- 19 Goldshleger, N. F.; Deninsov, N. N.; Lobach, A. S.; Nodtochenko, -V. A.; Shulga, Y. M.; Vasilets, V. N. *Dolk. Aka. Mank* **1995**, 349, 630.
- 20 Suenobu, T.; Mikami, K.; Matsumoto, S.; Ito, S.; Fukuzumi, S. Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo, March 28-31, 1996. Abstract No. 2G345.
- 21 Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3379.
- 22 Reviews on reaction in solid state: “*Reactivity in Molecular Crystals*”, Ohashi, Y. Ed.; VCH-Kodansha: Tokyo, 1993.
- 23 (a) For solid state disproportionation of C₆₀ and anthracene adduct under thermal conditions: Kräutler, B.; Müller, T.; Maynollo, J.; Gruber, K.; Kratky, C.; Ochsenbein, P.; Schwarzenbach, D.; Bürgi, H. -B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1204. (a) For the Reformatsky-type addition to C₆₀ in solid state by mechanical force: Wang, G. -W.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Wan, T. S. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2059. (b) For solid state dimerization of C₆₀ by mechanical force: Wang, G. -W.; Komatsu, K.; Murata, Y.; Shiro, M. *Nature* **1997**, 387, 583.
- 24 (a) Mikami, K.; Matsumoto, S.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. 12th Fullerene General Symposium, Tokyo, January 13-14, 1997: Abstr. No. 8. (b) Matsumoto, S.; Tono, T.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S.; Mikami, K. Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo, March 27-30, 1997. Abstract No. 3H307.

Experimental Section for Chapter 5.

Preparation of Danishefsky's Diene.

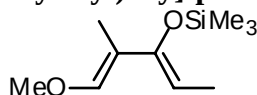
(*E*)-1-Methoxy-2-methyl-1-penten-3-one.



A 1-L, three necked, round-bottomed flask equipped with a mechanical stirrer, calcium sulfate drying tube, and 100-mL dropping funnel was charged with benzene (280 mL), 55% NaH dispersion (13.3 g, 305 mmol) and MeOH (0.3 mL, 7.4 mmol). The flask was immersed in an ice bath and the dropping funnel is charged with a mixture of 3-pentanone (31.9 mL, 300 mmol) and ethyl formate (24.1 mL, 300 mmol). The mixture was added dropwise to the cooled, stirred suspension over 1.5 h. During the addition, there was a visible evolution of gas, the mixture darkness, and a paste-like precipitate forms. After stirring for 1 h at room temperature, the reaction mixture was then diluted with Et₂O. The suspension was filtered and washed with Et₂O to give crude sodium salt of 1-hydroxy-2-methyl-1-penten-3-one. Then, the solution of sodium salt obtained as above in water (225 mL) was acidified to pH = 5 by dropwise addition of conc. HCl. The resultant two-phase mixture was separated and extracted with Et₂O. The combined organic layer was dried over Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure to give crude 1-hydroxy-2-methyl-1-penten-3-one. To a solution of 1-hydroxy-2-methyl-1-penten-3-one in benzene (150 mL) was added a 60 : 40 mixture of benzene / MeOH (75 mL) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (140 mg, 0.74 mmol). The dropping funnel was charged with a 60 : 40 benzene / MeOH (75 mL). The stirred solution was warmed up to a gentle reflux at which time the solution began to darken to light brown color. The distillation temperature rose to 59 °C (the boiling point of the benzene / MeOH azeotrope) and stabilized. The distillate volume was monitored throughout the course of the reaction. When 40 mL of distillate has collected, the reaction vessel was replenished with 40 mL of fresh benzene / MeOH mixture. This cycle was repeated until starting material was consumed. At this time any residual benzene / MeOH mixture in the dropping funnel was discarded and the funnel was charged with benzene (75 mL). The reaction volume is maintained by the addition of benzene as the boiling point of the distillate resin to 79 °C. In this way, a total of 120 mL of benzene was distilled out of the reaction mixture as the reaction was driven to completion. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and quenched by the addition of aq. NaHCO₃ solution. Then the resultant two-phase mixture was separated and extracted with Et₂O. The combined organic layer was dried over Na₂SO₄ and distilled under reduced pressure (62 °C / 6 mmHg) to give (*E*)-1-methoxy-2-methyl-1-penten-3-one in 63% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.09 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 1.71 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H), 2.52 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 7.23 (q, *J* = 1.2 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 8.4, 9.0, 30.5, 61.3, 117.0, 159.3, 200.9.

(1*E*, 3*Z*)-1-Methoxy-2-methyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]-penta-1,3-diene (1).

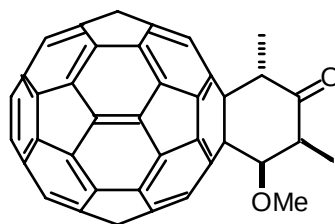
To a solution of (*E*)-1-methoxy-2-methyl-1-penten-3-one (6.4 g, 49.9 mmol) and triethylamine (17 mL, 122 mmol) in Et₂O (30 mL) was added trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate (9.69 mL, 49.9 mmol) at 0 °C. After stirring for 3h, the reaction mixture was separated to the organic layer. The organic layer was poured into sat. NaHCO₃ solution and extracted with Et₂O. The combined organic layer was washed with brine and dried over Na₂SO₄. The solution was filtered and distilled under reduced pressure (65 °C / 6 mmHg) to give (1*E*, 3*Z*)-1-methoxy-2-methyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]-penta-1,3-diene in 84% yield.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.20 (s, 9H), 1.64 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.66 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 3.63 (s, 3H), 4.73 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 6.32 (q, *J* = 1.3 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 0.5, 10.2, 11.5, 60.0, 101.8, 112.9, 145.6, 150.0.

General Procedure for Diels-Alder Reaction.

To a solution of C₆₀ (10 mg, 0.139 mmol) in deaerated benzene (10 mL) was added (1*E*, 3*Z*)-1-methoxy-2-methyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]-penta-1,3-diene (13.7 mg, 0.683 mmol), and irradiated with high-pressure mercury lamp or stirred in dark condition. Checking the TLC, the reaction mixture was poured into a suspension of silica-gel (*ca.* 3 g) in hexane (20 mL) and ethyl acetate (5 mL) with triethylamine (2 mL). After stirring for 30-50 min, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was separated by silica-gel chromatography (hexane, then hexane / ethyl acetate = 40 : 1 - 5 : 1 and triethylamine as an additive) to give the desilylated Diels-Alder adducts.

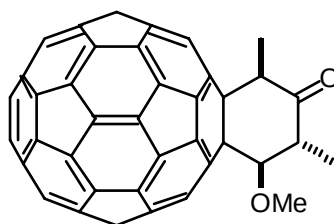
Danishefsky's Diene-adduct (3a).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆) δ 1.57 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.89 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.68 (dq, *J* = 2.7, 7.2 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 5.12 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆) δ 209.41 (C=O), 155.73, 155.23, 155.13, 154.78, 147.97, 147.92, 147.74, 147.11, 146.92, 146.84, 146.66, 146.61, 146.53, 145.85, 145.80 (br), 147.72 (br), 145.69, 145.30, 144.96, 144.90, 143.63, 143.05, 143.00, 142.58, 142.42, 142.26 (br), 142.21, 142.03, 141.95, 141.92, 141.81, 141.72, 141.69 (br), 140.75, 140.61, 139.35, 139.27, 138.30, 136.79, 136.48, 135.33, 134.74, 92.40 (C₆₀-C-OMe), 70.26, 67.10, 62.94 (OMe), 50.18 (C₆₀-C(Me)-C=O), 47.71 (O=C-C(Me)-C(OMe)), 13.80, 13.48.

UV-VIS ($\lambda_{\max}$, CHCl₃) 701, 433, 370 nm.

Danishefsky's Diene-adduct (3b).



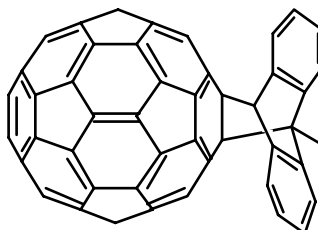
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆/CS₂) δ 1.61 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 1.74 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 3.41 (dq, J = 11.4, 6.9 Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 4.20 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 4.92 (d, J = 11.4 Hz, 1H).

(in C₆D₆) δ 1.55 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 1.77 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.50 (dq, J = 11.4, 6.9 Hz, 1H), 3.73 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 4.54 (d, J = 11.4 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆/CS₂) δ 207.49 (C=O), 154.58, 153.83, 152.46, 152.02, 148.90, 147.91, 147.77, 147.56, 146.86, 146.83, 146.80, 146.75, 146.70, 146.57 (br), 146.51, 146.47, 146.43, 146.13, 146.10, 145.79 (thresh high), 145.75 (br), 145.68, 145.62, 145.57, 145.03, 144.87, 144.84, 144.71, 143.37, 143.09, 143.04, 142.98, 142.67, 142.56 (br), 142.48, 142.03, 141.96, 141.80, 141.75 (br), 141.16, 140.10, 139.52, 139.31, 136.11, 136.06, 134.94, 134.70, 86.91 (C₆₀-C-OMe), 70.25, 67.16, 63.08 (OMe), 50.89 (C₆₀-C(Me)-C=O), 49.03 (O=C-C(Me)-C(OMe)), 14.94, 13.84.

UV-VIS ($\lambda_{\max}$, CHCl₃) 696, 431, 381 nm.

Procedure for Solid State Reaction: Methylanthracene-adduct.



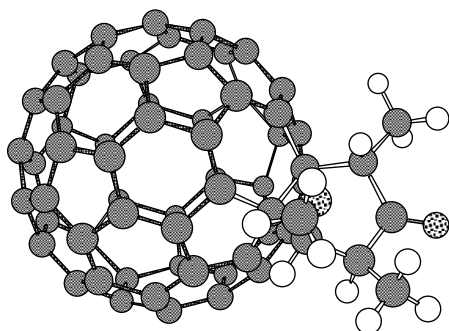
A well ground mixture of C₆₀ and 9-methylanthracene (1 : 1) was exposed to high-pressure mercury lamp through Pyrex vessel by using cooling jacket to keep the reaction temperature at 28 °C and ground each 1 h for 9 h. The reaction mixture was then dissolved in C₆D₆/CS₂ and the yields of mono- and bis-adducts were determined by ¹H NMR analysis using triptycene as an internal standard.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆/CS₂) δ 2.69 (s, 3H), 5.66 (s, 1H), 6.96 (dm, J = 6.9 Hz, 2H), 7.03 (dm, J = 6.9 Hz, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.58 (m, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆/CS₂ with Cr(acac)₃ as relaxation agent) δ 156.62 (2C), 154.22 (2C), 147.78 (1C), 147.67 (1C), 147.11 (2C), 146.73 (2C), 147.65 (1C), 146.41 (2C), 146.36 (2C), 145.58 (6C), 145.42 (2C), 144.92 (2C), 144.81 (2C), 143.45 (2C), 143.21 (2C), 142.87 (3C), 142.40 (3C), 142.32 (2C), 142.20 (2C), 141.91 (2C), 141.67 (2C), 141.51 (3C), 140.31 (2C), 139.13 (2C), 137.58 (2C), 137.35 (2C), 137.09 (2C), 129.26, 128.53, 127.52, 127.45, 125.87, 123.54, 76.25 (C₆₀-sp³), 73.86 (C₆₀-sp³), 58.89, 51.68, 17.92.

Calculation.

The structure were fully optimized by PM3 calculation (Mopac version 6.10 ran on a Tektronix CAChe[®] CAChe MOPAC version 94 molecular modeling workstation).

Danishesky's Diene-Adduct (3a).

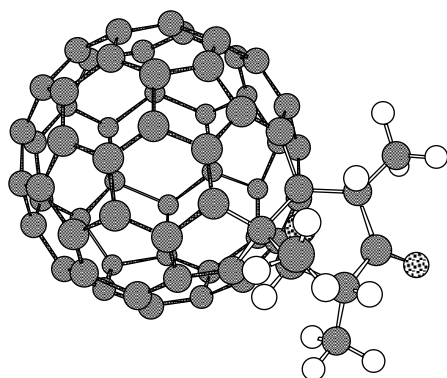
Final Heat of Formation = 705.93054 kcal

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0.0000	0.0000	0.0000
2	C	1.4570	0.0000	0.0000
3	C	2.1485	1.1995	0.0000
4	C	1.4186	2.4616	0.0040
5	C	0.0349	2.4604	0.0067
6	C	-0.6927	1.1985	0.0027
7	C	1.9076	-1.1038	0.8385
8	C	3.3227	1.3583	0.8486
9	C	2.1454	3.3967	0.8542
10	C	-0.6926	3.3968	0.8554
11	C	-1.8735	1.3557	0.8431
12	C	-0.4504	-1.1042	0.8378
13	C	0.0007	4.2804	1.6637
14	C	1.4567	4.2788	1.6706
15	C	-0.4488	4.5332	3.0252
16	C	1.9127	4.5337	3.0270
17	C	3.0273	-0.9532	1.6388
18	C	3.3108	2.7159	1.3803
19	C	0.7203	4.6924	3.8728
20	C	3.7133	2.9587	2.6847
21	C	3.7498	0.3121	1.6449
22	C	-1.8757	2.7148	1.3672
23	C	-2.3020	0.3061	1.6376
24	C	3.0269	-1.4765	2.9994
25	C	-1.5714	-0.9551	1.6353
26	C	0.7288	-1.7857	1.3569
27	C	-2.7565	0.5608	2.9984
28	C	-1.5730	-1.4791	2.9954

29	C	0.7284	-2.2819	2.6492
30	C	3.0211	3.9074	3.5286
31	C	-2.3096	2.9580	2.6584
32	C	4.1870	0.5715	3.0116
33	C	-2.3060	-0.5428	3.8376
34	C	-0.4524	-2.1244	3.4896
35	C	1.9061	-2.1218	3.4915
36	C	1.4538	-1.8590	4.8526
37	C	3.7506	-0.5323	3.8421
38	C	4.1631	1.8612	3.5202
39	C	3.7488	2.1352	4.8786
40	C	-0.0045	-1.8667	4.8517
41	C	-0.7015	-0.9796	5.6529
42	C	0.0252	-0.0357	6.4933
43	C	-1.8814	-0.2997	5.1328
44	C	-1.5799	3.8933	3.5058
45	C	3.3219	1.0866	5.6477
46	C	-2.7603	1.8529	3.4956
47	C	-2.3078	2.1082	4.8571
48	C	3.3157	-0.2717	5.1313
49	C	3.2802	3.5937	5.0120
50	C	1.9813	3.7573	5.9177
51	C	2.1408	-0.9591	5.6483
52	C	1.4106	-0.0193	6.4867
53	C	-1.8808	1.0615	5.6529
54	C	-0.6953	1.2213	6.4869
55	C	2.1288	1.2433	6.4930
56	C	-1.5717	3.3671	4.8557
57	C	0.7322	4.2092	5.1524
58	C	1.4557	2.4340	6.4965
59	C	-0.4373	3.5135	5.6399
60	C	0.0112	2.4144	6.4734
61	C	2.1929	4.7124	7.1352
62	C	4.4328	4.4987	5.5164
63	O	2.2734	6.0640	6.6802
64	H	1.3145	4.5846	7.8199
65	C	3.6739	5.1743	9.1313
66	H	3.3059	3.2476	8.2392
67	H	4.0983	5.5618	5.3986
68	C	5.7094	4.3491	4.7032
69	C	3.4631	4.3057	7.9035
70	C	4.6903	4.2892	7.0044
71	C	1.3554	6.9430	7.2782
72	O	5.8035	4.1212	7.4598
73	H	3.8781	6.2196	8.8633
74	H	2.7843	5.1665	9.7754
75	H	4.5217	4.8156	9.7297
76	H	6.1185	3.3309	4.7627
77	H	6.4853	5.0376	5.0634
78	H	5.5341	4.5737	3.6418
79	H	1.5079	7.0171	8.3621
80	H	0.3167	6.6614	7.0691
81	H	1.5900	7.8967	6.7986

Danishefsky's Diene-Adduct (3a').



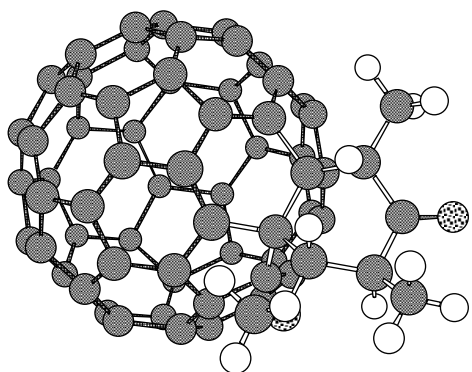
Final Heat of Formation = 706.00724 kcal

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0.0000	0.0000	0.0000
2	C	1.4569	0.0000	0.0000
3	C	2.1482	1.1997	0.0000
4	C	1.4181	2.4617	0.0029
5	C	0.0342	2.4601	0.0056
6	C	-0.6933	1.1981	0.0016
7	C	1.9071	-1.1036	0.8390
8	C	3.3224	1.3593	0.8486
9	C	2.1446	3.3975	0.8527
10	C	-0.6940	3.3968	0.8533
11	C	-1.8746	1.3553	0.8413
12	C	-0.4506	-1.1040	0.8378
13	C	-0.0009	4.2805	1.6617
14	C	1.4551	4.2795	1.6688
15	C	-0.4508	4.5332	3.0230
16	C	1.9106	4.5348	3.0253
17	C	3.0265	-0.9524	1.6395
18	C	3.3101	2.7174	1.3796
19	C	0.7179	4.6921	3.8707
20	C	3.7107	2.9601	2.6846
21	C	3.7488	0.3131	1.6453
22	C	-1.8771	2.7145	1.3652
23	C	-2.3026	0.3060	1.6365
24	C	3.0260	-1.4756	3.0002
25	C	-1.5721	-0.9552	1.6346
26	C	0.7284	-1.7855	1.3574
27	C	-2.7577	0.5610	2.9969
28	C	-1.5741	-1.4787	2.9949
29	C	0.7275	-2.2816	2.6497
30	C	3.0192	3.9097	3.5280
31	C	-2.3116	2.9581	2.6562
32	C	4.1855	0.5730	3.0120
33	C	-2.3071	-0.5421	3.8366
34	C	-0.4536	-2.1238	3.4897
35	C	1.9049	-2.1207	3.4923
36	C	1.4521	-1.8579	4.8532
37	C	3.7490	-0.5307	3.8427

38	C	4.1607	1.8629	3.5201
39	C	3.7449	2.1366	4.8778
40	C	-0.0062	-1.8655	4.8518
41	C	-0.7035	-0.9783	5.6526
42	C	0.0226	-0.0339	6.4931
43	C	-1.8832	-0.2987	5.1320
44	C	-1.5819	3.8934	3.5035
45	C	3.3171	1.0885	5.6464
46	C	-2.7623	1.8533	3.4937
47	C	-2.3100	2.1089	4.8553
48	C	3.3132	-0.2701	5.1315
49	C	3.2752	3.5945	5.0117
50	C	1.9806	3.7632	5.9225
51	C	2.1383	-0.9573	5.6486
52	C	1.4079	-0.0170	6.4862
53	C	-1.8826	1.0629	5.6515
54	C	-0.6976	1.2231	6.4862
55	C	2.1253	1.2461	6.4929
56	C	-1.5738	3.3675	4.8534
57	C	0.7300	4.2074	5.1495
58	C	1.4539	2.4384	6.4994
59	C	-0.4396	3.5137	5.6379
60	C	0.0090	2.4165	6.4736
61	C	2.1682	4.7448	7.1235
62	C	4.4260	4.4912	5.5266
63	O	2.1128	6.0804	6.6075
64	H	1.3028	4.5802	7.8178
65	C	3.2976	3.4668	8.9847
66	H	3.7282	5.4944	8.4299
67	H	4.0930	5.5563	5.4303
68	C	5.7070	4.3571	4.7196
69	C	3.4764	4.5309	7.9143
70	C	4.6587	4.2264	7.0081
71	C	1.5221	7.0151	7.4728
72	O	5.7216	3.8439	7.4530
73	H	3.0797	2.4813	8.5492
74	H	4.2007	3.3677	9.6015
75	H	2.4691	3.7218	9.6596
76	H	6.1116	3.3359	4.7539
77	H	6.4823	5.0319	5.1053
78	H	5.5390	4.6108	3.6637
79	H	2.0374	7.0763	8.4391
80	H	0.4596	6.8017	7.6402
81	H	1.6347	7.9547	6.9259

Danishefsky's Diene-Adduct (3b(boat)).



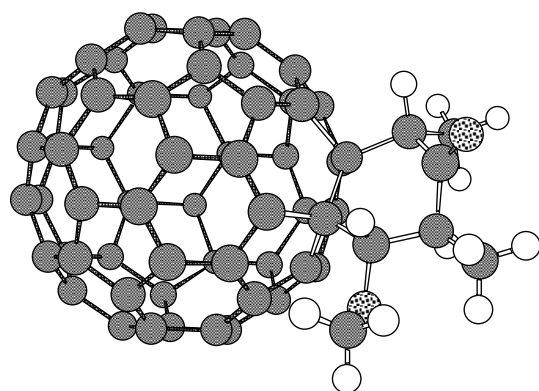
Final Heat of Formation = 706.15010 kcal

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0.0000	0.0000	0.0000
2	C	1.4570	0.0000	0.0000
3	C	2.1484	1.1996	0.0000
4	C	1.4180	2.4616	0.0037
5	C	0.0342	2.4597	0.0067
6	C	-0.6933	1.1980	0.0017
7	C	1.9068	-1.1040	0.8388
8	C	3.3228	1.3584	0.8483
9	C	2.1440	3.3974	0.8542
10	C	-0.6945	3.3961	0.8536
11	C	-1.8766	1.3552	0.8387
12	C	-0.4515	-1.1047	0.8366
13	C	-0.0015	4.2781	1.6636
14	C	1.4540	4.2778	1.6702
15	C	-0.4514	4.5317	3.0244
16	C	1.9081	4.5337	3.0272
17	C	3.0247	-0.9523	1.6412
18	C	3.3105	2.7170	1.3793
19	C	0.7163	4.6926	3.8742
20	C	3.7065	2.9562	2.6859
21	C	3.7484	0.3125	1.6463
22	C	-1.8783	2.7143	1.3640
23	C	-2.3027	0.3061	1.6351
24	C	3.0237	-1.4759	3.0017
25	C	-1.5725	-0.9552	1.6335
26	C	0.7272	-1.7866	1.3566
27	C	-2.7596	0.5603	2.9949
28	C	-1.5758	-1.4792	2.9936
29	C	0.7258	-2.2802	2.6499
30	C	3.0166	3.9065	3.5283
31	C	-2.3127	2.9570	2.6552
32	C	4.1853	0.5713	3.0134
33	C	-2.3095	-0.5428	3.8349
34	C	-0.4562	-2.1254	3.4892
35	C	1.9026	-2.1210	3.4934
36	C	1.4490	-1.8583	4.8543
37	C	3.7469	-0.5312	3.8446

38	C	4.1601	1.8610	3.5212
39	C	3.7450	2.1348	4.8790
40	C	-0.0093	-1.8682	4.8525
41	C	-0.7056	-0.9783	5.6511
42	C	0.0188	-0.0354	6.4946
43	C	-1.8858	-0.2996	5.1304
44	C	-1.5836	3.8924	3.5030
45	C	3.3087	1.0893	5.6459
46	C	-2.7646	1.8521	3.4924
47	C	-2.3138	2.1071	4.8545
48	C	3.3090	-0.2699	5.1327
49	C	3.2710	3.5894	5.0086
50	C	1.9723	3.7599	5.9271
51	C	2.1343	-0.9569	5.6497
52	C	1.4040	-0.0167	6.4881
53	C	-1.8859	1.0614	5.6510
54	C	-0.7024	1.2209	6.4880
55	C	2.1214	1.2475	6.4988
56	C	-1.5773	3.3658	4.8522
57	C	0.7268	4.2104	5.1552
58	C	1.4494	2.4402	6.5073
59	C	-0.4431	3.5101	5.6358
60	C	0.0044	2.4138	6.4731
61	C	2.2610	4.8000	7.0608
62	C	4.4156	4.4888	5.5372
63	O	1.1417	4.9106	7.9383
64	H	2.4954	5.7787	6.5586
65	C	3.8197	5.4169	8.9570
66	H	3.2289	3.4037	8.4232
67	H	4.0334	5.5467	5.5257
68	C	5.6774	4.4392	4.6971
69	C	3.4753	4.3677	7.9116
70	C	4.6737	4.1401	6.9990
71	C	0.4472	6.1282	7.8523
72	O	5.7350	3.7266	7.4145
73	H	4.0846	6.3781	8.4964
74	H	2.9743	5.5966	9.6344
75	H	4.6701	5.0947	9.5721
76	H	6.4393	5.1193	5.0995
77	H	5.4758	4.7398	3.6596
78	H	6.1132	3.4307	4.6706
79	H	0.0561	6.3114	6.8442
80	H	1.0710	6.9737	8.1667
81	H	-0.3764	5.9861	8.5566

Danishefsky's Diene-Adduct (3b(chair)).



Final Heat of Formation = 713.29361 kcal

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0.0000	0.0000	0.0000
2	C	1.4569	0.0000	0.0000
3	C	2.1482	1.1997	0.0000
4	C	1.4185	2.4620	0.0025
5	C	0.0346	2.4605	0.0053
6	C	-0.6928	1.1985	0.0019
7	C	1.9068	-1.1040	0.8388
8	C	3.3221	1.3589	0.8490
9	C	2.1449	3.3977	0.8523
10	C	-0.6932	3.3971	0.8533
11	C	-1.8739	1.3554	0.8416
12	C	-0.4508	-1.1040	0.8377
13	C	-0.0003	4.2820	1.6609
14	C	1.4558	4.2808	1.6673
15	C	-0.4491	4.5342	3.0227
16	C	1.9107	4.5353	3.0240
17	C	3.0266	-0.9539	1.6389
18	C	3.3094	2.7168	1.3805
19	C	0.7204	4.6921	3.8704
20	C	3.7085	2.9594	2.6861
21	C	3.7484	0.3120	1.6451
22	C	-1.8763	2.7149	1.3649
23	C	-2.3033	0.3059	1.6362
24	C	3.0253	-1.4771	2.9997
25	C	-1.5721	-0.9551	1.6349
26	C	0.7279	-1.7858	1.3573
27	C	-2.7573	0.5606	2.9972
28	C	-1.5739	-1.4792	2.9948
29	C	0.7274	-2.2826	2.6495
30	C	3.0140	3.9061	3.5302
31	C	-2.3094	2.9576	2.6563
32	C	4.1829	0.5716	3.0122

33	C	-2.3064	-0.5425	3.8369
34	C	-0.4536	-2.1248	3.4896
35	C	1.9046	-2.1218	3.4924
36	C	1.4519	-1.8593	4.8536
37	C	3.7474	-0.5326	3.8428
38	C	4.1531	1.8608	3.5201
39	C	3.7322	2.1330	4.8767
40	C	-0.0060	-1.8674	4.8518
41	C	-0.7020	-0.9801	5.6536
42	C	0.0249	-0.0365	6.4942
43	C	-1.8810	-0.2994	5.1319
44	C	-1.5795	3.8932	3.5029
45	C	3.3152	1.0850	5.6492
46	C	-2.7605	1.8529	3.4938
47	C	-2.3069	2.1082	4.8548
48	C	3.3119	-0.2727	5.1320
49	C	3.2881	3.6002	5.0185
50	C	1.9886	3.7748	5.9400
51	C	2.1380	-0.9590	5.6501
52	C	1.4099	-0.0173	6.4890
53	C	-1.8784	1.0622	5.6507
54	C	-0.6924	1.2214	6.4841
55	C	2.1297	1.2458	6.5015
56	C	-1.5690	3.3652	4.8517
57	C	0.7375	4.2042	5.1476
58	C	1.4652	2.4420	6.5049
59	C	-0.4317	3.5072	5.6319
60	C	0.0185	2.4114	6.4671
61	C	2.1094	4.8451	7.0892
62	C	4.5580	4.4346	5.3843
63	O	1.2616	4.4599	8.1733
64	H	1.7908	5.8320	6.6623
65	C	3.6135	5.9433	8.8236
66	H	3.9359	4.0025	7.9518
67	H	4.8869	4.9528	4.4448
68	C	5.7357	3.5837	5.8535
69	C	3.5387	4.9999	7.6365
70	C	4.3393	5.4912	6.4505
71	C	0.2769	5.4013	8.5166
72	O	4.7833	6.6151	6.3380
73	H	3.1637	6.9206	8.6000
74	H	3.0913	5.5306	9.6968
75	H	4.6571	6.1199	9.1148
76	H	5.4768	2.9578	6.7193
77	H	6.5849	4.2176	6.1431
78	H	6.0898	2.9144	5.0568
79	H	-0.4302	5.5729	7.6960
80	H	0.7141	6.3555	8.8358
81	H	-0.2311	4.9199	9.3561

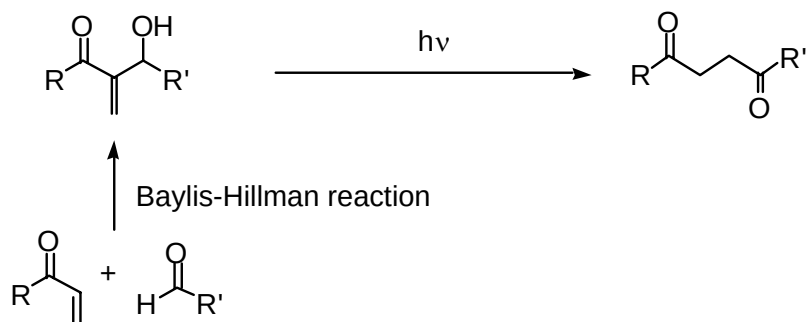
第6章 結論

光反応は熱反応では得られない化合物の合成にも利用できることから、新規光反応の開発は、新しい有機合成反応の開拓として非常に重要である。本研究は、そうした新規光反応の開発を目的とし、最も一般的な光反応基質であるカルボニル化合物と新物質であるフラーレン (C₆₀) に着目し、その新規光反応の開発を検討したものである。

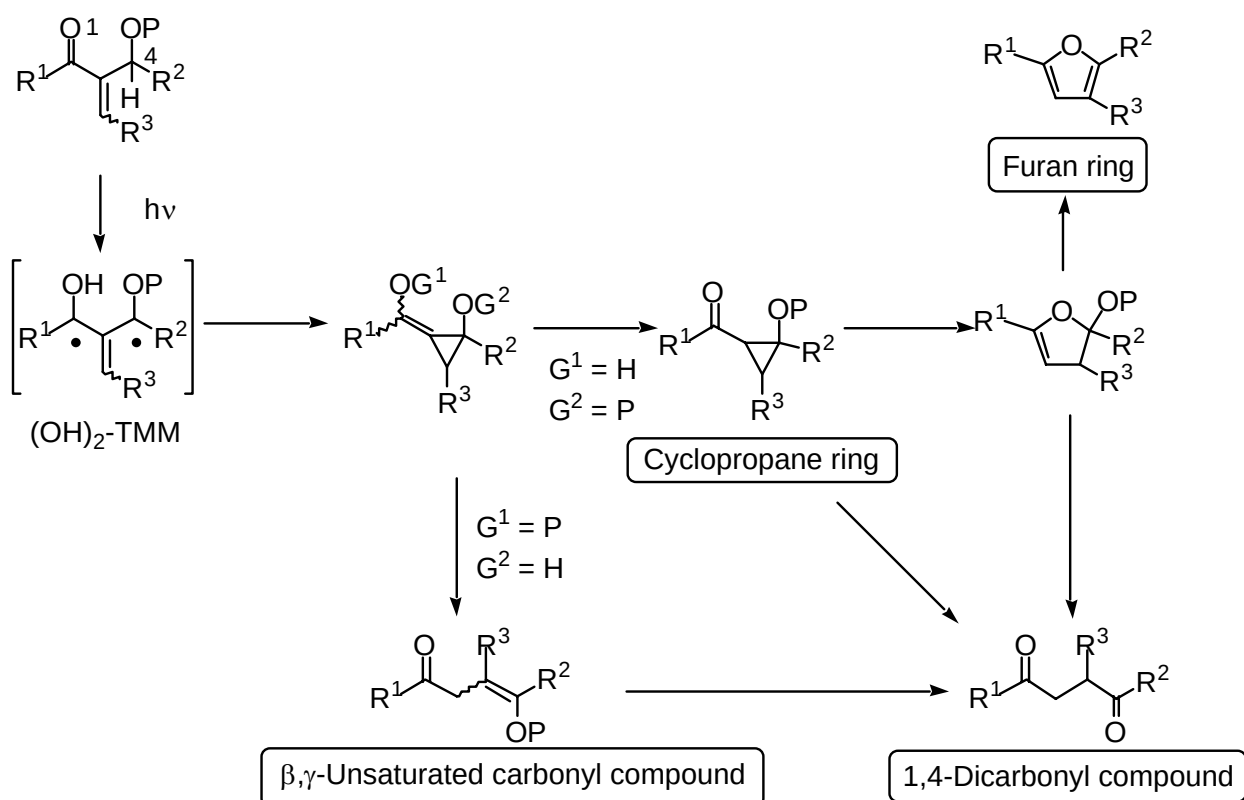
以下、本研究の成果を要約する。

第1章「緒論」では、まず光反応についての既往の研究を概観するとともに光反応の合成的有用性について述べた。つぎに1) 既知の光反応基質であるカルボニル化合物を官能基化して、あるいは2) C₆₀ という新物質に注目して新規光反応を開発しようとする本研究の意義と目的を述べた。

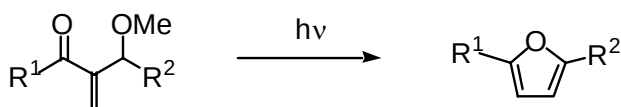
第2章「Baylis-Hillman 生成物の光反応：新規炭素骨格変換反応」では、新しい光反応基質として α,β -不飽和カルボニル化合物の α -位にヒドロキシメチル基を導入した Baylis-Hillman 生成物の光反応について述べた。まず、Baylis-Hillman 生成物の光反応により 1,4-ジカルボニル化合物が得られるという、全く新しい炭素骨格変換反応を明らかにした。



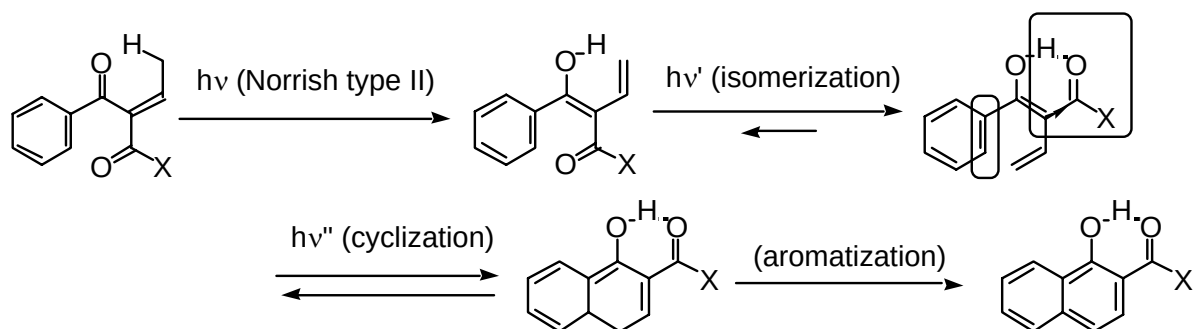
また、水酸基を保護することで β,γ -不飽和カルボニル化合物やシクロプロパン環、ジヒドロフラン環が生成することを示した。このことから、本骨格変換反応が励起カルボニル基による 1,4-位での水素引き抜き反応という極めて例の少ない反応により生成する、ジヒドロキシトリメチレンメタン ((OH)₂-TMM) 構造を経て進行していることを明らかにした。



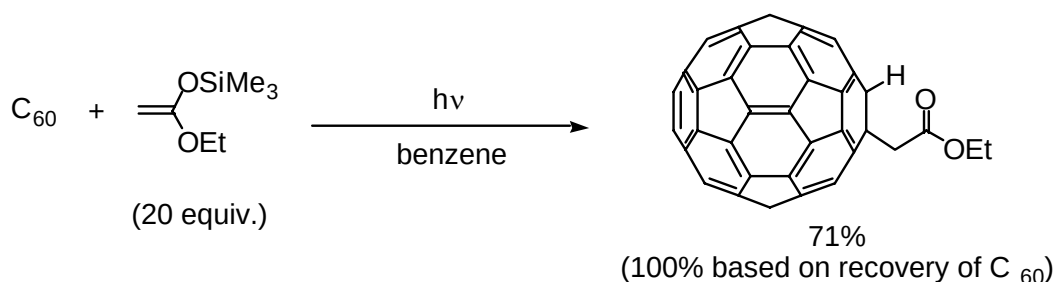
さらに本骨格変換反応がフラン環骨格合成法としても有用であることを見いだした。



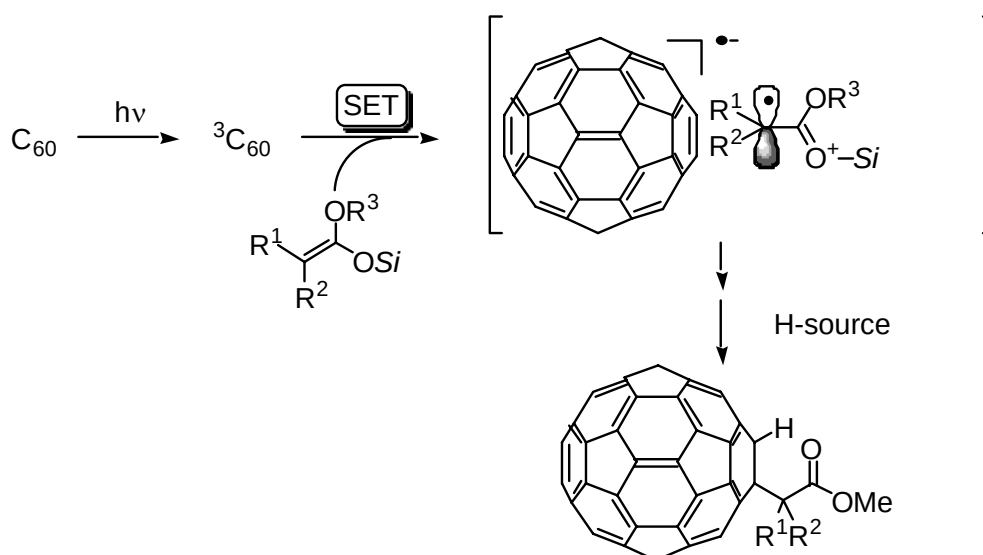
第3章「Norrish type II 反応を活用した電子環状光反応」では、 α,β -不飽和カルボニル化合物の光照射によるジエノール生成に着目し、電子環状光反応に利用した結果について述べた。まず、他の電子環状光反応系に勝るトリエノール系の利点について述べた。つぎに、基質の合成・反応を行い、オレフィンの異性化が問題となることを指摘した。この問題を解決するため、電子吸引性のエステル基を導入し、分子内水素結合を利用することで実際に多段階の光反応が連続的に進行し、多置換芳香環化合物が得られることを明らかにした。



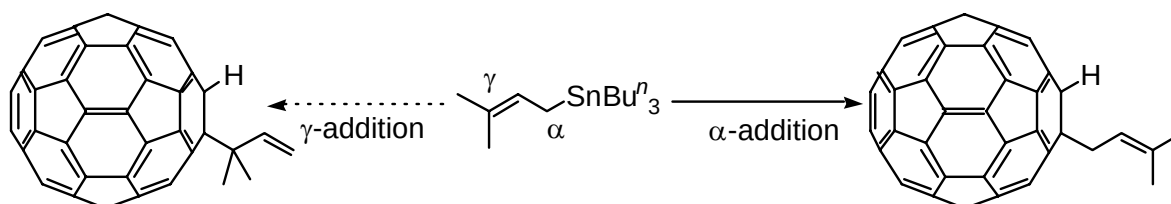
第4章「フラーレンの光化学的炭素官能基化 (I) –付加反応」では、 C_{60} の光化学的付加反応に基づく炭素官能基化について述べた。まず、ケテンシリルアセタールとの光反応によりフラーレンアセタールが良好な収率で得られることを明らかにした。



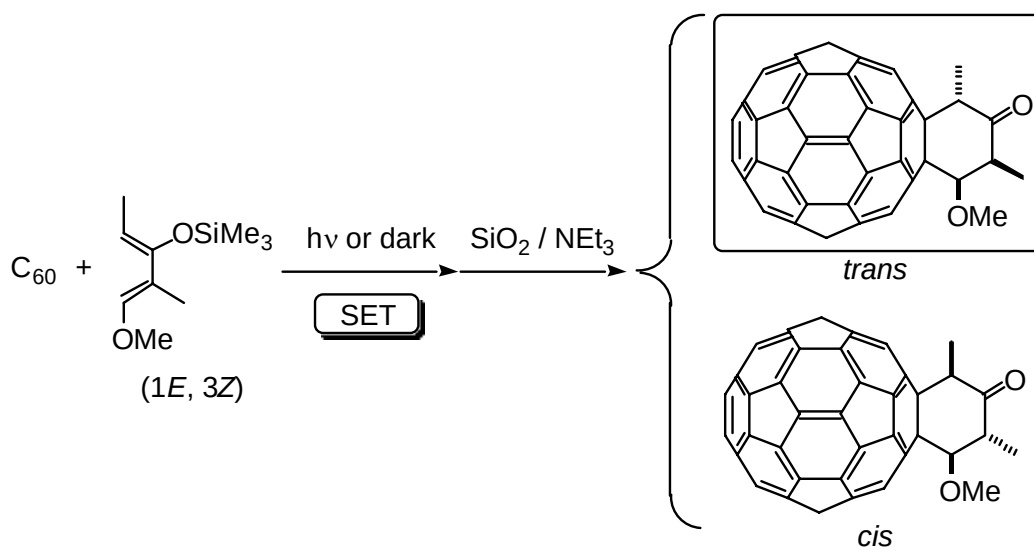
ついで、シリル反応剤の酸化電位と反応性に良い相関関係を見だし、酸化電位が 1.3 V vs SCE 以下の基質と反応するという閾値を示した。さらに、本反応の反応速度を測定することにより、実測値が一電子移動反応とした場合の計算値と良い一致を示したことから、本反応が一電子移動型で進行していることを明らかにした。



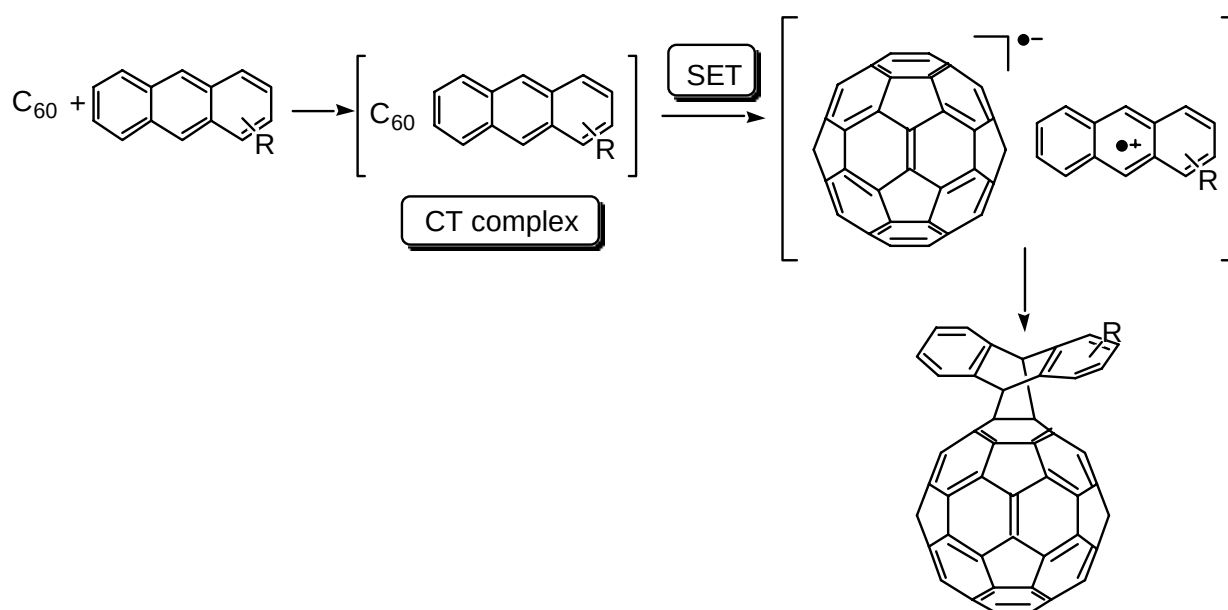
種々のアリルスズについても同様に検討し、 C_{60} へのアリル化反応が進行することを明らかにした。その際、一電子移動型で反応が進行するため、高い α -位置選択性で付加体が得られることも明らかにした。



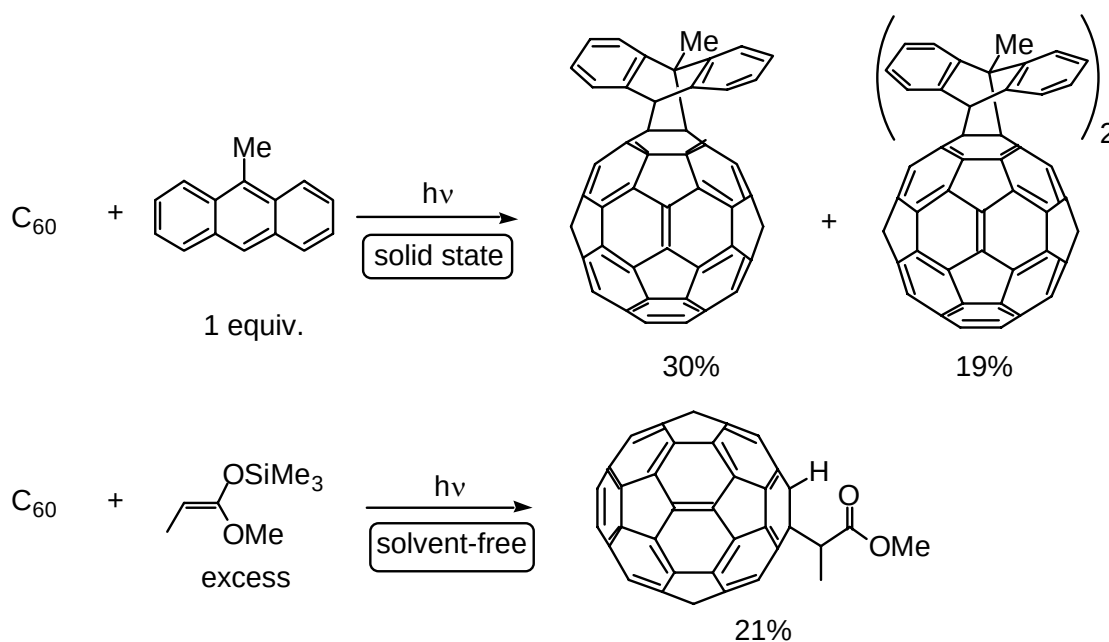
第5章「フラーレンの光化学的炭素官能基化 (II) –付加環化反応」では、 C_{60} の Diels-Alder 反応に着目し、その光反応について検討した結果について述べた。まず、Diels-Alder 反応の反応機構として協奏的と一電子移動型の2つの可能性について述べた。ついで、1,4-位に置換基を有し、立体が規定された Danishefsky's ジエンをプローブとする反応で、熱・光反応共にスプラ型協奏的には進行していないことを明らかにした。



このことから、熱 Diels-Alder 反応は一電子移動型で進行していると結論し、光反応についても反応速度に基づいて一電子移動型で進行していることを明らかにした。さらに、アントラセン類との Diels-Alder 反応において熱・光両反応が同一の生成物を与えていることを示し、 C_{60} とアントラセン類との C T 錯体を経て一電子移動型で Diels-Alder 反応が進行していることを明らかにした。



最後に、 C_{60} の固相および非溶媒系での光反応について述べ、固相反応においてもこの光反応が極めて有効であり、溶媒を用いない環境適合型のフラーレン誘導体合成プロセスとなり得ることを示した。



以上「フラーレンおよび α,β -不飽和カルボニル化合物の新規光反応の開発研究」と題する本研究は、新規な光反応の開発法として1) 既知の光反応基質を官能基化する、2) 新しい物質を光反応の研究対象とする、という2つのアプローチを提示し、それに従い実際に新規光反応を見いだした成果について述べたものである。従って、本研究は新規な光反応を開拓するための有効な指導原理を提供するものであり、今後益々の発展が期待できる。

論文目録

1. Light-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation of C₆₀ with Keten Silyl Acetals: Fullerene Functionalization Chemistry.
Koichi Mikami and Shoji Matsumoto
Synlett **1995**, 229-230.
2. Addition of Ketene Silyl Acetals to the Triplet Excited State of C₆₀ via Photoinduced Electron Transfer Leading to the Fullereneacetates.
Koichi Mikami, Shoji Matsumoto, Akito Ishida, Setsuo Takamuku, Tomoyoshi Suenobu and Shunichi Fukuzumi
J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 11134-11141.
3. Selective Two-Electron Reduction of C₆₀ via Photoinduced Electron Transfer.
Shunichi Fukuzumi, Tomoyoshi Suenobu, Shuichiro Kawamura, Akito Ishida, Setsuo Takamuku, Shoji Matsumoto and Koichi Mikami
Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials **1996**, 3, 264-275.
4. Addition Reaction of Allylic Stannanes to the Triplet Excited State of C₆₀ via Photoinduced Electron Transfer Process Leading to Asymmetric Hybridization Chemistry for Fullerene Terpenoid.
Koichi Mikami, Shoji Matsumoto, Takayuki Tono, Tomoyoshi Suenobu, Akito Ishida and Shunichi Fukuzumi
Synlett **1997**, 85-87.
5. New Type of Photochemical Carbon Skeletal Rearrangement: Transformation of α,β -Unsaturated Carbonyl to 1,4-Dicarbonyl Compounds.
Shoji Matsumoto, Yasutaka Okubo and Koichi Mikami
J. Am. Chem. Soc. in press.
6. Solid State Photochemistry for Fullerene Functionalization: Solid State Photoinduced Electron Transfer in the Diels-Alder Reaction with Anthracenes.
Koichi Mikami, Shoji Matsumoto, Takayuki Tono, Yasutaka Okubo, Tomoyoshi Suenobu and Shunichi Fukuzumi
Tetrahedron Lett. in press.
7. Photochemical Carbon Skeletal Rearrangement of the Baylis-Hillman Products: Intramolecular C-H Activation Leading to Furans.
Shoji Matsumoto and Koichi Mikami
submitted for publication.
8. 総説 フラーレンの光炭素官能基化：光付加（環化）反応（SET、[2+2]反応）
三上幸一・松本祥治
季刊化学総説 印刷中

口頭発表

1. 「フラーレンの”光触媒的”官能基化」
三上幸一、松本祥治
日本化学会第 68 秋季年会（1994 年 10 月） 名古屋
2. 「C₆₀ とスズ化合物との光付加反応」
松本祥治、末延知義、福住俊一、三上幸一
日本化学会第 70 春季年会（1996 年 3 月） 東京
3. 「Danishefsky ジエン、アントラセン類の C₆₀ への付加反応」
松本祥治、末延知義、福住俊一、三上幸一
日本化学会第 70 春季年会（1996 年 3 月） 東京
4. 「ヒドロキノン類によるフラーレンの光化学的官能基化」
松本祥治、末延知義、福住俊一、三上幸一
日本化学会第 70 春季年会（1996 年 3 月） 東京
5. 「光化学反応に基づく炭素骨格変換法：1, 4-ジカルボニル化合物の合成」
松本祥治、三上幸一
日本化学会第 71 春季年会（1997 年 3 月） 東京

謝 辞

本研究を行うにあたり、5年半のあいだ暖かいご指導をして戴きました 中井 武 教授に深く感謝致します。

また、5年半の長きにわたり実験の方針など、直接ご指導して戴きました 三上 幸一 助教授に深く感謝致します。

このような、研究の機会を与えて下さいました原子炉工学研究所所長 森川 陽 教授に深く感謝致します。

研究の仕方もわからなかった筆者に一から有機化学の研究の仕方を教えて下さいました 寺田 眞浩 助手に心から感謝致します。

実験や分析操作において有益なご指導・ご助言をして下さいました 友岡 克彦 助手に心から感謝致します。

事務手続きなどの仕事を快く引き受けて下さいました 赤坂 雪美 事務官に深く感謝致します。

反応速度の測定や量子収率の測定、的確なアドバイスをして下さいました大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻生命物理化学講座 福住 俊一 教授ならびに 末延 知義 助手に心より御礼申し上げます。

共同研究者として不斉導入および固相反応を検討してくれた 殿井 貴之 氏に心より感謝致します。

C₆₀ に対する検討当初、快く貴重なシリル求核剤を提供して下さいました 本山 幸弘 博士、松川 覚 博士、平井 啓一 氏、羽生田 清志 氏に心より御礼致します。特に、本山 幸弘 博士、松川 覚 博士には、三上研究室所属当初からいろいろと面倒を見ていただき誠に有り難うございました。

本論文中には記載していませんが、Pd を用いたシリルエノールエーテルに対する芳香環化反応検討の際に、貴重な Pd 錯体の使用を許可して下さいました 杉浦 正晴 博士に心より感謝致します。

共に研究に励み、切磋琢磨した 菊池 淳 氏、(旧姓) Keong Ping Huai さん、小峰 伸之 氏、羽生田 清志 氏、矢島 知子 博士、吉田 彰宏 氏、岸野 博之 氏、伊坂 晃 氏、長島 雅子 さん、松橋 千芳 さん、山本 浩史 氏に心から感謝致します。

不自由なく円滑に研究できるよう頑張ってくれた 小寺 治 氏、高崎 毅 氏、Nasakul Siree さん、大澤 紋子 さん、中崎 敦夫 氏、山岡 誠 氏、松本 洋介 氏、大村 浩文 氏、殿井 貴之 氏、大久保 康隆 氏、佐伯 尚朗 氏、波多野 学 氏に心から御礼申し上げます。

私の不備を日となり影となり支えて下さいました 清水 正毅 博士、作田 修一 氏、松本 陽一 博士、石井 章央 氏、是永 敏伸 氏に心より御礼申し上げます。

常に楽しく研究できる環境を提供して下さいました中井・三上研究室の皆様心より感謝致します。

研究以外のことでも、常に気持ちを明るくして下さいました 尼子 雅章 氏、伊坂 晃 氏、尾石 直紀 氏、君嶋 隆広 氏、小林 稔 氏、斯波 晃司 氏、高橋 良明 氏、半田 拓久 氏、山本 浩史 氏に心から御礼致します。特に、高橋 良明 氏には大変忙しい中、快く FAB-MS 測定をして下さいまして誠に有り難うございました。

『正しい』ものの見方知り方感じ方を感じさせて下さいました 大田原 丹兵衛 氏に心から感謝するとともに御礼申し上げます。

最後に、本研究を行うにあたってお世話になりましたここに明記されていないすべての人達に心より感謝致します。

1998年 3月