

1-置換イサチン類の光化学 —1-ベンジルイサチンと 2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応—

Photochemistry of 1-Substituted Isatins : Photochemical Reactions of 1-Benzylisatin with 2,3-Dimethylbut-2-ene

立木次郎[†], 小出直之[†], 伊藤貴賢[†]
Jiro Tatsugi, Naoyuki Koide, and Takayoshi Ito

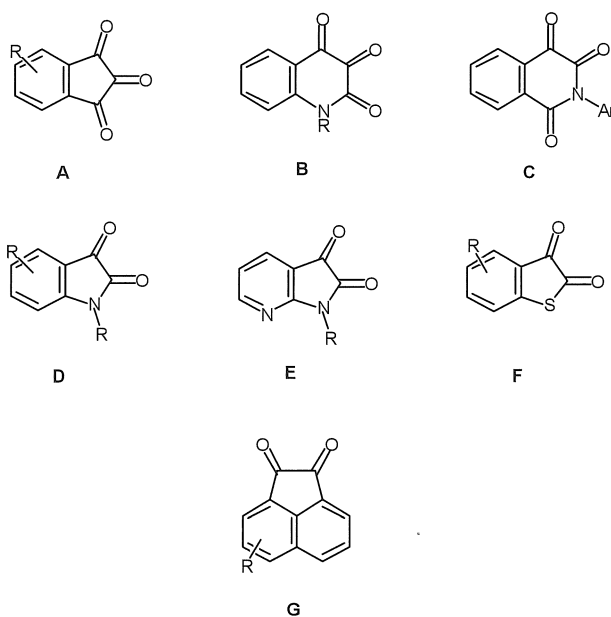
Abstract: Photochemical reactions of 1-benzylisatin with 2,3-dimethylbut-2-ene in degassed benzene were investigated. 1-Benzylisatin was prepared from oxidation of 1-benzylindole with NBS-DMSO under reduced pressure. Photochemical reactions of 1-benzylisatin with 2,3-dimethylbut-2-ene in benzene gave 1-benzyl-3-hydroxyoxindole and 1-benzyl-3-propylideneoxindole as major reduced products and 1-benzyl-3-propylideneoxindole. The formation of 1-benzyl-3-propylideneoxindole was explained by the photolysis of oxetan derivative formed by Paterno-Büchi reaction of 1-benzylisatin with 2,3-dimethylbut-2-ene in degassed benzene.

1. 緒言

カルボニル化合物は、光反応性の高い化合物群であり、近年光機能性物質として広く応用されている。一般に、光励起されたカルボニル基は、熱反応とは全く異なる、次の3つのタイプの光化学反応をすることが知られている。すなわち、(a) カルボニル基とその隣接する炭素との間の結合の開裂(タイプ I 開裂: α -開裂)、(b) 水素引き抜き反応(分子内および分子間)、(c) 励起したカルボニル基とオレフィンとの間で起こる[2+2]光付加環化反応による四員環化合物であるオキセタン生成反応(Paterno-Büchi 反応)である。^{1) 2) 3)}

近年、分子集合体の化学が注目され、光化学の分野でも対象が従来の単分子発色団であった有機光化学から、分子集合体の光化学へとその興味が移りつつある。しかし、分子集合体の光化学は分子間での相互作用が複雑であるため、得られる光化学的挙動に関する情報の整理には、かなりの困難が伴うことが予想される。したがって、分子集合体が変わるモデル化合物を選び、その光化学的挙動を明らかにすることが、分子集合体の光化学的挙動の解明への有効なアプローチの一つと考えられる。我々は既にモデル化合物として、情報の解析のし易さを踏まえて、発色団が相互作用しながら、しかも空間的に固定された隣接発色団集合系である環状隣接トリカルボニル化合物としてインダントリオン(A)、キニサチン(B)および*N*-置換フタロイミド(C)を、環状隣接ジカルボニル化合物として1-アルキルイサチン(D)、1-アルキル-7-アザイサチン(E)、ベンゾチオフェン-2,3-ジオン(F)およびアセナフテノン(G)を選び、上記カルボニル基の(a)および(b)反応に関するその構造と光反応パターンについて、その光反応生成物解析を行ってきた。⁴⁾ そこで本研究では、カルボニル基とアルケンとの反応を検討する目的で、

ジカルボニル化合物として、1-ベンジルイサチンとアルケンとして電子供与基を有する 2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応の検討を行った。



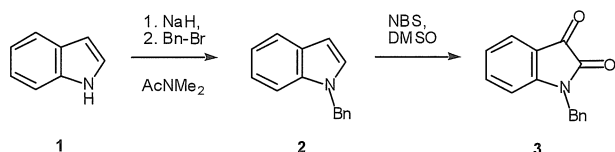
2. 実験

2・1 1-ベンジルイサチン(3)の合成

1-ベンジルイサチンの合成は、市販のインドール(1)をジメチルアセトアミド(AcNMe₂)中に溶かし、氷で冷却しながら、鉱油を予めヘプタンで除いた水素化ナトリウムを加えて、ナトリウム塩とした後、臭化ベンジルを加えた後、50°Cで3時間、75°Cで48時間加温攪拌し反応を完結した。反応はGC分析を行い、出発物質である1の消失し

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

たことを確認し、定法に従って後処理を行い、1-ベンジルインドール(2)を収率94%で得た。粗製の2は、カラムクロマトグラフィーにより精製した。融点 38–39°C⁵⁾, MS 分析結果 (相対強度)M⁺207(73), 178(5), 116(41), 91(100).



ついで得られた精製物2を用いて、NBS-DMSO 試薬による酸化反応を行った。2をDMSOに溶かし、NBSを等モル加え、60°Cで減圧下54時間攪拌し反応させた。途中反応は、GCおよびGC-MS分析を行い、反応の追跡し、3への変換が終了したことを確認した後、定法に従って後処理を行い収率93%で3を得た。粗製の3は、カラムクロマトグラフィーにより精製した。融点 132–133°C,⁶⁾ MS 分析結果 (相対強度)M⁺237(19), 180(43), 146(71), 91(100).

2・2 光照射実験

2・2・1 照射溶液の脱気操作

光照射に用いるベンゼン溶媒は、予め、30分間超音波照射処理により脱気したものを用いて、1-ベンジルイサチンと2,3-ジメチル-2-ブテン15.9倍当量を溶解させ、2mM溶液を調製した。この溶液を2mLずつPyrex製照射管に入れ、氷水中で冷却しながら、まずアルゴンガスを5分間照射溶液内に静かに流し、照射管内をアルゴンガスで置換した後、さらに15分間超音波で処理しながら脱気を行った後、ブチルゴム製の栓を用いて密栓をした。⁷⁾

2・2・2 光照射

脱気した基質溶液を英光社製メリーゴーランド型300W高圧水銀ランプを用いて水温下で光照射を行った。反応追跡および化合物の同定はガスクロマトグラフィーで行い、基質および生成物の精製分離はカラムクロマトグラフィー(シリカ60[230–400 mesh]:展開溶媒はジクロロメタンまたはジクロロメタン:ヘプタン3:1混合溶媒)により行い、同定はGC-MS, FT-IR, NMRで行った。

3. 結果と考察

3・1 1-ベンジルイサチンと2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応

1-ベンジルイサチン(3)をベンゼンに溶かした後、2,3-ジメチル-2-ブテンを3の15.9倍モルを加え2mM濃度溶液を調製した。この溶液を2mLずつパイレックス製照射管に入れ、アルゴン気流下で、超音波照射させながら光照射溶液の脱気を行った後、300W高圧水銀灯を用いて光照射を行った。その結果をTable 1.に示した。

1-ベンジルイサチン3と2,3-ジメチル-2-ブテンとの脱気したベンゼン中での光化学反応は、1-ベンジル-3-ヒドロキシオキシンドール4および1-ベンジルオキシンドール5が主生成物として得られた。この光反応生成物は3位のカルボニル基が位置選択的に還元され、3-ヒドロキ

シオキシンドール誘導体4が生成し、更に光還元反応

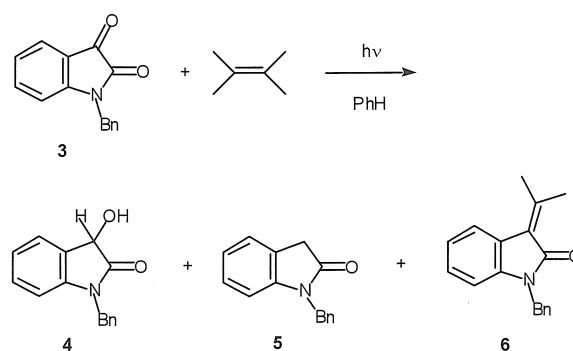


Table 1. Photochemical Reactions of 1-Benzylisatin with 2,3-Dimethylbut-2-ene in Benzene

Compd.	Irr. Time/min.	Conver./%	Products/%		
			4	5	6
3	30	0	n.d	n.d	n.d
	60	55	34	36	8
	70	71	27	40	8
	80	86	19	41	8
	90	88	16	42	8

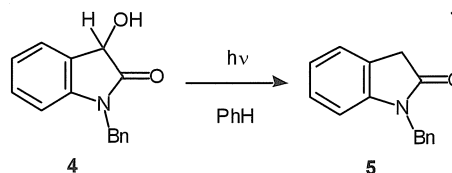
n.d: not detected

を受けた1-ベンジルオキシンドール5を与えた。また、3位のカルボニル基がイソプロピル基に変換された3-イソプロピル-1-ベンジルオキシンドール6が相当量生成した。光照射時間を長くするにしたがって、還元体4の生成量は相対的に減少し、一方、還元体5の生成量は増加していった。化合物6の生成比率は光照射時間を長くしてもほとんど変化しなかった。

3・2 反応経路

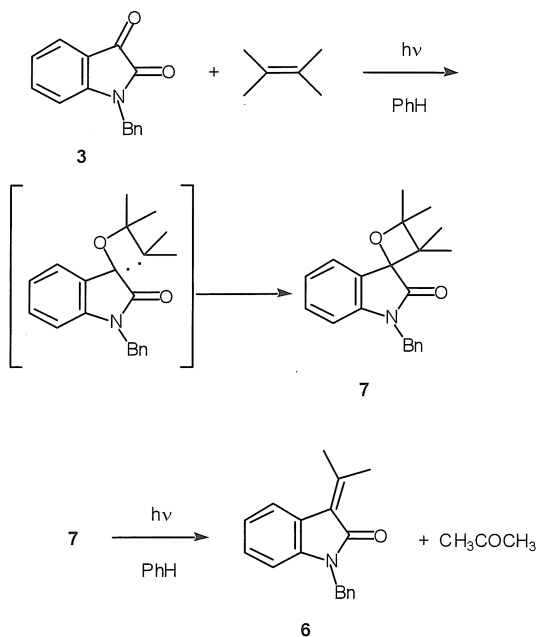
3・2・1 還元生成物、3-ヒドロキシオキシンドールおよびオキシンドール誘導体の生成について

基質3と2,3-ジメチル-2-ブテンのベンゼン中での光化学反応は、アルケンである2,3-ジメチル-2-ブテンが水素供与源として働き、3の3位のカルボニル基が位置選択的に還元され、1-ベンジル-3-ヒドロキシオキシンドール4を与え、光照射時間が長くなるにしたがって、4がさらに光により還元反応を受け1-ベンジルオキシンドール5を与えた。



3・2・2 1-ベンジル-3-イソプロピルオキシンドールの生成について

一方、3-イソプロピルオキシンドール6の生成については、まず基質と2,3-ジメチル-2-ブテンがPaterno-Büchi反応により[2+2]光環化付加を起こし、オキシタン誘導体(7)を生成し、次いで容易に光により四員環のオキシタン環が光分解して、3-イソプロピル-1-ベンジルオキシンドール6とアセトンが生成したと考えられる。



4. まとめ

本研究の結果、1-ベンジルイサチンと 2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応について、次のことを明らかにした。

1. 基質と 2,3-ジメチル-2-ブテンとの脱気したベンゼン中での光化学反応では、3位のカルボニル基の位置選択的還元反応が優先的に進行することがわかった。また3位のカルボニル基は、まず 3-ヒドロキシル体に還元された後、穏やかに光還元され 1-ベンジルオキシンドールを与えた。
2. 基質と 2,3-ジメチル-2-ブテンとの Paterno-Büchi 反応は、副反応として起こることがわかった。2,3-ジメチル-2-ブテンはアルケンとして光環化付加反応を起こすより、水素供与源となり、還元反応が優先的に起こることを明らかにした。

5. 参考文献

1. 光と化学の事典編集委員会編, 光と化学の事典, 丸善, 東京, 2002.
2. 杉森 彰, 有機光化学, 裳華房, 東京, 1991.
3. 伊澤康司, やさしい有機光化学, 名古屋大学出版会, 名古屋, 2004.
4. 立木, 光化学, 34, 22-27(2003).
5. H. Heaney, S. V. Ley, *Org. Synth. Coll. Vol. 6* 104(1988).
6. M. S. Shmidt, A. M. Reverdito, L. Kremenchuzky, I. A. Perillo, M. M. Blanco, *Molecules*, **2008**, 13, 831.
7. 立木, 超音波洗浄器併用による簡便な脱気およびアルゴン置換法, 化学と工業, 45, 3号, p 482(1992).