

trans,trans-2,4-ヘキサジエナル (**1**) を亜臨界水で処理すると、水の付加によるジェミナルジオールが生成し、引き続き[1,5]水素移動が起こることにより生成したと考えられる不飽和カルボン酸 (**2**) が得られることを既に明らかにしている。そこで、この反応機構が正しいなら、水の代わりに高温・高圧アルコールを用いれば **2** に相当する不飽和エステルが得られるものと考えた。実際に **1** を高温・高圧ベンジルアルコール (300 °C, 30 min, アルコール密度 0.2 g/mL) で処理すると、ベンジルアルコールによる Meerwin-Ponndrof-Verley (MPV) 還元により生じた *trans,trans*-2,4-ヘキサジエノール (**3**) と共に、予期した通り *cis*-3-ヘキセン酸ベンジル (**4**) が 31 % の収率で生成した (スキーム 1)。このようにアルコールによる MPV 還元が期待される条件にも関わらず **4** が生成するという新奇反応を見出した。

