— Article —

電解還元法によるセレンニウム塩からのイリドの生成とその反応

森原 康滋, 松永 宏子, 洪 華, 饒村 修, 安藤 文雄, 瀬瀬 銃吾

中部大学工学部応用化学科 (〒487-8501 春日井市松本町 1200)

Generation of Selenonium Ylides from Selenonium Salts
by Electrochemical Reduction and their ReactionsKoji MORIHARA, Hiroko MATSUNAGA, Ka KOU, Osamu NIYOMURA,
Fumio ANDO, and Jugo KOKETSU

Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University (1200 Matsumoto-cho, Kasugai 487-8501, Japan)

Received May 15, 2009 ; Accepted June 1, 2009

The cathodic reduction of selenonium salts bearing substituted benzyl, allyl and ethoxycarbonylmethyl group gave the ylides which were confirmed by the Corey-Chaykovsky reaction with benzaldehyde. In the absence of benzaldehyde, the [2,3] Sigmatropic rearrangement, coupling reaction, and olefin or cyclopropane formation via the ylides occurred in good yield. To elucidate the reaction mechanisms of the reactions of selenium ylides from selenium salts bearing allyl group, the theoretical density functional calculations were performed by using B3LYP with the 6-31 + G(d) basis set.

Key Words : Selenonium Salt, Ylide, Electrochemical Reduction, Rearrangement, Density Functional Calculation

1 緒 言

第16族元素オニウム塩は有機合成化学分野において、カルバニオン等価体として合成化学上重要な反応性を示すことから、これまでその構造や反応に関して多くの研究がなされてきた¹⁻⁴⁾。特に硫黄イリドは転位反応、カルベンの発生、酸化反応、脱離反応およびカルボニル化合物との反応により、新たな炭素骨格の形成に適した化合物として重要である。硫黄イリドの反応としては、オレフィンを生成する Wittig 反応やエポキシドを生成する Corey-Chaykovsky 反応などが知られており、これまでこれらの反応の多くは塩基触媒を用いて行なわれるのが主流であった。しかし、我々はテトラヒドロチオフェンのオニウム塩からの硫黄イリドの簡便な合成と有機合成への電気分解法の応用を目的として電解還元法 (EC 法) によるイリドの生成とその反応に関する研究を行ってきた⁵⁻⁹⁾。その結果、Scheme 1 に示すようにスルホニウム塩からの電解還元反応による脱プロトン反応により、穏和な反応条件下でのイリドの合成に成功し、さらに、そこからの Sommelet-Hauser 転位反応が起こることを確認した^{10, 11)}。本研究では、構造が同じであるテトラヒドロセレンオールを合成しヘテロ原子としてセレン元素を用い、各種置換基を有するセレンニウム塩を得た後、電解法によるセレンニウムイリドの生成とその反応性を検討した。

セレンニウム塩からのイリドの生成は Scheme 2 に示すような、置換基側にイリドを生成する安定イリド (A Route) とヘテロ環側にイリドを生成する不安定イリド (B Route) が考えられ、2種類のイリドが生成すると想定される。

本論文では、各種置換基を有するイリドの Corey-Chaykovsky 反応によるエポキシドの生成とセレンニウム塩からの電解還元法により発生させたイリドから Sommelet-Hauser 転位反応およびオレフィン化、シクロプロパン化反応が起こる事を見出した。また、電解還元ではオニウム塩が還元されラジカル中間体が生成する事からラジカル開裂反応

Reaction of Sulfonium Ylide

Scheme 1

Generation of Ylide by Electrochemical Method

Scheme 2

が観察される。さらに転位反応の反応経路の選択性およびその反応機構の解明のため、6-31 + G (d) 基底関数系でのB3LYP密度汎関数法¹²⁾を用いた理論計算による反応経路の検討を行なった。

2 実験

2.1 装置

¹H-NMR, ¹³C-NMRはTMSを標準物質としてCDCl₃を使用し, JEOL JNM-Aにて測定した。マススペクトルおよびGC定量分析には島津GCMS-QP2010を使用した。ガスクロマトグラフィーのカラムには, DB-5 MS (30 m × 0.320 mm × 0.50 μm)を使用した。融点はSEIKOINSTRUMENTS TG-DTA SSC/5200 Hを使用した。IRスペクトルは島津FTIR-8700にて測定した。電圧印加には日厚計測製ポテンショガルバノスタットNPGFZ 25-1-Aを, また電流量測定には日厚計測デジタルクーロンメーターNDCM-1を使用した。分離カラムクロマトグラフィーは分離液としてCHCl₃を使用し, Mallinckrodt silica (100 mesh) を用いた。水素のガスクロマトグラフィー分析は島津GC-14Bを使用し, キャリヤーガスとしてアルゴン, カラムとしてモレキュラーシーブ5Aを用いた。

2.2 反応試薬

ベンジルプロミド, α-プロモ-p-キシレン, 4-ニトロベンジルプロミド, 4-シアノベンジルプロミド, 3-プロモプロペン, 4-プロモ-2-メチル-2ブテン, プロモ酢酸エチル, ベンズアルデヒド, および過塩素酸テトラエチルアンモニウム塩は市販品をそのまま用いた。溶媒として用いたアセトニトリルは市販品を蒸留により精製して用いた。テトラヒドロセレンオールは合成して使用した。その合成方法を以下に示す。

2.2.1 テトラヒドロセレンオールの合成 1Lの三口丸底フラスコに回転子を入れ, 滴下ロートそして還流冷却管を装着し, 窒素ガス雰囲気下にした。フラスコにセレンパウダー39.5 g (0.5 mol) を入れ, 次に水300 mLで溶解させた水酸化ナトリウム100 g (2.5 mol) を加えた。さらに, 0℃で氷冷しながら水300mLで溶解させたロンガリット154.2 g (1 mol) をゆっくり滴下した。反応終了後, 反応混合物を1時間加熱還流した。その後, 再び室温に戻し, 氷冷しながら1, 4-ジブロモブタンを108 g (0.5 mol) 加え, 相間移動触媒として, テトラブチルアンモニウムプロミド5 gを加えた。室温に戻した後, さらに4時間加熱還流を行ない, 再度, 室温で一夜攪拌, 放置した。反応混合物を水蒸気蒸留した後, 有機層を分液し, 無水硫酸ナトリウムによって脱水乾燥させた。窒素ガス雰囲気下で有機層を精留し目的物質を得た。収率は80~83%であった。

2.2.2 各種オニウム塩の合成 50 mL三角フラスコに溶媒としてジエチルエーテルまたはTHFを30 mL入れ, テトラヒドロセレンオール0.03 molを溶解し, 各種プロモ化アルキルを室温中, アルゴン雰囲気下で当量加え十分に攪拌した。セレンニウム塩によって異なるが, 1週間程度放置した後, 沈殿したセレンニウム塩をジエチルエーテルにより洗浄, ろ過後, 減圧乾燥させ, 各々置換ベンジル基, アリル基, エトキシカルボニル基を有するオニウム塩の計7種類 (a~g) のオニウム塩を得た。

合成したテトラヒドロセレンオールおよびオニウム塩の各種スペクトルデータ, 物性値を以下に示す。

テトラヒドロセレンオール: 無色透明液体; bp 138~140℃/1atm; IR (KBr Coat) 2977 (m), 2943 (s), 1437 (m), 1248 (m), 850 (m), 615 (w) cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.82 (4H, t, J = 3.4 Hz), 1.93 (4H, m) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 33.2 (s), 24.4 (t, J = 25.7 Hz) ppm; MS m/z 135 [M⁺], 108 (27), 94 (41), 55 (80)

1-(ベンジル)テトラヒドロセレンニウムプロミド [a]: 白色固体; mp 115~116℃; IR (KBr Tablet) 2966 (w), 2823 (w), 2086 (w), 1492 (m), 1454 (m), 1404 (m), 1311 (w), 1249 (w), 1230 (w), 1195 (w), 1126 (w), 1068 (w), 1026 (w), 948 (w), 867 (w), 840 (w), 763 (m), 702 (m), 613 (w), 574 (w) cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.46-7.13 (5H, m), 4.1 (2H, m), 2.5 (4H, m), 1.8 (4H, m) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 137.6, 130.1, 129.1, 128.2, 42.9, 42.2, 29.7 ppm

1-(4-メチルベンジル)-テトラヒドロセレンニウムプロミド [b]: 白色固体; mp 125-126℃; IR (KBr Tablet) 3045 (w), 2970 (w), 2933 (w), 2831 (w), 1512 (m), 1427 (m), 1413 (m), 1396 (m), 1313 (w), 1255 (w), 1147 (w), 1126 (w), 1105 (w), 854 (w), 840 (w), 817 (w), 771 (w), 582 (m), 503 (w), 459 (w) cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.29-7.23 (2H, m), 7.15-7.13 (2H, m), 4.48 (2H, m), 2.90-2.87 (4H, m), 2.36-2.34 (4H, m), 2.01-1.99 (3H, m) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 138.3, 129.4, 128.9, 127.6, 44.8, 43.0, 30.5, 21.2 ppm

1-(4-シアノベンジル)-テトラヒドロセレンニウムプロミド [c]: 白色固体; mp 116-125℃; IR (KBr Tablet) 2962 (m), 2831 (w), 2361 (w), 2287 (w), 2230 (s), 1929 (w), 1782 (w), 1674 (w), 1605 (s), 1504 (m), 1416 (s), 1396 (s), 1288 (m), 1242 (m), 1157 (m), 1103 (m), 941 (w), 845 (s), 772 (w), 590 (m), 571 (m) cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.66-7.64 (2H, d, J = 8.3 Hz), 7.59-7.57 (2H, d, J = 7.8 Hz), 4.53 (2H, s), 3.52-3.36 (4H, m), 2.22-2.14 (4H, m) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 31.34, 42.1, 43.7, 112.6, 119.6, 131.7, 134.2, 137.0 ppm

1-(4-ニトロベンジル)-テトラヒドロセレンニウムプロミド [d]: 黄色固体; mp 127-127℃; IR (KBr Tablet) 3097 (w), 2974 (w), 2918 (w), 2827 (w), 1963 (w), 1595 (m), 1514 (m), 1398 (w), 1348 (m), 1249 (w), 1195 (w), 1145 (w), 1103 (m), 1062 (w), 1010 (w), 946 (w), 871 (m), 806 (w), 757 (w), 707 (m), 636 (w), 580 (w), 459 (w) cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.14-8.12 (2H, m), 7.59-7.57 (2H, m), 4.50 (2H, m), 3.44-3.36 (4H, m), 2.15-2.11 (4H, m) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 148.7, 138.6, 132.0, 125.2, 43.3, 41.5, 31.2 ppm

1-アリルテトラヒドロセレンニウムプロミド [e]: 白色固

体; mp 147-150℃; IR (KBr Tablet) 3078 (m), 2993 (m), 2943 (m), 1843 (w), 1628 (w), 1435 (w), 1404 (m), 1308 (m), 1246 (m), 1192 (m), 1119 (m), 1084 (m), 1015 (m), 953 (w), 922 (s), 849 (w), 774 (w), 694 (m), 579 (w) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6.05-6.01 (1H, m), 5.53-5.11 (2H, m), 3.99-3.90 (2H, m), 2.89 (4H, t, J = 13.4 Hz), 2.00 (4H, t, J = 13.4 Hz) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 24.5, 33.2, 43.0, 124.9, 127.3 ppm

1-(2-ブテニル)テトラヒドロセレノニウムブロミド [f]: 白色固体; mp 120-124℃; IR (KBr Tablet) 3005 (m), 2966 (m), 2939 (m), 1655 (m), 1408 (s), 1312 (s), 1254 (m), 1200 (m), 1123 (m), 1097 (m), 995 (s), 926 (m), 845 (m), 733 (w), 601 (w), 575 (m) cm^{-1} ; (*E*)-Isomer; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6.09-6.03 (1H, m), 5.83-5.69 (1H, m), 3.39-3.36 (2H, t, J = 5.6 Hz), 2.88 (4H, s), 2.00 (4H, s) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 137.34, 119.83, 42.62, 33.17, 24.49, 17.52 ppm

1-(3-メチル-2-ブテニル)テトラヒドロセレノニウムブロミド [g]: 白色固体; mp 97-100℃; IR (KBr Tablet) 3013 (w), 2966 (m), 2862 (m), 2314 (m), 1980-1710 (w), 1650 (s), 1443 (s), 1400 (s), 1315 (m), 1149 (m), 1026 (m), 860 (s), 764 (m), 579 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5.55-5.51 (1H, m), 4.02 (2H, d, J = 8.3 Hz), 2.89 (4H, m), 2.01 (4H, m), 1.78 (3H, s), 1.73 (3H, s) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 145.33, 112.76, 42.43, 33.19, 25.67, 24.52, 19.16 ppm

エトキシカルボニルメチルセレノフェニウムブロミド [i]: 白色固体; mp 127-130℃; IR (KBr Tablet) 2937 (s), 2889 (s), 1713 (s), 1469 (m), 1398 (m), 1298 (s), 1168 (s), 771 (w), 609 (w) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.19 (2H, d, J = 6.8 Hz), 3.78 (2H, s), 2.83 (4H, s), 1.95 (4H, t, J = 2.9 Hz), 1.25 (3H, t, J = 2.4 Hz) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 13.9, 24.5, 30.7, 33.2, 62.2, 166.1 ppm

2. 3 実験方法

2. 3. 1 電解還元法 (EC法)

恒温ジャケットで覆ったガラス電解槽を用い, 各種セレノニウム塩 (0.01 mol) とベンズアルデヒド, もしくはセレノニウム塩のみを溶媒としてアセトニトリル (0.5 dL) に溶解した溶液を陰極相とした. 陽極相としては陶器製のポーラスカップに溶媒としてのアセトニトリル (0.1 dL) に電解質として過塩素酸テトラエチルアンモニウム塩 (0.01 mol) を溶解したものを使用した. 両相の電極として白金板 ($3 \times 1 \text{ cm}^2$) を用いた. 窒素雰囲気下, 22℃恒温槽中, 参照電極SCEに対して-2.5 Vの条件下にて, 電解還元反応を行なった. 電解還元電位は既報¹³⁾と同じ条件を用いた. 陰極側からの水素発生はガスクロマトグラフィー分析により行なった. セレノニウム塩に対して1 F/mol通電した後, 生成物をジエチルエーテルに溶解し, 同量の水で洗浄し, 無機塩を除去した後, 有機層を取り出し無水硫酸ナトリウムで乾燥させた. その後, エバポレーターにより溶媒除去後, GCMSにより反応直後の生成比率を確認し

た. そして, クロロホルムに溶解したシリカゲルを充填剤とするカラムクロマトグラフィーにより単離精製した. これらの構造は, 以下に示す物理的性質, スペクトルデータにより決定した.

2. 4 反応生成物

テトラヒドロセレノニル-2-メチルベンゼン [1]: 黄色液体; bp 266-268℃/1atm; IR (KBr Coat) 2927 (m), 2360 (m), 1850-1650 (w), 1488 (m), 1434 (m), 1238 (m), 1141 (m), 756 (m), 698 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.47-7.23 (4H, m, Ph), 5.01 (1H, d, H-4, J = 5.4 Hz), 3.33-3.24 (2H, m, H-1), 3.06 (2H, m, H-2), 2.50 (3H, s, H-11), 2.25-2.21 (2H, m, H-3) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.85, 135.49, 130.01, 126.33, 125.66, 43.31, 39.61, 32.68, 26.49, 28.20, 19.68 ppm; MS m/z 226 [M^+], 211 (15), 183 (43), 145 (81), 131 (95), 117 (109), 91 (135)

テトラヒドロセレノニル-2,5-ジメチルベンゼン [2]: 黄色液体; bp 188-189℃/1atm; IR (KBr Coat) 3016 (m), 2920 (m), 2854 (m), 1850-1650 (w), 1612 (m), 1500 (m), 1438 (m), 1238 (m), 1142 (m), 1107 (m), 964 (m), 810 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.30-6.83 (3H, m, H-6, 8, 9), 4.79 (1H, H-4), 3.12-3.04 (2H, m, H-1), 2.77 (2H, m, H-2), 2.24-2.22 (6H, s, H-11, 12), 1.97-1.84 (2H, m, H-3) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 140.65, 138.76, 135.17, 130.13, 128.91, 127.08, 43.54, 39.77, 37.56, 32.89, 20.94, 19.34 ppm; MS m/z 240 [M^+], 225 (15), 197 (43), 159 (81), 145 (95), 131 (109), 117 (123), 91 (149)

4,4'-ジシアノビベンジル [3]: 白色固体; bp 190-193℃/1atm; IR (KBr Tablet) 3057 (m), 2933 (m), 2223 (s), 1850-1650 (w), 1602 (m), 1504 (m), 1413 (m), 1176 (m), 835 (m), 577 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.50 (4H, d, J = 8.1 Hz), 7.20 (4H, d, J = 14.8 Hz), 2.92 (4H, s) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 146.03, 132.23, 130.21, 118.82, 110.14, 37.13 ppm; MS m/z 232 [M^+], 205 (27), 175 (57), 130 (102), 117 (115)

4,4'-ジニトロビベンジル [4]: 黄色固体; bp 168-169℃/1atm; IR (KBr Tablet) 3109 (w), 2939 (w), 2909 (w), 2361 (w), 1929 (w), 1798 (w), 1593 (m), 1512 (s), 1339 (s), 1177 (w), 1107 (m), 853 (m), 787 (w), 752 (m), 698 (m), 617 (w) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.14 (4H, d, J = 8.3 Hz, H-3), 7.29 (4H, d, J = 8.3 Hz), 3.08 (4H, s, H-1) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 36.84, 148.15, 123.71, 129.29, 145.97 ppm; MS m/z 272 [M^+], 226 (46), 178 (94), 136 (136)

2-アリルテトラヒドロセレノール [5]: 黄色液体; bp 186-190℃/1atm; IR (KBr Coat) 3078 (m), 2974 (m), 2827 (m), 2850 (m), 1850-1650 (w), 1731 (m), 1639 (m), 1434 (m), 1285 (m), 1190 (w), 1114 (m), 985 (m), 914 (s), 758 (m), 694 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400

MHz, CDCl_3) δ = 7.28 (1H, m), 5.85-5.75 (2H, m), 5.09-5.00 (1H, m), 3.60 (2H, t, J = 6.1 Hz), 2.93 (2H, d, J = 5.9 Hz), 2.21-2.13 (2H, m), 1.67-1.64 (2H, m) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 137.36, 115.86, 44.04, 41.96, 38.90, 32.02, 25.18 ppm; MS m/z 176 [M^+], 161 (15), 135 (41), 107 (69), 93 (83)

2-(1,1-ジメチルアリル)テトラヒドロセレンオール [6]: 黄色液体; bp 109-114 °C/1atm; IR (KBr Coat) 2966 (m), 2920 (m), 2858 (m), 1850-1650 (w), 1645 (m), 1438 (s), 1380 (m), 1234 (m), 1199 (m), 1149 (m), 1026 (m), 860 (s), 762 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.30 (1H, m, H-7), 5.01-4.96 (2H, m, H-8), 3.66-3.62 (1H, m, H-4), 2.92-2.74 (2H, m, H-1), 2.30-2.05 (2H, m, H-2), 1.74-1.62 (2H, m, H-3), 1.11 (6H, s, H-6, 7) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 148.23, 111.45, 57.62, 39.70, 33.86, 33.29, 26.15, 25.68, 24.75 ppm; MS m/z 204 [M^+], 189 (15), 175 (29), 161 (43), 148 (56), 135 (69), 107 (97), 93 (111)

フマル酸ジエチル [7]: 市販の標準物質と比較, 同定した.

1,2,3-トリエトキシカルボニルシクロプロパン [8]: (*E*)-isomer only; 黄色液体; bp 263-265 °C/1atm; IR (KBr Coat) 3020 (w), 2990 (s), 1730 (s), 1320 (s), 1180 (s), 1030 (s), 855 (m), 755 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 4.21-4.09 (6H, m), 2.72 (3H, t, J = 5.9 Hz), 1.28-1.20 (9H, m) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 14.00, 167.51, 61.45, 28.40, 14.02, 170.82, 61.52, 25.57 ppm; MS m/z 258 [M^+], 213 (45), 185 (73), 112 (146)

trans-スチルベン オキシド [9]: 市販の標準物質と比較, 同定した.

trans-メチルスチルベン オキシド [10]: 白色固体; mp 43-45 °C; IR (KBr Tablet) 3038 (m), 2960 (m), 1850-1650 (w), 1517 (m), 1450 (m), 1271 (m), 1109 (m), 1070 (m), 817 (m), 769 (m), 738 (m), 698 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.23-7.01 (5H, m), 6.96 (4H, d, J = 11.5 Hz), 3.61 (1H, s), 3.58 (1H, s), 2.10 (3H, s) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 137.11, 132.58, 129.31, 128.91, 128.18, 128.02, 126.47, 125.19, 62.47, 62.33, 20.84 ppm; MS m/z 210 [M^+], 195 (15), 181 (29), 166 (44), 152 (58), 103 (107)

3,4-エポキシ-4-フェニル-1-ブテン [11]: 黄色液体; bp 148-150 °C/1atm; IR (KBr Coat) 3085 (m), 3031 (m), 2991 (m), 1850-1650 (w), 1637 (m), 1496 (m), 1456 (m), 1440 (m), 1388 (m), 985 (m), 925 (m), 871 (s), 752 (s), 698 (s) cm^{-1} ; MS m/z 146 [M^+], 131 (15), 117 (29), 105 (41), 89 (56); (*E*)-isomer; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.18-7.10 (3H, m, H-6, 7, 8), 5.60-5.52 (1H, m), 5.36-5.25 (1H, m, cis), 5.17-5.07 (1H, m, trans), 3.59 (1H, d, J = 2.0 Hz), 3.19 (1H, t, J = 2.2 Hz)

ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 134.94, 131.92, 128.23, 127.95, 125.24, 119.02, 62.59, 59.87 ppm; (*Z*)-isomer; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.18-7.10 (3H, m), 5.60-5.52 (1H, m), 5.36-5.25 (1H, m, cis), 5.17-5.07 (1H, m, trans), 4.05 (1H, d, J = 4.4 Hz), 3.47 (1H, t, J = 4.2 Hz) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 136.83, 131.92, 127.87, 127.44, 126.17, 121.57, 59.44, 58.47 ppm

2-メチル-5-フェニル-2-ペンテン-4-オール [12]: 黄色液体; bp 124-126 °C/1atm; IR (KBr Coat) 3398 (m), 2972 (m), 2914 (m), 1850-1750 (w), 1701 (m), 1492 (m), 1450 (m), 1363 (w), 1026 (m), 758 (m), 700 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.34-7.19 (3H, m, Ph), 5.13 (1H, d, J = 6.8 Hz), 4.59 (1H, t, J = 6.6 Hz), 2.44-2.38 (2H, m), 1.80 (1H, s, OH), 1.69 (3H, s, trans), 1.56 (3H, s, cis) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 144.17, 135.18, 128.13, 127.17, 125.72, 119.17, 73.89, 38.04, 25.73, 17.78 ppm; MS m/z 176 [M^+], 161 (15), 143 (33), 128 (48), 117 (59), 107 (69), 103 (73), 91 (85)

2-フェニル-エチルグリシレート [13]: 黄色液体; bp 162-163 °C/1atm; IR (KBr Coat) 2982 (w), 2816 (w), 1732 (s), 1701 (s), 1597 (w), 1454 (w), 1285 (w), 1204 (s), 1119 (m), 1026 (w), 826 (w), 748 (m), 691 (m) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.87-7.48 (5H, m, Ph), 4.22-4.16 (2H, m), 3.82 (2H, s), 1.27-1.24 (3H, t, J = 7.1 Hz) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 191.82, 133.99, 129.43, 129.24, 128.57, 128.03, 61.77, 60.86, 25.70, 13.54 ppm; MS m/z 192 [M^+], 176 (16), 156 (36), 147 (45), 135 (57), 118 (74), 107 (85), 91 (101), 79 (113)

なおこれらの反応生成物の構造と本稿で用いた化合物番号を Fig. 1 に示した.

2. 5 計算方法

計算には Gaussian03 分子軌道計算プログラムを用いた¹²⁾. 各平衡構造と遷移状態の構造は 6-31 + G (d) 基底関数系での B3LYP 密度汎関数法を用いて決定した. そして各最適化構造で振動解析を行なった. その結果, 反応物と生成物の振動はすべて正であり平衡構造として存在すること, また, 遷移状態では唯一の虚の振動数を持つことを確認した. これらの計算と同一レベルでのエネルギー計算およびゼロ点エネルギー補正を行なった.

またラジカル解離構造に関しては UB3LYP レベルで計算を行なった.

3 結果と考察

3. 1 セレノニウム塩からのイリド生成とその反応

各種セレノニウム塩から電解還元反応により発生させたセレノニウムイリドの反応についてベンズアルデヒド存在下および非存在下で比較検討した. Table 1 に各反応における生成物番号, 収率および主反応を示した.

オニウム塩の電解還元法は一電子還元反応で進行することが, 1 F/mol の電気量を通電した時点でオニウム塩が全て消失したこと, およびカソードから定量的に H_2 ガスの発生が

Reaction Condition	
Electro Reduction without PhCHO	Electro Reduction with PhCHO
[1]	[9]
[2]	[10]
[3]	[3]
[4]	[4]
[5]	[11]
[6]	[12]
[7]	[13]
[8]	

Fig. 1 Structures of the products from selenonium salts by electro chemical reduction with and without PhCHO.

確認されることの2つの実験事実により支持される。また、これらの電解還元法による経路は、Scheme 3に示したようにセレンニウム塩から電解還元で生成するラジカル中間体を經由して、安定イリド（以下イリドAとする）を生成するA routeと不安定イリド（以下イリドBとする）を生成するB route、そして、イリドからラジカル解裂を経る転位であるC routeおよびイリドからカルベンを生成するD routeの4経路が考えられる。

ベンズアルデヒド存在下では、ヘテロ原子上に電子供与性の置換基を有するベンジル基を持つセレンニウム塩から発生させたイリドでは、A routeの安定イリドを経由したCorey-Chaykovsky 反応によるエポキシド生成物およびエポキシド

からのアルコール生成物が選択的に得られた。しかし、置換ベンジル基を有するセレンニウム塩において、強い電子求引基である-CN基および-NO₂基を有するオニウム塩においてはC routeのベンジルラジカルからのカップリングによる二量体が選択的に得られた。

ベンズアルデヒド非存在下の反応ではA routeとB routeそしてC routeの選択性は、ヘテロ原子上に有する置換基に依存することが明らかとなった。置換ベンジル基を有するセレンニウム塩では電子供与基であるR₁ = H, Meの時はB routeのイリドBからのSommelet-Hauser型の転位反応が得られた。一方、強い電子求引基である-CN基および-NO₂基の場合では選択的にC routeのベンジルラジカルからのカップリング生成物が得られる結果であり、-CN基および-NO₂基のときでは、ベンズアルデヒド存在下の時と同様の反応性を示した。これは、電子求引基である-CN基および-NO₂基がラジカルを安定化させるため、最初に生成するラジカル中間体におけるベンジルラジカルの開裂反応が優先し、Scheme 5に示すように反応は高選択的にC routeで進行したと考えられる。

次にアリル基を持つセレンニウム塩からのイリドでは、ベンズアルデヒド存在下で、A routeの安定イリドAからのエポキシド生成物が得られる結果であり、また、この時アルコ

Scheme 3

Scheme 4

Table 1 Products no, yield (%) and main reactions by electrochemical reduction of substituted methyltetrahydroselenonium bromide with and without benzaldehyde.

Substituents	Electrochemical reduction without Benzaldehyde			Electrochemical reduction with Benzaldehyde		
	Product No.	Yield (%)	Main reaction	Product No.	Yield (%)	Main reaction
C ₆ H ₅ -	[1]	31	Rearrangement	[9]	79	Epoxide formation
4-CH ₃ C ₆ H ₄ -	[2]	38	Rearrangement	[10]	63	Epoxide formation
4-NCC ₆ H ₄ -	[3]	73	Radical Coupling	[3]	68	Radical coupling
4-O ₂ NC ₆ H ₄ -	[4]	94	Radical Coupling	[4]	72	Radical coupling
CH ₂ =CH-	[5]	50	Rearrangement	[11]	69	Epoxide formation
(CH ₃) ₂ C=CH-	[6]	70	Rearrangement	[12]	30	Epoxide formation
EtO ₂ C-	[7], [8]	36, 21	Carbene formation	[13]	32	Epoxide formation

ールまで還元された生成物 [12] が得られることも確認した。これは、電解還元法では水素をラジカルとして脱離させるため、脱離した水素ラジカルが溶液中に存在すると考えられる、その水素ラジカルとエポキシドがラジカル的な二次反応を引き起こしたと想定される。またベンズアルデヒドの非存在下での反応は R_2 および R_3 がともにHの場合、 R_2 および R_3 ともにMe基の場合の全てにおいてB routeのイリドBからのSommelet-Hauser型の転位反応が得られた。

一方、安定イリドAを与え易いと考えられるエトキシカルボニル基を有するセレノニウム塩ではオレフィンおよびシクロプロパン形成による生成物が混在した。これらは電子求引基を有する置換ベンジル基とは異なり、安定イリドAからの開裂によるカルベン発生による生成物であると考えられる。

3. 2 反応経路およびその転位反応に関する理論計算

アリル基を有するセレノニウム塩からの転位反応についての反応経路の選択性およびその反応機構の解明のため、B3LYP密度汎関数法による検討を行なった。ベンジル基、アリル基を有する硫黄イリド理論計算は既に報告した^{6, 7, 11}。

アリル基を有するセレノニウム塩から考えられる転位の反応機構については、Scheme 8に示すように、安定イリドを与えるA routeではイリドAからTSA1を経由する[2,3]-Sigmatropy経路 (Sommelet-Hauser転位)、TSA2を経由する[1,2]-Sigmatropy経路 (Stevens転位)、そしてTSA3を経由してラジカル的に反応するRadical開裂経路の3種類が考えられる。同様に、B routeでもイリドBからのTSB1を経由する[2,3]-Sigmatropy経路、TSB2を経由する[1,2]-Sigmatropy経路、そしてTSB3を経由するRadical経路の3種類が考えられる。アリル基を有するセレノニウム塩においては計算コスト上の理由およびアリル基を有する3種類のセレノニウム塩において転位生成物が得られた実験事実より、 R_2 および R_3 ともにH基での計算を行なった。

これらの経路の各エネルギー値はScheme 8の括弧に示した。イリドAを基準とした時、イリドBのエネルギーは9.1 kcal/molとなり、イリドAが安定であると考えられる。そして、イリドAおよびイリドBの両イリドは平衡で存在する

と考えられる。この事はベンズアルデヒド存在下でイリドAからのCorey-Chaykovsky反応生成物のみが得られる一方、転位生成物はイリドBからの生成物のみが得られる事から明

Scheme 5

Scheme 6

Scheme 7

Scheme 8

らかである。次に、遷移状態を比較すると全ての遷移状態の中でTSB1が10.2 kcal/molと最も小さくなっている。このことから、アリル基を有するセレニウム塩の反応はベンジル基を有するセレニウム塩と同様にB RouteのイリドBからTSB1を経由した [2,3]-Sigmatropy の反応が有利であると考えられる。この場合、ラジカル開裂の遷移状態は僅かではあるが [2,3]-Sigmatropy 経路のエネルギーより高くなる傾向があることが分かる。

4 結 論

本研究ではベンジル基、4-メチルベンジル基、アリル基、メチル置換アリル基を有するセレニウム塩の電解還元反応により発生したイリドの反応としてオニウム塩単独の時にセレニウム塩からのSommelet-Hauser型の転位反応が起こる事を見出した。これに反し、p-位に電子吸引基であるシアノ基、ニトロ基を置換したベンジル基を有するセレニウム塩においてはベンズアルデヒドの存否に係わらず電解還元により生成するラジカル中間体からベンジルラジカルが開裂して再結合したビベンジル誘導体のみが得られた。また、強い電子吸引基であり安定なイリドを与えると考えられるエトキシカルボニルメチル基を有するセレニウム塩はカルベン中間体が生成し、その二量体、三量体を得られることが明らかとなった。また、ベンズアルデヒドとのCorey-Chaykovsky反応によりイリドが生成されていることを確認し、この反応においては選択的に安定イリドAからのエポキシドおよびアルコール生成物が見出された。しかしこの時、置換ベンジル基の-CN基および-NO₂基を有するセレニウム塩においてはラジカルからのカップリング生成物を選択的に与えることが明らかとなった。

ベンジル基およびアリル基を有するセレンイリドから転位の反応機構について、B3LYP密度汎関数法による理論計算を用いて検討を行なった結果、イリドAおよびBは熱力学的な選択性はなく平衡であると考えられ、遷移状態においてはイリドBを経由するB routeのTSB1のエネルギーが全ての遷移状態の中で最も小さく安定であることが明らかとなった。このことから、反応はイリドBからTSB1を経由した [2,3] Sigmatropy 経路での反応が有利である事が判明した。

本研究において各種置換セレニウム塩から電解還元法により発生させたイリドからの反応が明らかとなり、そして置換ベンジル基およびアリル基を有するセレンイリドからの転位の反応経路を計算により解明した。

文 献

- 1) B. M. Trost and L. S. Melvin, Jr. *Sulfur Ylides*, Academic Press New York (1975).
- 2) E. Block, *Reactions of Organosulfur Compounds*, p.91, Academic Press New York (1978).
- 3) S. Oae, *Yuuki Iou Kagaku (Reaction Mechanism)* p.405 Tokyo Kagakudouzin (1982) [in Japanese].
- 4) S. Oae, *Yuuki Iou Kagaku (Synthetic Reaction)* p.247 Tokyo Kagakudouzin (1982) [in Japanese].
- 5) K. Makita, F. Ando, and J. Koketsu, *Nippon Kagaku Kaisi*, 573 (2001).
- 6) Y. Okazaki, F. Ando, and J. Koketsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2155 (2003).
- 7) Y. Okazaki, F. Ando, and J. Koketsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1987 (2004).
- 8) Y. Okazaki, A. Takeuchi, F. Ando, and J. Koketsu, *Electrochemistry*, **73**, 798 (2005).
- 9) Y. Okazaki, A. Takeuchi, F. Ando, and J. Koketsu, *Electrochemistry*, **73**, 758 (2006).
- 10) Y. Okazaki, T. Asai, F. Ando, and J. Koketsu, *Chem. Lett.*, **35**, 98 (2006).
- 11) Y. Okazaki, F. Ando, and J. Koketsu, *Memories of College of Engineering, Chubu University*, **42**, 87 (2006).
- 12) *Gaussian 03, Revision B.05*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- 13) K. Makita, F. Ando, Y. Ninomiya, and J. Koketsu, *Nippon Kagaku Kaisi*, 470 (1998).