単体硫黄およびセレンとアセチレンジカルボン酸ジメチル, プロピオール酸メチル, およびベンザインとの反応

(1986 年 10 月 28 日 受 理)

中山 重 蔵*・柏 木 幹 文・四方田理恵・星 野 正 松

単体セレンとアセチレンジカルボン酸ジメチルとを, 沸騰 *o*-ジクロロベンゼン中で反応させると, 2,3,4,5-セレンフェンテトラカルボン酸テトラメチル (54%) が生成した。プロピオール酸メチルと単体硫黄とを, ベンゼンを溶媒とし, オートクレーブ中, 205~215°C に加熱すると, 2,4- および 2,5-チオフェンジカルボン酸ジメチルが, それぞれ, 41, 19% の収率で生成した。同条件下, プロピオール酸メチルとセレンとからは, 2,4- および 2,5-セレンフェンジカルボン酸ジメチルが, それぞれ, 45, 30% の収率で得られた。ジフェニルヨードニオ-2-カルボキシラートの沸騰 *o*-ジクロロベンゼン中で熱分解により発生させたベンザインは, 単体硫黄との反応では, チアントレン (5%) とベンゾペンタチエピン (6%) を, 単体セレンとの反応では, セレナントレン (26%) を与えた。以上の反応につき, まず, 1,2-dithiete (1,2-diselenete) が生成し, これが開環後, アセチレン類と反応して, 1,4-dithiin (1,4-diselenin) を与え, これらが反応条件下において不安定な場合には, さらに脱硫 (脱セレン) して, 最終生成物であるチオフェン (セレンフェン) を与える機構を提出する。

1 緒 言

著者らは, これまでカルベン¹⁾, 硫黄イリド²⁾などの反応活性種と単体硫黄およびセレンとの反応を検討してきた。本研究では, 反応活性種として, 電子求引性の置換基によって活性化されたアセチレンジカルボン酸ジメチル, プロピオール酸メチル, および結合角のひずみにより活性化されたアセチレンの一種であるベンザインを選択し, これらのアセチレン類と単体硫黄およびセレンとの反応を検討した。

2 結 果

2.1 アセチレンジカルボン酸ジメチルと単体セレンとの反応

Michael は, 1895 年すでにアセチレンジカルボン酸ジメチル (以下 DMAD と略記する) を単体硫黄と, 150~155°C に加熱すると, 2,3,4,5-チオフェンテトラカルボン酸テトラメチル [1] が生成することを報告している³⁾。曾根らも DMAD と単体硫黄を, 封管中, キシレンを溶媒として, 160°C に加熱すると, [1] が, 46% の収率で得られることを報告している⁴⁾。著者らも DMAD と単体硫黄とを, 沸騰 *o*-ジクロロベンゼン中で加熱すると, [1] が生成することを確認した。

これらの事実を考慮して, まず最初に, DMAD と単体セレンとの反応を検討した。種々, 反応条件を変えて, 本反応を検討した結果, DMAD と粉末状セレンとを当量比 2:1 で *o*-ジクロロベンゼン中, 窒素雰囲気下, 6時間加熱還流すると, 54% の収率で, 2,3,4,5-セレンフェンテトラカルボン酸テトラメチル [2] が生成することが判明した。

[2] は元素分析, 質量スペクトルの結果から分子式 $C_{12}H_{12}O_8Se$ (2 DMAD + Se) をもつ。¹H-NMR スペクトルでは, [2] の化学的に非等価なメチル基の吸収はたがいにより重なり, 1本の一重項が出現するのみであるが, ¹³C-NMR スペクトルでは, 2種の非等価なメチル基炭素, エステル結合炭素, および2種のセレンフェン環炭素による合計6種の吸収が観測され, [2] の構造を強く支持する。また, その UV および IR スペクトルが [1] のそれに酷似することも, [2] の構造を支持する。

DMAD とセレンとの当量比を 5:1 とすると, セレンの消費が速くなり, 反応は3時間で完結し, [2] の収率も 65% に向上する。しかし, DMAD の自縮合に由来する 5-メトキン-2,3,4-フランチリカルボン酸トリメチル [3] の副生がみられるようになる。DMAD からの [3] の生成はよく知られており, その生成機構についても詳しい研究が行なわれている^{5)~8)}。

埼玉大学理学部化学科, 338 浦和市下大久保

- 1) J. Nakayama, H. Sugiura, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2585(1983).
- 2) J. Nakayama, H. Sugiura, M. Hoshino, H. Kobayashi, *ibid.*, **26**, 2201(1985).
- 3) A. Michael, *Ber.*, **28**, 1633(1895).
- 4) 曾根 澄, 安部行太, 及川卓慈, 日化, **92**, 1193(1971).

- 5) C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Daniel, E. Wenkert, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 1185.
- 6) E. Winterfeldt, G. Geisler, *Angew. Chem.*, **78**, 588 (1966).
- 7) E. LeGoff, R. B. LaCount, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 2333.

上に述べた当量比 2 : 1 の熱反応は、反応および生成物の単離の操作が容易であり、かつ原料が市販品として入手できることから、〔2〕の一段階合成法としてきわめて有用であろう。

なお、DMAD と単体セレンとの反応条件下、テルルは DMAD に対して不活性であり、ほぼ定量的にテルルは回収され、これが DMAD と反応したと考えられる生成物は単離しえなかった。

2.2 プロピオール酸メチルと単体硫黄およびセレンとの反応

ただ一つの電子求引性基で活性化されたプロピオール酸メチル (以下 MP と略記する) と単体硫黄との反応は、DMAD との反応に適用された条件下において、きわめて緩慢にしか進行しない。そこで、反応をより高温で行なうため、オートクレーブを使用した。すなわち、MP と単体硫黄との当量比 5 : 1 の混合物をベンゼンを溶媒とし、ステンレススチール製オートクレーブ中、205~215°C に加熱した。反応は 14 時間の加熱でほぼ完結し、反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製すると、2,4-および 2,5-チオフェンジカルボン酸ジメチル、〔4a〕および〔4b〕が、それぞれ、41 および 19% の収率で得られた。なお、単離収率に基づく〔4a〕と〔4b〕の生成比は 68 : 32 であるが、粗成物の ¹H-NMR スペクトルの解析から求められた生成比は 67 : 33 であった。〔4a〕および〔4b〕は既知化合物であり⁹⁾¹⁰⁾、その構造は文献に記載された融点との比較やスペクトルデータに基づいて決定された。

つぎに、MP と単体セレンとの反応を検討した。すなわち、MP と単体セレンとの当量比 5 : 1 の混合物を、ベンゼンを溶媒とし、オートクレーブ中、200~210°C で 14 時間加熱すると、2,4-および 2,5-セレンフェンジカルボン酸ジメチル、〔5a〕および〔5b〕が、それぞれ、45 および 30% の単離収率で得られた。なお、粗生成物の ¹H-NMR スペクトルから求められた〔5a〕と〔5b〕の生成比は 65 : 35 であった。〔5a〕、〔5b〕は既知化合物であり、対応するニトリル体から合成されている¹⁰⁾。そこで、〔5a〕と〔5b〕の構造決定は、文献値との融点の比較およびスペクトルデータに基づいて行なわれた。

上記の二つの反応で生成する 2 種の異性体は、カラムクロマト

グラフィーで比較的容易に分離可能であり、収率も良好なことから、これらの反応はチオフェン、セレンフェンの合成法として有用であると考えられる。

2.3 ベンザインと単体硫黄およびセレンとの反応

ベンザインは、そのアセチレン結合が結合角のひずみにより活性化された中間体で、DMAD と同様に強い求電子性をもった分子種である。したがって、ベンザインは単体硫黄やセレンに対して、DMAD 同様の反応性を示すものと考え、ベンザインとこれらの単体との反応を検討した。

まず、最初に、ベンザイン先駆体として、ジフェニルヨードニオ-2-カルボキシラート・一水和物〔6〕¹¹⁾を選び、〔6〕と等モルの単体硫黄とを、沸騰 *o*-ジクロロベンゼン中、1 時間加熱還流した。反応生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製すると、ベンゾペンタチエピン〔7〕(6%) とチアントレン〔8〕(5%) が得られた。〔7〕の構造は、標品^{12)~15)}との比較によって決定された。また、ベンザイン源として、2-カルボキシベンゼンジアゾニウムクロリド〔9〕¹⁶⁾を用い、〔9〕と単体硫黄とを、プロピレンオキシドの存在下に、1,2-ジクロロエタン中、1 時間加熱還流した場合には、〔7〕(4%) と〔8〕(12%) が得られた。

つぎに単体セレンとの反応を、〔6〕と 2 当量のセレン末を沸騰 *o*-ジクロロベンゼン中、1 時間加熱することにより行なった。反応混合物をカラムクロマトグラフィーにより検索すると、唯一の生成物として、セレンアントレン〔10〕(26%) が得られた。また、ベンザイン源として、〔9〕を用い、沸騰 1,2-ジクロロエタン中で反応を行なった場合には、〔10〕の収率はわずか 3% であ

8) J. C. Kauer, H. E. Simmons, *J. Org. Chem.*, **33**, 2720 (1968).

9) H. D. Hartough, "Thiophene and its Derivatives", Interscience Publishers, New York (1952).

10) B. Decroix, J. Morel, P. Pastour, *J. Chem. Research (M)*, **1978**, 1846.

11) E. LeGoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3786(1962).

12) F. Feher, M. Langer, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 2125.

13) B. L. Chenard, T. J. Miller, *J. Org. Chem.*, **49**, 1221 (1984).

14) B. L. Chenard, R. L. Hartlow, A. L. Johnson, S. A. Vladuchick, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3871(1985).

15) R. Sato, S. Saito, H. Chiba, T. Goto, M. Saito, *Chem. Lett.*, **1986**, 349.

16) B. H. Klanderman, T. R. Criswell, *J. Org. Chem.*, **34**, 3426(1969).

った。二つのベンザイン源を用いた場合にみられた〔10〕の収率の差は、沸騰 *o*-ジクロロベンゼンと 1,2-ジクロロエタンに対するセレンの溶解度の差によるものであり、より高沸点で、溶解度の高い前者において収率が高くなったものと考えられる。

セレンアントレン〔10〕の合成には、2-クロロニトロベンゼンを出発物質として数段階が必要とされる¹⁷⁾¹⁸⁾。本反応の開発により、〔6〕が市販品として入手可能なことから、〔10〕の合成が一段階で可能となった。

3 考 察

以上の反応の機構を、MP と単体硫黄およびセレンとの反応を例にとり考察する。

Krebs らは立体保護により安定化されたひずみの大きなアセチレン〔11〕が、還流 *N,N*-ジメチルホルムアミド中、単体硫黄と反応して、1,2-dithiete〔12〕を与えることを報告している¹⁹⁾。したがって、MP と硫黄（セレン）との反応においても、MP が硫黄（セレン）を求電子的に攻撃して、ベタイン〔13〕を与え、これから 1,2-dithiete(1,2-diselenete)〔14〕が、まず最初に生成すると考えられる。〔14〕は原子価異性体〔15〕に開環したのち、MP と Diels-Alder 反応を行ない、1,4-dithiin(1,4-diselenin)〔16〕と〔17〕を与える。〔16〕から硫黄（セレン）が脱離すれば、2,4-異性体〔4a〕、〔5a〕が生成し、〔17〕から 3-位の硫黄（セレン）が選択的に脱離すれば、2,5-異性体〔4b〕、〔5b〕が生成する。1,4-dithiin から硫黄が脱離して、チオフェンが生成することはよく知られている²⁰⁾²¹⁾。事実、1,4-dithiin〔20〕を 130~135°C に加熱すると、チオフェン〔1〕が生成することが報告されている²²⁾²³⁾。脱硫はチラン環を有する原子価異性体であるチ

オカルボニルイリド中間体を経由して進行するとされている²⁰⁾²¹⁾。したがって、〔17〕から 2,5-異性体のみが生成することは、二つのイリド中間体、〔18〕と〔21〕のうち、負電荷がメトキシカルボニル基によって非局在化された〔18〕が〔21〕より安定となるため、脱硫（脱セレン）が〔18〕を経由して進行するためと解釈される。

もう一つの可能性として、〔13〕から初期生成物としての thiirene〔19〕あるいはその開環した分子種の生成が考えられる。すなわち、〔19〕が MP と反応して、チオフェン〔4〕やセレンフェン〔5〕を与える機構である。しかし、MP とジスルフィド〔22〕の熱分解から発生したラジカル〔23〕との反応により、〔19〕(X=S)が生成すること、こうして生成した〔19〕はさらに MP と反応して、2,5-異性体〔4b〕のみを与えることが知られていることから²⁴⁾、本機構は否定される。また〔19〕の二量化による〔16〕や〔17〕の生成も考えられるが、〔19〕が短寿命の分子種と考えられることからこの可能性はうすいであろう。

なお、反応機構は不明であるが、Lalezari らは、フェニルアセチレンをセレン末と 140°C に加熱すると、2,5-ジフェニルセレンフェン（30%）を、硫黄と加熱すると、2,4-ジフェニルチオフェン（32%）を与えることを報告している²⁵⁾。

ベンザインと硫黄との反応では、まず〔13〕と類似の中間体、すなわち、S₈ そのものが反応に関与するとすれば、〔24〕が生成し、これから S₈ が脱離すればベンゾペンタチエピン〔7〕となる。一方、S₈ が脱離すれば、dithiete〔25〕となり、さらにこれがベンザインと反応して、チアントレン〔8〕を与える。なお、ベンゾペンタチエピン〔7〕はベンザインと反応して低収率（10%）ながら〔8〕を与える。しかし、本反応の効率は悪いので、ベンザインと硫黄との反応で、〔8〕が〔7〕を経由して生成する割合は小さいであろう。

Rees らは、1-アミノベンゾトリアゾールを二酸化セレンで酸化すると、低収率（6%）でセレンアントレン〔10〕が生成することを報告している²⁰⁾。著者らは可能な機構の一つとして、1-アミノベンゾトリアゾールの酸化、脱窒素を経て生成したベンザインが、二酸化セレンから生成したセレンと反応して〔26〕を与え、〔26〕の二量化により〔10〕が生成すると考えられている。しかし、これまで議論してきたとおり、ベンザインとセレンとからは〔26〕よりも〔27〕が生成すると考えるのが妥当であろう。いずれにせよ、ベンザインと硫黄およびセレンとの反応で、〔8〕や〔10〕が単離されることは、さきのアセチレン類と硫黄およびセレンとの反応が、1,4-dithiin や 1,4-diselenin を経ることの強い間接的な証拠を提供するものである。

本研究にあたり、ベンゾペンタチエピン〔7〕の標品を岩手大

17) S. Keimatsu, I. Satoda, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **55**, 1030 (1935).

18) W. Nakanishi, Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1661(1983).

19) A. Krebs, H. Colberg, U. Höpfner, H. Kimling, J. Odenthal, *Heterocycles*, **12**, 1153(1979).

20) 小林啓二, 有合化, **40**, 642(1982).

21) J. Nakayama, M. Shimomura, M. Iwamoto, M. Hoshino, *Heterocycles*, **23**, 1907(1985).

22) W. Ried, W. Ochs, *Chem. Ber.*, **105**, 1093(1972).

23) S. C. Olsen, J. P. Snyder, *Acta Chem. Scand. Sect. B*, **32**, 152(1978).

24) F. M. Benitez, J. R. Grunwell, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 3413.

25) I. Lalezari, A. Shafiee, F. Rabet, M. Yalpani, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 953(1973).

26) C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 752.

学の佐藤 潤助教授によりいただいた¹⁵⁾。ここに記して深謝いたします。

4 実験

記載の融点はキャピラリーチューブを用い MEL-TEMP により測定した(未補正)。各種スペクトルデータは、それぞれ下記の装置で測定した：IR；日立 270-50 型，UV；日立 340 型， 1H -NMR；日本電子 JMN-PMX 60 型または FX-90 Q 型， ^{13}C -NMR；FX-90 Q 型，MS；日本電子 JMS-01 SG-2 型。

アセチレンジカルボン酸ジメチルは東京化成製のものを蒸留精

製して使用した。プロピオール酸メチルは東京化成から購入したものをそのまま使用した。単体セレンは和光純薬製の粉末状セレン(純度 99.8%)をそのまま使用した。反応溶媒は蒸留精製後、モレキュラーシーブで乾燥したものを用いた。カラムクロマトグラフィーには、Merck 社製のシリカゲル 60(70~230 メッシュ)を使用した。ベンザイン源であるジフェニルヨードニオ-2-カルボキシベンゼンジアゾニウムクロリドは文献の方法¹⁶⁾により合成して使用した。

4.1 アセチレンジカルボン酸ジメチルと単体セレンとの反応

4.1.1 アセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) と単体セレンとの反応 (当量比 2:1)：*o*-ジクロロベンゼン 60 ml に DMAD 2.85 g (20 mmol) を溶かし、これにセレン末 790 mg (10 mg-atoms) を加えかきまぜ、水流ポンプ圧力下で脱気し、ひきつづき窒素置換した。混合物を 6 時間加熱還流した。加熱とともに、最初懸濁状態にあったセレン末は溶けはじめ、反応液は次第に着色し赤褐色となる。反応液を室温に冷却し、析出してきたセレン末 (191 mg, 24%) を濾去。濾液から溶媒および未反応の DMAD を減圧蒸留により留去すると、褐色の半固体が得られる。こうして得た粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (70 g) にかける。ジクロロメタンで展開し、純粋な 2,3,4,5-セレンフェンテトラカルボン酸テトラメチル [2] 1.95 g (54%) を得た(一部不純物が混入する画分があり、これらの部分は再カラムによる精製を必要とした)。

[2]：黄白色結晶，mp 128~129°C (四塩化炭素とシクロヘキサンの 1:1 の混合溶媒から再結晶)。

IR(KBr) (cm^{-1})；1740, 1720 (エステル C=O)

MS(m/z)；364(Se, 80), 362(Se, 78) (M^+)

UV(EtOH) $\lambda_{max}/nm(\epsilon)$ ；290(13800)

1H -NMR($CDCl_3$) δ ：3.91(S)

^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ ：53.0 (メチル炭素)，52.8 (メチル炭素)，139.1 (セレンフェン環炭素)，142.4 (セレンフェン環炭素)，161.4 (エステル炭素)，163.7 (エステル炭素)

分析値 C 39.63%，H 3.32%

$C_{12}H_{12}O_8Se$ としての

計算値 C 39.68%，H 3.33%

4.1.2 DMAD と単体セレンとの反応 (当量比，5:1)：

DMAD 3.55 g (25 mmol)，セレン末 395 mg (5 mg-atoms) を *o*-ジクロロベンゼン 30 ml 中、当量比 2:1 の場合と同様の操作により反応させた。ただしこの場合セレンの消費が速いため還流は 3 時間にとどめた。得られた濃い赤褐色の反応液から減圧下に溶媒および DMAD を留去。褐色の残留物半固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (60 g) にかける。ジクロロメタンで展開し、セレンフェン [2] 1.18 g (65%) とフラン [3] 0.26 g (7.6%) を得た。[3]，mp 118.5~119°C (文献値，mp 117~118°C⁵⁾，121°C⁶⁾，118~119.2°C⁸⁾)。なお、このさい [2] と [3] との混合物が留出する画分があり、これらの部分から両者を分離するためには、再カラムによる精製を必要とした。

4.2 プロピオール酸メチルと単体硫黄およびセレンとの反応

4.2.1 プロピオール酸メチルと単体硫黄との反応：ステンレススチール製オートクレーブにプロピオール酸メチル (MP) 4.20 g (50 mmol) をベンゼン 100 ml に溶かした溶液を入れ、これに

単体硫黄 320 mg (10 mg-atoms) を加えて、205~215°C に 14 時間加熱した。得られた褐色の反応液から溶媒および MP をロータリーエバポレーターにより留去。得られた粘稠油状物の TLC および ¹H-NMR スペクトルは、本反応生成物が主として 2,4-および 2,5-チオフェンジカルボン酸ジメチル[4a], [4b] の混合物であることを示した。¹H-NMR 測定後、この油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ベンゼンで多くの画分に分けて展開すると、最初に 2,5-チオフェンジカルボン酸ジメチル[4b] が留出し、ついで[4b] と 2,4-チオフェンジカルボン酸ジメチル[4a] の混合物が、最後に[4a] が留出した。[4a] と[4b] との混合物部分については、再度カラムクロマトグラフィーを行ない、両者を分離した。

[4b]: 383 mg (19%), mp 148~149°C (シクロヘキサンから再結晶) (文献値, mp 148~149°C⁹⁾, 149°C¹⁰⁾。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.90(6 H, s, メチル), 7.60(2 H, s, チオフェン環)

[4a]: 821 mg (41%), mp 118~119°C (シクロヘキサンから再結晶) (文献値⁹⁾¹⁰⁾, mp 120°C)。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.84(3 H, s, メチル), 3.87(3 H, s, メチル), 8.08(1 H, d, J=2 Hz, チオフェン環), 8.17(1 H, d, J=2 Hz, チオフェン環)

4.2.2 プロピオール酸メチルと単体セレンとの反応: 単体硫黄の場合と同様に MP 4.20 g (50 mmol) と単体セレン 790 mg (10 mg-atoms) をベンゼン 100 ml を溶媒とし、オートクレープ中、200~210°C に 14 時間加熱して反応させた。反応混合物の TLC から主生成物が 2 種であることを確認。また、¹H-NMR の測定結果もこれを示唆した²⁷⁾。反応混合物から揮発性物質を留去し、得られた褐色の半固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (60 g) にかけた。ベンゼンで多くの画分に分けて展開すると、最初に 2,5-セレンフェンジカルボン酸ジメチル[5b] が留出し、ついで[5b] と 2,4-セレンフェンジカルボン酸ジメチル[5a] が、最後に[5a] が留出した。[5a] と[5b] との混合物部分については、再度カラムクロマトグラフィーを行ない両者を分離した。

[5b]: 745 mg (30%), mp 124°C (シクロヘキサンから再結晶) (文献値, mp 122°C²⁸⁾, 129°C¹⁰⁾。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.87(6 H, s, メチル), 7.94(2 H, s, セレンフェン環)

UV(シクロヘキサン) λ_{max}/nm(ε); 283(14500)

[5a]: 1114 mg (45%), mp 110~110.5°C (シクロヘキサンから再結晶) (文献値¹⁰⁾, mp 111°C)。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.95(3 H, s, メチル), 3.97(3 H, s, メチル), 8.53(1 H, d, J=1.5 Hz, セレンフェン環), 9.10(1 H, d, J=1.5 Hz, セレンフェン環)

UV(シクロヘキサン) λ_{max}/nm(ε); 267(14100)

4.3 ベンザインと単体硫黄およびセレンとの反応

4.3.1 ジフェニルヨードニオ-2-カルボキシラート・一水和物

27) δ 8.6 に 3,4-セレンフェンジカルボン酸ジメチルの 2,5-位の環水素に由来すると推定される弱い一重項が観測されたが、本化合物を単離することはできなかった。

28) A. S. Angeloni, M. Tramontini, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, **23**, 301(1965)。

[6] から発生させたベンザインと単体硫黄との反応: [6] 1.71 g (5 mmol), 単体硫黄 1.28 g (S₈ として 5 mmol), o-ジクロロベンゼン 60 ml の混合物をかきまぜながら 1 時間加熱還流した。反応液から減圧下に o-ジクロロベンゼンを留去。残留物にジクロロメタン 10 ml を加え、不溶の硫黄を汫去。汫液からジクロロメタンを留出し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで展開すると、最初に硫黄が留出し、つづいてベンゾペンタチエピン[7] 71 mg (6%), mp 63~64°C (ヘキサンから再結晶) (文献値, mp 65~66°C¹²⁾, 58~60°C¹³⁾) を得た。こうして得た[7] の IR および ¹H-NMR スペクトルは完全に標品¹⁵⁾ のそれと一致した。さらに、ヘキサンで展開をつづけるとチアントレン[8] 27 mg (5%), mp 153~157°C を得た。こうして得た[8] の IR および ¹H-NMR スペクトルは市販品のそれと完全に一致した。

4.3.2 2-カルボキシベンゼンジアゾニウムクロリド[9] から発生させたベンザインと単体硫黄との反応: [9] 1.84 g (10 mmol) 単体硫黄 2.56 g (S₈ として 10 mmol), プロピレンオキシド ([9] から発生した塩化水素の捕獲剤) 10 ml, 1,2-ジクロロエタン 150 ml の混合物を、かきまぜながら 1 時間加熱還流した。得られた褐色の反応液から、減圧下に揮発性物質を留去。残留物にジクロロメタン約 10 ml を加え、硫黄およびその他の不溶性物質を汫去。汫液からジクロロメタンを留出し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで展開するとまず最初に、単体硫黄が留出し、つづいて、硫黄を不純物として含むベンゾペンタチエピン[7] 96 mg (4%) が留出した。こうして得た[7] の ¹H-NMR, IR スペクトルおよび TLC の R_f 値は完全に標品のそれと一致したが、結晶化させることはできなかった。さらに、ヘキサンで展開をつづけると、チアントレン[8] 132 mg (12%), mp 154~157°C が得られた。

4.3.3 [6] から発生させたベンザインと単体セレンとの反応: [6] 1.71 g (5 mmol), セレン末 789 mg (10 mg-atoms), o-ジクロロベンゼン 60 ml の混合物をかきまぜながら 1 時間加熱還流した。反応液が室温に冷えたのち、析出した未反応のセレンを汫去。オレンジ色の汫液から溶媒を減圧下に留去。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、ヘキサンで展開、セレンアントレン[10] 203 mg (26%), mp 181~182°C (シクロヘキサンで再結晶) (文献値, mp 181°C¹⁷⁾, 183~184°C¹⁸⁾) を得た。

4.3.4 [9] から発生させたベンザインと単体セレンとの反応: [9] 1.65 g (9 mmol), セレン末 700 mg (9 mg-atoms), プロピレンオキシド 9 ml, 1,2-ジクロロエタン 120 ml の混合物をかきまぜながら 1 時間加熱還流した。反応液が室温に冷えたのち、未反応のセレン (626 mg) を汫去。汫液から溶媒を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで展開し、[10] 36 mg (2.6%), mp 181~182°C (ヘキサンから再結晶) を得た。

4.4 ベンザインとベンゾペンタチエピン[7] との反応

[9] 110 mg (0.6 mmol), [7] 94 mg (0.4 mmol), プロピレンオキシド 0.5 ml, 1,2-ジクロロエタン 15 ml の混合物を 1 時間加熱還流した。反応液から揮発性物質を留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで展開し、回収の[7] 75 mg (80%) とチアントレン[8] 10 mg (12%) を得た。

Special Articles on
Organic Chemistry of Heteroatoms

Reactions of Elemental Sulfur and Selenium with Dimethyl Acetylenedicarboxylate,
Methyl Propiolate and Benzyne

JUZO NAKAYAMA*, Motofumi KASHIWAGI, Rie YOMODA,
and Masamatsu HOSHINO

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University;
Urawa-shi 338 Japan*

The reaction of dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) with elemental selenium in a molar ratio of 2 : 1 in refluxing *o*-dichlorobenzene for 6 h afforded tetramethyl 2,3,4,5-selenophenetetracarboxylate in 54% yield. Although the use of DMAD in excess afforded an improved yield (65%) of the selenophene, the reaction was accompanied by the formation of an appreciable amount of trimethyl 5-methoxy-2,3,4-furantricarboxylate as by-product, which resulted from the self-condensation of DMAD. Heating of methyl propiolate with elemental sulfur in a molar ratio of 5 : 1 in benzene at 205~215°C for 14 h in a stainless steel autoclave afforded dimethyl 2,4- and 2,5-thiophenedicarboxylates in 41 and 19% yields, respectively, while heating with elemental selenium under the same conditions gave dimethyl 2,4- and 2,5-selenophenedicarboxylates in 45 and 30% yields, respectively. The proposed mechanism involves the initial formation of 1,2-dithiete(1,2-diselenete)intermediates from acetylenes and elemental sulfur (selenium). These intermediates, after ring-opening, undergo cycloaddition with acetylenes to give 1,4-dithiins(1,4-diselenins) which eliminate sulfur (selenium) to give the observed final products.

Benzyne, generated by thermal decomposition of diphenyliodonio-2-carboxylate in boiling *o*-dichlorobenzene reacted with elemental sulfur to give thianthrene (5%) and benzopentathiepin (6%), and reacted with elemental selenium to give selenanthrene (26%). The formation of thianthrene and selenanthrene provides, though indirect, an evidence for the intermediacy of 1,4-dithiins(1,4-diselenins) as intermediates in the foregoing reactions.

~~~~~