新しい試薬

二酸化セレンによる有機化合物の酸化

—オレフィンおよびアセチレン類の新しい酸化法—

園 田 昇*

New Selenium Dioxide Oxidations of some Olefins and Acetylenes

Noboru SONODA*

二酸化セレンは1932年 Riley¹⁾らにより酸化剤としての利用が示されて以来、有機化学における酸化試薬の一つとしてその応用が注目せられ、種々の有機化合物の酸化が試みられてきた。したがって二酸化セレンは有機化学における試薬として決して新しいものではないが、その酸化反応は他の酸化試薬にはみられないきわめて特徴的な挙動を示す場合が多く、他の方法では合成のむずかしい化合物を容易に与えることも少なくない。酸化剤としての二酸化セレンの利用についてはすでにすぐれた総説²⁻⁹⁾がいくつかみられ、最近の研究についても若干の紹介^{6,7)}があるが、近年二酸化セレンによるオレフィン、アセチレン類の酸化についての研究がすすめられ、酸化剤としての利用に新しい方向を与えているところから、ここでは上記総説との重複を避け、これらの利用法の発展を中心に紹介する。

I. 二酸化セレンとその利用の概要

二酸化セレン (SeO_2) は融点 340°C (封管中) の白色の比較的安定な固体であって、昇華によって精製できる温和な酸化剤である。酢酸、ジオキサン、アルコールなどの極性有機溶媒に可溶であり、普通これらの溶媒中で酸化をおこなうことが多い。二酸化セレンに1分子の水を付加させて得られる亜セレン酸 (H_2SeO_3) も二酸化セレンとはほぼ同様の酸化活性を有しており、二酸化セレンと区別することなく使用が可能である。酸化終了後セ

レンは無定形または金属セレンとして系内に沈殿するので別回収できるが、しばしば有機セレン化合物の副生をとめない、また場合によってはセレン化合物を主生成物として与えることもある。有機セレン化合物はイオウ化合物と同様不快臭を有するものが多く、また一般に有毒であることから酸化反応はドラフト中で実施することが望まれる。二酸化セレンの実際の使用に当っては Rabjohn²⁾ および目⁹⁾による解説を是非一読されたい。

二酸化セレンによる有機化合物の酸化反応の詳細に関しては他の解説²⁻⁹⁾にゆずり、ここではしばしば合成反応に用いられる典型的な反応の形を記すにとどめる。

1. カルボニル化合物の酸化 アルデヒドやケトンなどの二酸化セレンによる酸化では、一般にカルボニル基の α -位置に新たにカルボニル基が導入され α -ケトアルデヒド (1) や、1,2-ジケトン (2) を生成する。

1,3-ジケトンの酸化では二つのカルボニル基にはさまれたメチレン基が酸化され、トリケトンを与えるが、1,4-ジケトンなどでは2,3位の脱水素がおこる。

2. オレフィンおよびアセチレン類の酸化 オレフィンまたはアセチレン化合物の多重結合の隣りにある α -炭素上の水素が酸化され、水酸基が導入される (4)、(5)。酢酸を溶媒とするときには相当するアセテートが得

* 大阪大学工学部石油化学教室 ()

* Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University ()

られる。アセチレン化合物の酸化では収量は一般に低い。

α -水素を有しないオレフィンやアセチレン化合物では二重結合または三重結合それ自体の酸化により、 α -ジケトン(6)を与えるが、収量はあまりよくない。

3. 芳香環側鎖の酸化 芳香環に直接結合するアルキル基は、その α -水素が酸化されてカルボニル基(7)となり、場合によってはカルボキシル基にまで酸化がすすむ。

複素環では、含まれるヘテロ原子の隣の炭素上のアルキル基がきわめて酸化されやすい。たとえば2-ピコリン(8)の酸化ではメチル基が容易にアルデヒドまたはカルボキシル基に酸化される¹⁰⁾。

4. アルコールの酸化 アルコールは二酸化セレンとの反応により亜セレン酸のエステルを生成し、これを加熱分解させるとアルデヒドまたはケトンになる。二酸化セレンが過剰にあると生じたアルデヒドやケトンの酸化がさらにすすみ α -ジカルボニル化合物を副生する。

II. 副生セレニドを触媒とする酸化法

オレフィンの酸化に際し、種々のセレン化合物の副生が報告されているが最近 Huguet¹¹⁾ は酢酸中 56~80°C

の温度で2-ブテンを吹き込んで酸化し、その結果1molの二酸化セレンに対し3molの2-ブテンが吸収され、反応生成物として0.85molの1-アセトキシ-2-ブテン(13)、0.03molの3-アセトキシ-1-ブテン(14)およびセレン化合物として0.85molのビス(1-メチル-2-アセトキシプロピル)セレニド(15)が得られることを示した。

ここに得られるセレニド(15)は新たにオレフィンの酸化触媒として利用でき、たとえば2-ブテンは(15)および塩化第2銅の存在下酸素酸化により酢酸中で3-アセトキシ-1-ブテン(14)を生成し、ジオキサン中では相当するアルコールを生成する。

またセレニド(15)は過酢酸を酸化剤とする反応にも触媒として使用でき、2-ブテンの酸化では3-アセトキシ-1-ブテン(14)が過酢酸に対し85%の収量で得られ、セレニド(15)は90%が回収される。

セレニド(15)を触媒とする2-メチル-2-ブテン(16)の過酢酸酸化では2-メチル-3-アセトキシ-1-ブテン(17)と3-メチル-3-アセトキシ-1-ブテン(18)の混合物が得られる。

セレニド(15)のみを過酢酸で酸化すると1-メチル-2-アセトキシプロピルセレニルアセテート(21)が単離されることから、Huguetはこの触媒反応をつぎの循環過程で説明している。

これらの結果はすでに各種オレフィンの二酸化セレン酸化に際して単離せられているセレノオキシド(22)¹²、¹³)や(19)の形のセレニド^{14,15})が新たな酸化剤として利

用でき、かつ酸素または過酢酸酸化の触媒となり得ること、さらに二酸化セレンとこれらの酸化剤を併用する新しい酸化法の可能性を強く示唆するものとして、今後の研究の発展が期待される。

III. 酸触媒を用いるオレフィン、アセチレン類の酸化

1. α -水素を有しないオレフィンの酸化 エチレンやスチルベンなどの α -水素をもたないオレフィンを二酸化セレンで酸化するとグリオキザルやベンジルなどの α -ジカルボニル化合物を与える^{16~18})。これに対しOlson¹⁹)は酢酸溶媒中塩酸存在下でエチレンと二酸化セレンとを圧力 3.5 kg/cm²、100~125°C の条件で反応させ、エチレングリコールのジアセテート(23)とモノアセテート(24)の混合物を、用いた二酸化セレンに対し95%の収量で合成した。

また同様の系で塩酸を用いず二酸化セレンのみでエチレンを酸化するとビス(β -アセトキシエチル)セレニド(25)が主生成物として得られ、その他少量のエチレングリコールジアセテート(23)およびビス(β -アセトキ

シエチル)ジセレニド(26)が副生する。このようなエチレンの酸化生成物の量的関係は酢酸ナトリウムや過塩

素酸の添加によって変化し、その結果は表1のとおりである。

表1 エチレンの酸化生成物

溶媒と添加物	生成物の収率 ^a		
	エチレングリビス(β -アセトキシエチル)セテート(23)	ビス(β -アセトキシエチル)セレニド(25)	ビス(β -アセトキシエチル)ジセレニド(26)
AcOH-HCl ^b	95.3 ^c	3.2	0.7
AcOH	2.4	35.0	5.9
AcOH-AcONa ^d	0	39.7	0.6
AcOH-HClO ₄ ^e	19.9	34.5	14.0

a 二酸化セレン基準

b AcOH に対し 20 wt% の 36% 塩酸を添加

c 50.1% のエチレングリコールモノアセテートを含む

d AcOH に対し 25 wt% の AcONa を添加

e AcOH に対し 2 wt% の 70% HClO₄ を添加

この二酸化セレンによるエチレンの酸化では酢酸がなければエチレンが全く吸収されず、また酸によりいちじるしく反応が加速されることから(23)、(25)への酸化過程¹⁹)はつぎのように考えられている。

スチレンの二酸化セレンによる酸化では、ジオキサン中では低収率ながらフェニルグリオキザル (35) を与えるが、これを触媒量の硫酸存在下酢酸中でおこなうとスチレングリコールジアセテート (36) が 60% の収率で得られる²⁰⁾。

2. 末端オレフィンの酸化 1-ヘキセンを酢酸-無水酢酸混合溶媒中で二酸化セレンで酸化すると 1-アセトキシ-2-ヘキセンを生成し、少量の 3-アセトキシ-1-ヘキセンが副生する²¹⁾。これに対し、触媒量の濃硫酸存在下酢酸中で 1-ヘキセンを酸化²²⁾すると 1,2-ヘキサジオールジアセテート (37) が 35%、他に 3-アセトキシ-1-ヘキセン (38) が 12%、1-アセトキシ-2-ヘキセン (39) が 5% の収率で得られる。

1-オクテンの硫酸触媒酸化²²⁾でも同様に 1,2-オクタジオールジアセテートがほぼ選択的に得られる。このように酸触媒の存在によって従来みられたアリル位水素の酸化は抑制せられ、代ってオレフィン二重結合そのものの酸化がおこり、相当する α -ジオール・ジアセテ

ート (モノアセテートも含まれる) が生成する。

3. 内部オレフィンの酸化による立体特異的シス-ジアセトキシル化 シクロヘキセンを酢酸-無酢酸混合溶媒中二酸化セレンで酸化すると 3-アセトキシシクロヘキセンを得ることができる²³⁾。これに対し酢酸中シクロヘキセンを触媒量の硫酸存在下 105°C で酸化すると、 α -水素の酸化は起らず、シクロヘキサジオールジアセテートが 32% の収率で得られることが筆者らにより見出された^{22,24)}。このジアセテートは *cis* 体 55%, *trans* 体 45% の混合物であって、硫酸のかわりに塩酸を用いて酸化するとほとんど選択的に *cis*-ジアセテートのみが得られ (21%), また *trans*-2-クロルシクロヘキサノールのアセテートが同時に 25% の収率で生成する²⁵⁾。

塩酸を触媒として酢酸中 2-ブテンを 90°C で酸化するとき、*cis*-2-ブテンからは *meso*-2,3-ジアセトキシブタンを、また *trans*-2-ブテンからは *dl*-2,3-ジアセトキシブタンを生成し、反応は立体特異的にシス-ジアセトキシル化にすすむことが認められた。この反応の収率は

現在 20~30% の収率であり、合成法として利用するにはまだ改良の余地を残すが、酸性系中での酸化によって *cis*-体が容易に得られることは興味深い。

4. 共役ジエンの酸化 共役ジエン類の二酸化セレン酸化はこれまであまり注目されていないが 1934 年 Becker ら²⁷⁾ は種々の 2,3 置換ブタジエンと二酸化セ

ンを反応させ環状化合物 (41) を単離したと報告した。しかし最近 Mock ら²⁸⁾ は nmr スペクトルを解析した結果、この環状化合物はセレンノ構造 (41) でなく (42) のような環状構造であることを示している。

硫酸を触媒として 7% の水を含む酢酸中、ブタジエンを 110°C で酸化すると (42) に相当する化合物は得られず、1,2-ジアセトキシ-3-ブテン (43) (二酸化セレンに対し 75.5%), 1,4-ジアセトキシ-2-ブテン (44), (31.5%), 3,4-ジアセトキシテトラヒドロセレンフェン (45), (15.7%) が得られる²⁹⁾ (これらの生成物には少量の相当するモノアセテートが含まれるがジアセテートに換算してある)。生成物 (43), (44), (45) の収量の和は二酸化

セレンに対し 122.7% となり、このことは二酸化セレンによる二重結合の酸化により生じた低次酸化状態の Se=O や Se(OH)₂ などの不安定種がさらに酸化にあずかるか、または不均化により二酸化セレンを再生することによるものと考えられる。

5. アセチレン化合物の酸化 アセチレン化合物を二酸化セレンで酸化するとつう三重結合の α -位水素が水酸基になり、 α -水素がなければ三重結合は α -ジケトンとなるが収量は低い⁶⁾。しかし触媒量の酸の存在下で酸化すると反応がいちじるしく促進されることが示された³⁰⁾。たとえば Postowsky ら³¹⁾ はジフェニルアセチレン (46) を二酸化セレンで 280°C で酸化し、35% 収率でベンジル (47) を得ているが、この反応を少量の硫酸を触媒として酢酸中 110°C でおこなうと容易に進行して 84% の収率でベンジル (47) を与える³⁰⁾。

酸触媒酸化では反応生成物の変化が起る場合があり、フェニルアセチレン (48) を二酸化セレンのみで酸化するとフェニルグリオキザル (49) (26%) と安息香酸 (50) (34%) を生成するが、触媒量の硫酸を添加すると選択的にベンゾイルギ酸 (51) のみを 66% の収量で与える³⁰⁾。

1-ヘキシシン (52) をエタノール中還流下で二酸化セレンで酸化すると 1-ヘキシシン-3-オール (53) が 27% の収率で生成するが、少量の硫酸存在下ではブチルグリオキザルのジエチルアセタール (54) (16%), 2-オキソヘキサン酸エチルエステル (55) (9%) および 1-ヘキシシン-3-オール (53) (6%) が生成物となり、生成物の種類が大きく変化する³⁰⁾。このようにアセチレン化合物の場合も

オレフィンのときと同様に酸触媒の存在により α -水素の酸化は抑制され、三重結合そのものへの試薬の攻撃が優先する傾向を示す。

以上述べた酸触媒存在下での二酸化セレン酸化では、攻撃試薬の親電子性がいちぢるしく増大していることは明らかであり、酸化活性種として (56) または (28, 酢

酸中) が生成し、これらによって酸化がすすむものと推定されるが、反応機構に関してはまだ十分な解明がなされていない。

IV. アリルエーテルおよびプロパルギルエーテルの酸化開裂

アリルエーテル、プロパルギルエーテルなどの β , γ -不飽和エーテル類がジオキサン中酢酸存在下で容易に二酸化セレンにより酸化開裂されることが見出された³²⁾。

この反応はアリルエーテル類 (芳香族, 脂肪族) に広く適用でき、一段で相当するアルコール (59) とアクロレイン (60) を与えることから、従来のアリルエーテル類の開裂方法に較べて簡単に利用できる。反応は次式のような経路ですすむものと考えられ、結果を表 2 に示す。

芳香族プロパルギルエーテル類 (61) の酸化開裂に対しても同様の方法が効果的に適用でき、生成物としてフェノール類 (62) とプロパルギルアルデヒド (63) が得られる。

られ、その結果を表 3 に示す。

表 2 アリルエーテルの酸化開裂の収率

R-O-CH ₂ -CH=CH ₂ (R)	R-OH (%)*
C ₆ H ₅ -	57
2-Me-C ₆ H ₄ -	41
3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	44
3-Me, 4-Cl-C ₆ H ₃ -	54
2-NO ₂ , 4-Cl-C ₆ H ₃ -	52
2-MeO, 5-CHO-C ₆ H ₃ -	50
38
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	50

* 未反応物は原料のまま回収

表 3 芳香族プロパルギルエーテルの酸化開裂の収率

Ar-O-CH ₂ -C≡CH (Ar)	Ar-OH (%)*
C ₆ H ₅ -	79
3-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	62
3-Me, 4-Cl-C ₆ H ₃ -	66
2-MeO, 5-CHO-C ₆ H ₃ -	72

* 未反応物は原料のまま回収

V. その他のオレフィンの酸化反応

二酸化セレンによるオレフィンのアリル位の酸化については合成化学上の適用例はきわめて多い。興味ある例として Radlick³³⁾ は 1,3,5-シクロヘプタトリエン (64) を含水ジオキサンの緩衝液を溶媒として二酸化セレンで酸化することによりトロポン (65) を一段で合成した。

最近 Trachtenberg ら^{34,35)} および Bhalarao ら³⁶⁾ により種々のオレフィンのアリル位酸化に関する研究がおこなわれ、特に酸化の立体化学に関して興味ある結果を得

ると共に、それにもとづいてオレフィンの二酸化セレン酸化の機構について新しい考えを示しているが、ここでは文献をあげるにとどめたい。

(昭和 47 年 3 月 6 日受理)

文 献

- H.L. Riley, J.F. Morley, N.A.C. Friend, *J. Chem. Soc.* **1932** 1876
- N. Rabjohn, "Organic Reactions" Vol. 5, p. 331 (1949), Wiley, New York
- G.R. Waitkins, C.W. Clark, *Chem. Revs.* **36** 235 (1945)
- 目, 実験化学講座 17 巻 (上) p. 366 (1957) 丸善
- 小方, 田伏, 化学の領域 12 巻 p. 489 (1958) 南江堂
- R.L. Augstin, "Oxidation" Vol. 1, p. 119 (1969); Marcel Dekker, Inc., New York
- B.S. Thyagarajan, "Selective Organic Transformations" Vol. 1, p. 301 (1970); Wiley-Interscience, New York
- M. Fieser, L. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis" Vol. 1, p. 992 (1967), John Wiley & Sons, Inc., New York
- M. Fieser, L. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis" Vol. 2, p. 360 (1969)
- W. Borsche, H. Hartman, *Ber.* **73** 839 (1940)
- J.L. Huguet, *Advan. Chem. Ser.* **76** 345 (1968)
- K.B. Wiberg, S.D. Neilson, *J. Org. Chem.* **29** 3353 (1964)
- J.P. Schaefer, B. Horvath, H.P. Klein, *J. Org. Chem.* **33** 2647 (1968)
- 高岡, 外山, 日化 **89** 405 (1968)
- 高岡, 外山, 日化 **89** 618 (1968)
- H.L. Riley, N.A.C. Friend, *J. Chem. Soc.* **1932** 2342
- I.C.I., *Fr.P* 734,537; *C.A.* **27** 999 (1933)
- I.C.I., *Ger.P* 574,162; *C.A.* **27** 3486 (1933)
- D.H. Olson, *Tetrahedron Lett.* 2053 (1966)
- K.A. Javaid, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 2056 (1969)
- A. Guillemonat, *Ann. Chim.* **11** 143 (1939)
- K.A. Javaid, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 3475 (1970)
- Yu. A. Arbuzov, N.D. Zelinskii, N.I. Shuikin, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R. Classe Sci. Chim.* **1945** 163
- K.A. Javaid, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.* **1969** 4439
- 園田, 降井, 堤, 日化第 25 秋季年会にて発表
- N. Sonoda, S. Furui, K.A. Javaid, S. Tsutsumi, *Annals N. Y. Acad. Sciences* **192** 49 (1972)
- H.J. Backer, J. Strating, *Rec. Trav. Chim.* **53** 1113 (1934)

- 28) W.L. Mock, J.H. McCausland, *Tetrahedron Lett.* **1968** 391
- 29) K.A. Javaid, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **9** 87 (1970)
- 30) N. Sonoda, Y. Yamamoto, S. Murai, S. Tsutsumi, *Chemistry Letters* **1972** 229
- 31) J.J. Postowsky, B.P. Lugowkin, *Ber.* **68** 852 (1935)
- 32) K. Kariyone, H. Yazawa, *Tetrahedron Lett.* **1970** 2885
- 33) P. Radlick, *J. Org. Chem.* **29** 960 (1964)
- 34) E.N. Trachtenberg, J.R. Carver, *J. Org. Chem.* **35** 1646 (1970)
- 35) E.N. Trachtenberg, C.H. Nelson, J.R. Carver, *J. Org. Chem.* **35** 1653 (1970)
- 36) U.T. Bhalerao, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 4835 (1971)

NMR データの発表形式に関する IUPAC の勧告について

NMR データ小委員会委員長 藤 原 鎮 男

IUPAC 物理化学部会 1.5 分子構造と分光光学委員会は、かねてから各種分光データの公表形式の統一に努力してきたが、NMR スペクトルについても以下に紹介するような形式によるのが望ましいと勧告した。一方、昨秋東大教養学部で行なわれた日本化学会主催の第 10 回 NMR 討論会において、NMR データの集録を行なうことが世話人から提案され、参加者一同の賛成により昭和 47 年度からそれが実行されることになった。データの集録は NMR に限らず国の内外を通じて広く組織的に行なわれる形勢にあり、NMR データも今後国際的規模で整理されていくこ

とが考えられる。これらの背景により、今後 NMR スペクトルを印刷公表する場合は本勧告にそった形式でなされることをお奨めする。

なお上記の国内 NMR データの集録は日本化学会内におかれる NMR データ小委員会がデータの標準化、集積システムの作製にあたるはずであるが、これは今後この種の事業の試験例となるものであるので、NMR 関係者のみならず、その他の分野の方々も関心をおもちいただきご支援、ご批判を仰ぎたい。以下に勧告の要旨をのべる。

A. プロトンスペクトル

- (1) 化学シフトは 10^6 すなわち 100 万/1単位で表示されるのが望ましくその記号は ppm とする。
- (2) 測定データの単位はヘルツ*とし、その記号は Hz とする。そして、周波数の目盛りは無次元の化学シフト目盛りと同方向にとる。
- (3) スピンスピン結合の単位はヘルツとする。
- (4) スペクトル図形の表示は、周波数が左から右に減少するように、また磁場は右に増加するように定め、吸収は上向きに、標準的掃引は右に向って高周波数から低周波数になるように(すなわち、低磁場から高磁場になるように)する。
- (5) 無次元の目盛りに内部標準をつけるときは、通常はテトラメチルシランを用いる。ただし、テトラメチルシランの化学シフトを 0 とする。もし他の内部標準

が用いられるときは、その標準物と測定値をテトラメチルシラン標準に換算するのに用いたシフト値とを明記しなければならない。テトラメチルシランを 0 にとった ppm 目盛りは δ 目盛りとよび $\delta=5.00$ で $\delta=5.00$ ppm とは書かない。共鳴核を明示する必要のあるときは δ_H と書いてもよい。

- (6) スペクトルを発表する場合はさらに、つぎの要件を示すことが望ましい。(a) 溶媒名、(b) 溶質の濃度、(c) 内部標準の名称と濃度、(d) もしそれが使われた場合は、外部標準名、ただし、水は通常共鳴線が温度依存性をもつので外部標準に使わない。(e) 試料温度、(f) ピーク位置の実際の測定法、(g) 測定に用いられたラジオ波の周波数、または、もしスペクトルが周波数掃引によられた場合は磁場強度、

さらに必要があれば、その他の注意、たとえば掃引速
751ページへ続く。

* Hertz, (= ミサイク/秒)