セレンおよびセレン化合物を用いる有機合成

園 田 昇*・近 藤 清*

Organic Synthesis with Selenium and Selenium Compounds

Noboru SONODA* and Kiyoshi KONDO*

Recent advance in organic synthesis by use of selenium and selenium compounds was reviewed.

1. はじめに

セレン (Selenium, Se) は周期表第 VIa 族 (酸素族) 第 4 周期の元素である。セレンの利用³⁾としてはその物理的性質に着目して整流器材料や半導体として用いられ、またとくに光に対する特性により光電池、電送写真、ゼログラフィー等の材料として使用されている。

一方、化学の分野での利用をみると、同族の硫黄の化学が大きい進歩をとげ、種々の利用がなされているのに対し、セレンの化学は今日まであまり大きい進歩はみられなかった。ただセレン特有の利用形態として二酸化セレンの酸化剤としての利用があり、その反応挙動がかなり特異的であることから有機合成における有用な試薬の一つとして注目されてきた。近年に至り、生化学ではセレンとガンの相関関係 (たとえば制ガン性)⁶⁾が検討され、また代謝酵素グルタチオンペルオキシダーゼ中のセレンが不可欠の元素であること^{7,9)}や、生体内の有機水銀とセレンとの相互作用⁸⁾、栄養学上の超微量必須元素としてのセレンの重要性などが指摘されている^{10, 11)}。

しかし最近の硫黄の化学およびその利用の進歩と相まって、セレンまたセレン化合物の化学的利用が検討される一方、それらを材料として利用することも検討され、ことに電子供与性の有機セレン化合物と TCNQ などの電子受容体との電荷移動錯体は異常に高い電気伝導性を有することから Organic Metal (金属性有機化合物) として注目されている。

*大阪大学工学部石油化学教室 ()

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

これら各方面から近年、セレンおよびその化合物に関し、強い関心が持たれるようになり、1975年8月には第2回有機セレンとテルルの化学に関する国際会議も開かれ⁵⁾、また最近セレン、化学に関する成書も若干刊行されるに至っている¹⁻⁴⁾。本総説ではセレン元素およびセレン化合物を用いる有機合成に焦点を向け、その最近の進歩を紹介するとともに、注目されている Organic Metal (金属性有機化合物) の合成についても簡単にふれる。

2. 有機セレン化合物を用いる有機合成

2.1. セレノオキシドの *syn*-脱離反応によるオレフィン類の合成

一般に β -位に水素を有するスルホキシドを熱分解させるとスルフェン酸を脱離してオレフィンを生成することは古くから知られている⁴⁸⁻⁵¹⁾。これに対しセレノオキシド¹²⁻¹⁴⁾は相当するスルホキシドよりも不安定であるため、硫黄化合物の場合よりかなり温和な条件下 (通常室温以下) でも容易に分解してセレネン酸を脱離しオレフィンを生成する。近頃、この脱離を利用する新しい多数のオレフィン類合成方法が報告され、多くの場合フェニルセレニドの生成とそれに続く酸化および脱離反応が one pot reaction としてすすめられ、反応の収率と選択性が極めて高いことから、合成反応として注目されている (式[1])。

本脱離反応を表1で示したようにジアステレオメリックな 2-フェニル-3-フェニルセレノブタンを用い検討した結果、*erythro*-体からは Z 体オレフィンが、*threo*-

Table 1 Elimination of Diastereomeric Selenoxides

	Ph	Ph	Ph
	(Z)	(E)
(erythro)	$\xrightarrow[25^\circ, 2.5\text{hr}]{\text{H}_2\text{O}_2/\text{THF}}$	15% —	42%
(threo)	$\xrightarrow[25^\circ, 2.5\text{hr}]{\text{H}_2\text{O}_2/\text{THF}}$	— 13%	45%

体からは *E* 体オレフィンが選択的に生成することからフェニルセレン酸の脱離は立体特異的 *syn*-脱離であることが確められた²³⁾。

Jones らはセレンに関してジアステレオメリックなステロイドのセレンオキシド誘導体(1c, 1d)を合成した際、これがヘキサン中、室温で速やかに分解し、95%の収率で7位の水素が脱離した(2)とセレン酸を与えることを報告した(式[2])¹⁵⁾。対応するスルホキシド(1e, 1f)の分解に関してはすでに知られており、*S* 体

(1f) はトルエン中 100°C で(2)を与えるのに対し、*R* 体(1e)はその条件ではほとんど分解しない。スルホキシド¹⁶⁾で知られているスルフェン酸の *syn*-脱離反応が相当するセレンオキシド¹⁷⁾ではより温和な条件で進行する。

一方 Sharpless らは²⁰⁾β-位に水素を有するアルキルフェニルセレンオキシドが温和な条件でオレフィンを生成することを利用してエポキシドからアリルアルコールの合成を報告した(式[3])。フェニルセレンアニオンは

求核的にエポキシドを開環しβ-ヒドロキシセレンニドを与える(a)。これを単離することなく過剰の過酸化水素で酸化すると不安定なセレンオキシドを経て(b)、*E*-アリルアルコールを98%の収率で与える(c)。このような温和な条件でフェニルセレンオキシドの脱離反応を利用するC-C二重結合形成の有機合成反応が展開されているが^{24-42a, 44, 45, 67, 72)}、合成のどの段階で脱離させようとする水素の結合した炭素の隣の炭素にPhSe-基またはPh-Se(=O)-基をいかに導入するかという点が重要である。Ph-Se-基を導入するにはすでに述べたPhSe⁻を用いる場合、PhSe⁺を用いる場合およびその他の場合に大別される。

2.1.1. PhSe⁺X⁻を用いる反応 Sharpless らは([4a]式)によって得られる求電子的なPhSeCl^{32, 33)}を用いる反応を報告した(式[4b])。

一般にこの方法によるケトン、アルデヒドからのエノンの合成はあまり好収率でない。しかし次のα,β-不飽和エステル合成の例でわかるようにカルボニル化合物をリチウムアミドでリチウムエノラートとした後PhSe⁺を反応させSe-C結合を形成させると高収率になる場合

Table 2 Yields of R-CH=CH-COOEt

R	Path A	Path B	Path C
R=Ph	80	78	65
R=CH ₃	83	89	60
R=n-C ₉ H ₁₉	79	82	

が多い(式[5])および表2³²⁾。なお式[5]中の(3)の合成は式[6]によるものである。

この方法により、花の受粉誘引物質であるオクタデカ-(E, 2Z, Z) 9,12-トリエン酸(4)のメチルエステルが合成された³²⁾。

次にリチウムエノラートや銅エノラートと PhSeX との反応による α, β-不飽和カルボニル化合物の合成例をあげる(式[7]~[11])。なお式[10]で同じ分子内に PhSeO

リチウムエノラートを用いた合成

銅エノラートを用いた合成²⁸⁾

基と PhSO 基とがある場合には PhSeO-基の方が選択的に脱離していることがわかる。

PhSe⁺X⁻ の重要な反応として C=C, C≡C に対する求電子トランス 1,2-付加反応がある。たとえば Sharpless らは PhSeX (X=Cl, Br, OAc) を用い、オレフィンからアリルアルコール、アリルアセテート、アリルエー

Table 3 Direction of Elimination

X	(6):(7)	X	(6):(7)
OH	99.8:0.2	OCH ₃	98:2
OAc	97:3	Cl	51:49

テルの合成を行なった(式[12]~[14])³⁹⁾。なお付加物(5)を水、酢酸、メタノールの存在下直ちに酸化したとき(6)(7)の混合物を与えるが、その比は表3に示した通りである。X=Clの場合、脱離の方向はほとんど等しくなる。

式[15]で得られるフェニルセレネニルトリフルオロアセテート^{25, 104)}は0°Cで瞬時にアセチレン、オレフィンに1,2-付加する(式[16])。

2.1.2. (PhSe)₂ を用いる反応 これはカルバニオンで Se-Se 結合を開裂し C-Se 結合を生成する反応を利用するものである(式[17]⁴⁵⁾, 式[18])^{35~38)}。なお式[18]に

示したように α -メチレンラクトンの生成はフェニルセレンオキシドの *syn*-脱離が有利な場合はほぼ定量的である。

2.1.3. その他の反応 トリ-*n*-ブチルホスフィン存在下、一級アルコールと *o*-ニトロフェニルセレンシアネートとを THF またはピリジン中室温で反応させ、高収率で対応するアルキルアリールセレニドを与える反応が Grieco らによって報告された (式 [19])⁴⁰⁾。これはまず生

変換することなくアリールアルキルセレニドに誘導できるので、有機合成上有用であろう。

Reich ら⁵⁷⁾ は式 [21] の反応によって得られるベンゼンセレネンアミドを用いる合成反応を報告した。スルホ

ンアミドが活性メチレン化合物である β -ジカルボニル化合物と反応すると同様⁵⁹⁾ ベンゼンセレネンアミドも β -ジカルボニル化合物と反応する。すなわち 2-ホルミルシクロヘプタノンは PhSeNEt₂ や PhSeN(*i*-Pr)₂ によりセレネニル化され、これを 2 倍当量の H₂O₂ で処理すると β -ジカルボニルエノンが 74% の収率で得られる (式

[22])⁵⁷⁾。式[23]で示されるように優れた Michael 受容体の α , β -エノンはベンゼンセレンジアミドと反応しセレンアミノ化物(11)を与える⁵⁷⁾。これを *m*-クロロ過安息香酸(*m*-CPBA)で酸化すると(12)のアリルアミンが主生成物として得られる。(14)は脱離によって生成したPhSeOHと(13)との反応でできるものと考えられる。またアセチレンジカルボン酸ジメチルエステル(15)^{60~62)}とベンゼンセレンジアミド(16)との反応⁵⁸⁾も試みられ(式[24]), スルフェンアミドとの反応性の対比の結果セレンアミド

の付加はスルフェンアミドよりずっと温和な条件でおこなうことが示された。

2.1.4. フェニルセノオキシドを用いる反応 Reichらはフェニルセノオキシ基のついた炭素上の水素をリチウムアミドでリチウム化し^{29~31, 72)}, 続いてこれとハロゲン化物, エポキシド, アルデヒドまたはケトンと反応させ新しい炭素結合を形成させた後, PhSeOHを脱離させ, オレフィン, ジエン, アリルアルコール, エノン等を合成している。式[25]にジエンおよびアリルアルコールの合

成例を示す。カルバニオンを経るこの反応では用いるセノオキシドを合成する際にセレニドを H_2O_2 で酸化できないので, *m*-クロロ過安息香酸で酸化する(式[23], 式[23'])。

Table 4 Decomposition of Aryl Cyclohexylmethyl Selenoxide

Ar	Temp (°C)	Time (hr)	yield (%)
C_6H_5	25	9.5	47
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	25	48	46
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	25	9.5	85
$o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	25	9.5	92

なお β -脱離ができないフェニルセノオキシドの場合, たとえばベンジルフェニルセノオキシドは分解してベンズアルデヒドとジフェニルジセレニドを与える(式[26])⁸³⁾。

2.1.5. 置換フェニルセノオキシドの置換基効果³⁴⁾

フェニルスルホキシド($\text{PhS-R}'$)の熱分解脱離反応は電子吸引性置換基を有するアリールスルホキシドの方が電子供与性置換基を有するものより速く進行することが知られている。これに対しアリールセノオキシドの脱離

の際も同様の傾向が示された。脱離するPhSe-基が一級炭素についている場合⁴⁶⁾とか, アルキル鎖の β 位もしくは α 位に置換基がある場合などこの置換基効果は著しくより好ましい結果が得られる(式[27], 表4), (式[19])。

2.1.6. 合成反応への利用 最近 Grieco ら^{35~42, 53~56)}は抗腫瘍性物質であるセスキテルペン Vernolepin (17)⁴⁷⁾

の全合成⁴²⁾に成功しており、その途中いくつかの段階でセレンオキシドの *syn*-脱離反応を利用している。なお Vernolepin 中に存在するような α -メチレンラクトン骨格に PhSe^- の Michael 付加反応で PhSe -基を導入するこ

とができるが、これを酸化し $\text{PhSe}=\text{O}$ -基にして脱離反応をおこなうとメチレン部が再生されるので *retro*-Michael 反応が成立する。結果的に α -メチレンラクトンの保護基として PhSe^- 基を用いたことになる(式[28])³⁶⁾。

2.2. フェニルセレンオキシドの [2,3] シグマトロピー

一般に $\text{PhSe}=\text{O}$ -基がアリル位

にあるとき、*syn*-脱離と充分競争できる速さで [2,3] シグマトロピー転位⁹²⁾を経て脱離反応が進行する(式[29])^{16, 19, 21, 22, 23, 90, 91)}。

たとえば Reich らはフェニルセレンアリルリチウム化合物をアルキル化した後、酸化し [2,3] シグマトロピーを行わせ、アリルアルコールやエノンの優れた合成反応を報告している(式[30])。なおアリルスルホキシドの反応に関しては Evans らの総説⁷⁹⁾がある。

2.3.1. セレニウム塩またはセレニウムイリドを用いる合成

セレンのイリドは 1967 年 Lloyd らによって最初に合成された(式[31])^{76, 77)}。その後安定なセレニウムイリドの合成法としてモノセレニジクロリド (19)

* 反応後 Ac_2O 添加

.....[30]

と活性メチレンとの反応(式[32])⁷⁸⁾, セレニウムイミド(20) 活性メチレン化合物との反応(式[33])^{87, 85, 86)}が示された。安定なセレニウムイリドであるジアセチルメチレンジフェニルセレスラン($\text{Ph}_2\text{Se}=\text{C}(\text{COMe})_2$)についてはX線構造解析がなされている⁷⁹⁾。なおセレスラン(Selenurane)はスルファン(Sulfurane)に相当する呼び方で4置換のセレン(IV価)化合物をさす。Gosselckらはセレニウム塩(21)よりイリド(22)を合成し, Michael受容体(23)との反応でシクロプロパン誘導体(24)の合成を行った(式[34])⁸⁰⁾ [収率81~91%]。塩基のNaOHが過剰のとき(24)-cis体と(24)-trans体の混合物が, 塩基が少ないとき cis-体のみが, また単離したイリド(22)とベンジリデンアセトフェノン(23)との反応では trans-体のみが得られる。

Krief らもイリド(25)とカルボニル化合物との反応によるエポキシド類の合成反応を報告している(式[35])⁶⁸⁾。またβ-ヒドロキシセレンド(26)をヨウ化メチル銀フルオロボラートまたはジメチル硫酸でβ-ヒドロキシセレンニウム塩(27)とし室温でt-ブトキシカリウムとDMSO中で反応させるとメチルフェニルセレンドが脱離しエポキシドが60~80%の収率で得られる(式[36])⁶⁹⁾。この反応過程で通ると考えられるベタイン構造中間体(28)はセレニウムイリド(29)がカルボニル化合物に付加

X=I, Br

90%

(27) X = I, BF₄⁻ or MeSO₃⁻

60~80%

(29)

したものと同じである。

玉垣らは、セレンニウムイリドとトリフェニルホスフィンの反応(式[37])⁸⁸⁾や触媒量のテトラメチルチオ尿素存在下のセレンニウムイリドの分解反応(式[38])⁸⁹⁾

R=COOMe
R=CN

などを報告している。

2.3.2. セレノールを用いる合成 同族化合物であるフェニルメチルエーテル、フェニルメチルスルフィド、およびフェニルメチルセレニドと *n*-ブチルリチウムとの反応生成物には差異がある^{63, 63a)}, すなわち酸素、硫黄化合物の場合メチル基の炭素-水素結合⁶⁴⁾が開裂するのに対し(式[39]), セレン化合物の場合炭素-水素の結合は開裂せずフェニル炭素とセレンの結合が切れる(式[40])。

そこで Seebach らは PhSeCH₂Li を合成するのにフェニルセレノールをホルムアルデヒドと反応させ生成したビス(フェニルセレノ)メタン(30)とブチルリチウムとのメタル交換で PhSeCH₂Li (31) を生成し、ベンゾフェノンと反応させることによりアルコール(32)として確認している(式[41])⁶⁵⁾。ところでビス(フェニルセレノ)メタン(30)とリチウムジイソブチルアミドとの反応では

(30) のメチレンの水素がリチウム化されることをベンゾフェノンと反応させアルコール(33)として確認している。

このメタル交換反応を利用し Krief^{43, 44, 66, 67, 70)} らは酸性条件下、ケトン、アルデヒドと PhSeH との反応で得られるジフェニルセレノアセタール(34)を *n*-ブチルリチウムと反応させフェニルセレノカルバニオン(35)を作り、これを用いて新しい炭素-炭素結合を形成させた後(たとえばケトンと反応させると(36)を与える), すでに述べたように酸化しフェニルセレノオキシドの脱離反応や、オニウム塩(イリド)を経由する反応を利用し種々の有機合成を行っている(式[42]^{71a)}。また式[42]中の β-フェニルセレノアルコール(36)を① *p*-トルエンスルホン酸/ペンタン還流, ② 過塩素酸/エーテル(25°C)または③ トリエチルアミン存在下無水トリフルオロ酢酸/ジクロロメタンの条件で処理しオレフィンを得ているが, これは形式的に2種類のカルボニル化合物からオレフィンを合成する Wittig 反応に対応するものであり, たとえば式[43]のよ

うに4置換オレフィンの合成も行われている。なお式[43]中の β -ヒドロキシセレンド(36')はアセトンとメチルセレンールの反応に続いて n -ブチルリチウムで金属交換しカルボニル化合物と反応させたものである。 β -ヒドロキシセレンド(36')はエポキシドとセレンールとの反応でも得られるので上にのべた①, ②または③の処理をするとエポキシドより脱酸素してオレフィンを生成する(式[44])。また(35')をトリメチルクロシランと反応させ、ついでブチルリチウムで処理すると、高収率で α -シリルカルバニオン(37)を生成し、これより式[45]の過程でオレフィンに導くことができる⁶⁷⁾。

2.4. セレンイミド化合物によるアミノ化合物合成反応 二酸化セレンと同じ4価のセレン化合物である四塩化セレン(SeCl_4)と一級アミンとの反応(式[46])で得られるセレンイミド化合物(38)を用いるオレフィン、アセチレン類のアミノ化反応が Sharpless らによって報告された⁹⁵⁾。

セレンイミド化合物を得るより簡単な方法はクロラミン T(TsNClNa)とSeとの反応によるものである(式[47])。

さてこうして得られたセレンイミド化合物はオレフィン、アセチレン類のアリル位アミノ化反応を行い、また1,3-ジエンには1,2-ジアミノ化反応を行うことが Sharpless らによって報告された。たとえば式[48]に β -ピネンのアリル位アミノ化反応を示す。その反応過程について

て Sharpless らは SeO_2 によるオレフィン酸化の場合と同様の機構^{92, 93, 94)}, すなわちエン反応に続く [2, 3] シグマトロピー反応を経るとしている。式 [49] に示した硫黄

イミド化合物(40)によるメチレンシクロヘキサシ(41)ののアリル位アミノ化反応と同様の機構と考えられる⁹⁶⁾。

つぎに 1,3-ジエン類の 1,2-ジアミノ化反応をシクロヘキサジエンを用いて行った結果を示す (式 (50)⁸¹⁾。

2.5. セレノケトンの合成とその反応

一般にセレノケトンやセレノアルデヒドはオリゴマーとして存在するが最近単量体のセレノケトン(42)が式[51]に従って合成単離された。ジ-*t*-ブチルケトンのジフェニルホスホラニリデンヒドラゾン(43)とセレンとをトリ-*n*-ブチルアミン存在下、窒素中 120°, 20 時間反応させ、ジ-*t*-ブチルセレノケトン(42)を 35% の収率で得た(式[51])。この

セレノケトンは 150°でも安定であり, *m*-クロロ過安息香酸で酸化するとジ-*t*-ブチルケトンおよびセレンとな

る(式[52])。これは対応するジ-*t*-ブチルチオケトン(44)⁹⁹⁾が *m*-クロロ過安息香酸酸化でスルフィン(45)として単離されるのと同対照的である(式[52a])。ジ-*t*-ブチルセレノケトンはジフェニルジアゾメタンと 0°で反応し 73% の収率で 1,3,5-セレナジアゾール(46)を与

え, 加熱すると窒素とセレンが脱離し 1,1-ジ-*t*-ブチル 2,2-ジフェニルエチレン(47)を与える(式[53])。この反応は立体的に混み合ったオレフィンを合成する一つの方法となる可能性がある。

K. U. Ingold らはジ-*t*-ブチルセレノケトンにラジカル種が付加し生じたセレノアルキルラジカル(48)に *e. s. r.* を用いてラジカル種の研究を行っている(式[54])。

最近, 吉田らは, ジアミノシクロプロペンセロン(49)の合成について報告している(式[55])¹⁰¹⁾。

2.6. エピセレニドを経ると考えられる反応

エポキシ化合物から相当するオレフィンへの変換は, 合成あるいは構造決定などにおいて重要な反応である。エピセ

レニドに関する研究は比較的少なく、原子状セレンとオレフィンとの直接反応¹⁰²⁾でエピセレニド(50)の生成することがスペクトル分析の結果をもとに報告されている(式[56])¹⁰³⁾。また有機セレン化合物の閃光分解の過程で

エピセレニドの生成が示唆されている。

最近、有機合成反応の過程でエピセレニド中間体を経るものと考えられる反応がある。たとえば式[57]のようにトリフルオロ酢酸存在下エポキシドをトリフェニルホスフィンセレニドと反応させると立体特異的にオレフィンが生成する¹⁰⁶⁾。同一条件下、ホスフィンセレニドの

代りにトリフェニルホスフィンスルフィドを用いると、エプスルフィド(52)が単離される^{105, 107)}。立体特異的にオレフィンを与える前駆体はエピセレニド(51)で、これは熱的に不安定なので分解してオレフィンとセレンになる。これと類似の反応でエポキシド、エプスルフィドをオレフィンに立体特異的に還元する反応がある(式[58])

～式[60]。3-メチル-2-セノベンゾチアゾール(53)ではエピセレニド(54)を経てオレフィンに至る¹⁰⁸⁾。一方、3-メチルベンゾチアゾール-2-チオン(55)ではエプスルフィド(56)が安定に単離される(式[59])¹⁰⁹⁾。また弱アルカリ性条件下エポキシドはセレノシアン酸カリウムと反応して高収率で対応するオレフィンを与える(式[60])⁸⁴⁾。トランス-スチルベンオキシドを水-メチルアルコール(1:10)溶媒中、セレノシアン酸カリウムと65°, 2.5時間反応させると定量的にトランス-スチルベンが得られる。

2.7. SeF₄を用いる有機フルオロ化合物の合成反応

G.A.Olah¹¹⁶⁾らは、SeF₄(57)をフルオロ化剤として用いた合成反応を報告している。SeF₄は次式によって合成される(式[61])。

CH_2Cl_2 , $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ などの溶媒中 SeF_4 (57) はケトン, アルデヒドのカルボニル炭素をフルオロ化し, geminal ジフルオロ化物を65~100%の収率で与える(式[62])。

SF_4 でも同様の反応が起こる^[111, 112]が要する条件は苛酷で, たとえばベンゾフェノンを経フェニルジフルオロメタンにするとき SF_4 では 180° , 6時間で97%の収率で得られるのに対し, SeF_4 では 40° , 2時間で99%の収率である。

さて SeF_4 はピリジンと $\text{SeF}_4 \leftarrow \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ のような錯体を形成する。これはカルボン酸またはアルコールの水酸基をフルオロ化する際生成するフッ化水素をピリジンが補足するのでフルオロ化がうまく進行し有効である(式[63a], 式[63b])。

本反応の活性種はセレンと一酸化炭素との反応で生成するセレン化カルボニル(SeCO)であると考えられる。SeCOは金属セレンと一酸化炭素との高温直接反応(600~700°)で生成する mp-122°, bp-22.9°/725 Torr. の化合物で、同族の二酸化炭素(O=C=O), 硫化カルボニル(S=C=O)と比較するとセレンと炭素との二重結合が4pπ-2pπ結合よりなっているためその反応性が極めて高いことが予想される。このセレン化カルボニルの有機合成化学への利用は全くなされていなかった。高温反応で合成単離したSeCOは-78°の低温でも脂肪族、芳香族一級アミンと反応し、続いて酸素で酸化すると等モル量の尿素誘導体、セレン、水を生成する(式[67])。

さて式[65]に従って中間体は酸素酸化でセレンを再生する。反応系内に過剰のアミン、一酸化炭素が存在すると式[64]の反応が進行する。すなわち触媒量のセレン存在下、アミン、一酸化炭素、酸素の反応で用いたアミンに対し定量的に尿素誘導体、水が生成する(式[68])。

3.1.2 反応中間体セレンノールカルバミン酸アミン塩の反応：非対称尿素、カルバメートの合成 式[64]に従って得られたセレンノールカルバミン酸アミン塩(59)に最初用いたアミンと別種のアミン、たとえばピペリジンを反応させると非対称の尿素誘導体が高収率で得られる(式[69])¹¹³⁾。

前項で述べた尿素誘導体合成反応はアルコール中でも進行する。中間体の塩とアルコールが反応すればカルバメートが生成するはずであるが、一般にアルコールの方がアミンより求核性が低く、この条件でカルバメート合成はできない。そこで式[70]のようにアミン、セレン、三級アミンのトリエチルアミン、一酸化炭素の反応で得られるセレンノールカルバミン酸塩(62)を合成しこれをアルコール分解するとカルバメートが得られた(式[70])¹¹⁶⁾。

アルコールの代わりにナトリウムアルコキシド(NaOR')を用いるとカルバメートの収率はさらに向上する。

3.1.3. 複素環状化合物の合成 二官能基を有するアミンたとえばエタノールアミン、チオエタノールアミン類は、セレン触媒により、一酸化炭素でカルボニル化され、環状カルバメート、環状チオカルバメート(63)を与える(式[71])¹¹⁷⁾。

メチレン鎖が長くなると中間体セレンノールカルバミン酸([Et₃NH]⁺[HX-(CH₂)_nNH-COSe]⁻)の分子内環化反応と競争して中間体ともう一分子のアミンの反応が起こり(式[72])、尿素誘導体得られる。

中間体セレンノールカルバミン酸の分子内環化が有利な反応条件では高収率でヘテロ環化合物が合成される。

ところで、Klaymanらはセレン化水素(H₂Se)¹¹⁸⁾を用いてS-S結合の-S-Hへの還元反応を報告している(式[73])¹³⁴⁾。

すでに述べたセレンを用いるアミンのカルボニル化反応の系はセレン化水素を副成する。Kochらはこのことを利用し次式で示すジスルフィドの還元の開裂を含むアミン、一酸化炭素の反応によるチオカルバメート類の合成を報告している(式[74])¹¹⁹⁾。

3.1.4. 脂肪族二級アミンからの尿素合成 脂肪族二

級アミンたとえばジメチルアミンやピペリジンは3.1.1.で述べた反応条件で一般アミンと同様, 相当する尿素の合成が可能である。しかし同じ二級アミンのジエチルアミン, セレン, 一酸化炭素の反応により生成するセレノールカルバミン酸(64)を酸素酸化したところ, 対応するテトラエチル尿素(65)は全く得られず, ビス(N,N-ジエチルカルバモイル)ジセレニド(66)が定量的に得られた(式[75])¹¹⁵⁾。

これはセレノールカルバミン酸(64)のカルボニル炭素に対するジエチルアミンの求核攻撃がおこらず, 酸素酸化で生じたカルバモイルセレニドラジカルのカップリングにより生じたものである。ピペリジンやジメチルアミンからのセレノールカルバミン酸も酸化条件を適当に選ばば対応するビスカルバモイルジセレニドを与える。

さてこのカルバモイルジセレニド類(67)は120°付近で熱分解しセレンを一つ脱離してビスカルバモイルモノセレニド(68)を与える。さらに180°位でモノセレニドは分解しテトラアルキル尿素(69)を与える(式[76])¹¹⁵⁾。

4置換尿素(69)の一般的な合成法としては, 式[76]の熱分解の方法によることになる。過剰のアミン存在下で熱分解を行えば収率は高い。

3.1.5. セレン触媒によるその他のアミンのカルボニル化反応 ヒドラジン誘導体^{120, 121)}, アミノ酸エステルなどについてもセレン触媒によるカルボニル化反応が常温常圧の温和な条件で進行する。N,N-ジメチルヒドラジン(70)を例にとり, カルボノヒドラジド(72), セミカルバジド(73), カルバゼート(74)の合成反応を示す(式[77])¹²⁰⁾。

アジリジン類たとえばエチレンイミンは同様に反応し主鎖にセレンを含むポリセレノカルバメート(75)を与える(式[78])¹²²⁾。

3.2 セレン触媒存在下, 一酸化炭素, 酸素とアルコールの反応による炭酸エステル類の合成^{123, 124)} アルコールと二酸化炭素のエステルであるカーボネート生成系は常温常圧ではほとんど原系にかたよっている(式[79])。

同様の条件下, CO₂とRONaは反応し, ナトリウムモノアルコキシカーボネート(76)を与えるが, ジアルキルカーボネートは与えない。硫化カルボニルも同様である(式[80])。

セレンと一酸化炭素の高温直接反応で合成したセレン化カルボニル(SeCO)とナトリウムアルコキシドの反応では定量的にジアルキルカーボネートが生成した(式[81])。

さて, 比較的強い塩基が存在すると, SeとCOとは常温常圧の温和な条件でセレン化カルボニル(SeCO)を生成し求核試薬との*in situ*の反応が可能となる。

無定形または金属セレンとナトリウムエトキシド, エタノールのTHF溶液を室温で激しくかくはんしながら, COを反応させる。生成物はジエチルカーボネートで収率はセレンに対し定量的であった(式[82])。

NaSeHはアルコールと次の平衡にあり, 酸素酸化するとセレンを与える(式[83])。

同様に種々のアルコールからの対応するカーボネート合成もセレン触媒によりすすめることができる(式[84])¹²⁴⁾。

エチレンカーボネートのような環状カーボネートの合成も高収率で行える(式[85])¹²⁴⁾。ジチオール、モノチオールエチレンカーボネートは出発物にナトリウム塩を用いなくてもトリエチルアミンを助触媒とすれば接触的に合成可能である(式[86], [87])¹²⁵⁾。

本節で述べたセレン触媒によるアルコキシド類のカルボニル化反応の過程を示す(式[88])。ジアルキルカーボネートの前駆体ナトリウムカルボノアルコキシド($\text{NaSe}-\text{C}(\text{OR})_2$)はハロゲン化アルキルとの反応で $\text{R}'\text{Se}-\text{C}(\text{OR})_2$ が

生成したことより確認した。

3.3. まとめ 以上述べたセレン触媒によるカルボニル化反応では、セレンが $\text{Se}(0)$ 価と $\text{Se}(-II)$ 価の間の酸化還元サイクル中で温和な条件下、高選択的に働いていると考えられる(式[89])。

3.4. セレンを酸化剤とする反応。ホルムアミド、ギ酸エステル類のホルミル水素の酸化反応 塩基が存在するとセレンは温和な条件下で、酸化剤として働くことを述べた。非プロトン性極性溶媒のDMF(ジメチルホルムアミド)中セレンとアルコキシドアニオンとの相互作用の検討のとき、N,N-ジメチルカーバメート(77)の生成が見い出された(式[90])¹²⁶⁾。

すなわち、ホルミル基の水素がセレンで酸化されアルコキシドアニオンで置換されている。同様のホルミル水素の酸化反応はギ酸エステル類でも進行した。たとえばギ酸エチル、ナトリウムエトキシド、セレンは窒素雰囲気下1気圧、室温で反応し、セレンに対し定量的にジエチルカーボネートを与える(式[91])¹²⁷⁾。

3.5. セレン化水素の生成とその反応 3.3のまとめで述べたようにアミン、アルコールのカルボニル化反応は、セレン化水素およびそのナトリウム塩の生成反応でもある(式[92])。

セレン化水素およびその塩は有機セレン化合物合成において重要である。この系にハロゲン化アルキルを共存させることによりジアルキルモノセレンドやジアルキルジセレンドも高収率で合成される。またニトロベンゼン類を共存させるとニトロベンゼン類はセレン化水素により還元されアニリン誘導体となる。

セレン化水素はギ酸と同程度の解離定数をもつ酸である。式[93]の反応で得たセレン化水素のトリエチルアミン塩(78)はCOによる芳香族アミンのホルミル化の優れた触媒となる(式[97])¹²⁸⁾。

そのホルミル化の反応過程はセレノールギ酸を通るものと考えられる(式[95])。

4. Organic Metal

有機化合物よりなる電荷移動錯体はその光、電気物性にもとずき有機半導体、あるいは、金属性有機物として大きな関心を集めている。1973年テトラチオフルバレン (TTF) と電子受容体のテトラシアノ-*p*-キノジメタン (TCNQ) との電荷移動錯体 (79) が合成された¹³⁵⁾。その電子供与体 TTF の硫黄をセレンで置換したテトラセノフルバレン (TSF) と TCNQ との電荷移動錯体 (80)¹⁴⁰⁾ は室温でグラファイトに匹敵する電気伝導性を有し、 -40°K でその電気伝導度が最大となることが見出された。

この新しい Donor であるセレン化合物類の合成および適当な Acceptor と電荷移動錯体としたときの物性に関する結果が蓄積されつつあるが, ここではテトラセレンフルバレン (82) のいくつかの合成経路を示す (式 [96]¹⁴⁰⁾, 式 [97]¹⁵⁴⁾)。Organic Metals の合成^{139, 159, 160)}と物性^{136, 138)}に関しては総説, 報文などを参照されたい。

5. おわりに

以上セレンを用いる有機合成について筆者らの研究を含め最近の進歩を紹介した。セレンには毒性がありその取扱いは慎重を要するが、近時セレンに発ガン防禦作用および重金属解毒作用のあることが指摘されており、今後各分野での利用の進展が期待される。

(昭和 52 年 6 月 11 日受理)

文 献

- 1) D. H. Reid, Ed., "Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium", The Chemical Society, Vol. 1 (1970), and Vol. 2 (1973)
- 2) D. L. Klayman, W. H. H. Günther, Ed., "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology" John Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1973)
- 3) R. A. Zingaro, W. C. Cooper, Ed., "Selenium", Van Nostrand Reinhold Company, N. Y. (1974)
- 4) M. Schmidt, W. Siebert and K. W. Bagnall, Ed., "The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium, and Polonium" Pergamon Press, Oxford (1975)
- 5) *Chemica Scripta*, **8A**, (1975), The Royal Swedish Academy of Sciences
- 6) G. N. Schrauzer, *Chemica Scripta*, **8A**, 108 (1975)
- 7) W. G. Hoekstra in "Trace Element Metabolism in Animals. 2" (Ed., W. G. Hoekstra, J. W. Suttie, H. E. Ganther and W. Mertz), University Park Press, Baltimore (1974)
- 8) M. Kasuya, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **35**, 11 (1976); Sangyo Igaku, **16**, 560 (1974)
- 9) K. Schwarz, C. M. Foltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3292 (1957)
- 10) K. Schwarz, K. D. Pathak, *Chemica Scripta*, **8A**, 85 (1975)

- 11) Smedslund, Finska Kemistamf. Medd., **41**, 13 (1932)
- 12) G. Ayrey, D. Barnard, D. T. Woodbridge, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2089
- 13) O. K. Edwards, W. R. Gaythwaite, J. Kenyon, H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2293
- 14) M. L. Bird, F. Challenger, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 570
- 15) D. N. Jones, D. Mundy, R. D. Whitehouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 86
- 16) C. A. Kingsbury, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1810 (1960)
- 17) R. Walter, J. Roy, *J. Org. Chem.*, **36**, 2561 (1971)
- 18) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7154 (1972)
- 19) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Org. Chem.*, **37**, 3973 (1972)
- 20) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2697 (1975)
- 21) A. C. Cope, E. M. Acton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 355 (1958)
- 22) A. C. Cope, E. Ciganek, J. Lazar, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2591 (1962)
- 23) K. B. Sharpless, M. W. Young, R. F. Lauer, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1979
- 24) D. L. J. Clive, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 695
- 25) D. L. J. Clive, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 100
- 26) R. H. Mitchell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 990
- 27) H. J. Reich, I. L. Reich, J. M. Renga, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5813 (1973)
- 28) H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Org. Chem.*, **39**, 2133 (1974)
- 29) H. J. Reich, F. Chow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 790
- 30) H. J. Reich, S. K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3250 (1975)
- 31) H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5434 (1975)
- 32) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6137 (1973)
- 33) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Org. Chem.*, **39**, 429 (1974)
- 34) K. B. Sharpless, M. W. Young, *J. Org. Chem.*, **40**, 947 (1975)
- 35) P. A. Grieco, M. Miyashita, *J. Org. Chem.*, **39**, 120 (1974)
- 36) P. A. Grieco, M. Miyashita, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1869
- 37) P. A. Grieco, J. J. Reap, J. A. Noguez, *Synthetic Commun.*, **5**, 155 (1975)
- 38) P. A. Grieco, C. S. Pogonowski, S. Burke, *J. Org. Chem.*, **40**, 542 (1975)
- 39) P. A. Grieco, K. Hiroi, J. J. Reap, J. A. Noguez, *J. Org. Chem.*, **40**, 1450 (1975)
- 40) P. A. Grieco, S. Gilman, M. Nishizawa, *J. Org. Chem.*, **41**, 1485 (1976)
- 41) P. A. Grieco, *Synthesis*, **1975**, 67
- 42) P. A. Grieco, M. Nishizawa, S. D. Burke, N. Marinovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1612 (1976)
- 43) W. Dumont, P. Bayet, A. Krief, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **13**, 804 (1974)
- 44) J. N. Denis, W. Dumont, A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 453
- 45) D. N. Brattesani, C. H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2279
- 46) R. D. Clark, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **41**, 1396 (1976)
- 47) S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim, *J. Org. Chem.*, **34**, 3903 (1969)
- 48) B. M. Trost, W. P. Conway, P. E. Strege, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7165 (1974)
- 49) B. M. Trost, T. N. Salzmänn, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6840 (1974)
- 50) B. M. Trost, T. N. Salzmänn, *J. Org. Chem.*, **40**, 148 (1975)
- 51) J. L. Herrman, M. H. Barger, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7923 (1973)
- 52) H. J. Reich, J. M. Renga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 135
- 53) P. A. Grieco, K. Hiroi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1317
- 54) P. A. Grieco, K. Hiroi, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1831
- 55) P. A. Grieco, J. J. Reap, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1097
- 56) P. A. Grieco, C. S. Pogonowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 72
- 57) H. J. Reich, J. M. Renga, *J. Org. Chem.*, **22**, 3313 (1975)
- 58) H. J. Reich, J. M. Renga, J. E. Trend, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2217
- 59) T. Mukaiyama, S. Kobayashi, T. Kumamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 5115
- 60) E. Winterfeldt, H. Preuss, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **4**, 689 (1965)
- 61) K. Herbig, R. Huisgen, H. Huber, *Chem. Ber.*, **99**, 2526, 2546 (1966)
- 62) R. Huisgen, B. Giese, H. Huber, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1883, 1889
- 63) D. Seebach, N. Peleties, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **8**, 450 (1969)
- 63a) D. Seebach, N. Peleties, *Chem. Ber.*, **105**, 511 (1972)
- 64) T. L. Cottrell, "The Strength of the Chemical Bond" 2nd Ed., Butterworths, London, p. 275 (1958)
- 65) D. Seebach, A. K. Beck, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **13**, 806 (1974)

- 66) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **15**, 161 (1976)
- 67) J. Remion, W. Dumont, A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, **1976** 1385
- 68) W. Dumont, P. Bayet, A. Krief, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **13**, 274 (1974)
- 69) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **14**, 350 (1975)
- 70) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **15**, 161 (1976)
- 71a) D. V. Ende, W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem. internat. Ed.*, **14**, 700 (1975)
- 71b) D. V. Ende, A. Krief, *Tetrahedron Lett.*, **1976** 457
- 72) H. J. Reich, *J. Org. Chem.*, **40**, 2570 (1975)
- 73) D. Arigoni, A. Vasella, K. B. Sharpless, H. P. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7917 (1973)
- 74) H. P. Jensen, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **40**, 264 (1975)
- 75) D. A. Evans, G. C. Andrews, *Accounts. Chem. Res.*, **7**, 147 (1974)
- 76) D. Lloyd, M. I. C. Singer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967** 390
- 77) D. Lloyd, *Chemica Scripta.*, **8A**, 14 (1975)
- 78) N. N. Magdesieva, R. A. Kandgetcyan, A. A. Ibragimov, *J. Organometal. Chem.*, **42**, 399 (1972)
- 79) K. T. H. Wei, I. C. Paul, M.-M. Y. Chang, J. I. Musher, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4099 (1974)
- 80) W. W. Lotz, J. Gosselck, *Tetrahedron*, **1973** 917
- 81) K. B. Sharpless, S. P. Singer, *J. Org. Chem.*, **41**, 2505 (1976)
- 82) K. B. Sharpless, D. W. Patrick, L. K. Truesdale, S. A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2305 (1975)
- 83) I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone, J. H. Varley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976** 61
- 84) J. M. Behan, R. A. W. Johnstone, M. J. Wright, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975** 1216
- 85) S. Tamagaki, K. Sakaki, S. Oae, *Tetrahedron Lett.*, **1974** 1059
- 86) S. Tamagaki, S. Oae, K. Sakaki, *Tetrahedron Lett.*, **1975** 649
- 87) S. Tamagaki, K. Sakaki, *Chem. Lett.*, **1975** 503
- 88) S. Tamagaki, I. Hatanaka, K. Tamura, *Chem. Lett.*, **1976** 81
- 89) S. Tamagaki, I. Hatanaka, *Chem. Lett.*, **1976** 301
- 90) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Org. Chem.*, **37**, 3973 (1972)
- 91) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7154 (1972)
- 92) D. Arigoni, A. Vasella, K. B. Sharpless, H. P. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7917 (1973)
- 93) H. P. Jensen, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **40**, 264 (1975)
- 94) K. B. Sharpless, K. M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 300 (1976)
- 95) K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 269 (1976)
- 96) K. B. Sharpless, T. Hori, *J. Org. Chem.*, **41**, 176 (1976)
- 97) K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, *J. Org. Chem.*, **41**, 177 (1976)
- 98) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. B-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975** 539
- 99) D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr., I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1974**, 1794
- 100) J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976** 205
- 101) Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975** 359
- 102) A. B. Callear, W. J. R. Tyerman, *Trans Faraday Soc.*, **61**, 2395 (1965); *ibid.*, **62**, 371 (1966)
- 103) W. J. R. Tyerman, W. B. O'Callaghan, P. Kebarle, O. P. Strausz, H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4277 (1966)
- 104) H. J. Reich, *J. Org. Chem.*, **39**, 428 (1974)
- 105) D. L. J. Clive, C. V. Denyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973** 253
- 106) T. H. Chan, J. R. Finkenbine, *Tetrahedron Lett.*, **1974** 2091
- 107) T. H. Chan, J. R. Finkenbine, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2880 (1972)
- 108) V. Calo, L. Lopez, A. Mincuzzi, G. Pesce, *Synthesis*, **1976** 200
- 109) V. Calo, L. Lopez, L. Marchese, G. Pesce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975** 621
- 110) G. A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 925 (1974)
- 111) W. R. Hasek, W. C. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 543 (1960)
- 112) W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 551 (1960)
- 113) N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda, S. Tsutsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6344 (1971)
- 114) K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972** 307
- 115) K. Kondo, N. Sonoda, K. Yoshida, M. Koishi, S. Tsutsumi, *Chem. Lett.*, **1972** 401
- 116) K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *Chem. Lett.*, **1972** 373
- 117) N. Sonoda, G. Yamamoto, K. Natsukawa, K. Kondo, S. Murai, *Tetrahedron Lett.*, **1975** 1969
- 118) D. L. Klayman, T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973)
- 119) P. Koch, *Tetrahedron Lett.*, **1975** 2087
- 120) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1974** 1429
- 121) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *Synthetic*

- Commun.*, **1975** 131
- 122) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *J. Polymer Sci., Part B*, **1974** 679
- 123) K. Kondo, N. Sonoda, H. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.*, **1971** 4885
- 124) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 108 (1975)
- 125) P. Koch, E. Perrotti, *Tetrahedron Lett.*, **1974** 2899
- 126) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974** 160
- 127) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, **1974** 803
- 128) K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973** 853
- 129) T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, K. Nishijima, Y. Isegawa, *Tetrahedron Lett.*, **1968** 1641
- 130) T. Tsuda, Y. Isegawa, T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, **37**, 2670 (1972)
- 131) R. A. Franz, F. Applegath, *J. Org. Chem.*, **26**, 3304 (1961)
- 132) R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss, F. Baiocchi, *J. Org. Chem.*, **26**, 3306 (1961)
- 133) R. A. Franz, F. Applegath, F. V. Morriss, F. Baiocchi, C. Bolze, *J. Org. Chem.*, **26**, 3309 (1961)
- 134) T. S. Woods, D. L. Klayman, *J. Org. Chem.*, **39**, 3716 (1974)
- 135) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973)
- 136) A. F. Garito, A. J. Heeger, *Accounts. Chem. Res.*, **7**, 232 (1974)
- 137) W. R. Hertler, *J. Org. Chem.*, **41**, 1412 (1976)
- 138) R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3926 (1976)
- 139) R. C. Wheland, J. L. Gilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916 (1976)
- 140) E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7376 (1974)
- 141) E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975** 671
- 142) E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Org. Chem.*, **40**, 387 (1975)
- 143) E. M. Engler, F. B. Kaufman, D. C. Green, C. E. Klotz, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2921 (1975)
- 144) E. M. Engler, R. A. Craven, Y. Tomkiewicz, B. A. Scott, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976** 337
- 145) E. M. Engler, D. C. Green, J. Q. Chambers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976** 148
- 146) E. M. Engler, V. V. Patel, *Tetrahedron Lett.*, **1976** 423
- 147) F. B. Kaufman, E. M. Engler, D. C. Green, J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1596 (1976)
- 148) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975** 383
- 149) M. Mizuno, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **41**, 1484 (1976)
- 150) H. K. Spencer, M. P. Cava, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **41**, 730 (1976)
- 151) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **41**, 879 (1976)
- 152) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **41**, 882 (1976)
- 153) J. R. Andersen, C. S. Jacobsen, G. Rindorf, H. Soling, K. Bechgaard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975** 883
- 154) K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974** 937
- 155) J. R. Andersen, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **40**, 2016 (1975)
- 156) K. Bechgaard, D. O. Cowan, A. N. Bloch, L. Henriksen, *J. Org. Chem.*, **40**, 746 (1975)
- 157) I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *J. Org. Chem.*, **38**, 338 (1973)
- 158) M. H. Ghandehari, D. Davalian, M. Yalpani, M. H. Partovi, *J. Org. Chem.*, **39**, 3906 (1974)
- 159) M. Narita, C. U. Pittman, Jr., *Synthesis*, **1976** 489
- 160) E. M. Engler, *Chemtech.*, **1976** 274

(会 告)

第3回炭酸ガスの化学的利用に関する 研究発表講演会

主催 高分子学会, 炭酸ガスの化学的利用
に関する研究会
協賛 日本化学会, 有機合成化学協会, 石油
学会, 燃料協会

日時 10月28日(金) 9.30~16.30

会場 ダイヤモンドホール (東京都千代田区霞ヶ関
1-4-2)

◎プログラムの詳細は「高分子」をご参照下さい。

参加要領

- 1) 定員 100名 2) 参加費 正会員 3,000円
学生会員 1,000円 会員外 6,000円
- 3) 申込方法 氏名, 勤務先, 連絡先を明記し, 現金
書留でお申し込み下さい。

連絡先

104 東京都中央区銀座5-12-8 高分子学会炭酸ガス
研究会係 石原恵子 Tel. (03)-543-7853

[以下813ページへつづく]