ベンゼンセレンニン酸無水物

岡崎 廉治*・姜 敬泰*

Benzeneseleninic Anhydride.

Renji OKAZAKI* and Kyung-Tae Kang*

Usefulness of benzeneseleninic anhydride as an oxidizing reagent of oxygen, nitrogen and sulfur-containing organic compounds as well as benzylic hydrocarbons is described.

近年、有機セレン化合物が有機合成化学において注目を集めてきている¹⁾。ここに紹介するベンゼンセレンニン酸無水物 (benzeneseleninic anhydride, 以後 BSA と略, $(\text{PhSeO})_2\text{O}$) は, Barton 卿らがテトラサイクリン合成の途中, フェノールを *o*-ヒドロキシジエノンに変換するための試剤として開発したもの²⁾であるが, その後それが他の種々の酸化反応にも大変有用な試剤であることが明らかにされてきた。BSA はジフェニルジセレニドのオゾン酸化³⁾あるいはベンゼンセレンニン酸の硝酸錯体を真空下加熱して⁴⁾比較的容易に得ることができる。いずれの方法についても文献 2) の実験の部に合成法の記載がある。

1. フェノール, アルコール類の酸化^{2,5)}

置換フェノキシド類 **1, 3** は, BSA と反応をさせると選択的に *o*-位に水酸基を導入することができる。ただし, **1** の場合は, 生成物は二量体 **2** として得られる。

3a : R = OMe
3b : R = NH₂

4a : 75%
4b : 68%

フェノキシドとせずにフェノールのままで反応させると, **1** の場合はヒドロキシキノン **5** が, **3b** の場合にはキノン **6** が副生する。

1.1. フェノールの *o*-キノン誘導体への酸化 フェノールの水酸基の *o*-位に置換基が存在しない場合には, 生成物は *o*-キノンとなる。たとえば, 次のような例がある⁶⁾。

この反応をヘキサメチルジシラザンの存在下で行うと, フェニルセレノイミンが得られる⁷⁾。

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, ()

α -位がふさがっている場合には、 p -位に攻撃が起る。

1.2. アルコールの酸化⁸⁾ ベンジルアルコール類はアルデヒドに、ベンズヒドリルアルコール類はケトンに高収率で酸化される。

ステロイドのA環のアルコールの酸化に際しては、水酸基の酸化だけでなく、脱水素も同時に起り、共役ケトンが生成する。

1.3. ケトンの α 位の水酸化⁹⁾ 三環性ケトンに酸化すると、 α 位に水酸基を導入することができる。

2. 含窒素化合物の酸化

2.1. アミンのカルボニル化合物への酸化¹⁰⁾ 第二級の α -炭素をもつアミンはケトンに高収率で酸化される。

ベンジルアミンの場合は、一当量のBSAを使用すると安息香酸(13%)とベンズニトリル(16%)が、2当量を使用するとベンズニトリル(96%)のみが得られる。

2.2. ヒドラゾン、オキシム、セミカルバザンのカルボニル化合物への変換 ヒドラゾン、オキシム、セミカルバザンなどのイミノ誘導体はTHF中、50~60℃の条件下でBSA(1.1eq.)により対応するケトンあるいはアルデヒドに変換される^{11,12)}。反応時間はイミノ誘導体の種類でかなり異なるが、ベンゾフェノンの場合には、トシルヒドラゾンが最も速く(20分)、フェニルヒドラゾン、オキシム、セミカルバザンは中位(2~3時間)で、 p -ニトロフェニルヒドラゾン(3日)が最も遅い。収率は60~95%である。下記のコレステロール誘導体の場合にも同様な反応が起る(p -ニトロフェニルヒドラゾンについて、7では95%、8では86%)。

アルデヒドの場合にもトシルヒドラゾンが最も速くかつ収率よく対応するアルデヒドに変換される¹²⁾。

フェニルヒドラゾンの場合には、アルデヒドでは生成物はアシルアゾ化合物である。

2.3. ヒドラゾ化合物およびヒドロキシルアミンの酸化^{12,13)} ヒドラゾン化合物はアゾ化合物へ、ヒドロキシルアミンはニトロソ化合物へ高収率で酸化される。

一置換ヒドラジンの場合には、異なった型の反応が起る。

3. 含硫黄化合物の酸化

3.1. ジチオラン環のカルボニル基への変換¹⁴⁾ ジチオラン(あるいはジチアン)はカルボニル基の有用な保護基であるため、近年その脱保護によるカルボニル基の再生が注目されているが、BSAは、そのための極めて優れた試剤である。反応は1当量のBSAによりTHF中、室温で進行する。**9**(3時間, 59%), **10**(40分, 92%)のような通常のケトン, アルデヒドだけでなく, **11**(2時間, 78%), **12**(3.5時間, 63%)のような立体障害の非常に大きい場合にも適用できる。特に**12**の場合には、従来知られているHgO, HgCl₂, Hg(OAc)₂, AgNO₃,

9 **10** **11** **12**

MeI-H₂O, MeOSO₂Fのような試剤ではうまくゆかず、この試剤の有用性がわかる。この反応はジチアン環に対しても同様に適用できる。

3.2. チオカルボニル化合物のカルボニル化合物への変換¹⁵⁾ 多種のチオカルボニル化合物がBSAによりカルボニル化合物に変換できる。試みられた化合物の型は、次のようなものである。

通常、1当量のBSAを用い、THF中室温、1~5時間で行い、収率は50~90%である。具体例をいくつかあげる。

4. 炭化水素の酸化

4.1. ステロイドケトンの脱水素^{13,16)} ステロイドケトンクロロベンゼン中、95~100°CでBSAと処理すると、カルボニル基に共役した位置で脱水素が起り、エノン、ジエノンが生ずる¹⁶⁾。多数の例が報告されているが、2,3の例をあげる。

また、アザコレスタン-3-オンの場合にも同様の脱水素が起る例がある¹³⁾。

4.3. 置換芳香族化合物の α 位炭素の酸化¹⁷⁾ 次のような一般式で示されるように、ベンジル型炭化水素は対応するカルボニル化合物に変換できる。

たとえば次のような例がある。

(昭和55年6月13日受理)

文 献

- 1) 総説: D. J. Clive, *Tetrahedron*, **34**, 1049 (1978); H. J. Reich, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 22 (1979); 園田 昇, 近藤 清, 有合化, **35**, 775 (1977);

- 桑嶋 功, 化学の領域, **34**, 278 (1980)
- 2) D. H. R. Barton, S. V. Ley, P. D. Magnus, M. N. Rosenfeld, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1977**, 567
- 3) G. Ayrey, D. Barnard, D. T. Woodridge, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2089
- 4) M. Stroecker, F. Krafft, *Ber.*, **39**, 2197 (1906)
- 5) D. H. R. Barton, P. D. Magnus, M. N. Rosenfeld, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1975**, 301
- 6) D. H. R. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, M. N. Rosenfeld, *ibid.*, **1976**, 985
- 7) D. H. Barton, A. G. Brewster, S. V. Ley, M. N. Rosenfeld, *ibid.*, **1977**, 147
- 8) D. H. R. Barton, A. G. Brewster, R. A. H. F. Hui, D. J. Lester, S. V. Ley, *ibid.*, **1978**, 952
- 9) K. Yamakawa, T. Satoh, N. Ohba, R. Sakaguchi, *Chem. Lett.*, **1979**, 763
- 10) M. R. Czarny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1976**, 81
- 11) D. H. R. Barton, D. S. Lester, S. V. Ley, *ibid.*, **1977**, 445
- 12) D. H. R. Barton, D. J. Lester, S. V. Ley, *ibid.*, **1978**, 276
- 13) T. G. Back, *ibid.*, **1978**, 278
- 14) D. H. R. Barton, N. J. Cussans, S. V. Ley, *ibid.*, **1977**, 751
- 15) D. H. R. Barton, N. J. Cussans, S. V. Ley, *ibid.*, **1978**, 393
- 16) D. H. R. Barton, D. J. Lester, S. V. Ley, *ibid.*, **1978**, 130
- 17) D. H. R. Barton, R. A. H. F. Hui, D. J. Lester, S. V. Ley, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3331

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近会誌の返送がとみに多くなっております。住所、勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従い「はがき」でご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合は当協会からの諸通知や、会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力を願ひ上げます。

会 員 No.	氏 名
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧
◎ 連絡先は○を付けご指定下さい。	

あて先 有機合成化学協会 会員係 106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル
特にお願ひ!!

会社の寮、公営住宅等の入居者は名称、棟号、室番号まで所在を細記して下さい。