テルル化合物を用いた有機合成

鈴木 仁 美*

Organic Transformations Based on Tellurium Compounds

Hitomi SUZUKI*

Synthetically interesting organic transformations involving tellurium are reviewed with an emphasis on reactions recently appeared in the literature. Included are oxidation and reduction with tellurium-based reagents, tellurium-mediated carbon-carbon bond formation, telluronium ylides and tellurilimines, elimination of tellurium moiety leading to olefins, oxytelluration, hydrogenolysis and halogenolysis of tellurium-containing compounds.

1. はじめに

硫黄およびセレンの有機化学が近年はなばなしい発展を遂げたのに比べると、テルルの有機化学はまだ始まったばかりといえる。テルルは非金属性が乏しいため、それから導かれる化合物は有機化合物との反応において他のカルコゲン元素の場合には見られない特殊な挙動を示すことが多い。著者らは数年来、若干のテルル化合物について有機化合物に対する反応性を検討してきたが、一般的にみて、穏やかな条件下で選択性の高い官能基変換を行う特性を備えた化合物が多いという印象を受けている。テルル化合物を利用した有機合成については植村栄氏が数年前に本誌に包括的な総説を執筆しておられる¹⁾、また最近2編の総説が発表されているので^{2,3)}本稿では内容の重複をさけるため、構成が許す限り80年代の文献を中心に話を纏めることにした。テルル化合物の関与する有機反応はまだ合成法としての評価を受ける域に到着しているものが少ないので、実用的な価値感にあまり拘束されず、テルル化合物の関与する有機反応の興味深い面の紹介に力点をおいて話を進めさせて頂くことにした。紙面の都合で有機テルル化合物そのものの合成は話の対象から除いたので、上記の各総説を参考にされたい⁴⁾。

2. テルル化合物を利用した酸化

2.1. 二酸化テルル(TeO_2)と三酸化テルル(TeO_3)

TeO_2 はテルルの代表的な酸化物であるが、通常の有機

溶媒にほとんど不溶で反応性に乏しいため、 SeO_2 が広く利用されているのに比べると現在のところ有機合成におけるその用途は狭く、オレフィンやアルコールの特殊な酸化触媒または助触媒として用いられる程度である。 TeO_2/LiBr を触媒に用いたエチレンの酸化的なアセトキシ化を経由するグリコールの合成はHalcon法として知られているが、一般のオレフィンへの適用は限られている⁵⁾。ブタジエンの同様な反応では、1,4-ジアセトキシ-2-ブテンが主として得られる^{6,7)}。

LiBr の共存下に酢酸中で TeO_2 を加熱すると、ベンゼンやトルエンは芳香環がアセトキシメチル化されて対応するベンジルエステルを与えるが、収率は一般に低い⁸⁾。反応はアセトキシカルベンを経由して進むと考えられている⁹⁾。芳香環の活性が高いメシチレンやチオフェンからはジアリールメタン類が生成しやすく、インドールやアントラセンからは二量体や三量体に対応する複雑な構造の縮合生成物が得られる⁹⁾。

触媒量の $\text{PdCl}_2/\text{AgOAc}$ を含む酢酸中でオレフィンを ι -ブチルヒドロペルキオキッドにより酸化してアリルアセタートとする際に TeO_2 を助触媒として用いると収率

* 愛媛大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University. ()

がかなり向上する¹⁰⁾。末端オレフィンの同様な反応では、主としてメチルケトンが得られる。

スチルベンジプロミドのように適度に活性化された *vic*-ジプロミドは、酢酸中で TeO_2 と反応してベンジルを効率よく与える¹¹⁾。 TeO_2 はアセトリシスの優れた触媒でもある⁹⁾。

TeO_3 やその水和物に相当するオルテルリン酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$ も穏やかな酸化剤として働き、 LiBr を含む酢酸中でアルキルベンゼンの側鎖を臭素化して臭化ベンジルを与える。

2.2. テルロキシドとテルロン ビス(4-メキシフェニル)テルロキシド(1)は官能基選択性の高い穏やかな酸化剤で、アミノフェノールのように酸化されやすい基質の選択的な酸化も可能である。この試薬によ

てチオールはジスルフィド、ホスフィンホスフィンオキシド、カテコールやヒドロキノン、キノンは速やかに酸化される¹²⁻¹⁴⁾。対応するセレノキシドよりも高い反応性を示す。

チオノおよびジチオエステル、チオケトン、チオアミド、チオ尿素などチオカルボニル基をもつ化合物は1

の作用によって対応するオキシ化合物へ変換される。ヒドラジド、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンはそれぞれアシルヒドラジド、ニトロソおよびジアゾ化合物へと変換される。アルコールとは反応しないが、活性なジオールは酸化開裂されてアルデヒドを与える¹⁵⁾。

テルロキシドを *in situ* に発生させ、テルロキシド $\rightleftharpoons$ テルリド間の酸化還元サイクルを利用してチオカルボニル基をカルボニル基へ変換する、図1のような相間移動型の触媒反応も知られている。

Fig. 1

ポリスチレン樹脂にテルロキシドを固定させて循環再使用する試みもなされている。この樹脂試薬によるチオアミドの酸化は使用する溶媒に支配され、脱硫によるニトリルの生成(エタノール、ベンゼン)または酸化的二量化によるチアジアゾールの生成(酢酸)が起る¹⁶⁾。

テルロンは一般に不安定な化合物で、ときに爆発性を示すといわれてきた化合物であるから合成上の用途は殆んど研究されていないが、1を過ヨウ素酸ナトリウムで酸化すると得られる2は安定な高融点の化合物で、チオールをジスルフィドへ、ヒドロキノン、キノンをベンズアルデヒドへ酸化する¹⁵⁾。

2.3. テルリン酸無水物 テルリン酸無水物は $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$ に近い組成の重合体で、現在のところ試薬としての用途はないが、ジアリールテルリドの酸化やアリールテルトリクロリドのアルカリ加水分解で得られるアレーンテルリン酸無水物(4)は適当な条件下で穏やかな酸化作用を示す^{17,18)}。末端アルキンはこの試薬により円滑に水和されてメチルケトンになるが、内部アルキンは反応しない¹⁷⁾。酢酸以外の有機溶媒には殆んど

溶けないので使用は制約されるが、表1に示したような官能基変換を円滑に行う。

Table 1 Oxidation with arenetellurinic anhydride.

Substrate	Product	Yield (%)
4-H ₂ NC ₆ H ₄ SH	(4-H ₂ NC ₆ H ₄ S) ₂	95
PhC(=S)NH ₂	PhCN	95
PhC(=S)OMe	PhCO ₂ Me	60
(PhNH) ₂ C=S	PhN=C=NPh	89
4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-MeOC ₆ H ₄ CHO	91
PhCHOHCOPh	PhCOCOPh	95
PhCHOHCOC ₂ H ₅	PhCOCOC ₂ H ₅	90
Ph ₃ P	Ph ₃ PO	92

3: R = H

4: R = OMe

オレフィンを酢酸中でベンゼンテルリン酸無水物3と加熱するとアセトキシ化が起って対応する1,2-ジオールのアセテートが得られる。付加は *syn* 選択的に進行し、(E)-オレフィンからは *erythro* 体、環状オレフィンからは *cis* 体が主として得られる。

テルリン酸自体は触媒活性をもたないが、ポリスチレン樹脂上に固定化させたテルリン酸無水物は、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化に優れた触媒作用を示す²⁰⁾。3はジフェニルジテルリドの電解酸化によっても生成するが、この酸化はマグネシウムイオンの共存によって著しく促進される²¹⁾。

3. テルル化合物を利用した還元

3.1. テルル化水素(H₂Te) H₂Teは空气中で速やかに分解する有毒な気体であるが、テルル化アルミニウムを反応系内で加水分解させて *in situ* に発生させると、穏やかな還元剤として使用できる^{22,23)}。重水で加水分解すると重水素標識化合物が得られる。共役エノンは二重結合が還元される。

単体テルル-テルル化水素間の酸化還元サイクルを利用した触媒反応により、アミンと一酸化炭素から尿素を合成する方法も報告されている^{24,25)}。

3.2. テルル化水素ナトリウム(NaHTe)とテルル化ナトリウム(Na₂Te) H₂Teは二塩基酸であるから M¹HTe および M¹₂Te の組成をもつ2種の塩を形成し、低pH領域では前者、高pH領域では後者が得られる。NaHTeはエタノール中でテルルを水素化ほう素ナトリウムにより還元すると得られる官能基選択性の優れた還元試薬で²⁶⁻²⁸⁾、ニトロ、アジドなどの極性官能基や、カルボニル基、芳香環などと共役した活性二重結合を穏やかな条件下で効率よく還元する(表2)。還元力は反応系のpHに大きく支配されるが、これはTe²⁻の寄与があるためであろう。反応の立体的選択性は一般に優れており、過剰の試薬は空気に曝すか、二臭化エチレンで処理すると単体テルルへ分解されるので、手法的にも便利である。この試薬は *vic*-ジプロミドの脱ハロゲン⁴⁸⁾、芳香族エステルの脱アシル⁴⁹⁾、アリル保護基の除去³²⁾ などにも有効である。

NaHTeによるα,β-エポキシエステルやケトンのエポキシド環の開裂はきわめて位置特異的で、β-ヒドロキシカルボニル化合物が効率よく生成する⁴¹⁾。加熱条件下でこの反応を行うとα,β-不飽和エステルやケトンが得られる。反応はヒドロテルル化を経由して進むとみられ、事実、中間体のテルロアルコールはトシルクロリドで処理するとオレフィンを与える³⁹⁾。

電子求引基で活性化された第三級ニトロ化合物は室温で速やかに脱ニトロを伴った還元を受ける。ニトロ基と

Table 2 Functional group transformations with sodium hydrotelluride and telluride.

Substrate	Reagent	Product	Yield (%)	Ref
PhCH=CHCHO	NaHTe	PhCH ₂ CH ₂ CHO	99	29
PhCH=CHCONH ₂	"	PhCH ₂ CH ₂ CONH ₂	88	30
"		95	31
"		99	32
4-PhC ₆ H ₄ COCHBr ₂	"	4-PhC ₆ H ₄ COMe	98	33
"		55	34
EtO ₂ CCMeCNMe ₂	"	EtO ₂ CCMeCHMe ₂	95	35
"	PhCH ₂ OR	—	28, 36
"		80	37
(PhCH ₂) ₃ N ⁺ O ⁻	"	(PhCH ₂) ₃ N	98	37
"		94	39
"		38	40
"		96	41
"		86	44
PhNO ₂	"	PhNHOH	63	43
"	"	PhN=NPh	65	44
"	Na ₂ Te	PhN=NPh	90-97	45
(ClCH ₂) ₂ CC=CPh	"	H ₂ C=C-C=CPh	90	42
PhCH=CH-	"	PhCH=CH-	78	46

ベンゼンスルホニル基を同じ炭素原子上にもつ場合には、後者の方が優先的に脱離する³⁵⁾。

N,N-ジメチルベンズアミドをホスゲンで Vilsmeier 塩 (5) としたのち、イミドエステル (6) にかえて NaHTe で処理するとベンジルエーテルが得られる^{27,28)}。イミン⁵⁰⁾やインモニウム塩³⁸⁾のアミンへの還元、第四級アンモニウム塩基の還元開裂³⁹⁾などにも有効である。

NaHTe は N-オキシドを母体アミンへ還元するが、スルホキシドとは反応しない³⁷⁾。ニトロンは水素化ホウ素ナトリウムによる還元でヒドロキシルアミンに変るが、NaHTe によると pH6 でアミン、pH10~11 でイミンを与える³⁷⁾。NaHTe の共存下でカルボニル化合物を第一アミンと反応させると、Schiff 塩基の還元により対応する第二アミンが得られる⁵¹⁾。

α-アジドケトンの還元では、初めに生じた α-アミノケトンの二量化生成物が空気酸化されてピラジン誘導体が効率よく得られる⁴⁵⁾。

Na₂Te に代表されるテルルアニオン種 Te²⁻ も高い還元性を示し、ニトロ化合物を反応条件に応じてアミンや

アゾ化合物へ還元する^{46,52)}。チオケトンでは還元的に脱硫されて母体の炭化水素を与える⁵²⁾。

この種の還元反応は適当な還元剤と組み合わせると触媒量のテルルを用いて円滑に行わせることができる。例えば芳香族ニトロ化合物を少量のテルルの共存下に室温のエタノール中で水素化ホウ素ナトリウムと反応させると *N*-アリールヒドロキシルアミンが⁴³⁾、また塩基性ロンガリット水溶液と穏やかに加熱すると対応するアミンが好収率で得られる⁴⁶⁾。*o*-および *p*-ジニトロベンゼンの段階的な還元も可能である。塩基性条件下におけるニトロ化合物の還元ではアゾまたはアゾキシ化合物が生成するのが普通で、アミンへの直接還元は従来硫黄を用いる方法以外にはあまり適当な方法がなかったから、この試剤を媒体とする還元は興味深い。

Na_2Te も NaHTe と同様に *vic*-ジプロミドの脱臭素剤として優れており、*anti*- E_2 脱離によりオレフィンを経率よく与える⁵³⁾。活性な α -プロモアジドも同様な E_2 脱離をうける⁴⁵⁾。この種の脱ハロゲン反応も適当な還元剤と組み合わせることにより、触媒量の単体テルル⁵³⁾ やジテルリド^{54,55)} を用いてうまく行わせることができる。テルルアニオンの求核性を利用した選択的なクロロメチルエポキシドの開裂を経るアリールアルコールの合成も報告されている⁴²⁾。他のカルコゲニドアニオンではこの種の反応はみられない。

3.3. テルリドとジテルリド 適当な溶媒中で *vic*-ジプロモアルカンをジアリールテルリドまたはジアリールジテルリドと加熱すると、脱臭素が起ってオレフィンが生成する^{56,57)}。この脱離反応は *anti* 特異的に進行し、*meso*-または *erythro*-ジプロモ化合物から *trans* 体のみが得られる。有機テルリドが臭素原子に対して親和性を示すことを利用すると、テルリドを相間移動触媒に用いた二相系で、非末端型の *vic*-ジプロモアルカンの脱臭素を効率よく行うことができる(図 2)⁵⁸⁾。

Fig. 2

トリアルキルクロロシランにテルル化リチウムを作用させて得られたビス(トリアルキルシリル)テルリドは酸素親和性の高い化合物で、スルホキシド、セレノキシドおよびテルロキシドを円滑に脱酸素する⁵⁹⁾。

ジクロロメタン中で塩化チタン(IV)にジアリールテルリドを作用させると、チタン(III)の均一系溶液が得られる。この有機溶媒に可溶化された塩化チタン(III)は、多くの点で水溶液中と異なった反応性を示す^{60,61)}。塩化モリブデン(V)も同様に還元されて有機溶媒に可溶化されたモリブデン(III)を発生し、これはチオアミドをニトリルへ、チオアセタールをアルデヒドやケトンへ変換する⁶²⁾。

3.4. テルロールとテルロラート ジフェニルジテルリドを水素化ホウ素ナトリウムや次亜リン酸で還元したり、フェニルトリメチルシリルテルリドをメタノールシスして *in situ* に発生させたベンゼンテルロールを芳香族ニトロ化合物に作用させると、アミンへの円滑な還元が起る⁶³⁾。メタンテルロールはスルホニウム塩をスルフィドへ還元する³⁹⁾。

2-チエニルテルロラート⁶⁴⁾は穏やかな条件下で α -プロモケトンを選元的に脱ハロゲンする。この試薬はハロゲンだけでなく、活性位置のフェニルチオ、アセトキシル、メシルオキシルなどの官能基も選元的に除去する。反応は α -テルロカルボニル化合物を経由して起るとみられ、過剰の水素化ホウ素ナトリウムの共存下では触媒的に行なうこともできる⁶⁵⁾。このテルロラートは、2,2,2-トリクロロ-*t*-ブトキシカルボニル基や2,2,2-トリクロロエトキシカルボニル基などのアミノ保護基の除去⁶⁶⁾、*vic*-ジプロミドや1,4-ジプロモ-2-エンの脱臭素によるオレフィンやジエンへの変換にも有効である。

o-キシリレンジプロミドにベンゼンテルロラートを作用させると臭素原子の1,4-脱離が起って*o*-キノジメタンが発生し、これを適当なジエノフィルで捕捉するとテトラリン誘導体得られる⁶⁷⁾。ベンゼンセレンラートではキノジメタンの発生がみられない。

ホスホン酸ジエチルのアルカリ塩を単体テルと加熱すると容易に発生する*O,O*-ジエチルホスホロテルロラート(7)はエポキシドを速やかに脱酸素して対応するオレフィンを与える。反応は*syn*-特異的に進行し、生成物の立体化学は保持される。一般に(*E*)-オレフィンよりも(*Z*)-オレフィンのほうが反応性が高く、末端エポキシドは内部エポキシドよりも速やかに脱酸素される⁶⁸⁾。この試薬は α -ハロゲノケトンを選元的に脱ハロゲンすることもできる⁶⁹⁾。

4. テルル化合物を利用した炭素-炭素結合の生成

4.1. テルル化ナトリウム(Na₂Te)によるカルバニオンの発生 適当な溶媒中で単体テルに金属ナトリウムや水素化ナトリウムを作用させたり、ロンガリット(HOCH₂SO₂Na·2H₂O)やトリエチルヒドリドホウ酸リチウム(LiBHET₃)と反応させると、Na₂Teが白色の懸濁液または紫紅色の溶液として得られる。テルルアニオンはソフトな塩基性と高い求核性をもつため、活性な有機ハロゲン化合物と穏やかな条件下で反応してカルボアニオンを発生させるから、炭素-炭素化合物の生成に利用できる^{70,71)}。

反応は一般に(*E*)-選択的に進行し、 β -オキシエステルや β -オキシニトリルの生成は認められない。トリクロロアセトアミドや臭化ベンジルと同様な反応では、 α -ケトアミドやスチルベンが得られる⁷²⁾。

臭化アリルとの反応ではカップリング生成物が得られるが、部分的にアリル転位が起るため生成物は1,5-ジエンの混合物となる⁷³⁾。

4.2. 脱テルルによるカップリング反応 ジアリールテルリドおよびジテルリド, ジアリールテルルジクロリドなどをビス(2-メトキシエチル)エーテル中でランーニッケルと加熱すると脱テルルを伴ったアリール-アリールカップリングが起り, 対応するビアリールが得られる^{74,75)}。酢酸ナトリウムの共存下で酢酸中で塩化パラジウム(II)と加熱したり, ニッケル(II)錯体の共存下に Grignard 試薬と反応させた場合にも, 低収率であるがビアリールが生成する⁷⁶⁾。テトラアリールテルルの熱分解もビアリールを与える⁹³⁾。

テルリドのフラッシュ熱分解はひずみ化合物の合成にも利用されている⁷⁷⁾。

ニッケル(II)やコバルト(II)のホスフィン錯体を触媒に用いてスチリルテルリドやβ-フェニルテルロアクリル酸エチルを臭化フェニルマグネシウムと反応させるとテルル原子の脱離を伴ったカップリングが起り, 対応するスチルベンおよびケイ皮酸エステル誘導体が得られる^{78,79)}。前者の反応ではオレフィンの立体配置が保持されるが, 後者の反応ではそれが反転する。

塩化パラジウム(II)/塩化銅(I)触媒の共存下で酢酸中でジアリールテルルジクロリドやアリールテルルトリクロリドを過剰の活性オレフィンと反応させると, オレフィン炭素のアリール化が起る。生成物は一般に E 配置をもつ。

メタノール中でアルキルフェニルテルリドやテルロキシドに m-クロロ過安息香酸(MCPBA)を作用させるとフェニル基の 1,2-転位を伴ったテルル原子の脱離が起り, アルキルメチルエーテルが得られる。α-テルロエーテルの同様な酸化ではアセタールが得られる⁸⁰⁾。

ビス(トリフルオロメチル)テルリドは熱または光化学

反応によって芳香環やアザ芳香環をトリフルオロメチル化するが, その反応性はトリフルオロヨードメタンやビス(トリフルオロメチル)水銀よりも優れている⁸¹⁾。

4.3. テルロキシドを触媒とするアルドール縮合 少量のビス(4-メトキシフェニル)テルロキシド(1)の共存下でアルデヒドやケトンをつルエン中で加熱するとアルドール縮合が起り, 対応するエノンやα, β-不飽和アルデヒドが得られる。マロン酸エステル, マロノニトリル, ニトロメタンなどの活性メチレン化合物とカルボニル化合物との縮合も行うことができる^{82,83)}。

4.4. テルリイリドとその反応 安定なテルリイリドはかなり以前から知られていたが, 反応性が乏しいためその応用についてはあまり関心をもたれなかった^{84,85)}。しかし, ジアルキルテルリドをプロモ酢酸エチル, プロモアセトニトリル, フェナシルプロミド, N, N-ジアルキルプロモアセトアミドなどと反応させて得られたテルロニウム塩にカリウム t-ブトキシドを作用させて発生させた中程度の安定性をもつテルロニウムメチリドは, カルボニル化合物と円滑に反応して, 対応するα, β-不飽和エステル, ニトリル, ケトン, アミドなどを効率よく生成する。反応は E-選択的に進行する^{86,87)}。

メチン炭素上の置換基がアリル基やフェニル基のように電気陰性度の低い基の場合にはオレフィンの生成はみられず, かわりにエポキシドが生成する⁸⁸⁾。基質の立体障害が大きい限り, 反応は一般に Z-選択的に進行する。テルリイリドとカルボニル化合物の反応の二面性は, 硫黄イリドやセレンイリドが一般にエポキシドの

みを生成するのとは対照的である。

4.5. テルル化合物のカルボニル化 アリールテルトリクロリドやジアリールテルジクロリドをDMF中でニッケルカルボニルと反応させるとテルル原子の脱離を伴った芳香環のカルボニル化が起り、対応するカルボン酸が得られる⁸⁹⁾。塩化パラジウム(II)の共存下ではアリールテルリドの直接カルボニル化も起る⁹⁰⁾。

トリメチルシリルフェニルテルリドに酸塩化物を作用させると得られるテルロールエステルは、ジアルキル銅リチウムのようなソフトな求核種をアシル化してケトンを与える⁹¹⁾。ビス(トリメチルシリル)テルリドと酸塩化物の反応ではエンジオール誘導体を得られる⁹²⁾。

5. テルルの脱離を利用したオレフィンの合成

セレノキシドの脱離によるオレフィンの生成は有機合成において用途の広い反応であるが、アルキル-およびシクロアルキルテルリドもNBSや次亜塩素酸ナトリウムによるハロゲン化を経由する酸化によりテルレン酸を放出してオレフィンを生成する^{94,95)}。セレノキシドの場合に比べて一般に末端オレフィンを生成しやすい。この反応はエポキシドの開環反応やオレフィンのオキシテルル化反応と組み合わせると、アリールアルコールやビニルエーテルの合成に利用できる^{96,97)}。

m-クロロ過安息香酸を酸化剤に用いた場合、得られるオレフィンの立体化学は試薬の使用量に影響され、等モルを用いた場合には*E*-異性体のみが生じるが、過剰の酸化剤を用いた場合には*E/Z*-異性体の混合物となる⁹⁸⁾。一部のテルリドからは安定な過酸付加物(8)が得られる⁹⁹⁾。

アルキルアリールテルロンは加熱するとアレーンテルリン酸の脱離とアルキル基の1,2-転位とが競争的に起るため、オレフィンとアルコールの混合物が得られる⁹⁴⁾。

アルキルフェニルテルリドにクロラミン-Tを作用させた場合にもオレフィンが得られるが、この反応は*N*-トシルテルリイミン(9)を経由して起ると考えられている¹⁰⁰⁾。

6. オレフィンのオキシテルル化

メタノール中でオレフィンにフェニルテルトリハロゲニドを作用させるとオキシテルル化が起り、生成物をアルカリ水溶液で処理するとβ-メトキシテルロキシドが得られる^{96,97)}。

γ, δ-不飽和カルボン酸の同様な反応では分子内的にオキシテルル化が起って対応するテル化ラクトンが生成し、これを還元的に脱テルするとγ-ラクトンが得られる^{101,102)}。塩化リチウムを含む酢酸中でδ, ε-またはε, ζ-不飽和アルコールにTeO₂を作用させた場合

には、テトラヒドロフランやテトラヒドロピラン誘導体が得られる¹⁰³⁾。これらのラクトンや環状エーテルはテルルカチオン種の求電子的な付加で発生したエピテルロニウムイオン中間体が分子内的にヒドロキシル基やカルボキシル基の求核攻撃をうけて生じたものと考えられる。

N-アリルアミドは四塩化テルル(TeCl_4)の作用でオキサゾリニウム化合物(10)を与える¹⁰⁴⁾。

7. テルリルイミンとその反応

硫黄やセレンのイミノ誘導体にくらべると、テルルのイミノ誘導体は比較的新しい化合物である¹⁰⁵⁾。ジアリールテルロキシドにスルホンアミド¹⁰⁷⁾やトリクロロアセトニトリル¹⁰⁶⁾を作用させると得られる芳香族のテルリルイミンは安定な化合物であるが、銅触媒の共存下でジアルキルテルリドをトシルアジドと反応させて発生させたジアルキルテルリルイミン(11)は、アルデヒドと反応してN-トシルイミンを与える¹⁰⁸⁾。ケトンとは反応しない。

8. テルル化合物の還元開裂とハロゲン化

ベンゼン中でジアルキルテルリドやアルキルアリアルテルリジクロリドを過剰のトリフェニルスタナンと室温または溶媒還流下に反応させると、炭素-テルル結合の還元開裂が起る。この場合、ラジカル反応開始剤は必要でなく、アルキルメチルテルリドの還元開裂は長鎖側で優先的に起る¹⁰⁹⁾。

α -シリルビニルテルリドはフェニルリチウムにより炭素-テルル結合を容易に開裂されて、ケテン等価体にあたる有機リチウム化合物(12)を生成する¹¹⁰⁾。

トリクロロテルロ基をもつ有機テルル化合物は容易に炭素-テルル結合がハロゲン化されて対応するハロゲン化合物を与える。パラ位に電子供与基をもつアリアルテルトリクロリドのハロゲン化は容易であるが、ジアリールテルリジクロリドはこの種の開裂を比較的受けにくい^{111,112)}。

この種のハロゲン化は光照射やペルオキシドによる酸化でも起る¹¹³⁾。

アルキルアリアルテルリドはDMF中でヨウ化メチルと加熱したり、ジクロリドにかえてからDMF中で熱分解させるとアルキル-テルル結合がハロゲン化開裂される¹¹⁴⁾。テルロアセタールは臭素の作用で1,1-ジブロモアルカン、ヨウ素の作用でアルデヒドを与える。ベンジルテルリド類はハロゲン化をとくに受けやすい¹¹⁵⁾。

9. その他の反応

四塩化テルルは四塩化セレンと異なり、オレフィンに対して一般に *syn* 選択的な Markownikoff 付加を行って β -クロロテルリドを生成し¹¹¹⁾、これを硫化ナトリウムにより還元的に脱テルルすると *anti* 脱離が起ってもとのオレフィンと逆の立体配置をもつオレフィンが得られる¹¹⁶⁾。四塩化テルルは共役オレフィンに対しては通

常、塩素化剤として働き、テルリドの生成はみられない¹¹⁷⁾。

アリルエステルに四塩化テルルを作用させるとアシルオキシ基の 1,2-転位を伴った 1,3-付加が起り、生成物をラネーニッケルで還元的に脱テルルしたのち塩基で処理するとエポキシドが得られる¹¹⁸⁾。イミノエーテルも同様な 1,3-付加を行う。

シクロヘプタトリエンは四塩化テルルの作用で塩素化を伴った芳香族化を行い、塩化ベンジルに変わる。トロピリウム化合物の生成はみられない¹¹⁹⁾。

ベンジルアリアルスルホンのカルバニオンは少量のテルルの添加により脱スルホンを伴った二量化が促進されて 1,2-ジアリアルエテン (*trans/cis* = 85~65/15~35) を与える¹²⁰⁾。この異性体混合物は四塩化テルルと加熱すると完全に *trans* 体へ変る。

エノールエステルやシリルエノールエーテルと四塩化テルル、アリアルテルトリクロリドなどとの反応は α -テルロカルボニル化合物の合成に便利である^{121,122)}。 α -テルロケトンは一一般に不安定で、容易にテルル原子を放出して母体のケトンへ変る¹²³⁾。

不安定なテルロケトンも遷移金属錯体として安定化すると、テルロ複素環の合成に利用できる¹²⁴⁾。

(昭和62年2月27日受理)

文 献

- 1) 植村栄, 有合化, **41**, 804 (1983)
- 2) L. Engman, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 274 (1985)
- 3) N. Petragnani, J. V. Comasseto, *Synthesis*, **1986**, 1
- 4) 有機テルル化合物に関する参考書としては, K. J. Irgolic, "The Organic Chemistry of Tellurium" (1974) Gordon and Breach. 同じ著者によるシリーズ物の年間総覧も併せて参考にされたい; K. J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.*, **103**, 91 (1973); *ibid.*, **130**, 411 (1977); *ibid.*, **158**, 235, 267 (1978); *ibid.*, **189**, 65 (1980); **203**, 367 (1980). S. Patai, Z. Rappoport, "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds", Vol. 1, John Wiley and Sons (1986). 1)~3) 以外に最近の総説として, J. V. Comasseto, *Quim. Nova*, **7**, 222 (1984); 加藤普二, 有合化, **43**, 660 (1985) がある。

- 5) 反応機構については J. Bergman, L. Engman, *J. Organomet. Chem.*, **181**, 335 (1979)
- 6) S. Uemura, S. Fukuzawa, M. Okano, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5331 (1981)
- 7) S. Uemura, S. Fukuzawa, S. R. Patil, M. Okano, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1985**, 499
- 8) J. Bergman, L. Engman, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3279
- 9) J. Bergman, L. Engman, *J. Org. Chem.*, **47**, 519 (1982)
- 10) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 87 (1982)
- 11) H. Suzuki, K. Ninomiya, M. Inouye, *Chem. Lett.*, **1985**, 821
- 12) D. H. R. Barton, S. V. Ley, C. A. Meerholz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 755
- 13) S. V. Ley, C. A. Meerholz, D. H. R. Barton, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1785 (1980)
- 14) S. V. Ley, C. A. Meerholz, D. H. R. Barton, *Tetrahedron*, **37**, 213 (1981)
- 15) L. Engman, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 164
- 16) N. X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 879 (1986)
- 17) N. X. Hu, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6099 (1986)
- 18) D. H. R. Barton, J. -P. Finet, M. Thomas, *Tetrahedron*, **42**, 2319 (1986)
- 19) N. Kambe, T. Tsukamoto, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **1987**, 269
- 20) W. F. Brill, *J. Org. Chem.*, **51**, 1149 (1986)
- 21) H. Suzuki, I. Otsuka, T. Ogawa, to be published
- 22) N. Kambe, K. Kondo, S. Morita, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 1009 (1980)
- 23) N. Kambe, K. Kondo, N. Sonoda, *ibid.*, **19**, 1009 (1980)
- 24) N. Kambe, K. Kondo, H. Ishii, S. Murai, N. Sonoda, *ibid.*, **18**, 547 (1979)
- 25) N. Kambe, K. Kondo, H. Ishii, S. Murai, N. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1460 (1981)
- 26) D. L. Klayman, T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973)
- 27) D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1975**, 1574
- 28) A.G.M. Barrett, R. W. Read, D. H. R. Barton, *ibid.*, **1980**, 2184
- 29) M. Yamashita, Y. Kato, R. Suemitsu, *Chem. Lett.*, **1980**, 847
- 30) K. Ramasamy, S. K. Kalyanasundaram, P. Shanmugam, *Synthesis*, **1987**, 545
- 31) M. Ramesh, P. Shanmugam, *Indian J. Chem.*, **22B**, 617 (1983)
- 32) N. Shobana, P. Shanmugam, *ibid.*, **25B**, 658 (1986)
- 33) A. Osuka, H. Suzuki, *Chem. Lett.*, **1983**, 119
- 34) A. Osuka, K. Takechi, H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 303 (1984)
- 35) H. Suzuki, K. Takaoka, A. Osuka, *ibid.*, **58**, 1067 (1985)
- 36) A. G. M. Barrett, R. W. Read, D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1980**, 2191
- 37) D. H. R. Barton, A. Fekih, X. Luchinchi, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4603 (1985)
- 38) D. H. R. Barton, A. Fekih, X. Luchinchi, *ibid.*, **26**, 3693 (1985)
- 39) D. H. R. Barton, A. Fekih, X. Luchinchi, *ibid.*, **26**, 6197 (1985)
- 40) M. Evers, L. Christiaens, M. Renson, *ibid.*, **26**, 5441 (1985)
- 41) A. Osuka, K. Takaoka, H. Suzuki, *Chem. Lett.*, **1984**, 271
- 42) G. Dodson, D. C. Dittmer, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5579 (1986)
- 43) S. Uchida, K. Yamada, H. Yamaguchi, H. Megura, *Chem. Lett.*, **1986**, 1069
- 44) A. Osuka, H. Shimidu, H. Suzuki, *ibid.*, **1983**, 1373
- 45) H. Suzuki, T. Kawaguchi, K. Takaoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 665 (1986)
- 46) H. Suzuki, H. Manabe, M. Inouye, *Chem. Lett.*, **1985**, 1671
- 47) H. Suzuki, K. Takaoka, *ibid.*, **1984**, 1733
- 48) K. Ramasamy, S.K. Kalyanasundaram, P. Shanmugam, *Synthesis*, **1978**, 311
- 49) N. Shobana, P. Shanmugam, *Indian J. Chem.*, **24B**, 690 (1985)
- 50) X. Zhou, P. Lu, *Youji Huaxue*, **1986**, 60 ; *Chem. Abstr.*, **105**, 133434c (1986)
- 51) M. Yamashita, M. Kadokura, R. Suemitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3359 (1984)
- 52) H. Suzuki, H. Manabe, T. Kawaguchi, M. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 771 (1987)
- 53) H. Suzuki, M. Inouye, *Chem. Lett.*, **1985**, 225
- 54) L. Engman, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3601 (1982)
- 55) L. Engman, S. E. Byström, *J. Org. Chem.*, **50**, 3170 (1985)
- 56) M. M. Campus, N. Petragnani, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 5

- 57) N. Petragnani, M. M. Campus, *Chem. Ber.*, **94**, 1959 (1961)
- 58) H. Suzuki, K. Kondo, A. Osuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1335 (1985)
- 59) M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.*, **47**, 1354 (1982)
- 60) H. Suzuki, Y. Hanazaki, *Chem. Lett.*, **1986**, 549
- 61) H. Suzuki, H. Manabe, R. Enokiya, Y. Hanazaki, *ibid.*, **1986**, 1339
- 62) H. Suzuki, H. Manabe, R. Enokiya, T. Ogawa, to be published
- 63) N. Ohira, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.*, **1984**, 853
- 64) L. Engman, M. P. Cava, *Organometallics*, **1**, 470 (1982)
- 65) L. Engman, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **47**, 3946 (1982)
- 66) M. V. Lakshmikantham, Y. A. Jackson, R. J. Jones, G. J. O'Malley, K. Ravichandran, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4687 (1986)
- 67) K. Kambe, T. Tsukamoto, S. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3013 (1986)
- 68) D. L. J. Clive, S. M. Menchen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 658
- 69) D. L. J. Clive, P. L. Beaulier, *J. Org. Chem.*, **47**, 1124 (1982)
- 70) H. Suzuki, M. Inouye, *Chem. Lett.*, **1986**, 403
- 71) ロンガリットによる還元で調製した Na_2Te はヨードアレーンと円滑に反応して対称ジアリールテルリドを効率よく与える。H. Suzuki, M. Inouye, *Chem. Lett.*, **1985**, 403
- 72) 鈴木仁美, 眞鍋 肇, 井上將彦, 日化, **1987**, 印刷中。
- 73) D. L. J. Clive, P. C. Anderson, N. Moss, A. Slingh, *J. Org. Chem.*, **47**, 1641 (1982)
- 74) J. Bergman, *Tetrahedron*, **28**, 3323 (1972)
- 75) J. Bergman, R. Carlsson, B. Schöberg, *Org. Synth.*, **57**, 18 (1977)
- 76) S. Uemura, M. Wakasugi, M. Okano, *J. Organomet. Chem.*, **194**, 277 (1980)
- 77) E. Cuthbertson, D. D. MacNicol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 498
- 78) S. Uemura, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1181 (1982)
- 79) S. Uemura, S. Fukuzawa, S. R. Patil, *J. Organomet. Chem.*, **243**, 9 (1983)
- 80) S. Uemura, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4347 (1983)
- 81) D. Naumann, B. Wilkes, J. Kischkewitz, *J. Fluorine Chem.*, **30**, 73 (1985)
- 82) L. Engman, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5251 (1981)
- 83) M. Akiba, M. V. Lakshmikantham, K. Y. Jen, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **49**, 4819 (1984)
- 84) B. H. Frieman, D. Lloyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 924
- 85) D. Lloyd, M. J. C. Singler, *Tetrahedron*, **28**, 353 (1972)
- 86) A. Osuka, Y. Mori, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2599 (1983)
- 87) 大須賀篤弘, 花崎保影, 鈴木仁美, 日化, **1987**, 印刷中。
- 88) A. Osuka, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5109 (1983)
- 89) J. Bergman, L. Engman, *J. Organomet. Chem.*, **175**, 233 (1977)
- 90) S. Uemura, K. Ohe, J. -R. Kim, K. Kudo, N. Sugita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 271
- 91) K. Sasaki, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.*, **1986**, 977
- 92) T. Severengiz, W. W. DuMont, D. Lenoir, H. Voss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 1041 (1985)
- 93) S. A. Glover, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1980**, 1338
- 94) H. Lee, M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 277
- 95) S. Uemura, S. Fukuzawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2748 (1983)
- 96) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1177 (1982)
- 97) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 203 (1983)
- 98) S. Uemura, S. Fukuzawa, K. Ohe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1037
- 99) S. Uemura, K. Ohe, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 895 (1985)
- 100) T. Otsubo, F. Ogura, H. Yamaguchi, H. Higuchi, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.*, **1981**, 447
- 101) M. M. Campus, N. Petragnani, *Tetrahedron*, **18**, 521 (1962)
- 102) J. V. Comasseto, N. Petragnani, *Synth. Commun.*, **13**, 889 (1983)
- 103) J. Bergman, L. Engman, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5196 (1981)
- 104) J. Bergman, J. Siden, K. Maatmann-Moe, *Tetrahedron*, **40**, 1607 (1984)
- 105) V. I. Naddaka, V. P. Gar'kin, I. D. Sadekov, V. I. Minkin, *Zh. Obshch. Khim.*, **13**, 220 (1977)
- 106) A. K. Shiryaev, V. P. Gar'kin, I. D. Sadekov, V. I.

- Naddaka, *Zh. Org. Khim.*, **21**, 826 (1985)
- 107) V. I. Naddaka, V. P. Gar'kin, I. D. Sadekov, V. P. Krasnov, V. I. Minkin, *ibid.*, **15**, 896 (1979)
- 108) H. Suzuki, S. Takeda, Y. Hanazaki, *Chem. Lett.*, **1985**, 679
- 109) D. L. J. Clive, G. J. Chittattu, V. Farina, W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russel, A. Singh, C. K. Wong, N. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4438 (1980)
- 110) T. Kauffmann, H. Ahlers, *Chem. Ber.*, **116**, 1001 (1983)
- 111) S. Uemura, H. Miyoshi, M. Okano, *Chem. Lett.*, **1979**, 1357
- 112) S. Uemura, S. J. Fukuzawa, M. Wakasugi, M. Okano, *J. Organomet. Chem.*, **214**, 319 (1981)
- 113) S. Uemura, S. J. Fukuzawa, *Chem. Lett.*, **1980**, 943
- 114) K. Chikamatsu, T. Otsubo, F. Ogura, H. Yamaguchi, *ibid.*, **1982**, 1081
- 115) K. Spencer, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **42**, 2937 (1977)
- 116) J. E. Bäckvall, L. Engman, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1919 (1981)
- 117) M. Albeck, T. Tamari, *J. Organomet. Chem.*, **238**, 357 (1982)
- 118) L. Engman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3977 (1984)
- 119) M. Albeck, T. Tamari, M. Sprecher, *J. Org. Chem.*, **48**, 2276 (1983)
- 120) L. Engman, *ibid.*, **49**, 3559 (1984)
- 121) A. A. Maksimenko, B. B. Rivkin, I. D. Sadekov, V. I. Minkin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **1985**, 769
- 122) I. D. Sadekov, A. A. Maksimenko, B. B. Rivkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 874 (1978)
- 123) L. Engman, *Organometallics*, **5**, 427 (1986)
- 124) H. Fischer, U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.*, **299**, C7-C10 (1986)

『有機合成化学協会誌』合本用ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル1部に1ヵ年間分(12冊)がとじられるようになっています。
合本ファイル 1部 600 円 (送料実費下表参照)の上、前金にてお申込み下さい。

小 包 料 金 表

(58. 10. 1 改訂)

地 域 別	地 帯 別 都 道 府 県 名	1～8部 2 kg まで	9～18部 4 kg まで
第 1 地帯	東京都23区内	400 円	520 円
	東京都23区外, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重, 福井	500 円	660 円
第 2 地帯	青森, 岩手, 秋田, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 山口, 四国4県	650 円	810 円
第 3 地帯	北海道, 九州7県, 沖縄	800 円	960 円

106 東京都港区麻布台 2-2-12 三貴ビル 有機合成化学協会 合本用ファイル係