総 説

チオアルデヒドおよびセレンアルデヒドの化学

岡 崎 廉 治*

Recent Advances in Thioaldehyde and Selenoaldehyde Chemistry.

Renji OKAZAKI*

Chemistry of thio- and selenoaldehydes has been reviewed focusing on advances in 1980's. The methods for the formation of thio- and selenoaldehydes are roughly divided into five types: (1) Norrish type II photo-reaction of α -ketosulfides, (2) 1,5-sigmatropic reactions of thiosulfonates and thioseleninates, (3) 1,2-eliminations, (4) retro-Diels-Alder reactions of cycloadducts, and (5) reaction of organometallics with calcogeno-formates. Thioaldehydes as reactive intermediates are generated mainly by methods (1)-(4), while stable thioaldehydes are synthesized by method (5) or thermolysis of polymer $(RCHS)_n$. Any stable selenoaldehyde is yet unknown, but those as reactive intermediates can be formed by methods (3)-(5). Although a variety of reactions of thioaldehydes have been studied using both reactive and stable species, those of selenoaldehydes have been so far limited almost exclusively to cycloadditions. Synthesis and reactions of metal complexes of thio- and selenoaldehydes are also briefly reviewed.

1. はじめに

炭素-炭素, 炭素-窒素, 炭素-酸素二重結合をもつ化合物は有機化学において重要な役割を果たしている。それに対し, 結合にあづかる原子の一方を対応する第三周期元素におきかえた炭素-ケイ素, 炭素-リン, 炭素-硫黄の二重結合を含む化合物は非常に反応性に富む不安定な化合物で, それらの性質はようやく最近になって急速に明らかにされるようになって来た。第三周期元素を含む二重結合がどの位不安定になるかについて, 最近 *ab initio* 法などによる評価の試みがいくつか行われおり, その結果を表1に示した。値は方法によりかなり異なるが, $H_2C=XH_n$ において X が第二周期元素から第三周期元素へ移行するとき, π 結合エネルギーは約 30~40 kcal mol⁻¹ とかなり大幅に小さくなることが判る¹⁻³⁾。第四周期元素を含む $H_2C=Se$ の結合エネルギーは一層小さいと考えられるが⁴⁾, 実際 $C=Se$ を含む化合物は $C=S$ を含む化合物に比しはるかに少なくまた安定性も低い。このような不安定な結合 ($C=X$) をもつ化合物を安定

化する方法は大別して二通りが考えられる。一つは C および(あるいは) X 上に適当な電子供与あるいは求引性の原子あるいは基をつけたり, 金属との錯体を作らせることにより多重結合性を減少させて電子的に安定化する方法である。もう一つは C, X 上に非常にかさ高い基を導入し, 自己多量化, 他の試剤との反応を起りにくくさせる方法である。前者は thermodynamic stability を増す方法であり, 基底状態の安定化で分子を安定化する。後者は kinetic stability を増す方法であり遷移状態を高めることで分子を安定化する(この方法は, しばしば立体保護 steric protection と呼ばれる)。従って前者では結合自身の性質が大きく擾動をうけるが, 後者ではそれをあまり変えることなく安定化でき, その点で後者の方法が明らかに優れている。チオカルボニル, セレンカルボニル基を含む化合物についても, 実際両者の方法で安定な化合物が得られ研究されてきている。しかし, チオアルデヒド $RCHS$, セレンアルデヒド $RCHSe$ は sp^2 炭素上に電子的にも立体的にも安定化効果を期待できない水素をもつこと, ヘテロ原子上に置換基がないためその立体保護効果が利用できないことなどのため非常に不安定で, その合成, 反応性の研究が著しく立遅れていた。しかし, 1980年代に入り, 他の高周期元素の多重結合化合物の化学の発展⁵⁾と歩みをそろえて, 急速に研究が進展しつ

* 東京大学理学部化学教室 ()

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

Table 1 π -Bond energies (E_π , kcal mol⁻¹) of H₂C=XHn type compounds.

System	Schleyer ³⁾		Schmidt ²⁾		Kutzelnigg ¹⁾	
	E_π	$\Delta^a)$	E_π	$\Delta^a)$	E_π	$\Delta^a)$
H ₂ C=BH	53.7	44.3				
H ₂ C=AlH	9.4					
H ₂ C=CH ₂	69.6	33.5	65	27	70	37
H ₂ C=SiH ₂	36.1		38		33	
H ₂ C=NH	80.8	31.4	63	30	65	17
H ₂ C=PH	49.4		43		48	
H ₂ C=O	93.4	37.7	77	25	90	27
H ₂ C=S	55.7		52		63	

a) Energy difference between the second and third period systems.

つある。この総説の目的はそれをまとめることにあるが、著者は以前チオアルデヒドに関する総説を書き、1982年初め頃までの文献をまとめる機会があったので⁶⁾、出来るだけそれとの重複をさけその後の進展を中心にし、これまた最近急速に発展しつつあるセレンアルデヒドの化学とともにまとめてみたい。比較的初期の研究、特にヘテロ原子により電子的に安定化されたチオアルデヒドの研究については、以前の総説を参照していただきたい。また本総説では、錯体生成により安定化されたチオおよびセレンアルデヒドについても簡単にふれる。

2. チオアルデヒド

チオアルデヒドは極めて反応性が高いため、多くの場合寿命の短い反応中間体としてしか存在せず、*in situ*で発生させそのまま共存反応試剤(捕捉剤)と反応させる方法がとられる。しかし、最近我々は立体保護により芳香族、脂肪族チオアルデヒドとともに安定に単離できることを示した^{7,8)}。これにより種々の反応性の検討が可能となった。ここでは、反応中間体としてのチオアルデヒドと安定なチオアルデヒドを分けて考察する。

2.1. 反応中間体としてのチオアルデヒド 反応中間体として発生させたチオアルデヒドは極めて短寿命のため、その反応は殆ど共存させたジエン、1,3-双極子試剤との付加反応に限られている。従ってここでは、その発生方法により分類して述べることにする。

2.1.1. β -ケトスルフィドの光反応 β -ケトスルフィド1のNorrish II型光反応がチオカルボニル化合物を与えることはかなり以前から知られていたが、Vedejsはこれを各種チオアルデヒドの発生法として活用し、広範囲の研究を行った⁹⁻¹³⁾。

1は(式1-3)のいずれかの方法で合成できる。ジエン

3の共存下光照射すると発生したチオアルデヒド2はDiels-Alder反応を行い付加体4,5が収率よく得られる。ジエンとしてはシクロペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、ピペリレン(R'=R''=CH₃)、アルコキシジエン(R'=H, R''=OEt, OSiMe₂(*t*-Bu))、Danishefskyジエン(R'=OMe, R''=OSiMe₂(*t*-Bu))などが用いられる。付加の配向性はRの種類により変化し、Rが電子求引基のとき(R=CN, CPhなど)は5を主に、その他の場合には(R=Ph, SiMe₃, H, *t*-Buなど)主として4を生成する。この位置選択性は*ab initio*分子軌道法による考察からRCH=SのC, S上のLUMOの係数の相対的大きさにより決定され、S上の値がC上の値に等しいか大きくなったとき5を主生成物として与えると説明された^{10,13)}。2は強い1,3-双極子試剤6とも高収率で反応し付加体7を与える。

Scheme 1

4,5は有用な合成中間体であり、例えばスキーム1のような官能基変換を行うことが出来⁹⁾、これは cytochalasin 8 の合成に巧みに応用されている¹²⁾。また7はフッ化物イオンとの反応によりアルデヒド RCHO を収率よく与えるので、(式1~3)を考えると、 RCH_2SH 、 RCH_2Cl 、 $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$ を対応するアルデヒドに変換したことになる¹¹⁾。

2.1.2. チオスルフィナートあるいはチオセレニナートの1, 5-シグマトロピー反応 Block らにより見出されていた¹⁴⁾チオスルフィナートの熱分解反応を巧妙に利用することにより, Baldwin らはチオアルデヒドの効率のよい発生法を見出した¹⁵⁾。即ち, 9 をアントラセン共存下加熱すると Diels-Alder 付加体 10 が高収率で得られ

る。生じたスルフェン酸 11 は脱水二量化して 9 に戻る
ので、結局 9 は二分子の PhCHS に変換される。ジメチ
ルプタジエン、9,10-ジメチルアントラセンとも同様に
反応する。EtSS(O)Et も 9 と同様に反応し、CH₃CHS を

発生する。興味深いことは 10 を 2,3-ジメチルブタジエン共存下で加熱すると、その付加体が得られることで、これは 10 がチオベンズアルデヒドの前駆体として働いていることを示している。この型の反応については 2.1.4. で述べる。

この反応は分子内反応にも応用可能で次のような反応を行うことが出来る。

このように発生させたチオアルデヒドはエン反応も行う。

Reichらはセレン酸の反応性を検討する過程で次のような興味ある現象を観測した¹⁶⁾。セレン酸アミド12に2-メチル-2-プロパンチオールを作用すると13aが得られるのに対し、 α -トルエンチオールとの反応では13bが得られず、この反応にシクロペンタジエンを共存させるとチオベンズアルデヒドとの付加体14が高

収率で生じた。このことは13bは生成するものの直ちに1,5-シグマトロピーによりチオベンズアルデヒドを発生したことを示している。13bが室温下速やかに分解することは例えば9の分解に100°C程度の温度を必要とするのと対照的でセレン-硫黄結合の弱さを示している。

2.1.3. 1,2-脱離反応 Kirbyは彼の行ってきた高反応性ニトロソ化合物の化学¹⁷⁾の発展として、1, 2-脱離型反応を利用したチオアルデヒドの発生法を開発した。

メルカプト酢酸エステル15とN-クロロコハク酸イミド(NCS)との反応で得られるスルフェニルクロリド16と塩基との反応を2,3-ジメチルブタジエン共存下で行うと中間に生成した17のDiels-Alder付加体18が得られる^{18,19)}。反応をthebaine 19共存下で行うと付加体20が67%で得られるが、20をトルエン中加熱還流すると21へ異性化する。即ち、20は速度支配生成物、21は熱力学支配生成物であり、20, 21と17+19の間には平衡が存在することが判る。17はアントラセン、ジメ

チルアントラセンとも反応し、付加体22, 23をそれぞれ37%, 46%の収率で与える。22, 23を19の存在下トルエン中加熱すると21をそれぞれ78%, 86%で与えることから、22, 23はチオアルデヒド17の良い前駆体であることが判る。そこで22を β -ピネンと加熱すると、生じた17がエン反応を行った24, 25を得ることが出来る。

Kirbyはまた脱離基として塩化物イオン以外にもいくつかの基が用いられることを示した。スルフェンアミド26は塩基により17を発生し各種ジエンで捕捉される²⁰⁾。

Bunte塩27も塩基との反応でチオアルデヒドを生じ、ジエンとの反応により付加体を与える^{21,22)}。この反応ではRとして PhNHCO , PhCO , NC , $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ なども用いることが出来る点で16, 26を用いる方法より優れている。

る。塩化カルシウムは亜硫酸イオン、スルフィン酸の捕捉剤である。

Kirbyの方法はいづれも塩基による1,2-脱離であるためRCHSのRは電子求引性基でなければならない。この限界を克服した優れた方法がKrafftらにより見出された²³⁾。Krafftの方法は α -シリルスルフィド31とフッ化物イオンとの反応であり、フッ化物イオンのケイ素への高い親和性を活用している。反応は穏やかな条件で進行し、一般性も高い。シクロペンタジエンとの付加体では常にエンド体29が主生成物である。出発原料の31は(式4, 5)のいずれかの方法で合成されるのでRにはリチ

ウム試剤と反応する官能基を含めることは出来ない。その意味ではKirbyの方法とは相補的であるといえる。

Krafftの方法ではアルデヒドを一たん31にかえてからチオアルデヒドを発生するが、最近、千木、村井、園田らはアルデヒドを直接チオアルデヒドに変換する興味ある方法を開発した²⁴⁾。即ち、アルデヒドを触媒量のブチルリチウム存在下ビス(トリメチルシリル)スルフィドと反応させると高収率でチオアルデヒドが発生し、ジェンで捕捉できる。チオアルデヒドは反応中間体として生ずるリチオ体RCH(SiMe₃)(OLi)からのMe₃SiOLiの1,2-脱離により生成すると考えられる。

類似の方法としてアルデヒドから得られる α -トリメチルシロキシチオールからの1,2-脱離反応がある²⁵⁾。しかしこの場合はチオホルミルの α 炭素上に水素が存在するため容易にエンチオール化し、ジェンによる捕捉には成功していない。この反応はハロゲン化アルキル存在下で行うとビニルスルフィドの簡便な合成法になる。

次に述べるイリドからのチオアルデヒドの発生も1,2-脱離型の反応と考えてよいであろう。

スルホニウム塩32を塩基(i-Pr₂NEt, LDA, NaHなど)で処理するとチオアルデヒドが発生しニトリルオキ

シド、ニトロソなどの1,3-双極性試剤と反応して付加体を生ずる²⁶⁾。

大熊らは安定リンイリド33とエプスルフィドを反応させるとチオアルデヒドが中間に生じ、それが33と反応してオレフィンを与えることを見出した²⁷⁾。

少し変わった型の1,2-脱離反応として β -ラクタムジスルフィド34がdithiothreitolにより還元的に解裂する反応の中間体としてのチオアルデヒドの発生がある。途中にチオアルデヒドが発生していることは、重水素化ホウ素ナトリウムとの反応で35を生ずることから確認された²⁸⁾。

2.1.4. レトロ Diels-Alder 型反応 前項で簡単にふれたようにチオアルデヒドとジエン類との Diels-Alder 反応のいくつかは可逆反応であり、付加体は加熱により再度チオアルデヒドを遊離する。チオアルデヒドの発生源としてはアントラセンあるいはシクロペンタジエンとの付加体が優れている。例えば, Kirby の方法で得た付加体 22, 23 は他のジエン存在下にトルエン中 100~110°C に加熱すると添加したジエンの付加体を収率よく与える^{15,18,19)}。

シクロペンタジエンとの付加体 29 または 30 (あるいは両者の混合物) は同様にジエン共存下加熱することにより添加したジエンの付加体へ変換される^{20,21)}。

アントラセン付加体 22 をテトラジンと加熱下反応させると、発生したチオアルデヒドがテトラジンと Diels-Alder 反応し、脱窒素、脱硫を経て一挙にピラゾール 36 を生成する。新しいピラゾール骨格の構築法である²⁹⁾。

エナミノエステル 37 と二塩化硫黄との反応では, 38 と 39 を与えるが, 39 はチオアルデヒドのよい発生剤であり, ジエン共存下の加熱により付加体を高収率で与える³⁰⁾。

アントラセン付加体 40 の熱分解は母体のチオホルムアルデヒドの光電子スペクトル測定のための発生法として利用されている³¹⁾。

1,3-双極子反応の付加体も同様な挙動を示し, 例えばニトロンの付加体 41 をジメチルプタジエン共存下に加熱するとその付加体に変換される²⁶⁾。

2.2. 安定なチオアルデヒド チオアミド 42, チオエステル 43, 44 あるいはそのビニローグ 45 はヘテロ原子のメソメリー効果によりチオカルボニル基の二重結合性が減少するため安定な化合物として存在することが知られている⁶⁾。

それに対しそのような効果の期待できない芳香族および脂肪族チオアルデヒドは安定には存在しえないと考えら

れていた。しかし我々はかさ高い基の立体保護効果により 2,4,6-トリ-*t*-ブチルチオベンズアルデヒド **46**⁷⁾ およびトリス(トリメチルシリルメチル)エタンチアル **47**⁸⁾ を合成, 単離しそれぞれ芳香族および脂肪族チオアルデヒドの最初の例として報告した。ほぼ時を同じくして Vedejs らは 2,2-ジメチルプロパンチアル **48** が溶液中比較的安定に存在することを見出した³⁵⁾。**48** は重合し易いため単離することは出来ない。

2.2.1. 合成 チオアルデヒド **46** はスキーム 2 に示すような経路で合成できる (以下 Ar は 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基を示す)⁷⁾。

47 はスキーム 2 の経路 A と同様の方法で合成された^{8,37)}。

48 はこの方法では合成できず, β -ケトスルフィド **50** の光反応で得たポリマー **51** を熱分解してジクロロメタン, クロロホルム, ベンゼンなどの溶液として得られた³⁵⁾。

Scheme 2

Table 2 Spectral data of stable thioaldehydes **46-48**.

RCHS	¹ H NMR/ δ (H-C=S)	¹³ C NMR/ δ (H-C=S)	²⁹ Si NMR/ δ	VIS/nm ($n \rightarrow \pi^*$)	IR/cm ⁻¹ (C=S)
46	13.02	250.4	-0.22	564 ^{a)} , 552 ^{b)}	
47	11.45	248.4		518 ^{a)} , 503 ^{c)}	1120
48	11.67	255.6		508 ^{c)}	1085

a) In hexane, b) In ethanol, c) In acetonitrile.

2.2.2. 構造および分光学的性質 **46** の X 線結晶解析の結果を図 1 に示す³⁸⁾。チオホルミル基はベンゼン環とほぼ直交(89.4°)しており, 二つのオルト-*t*-ブチル基によりうまくとりかまれて立体的に保護されていることが判る。双極子モーメントの測定の結果から, **46** は溶液中においてもほぼ直交した配座をとっていると考えられる³⁹⁾。

46 は濃紫色, **47** は桃赤色の結晶で室温, 大気下保存できる。これらのスペクトルデータを **48** のそれとともに表 2 に示した。

2.2.3. 熱および光反応 **46** は熱的には極めて安定であるが, 200°C 付近で長時間加熱すると恐らくラジカル的な過程で **52** に異性化する⁴⁰⁾。**47** も溶液中加熱(トルエン中, 70°C での半減期 16 時間)すると thia-Brook 転位をして定量的に **53** を与える⁸⁾。**48** はかなり不安定で

Fig. 1 The molecular structure of **46**.

あり、その溶液は20°Cでは16時間位で完全に分解してしまう³⁵⁾。46は光反応でも52を生ずるが、47の場合には熱反応とは異なり53のほかに54も生成する⁸⁾。

2.2.4. 付加環化反応 48は2.1.で不安定なチオールデヒドについて述べたのと同様に、ジエン、1,3-双極子試剤と反応し付加体を与える^{35,41)}。

46はアレシと光照射下に[2+2]反応をし、チエタン55を高収率で生成する⁴²⁾。

2.2.5. 求核試剤との反応 チオカルボニル化合物は比較的高いHOMOと低いLUMOをもつため求核試剤とも求電子試剤とも容易に反応する特徴をもっている。46は高い立体障害をもつにもかかわらずアミン類RNH₂(R=H, Bu, NH₂, OHなど)と穏かな条件下反応し、対応するイミン体を収率よく与える⁴³⁾。例えば、ヒドラジンとの反応は0°C, 10分以内に完了するが、これは対応するアルデヒド(2,4,6-トリ-*t*-ブチルベンズアルデヒド)とヒドラジンの反応がジエンチレングリコール中180°C, 約4日間を要するのと対照的でチオホルミル基の反応性の高さを示している。

有機金属試剤RMとの反応では、チオアルデヒドおよびRMの種類により種々の生成物を与える。48はフェニルリチウムとの反応では硫黄、ブチルリチウムとの反応では炭素が攻撃された生成物を生ずる³⁵⁾。

47との反応では興味あることに硫黄を含まない54が主生成物として得られる⁸⁾。54は硫黄上を攻撃して生じた57の転位を経て生成すると考えられる。*t*-ブチルリチウムとの反応で56が得られるのは、立体障害のため57での転位が遅くなるためと考えられる。

46との反応は最も複雑であり条件により5種の生成物を与える^{44,45)}。アニオンラジカル(ArCHS)⁻58の二量化で生成したと考えられる59が存在することから判るように、この反応はRMから46への一電子移動で生じ

た58を中間体として進行すると考えて全ての生成物を説明することが出来る⁴⁵⁾。

58は光照射下ナトリウムエトキシドから46への一電子移動でも生成させることが出来、かなり安定である。ESRが測定されており、その結果からもチオホルミル基がベンゼン環とほぼ直交した配座をもっていることが支持されている⁴⁶⁾。

水素化ホウ素ナトリウムによる還元では46-48とも対応するチオールに還元される^{8,35,45)}。48はリンイリドと反応してチランを与える³⁵⁾。

2.2.6. 求電子試剤との反応 46, 48 は *m*-クロロ過安息香酸による酸化により対応するスルフィンを生成する^{35,43}). (E)-60 は速度支配生成物であり、塩基により熱力学的に安定な (Z)-60 に異性化する。47 との反応は複雑で、同定できる生成物を与えない³⁷).

46 は Meerwein 試薬との反応で 61, 62 を与えるが、これらは初期生成物であるカルボニウムイオン 63 が処理中分解して生成したと考えられる³⁷).

2.2.7. ラジカルとの反応 チオケトン類はラジカルと容易に反応することが知られている。例えば、チオベンゾフェノンと1-シアノ-1-メチルエチルラジカル 63 との反応でラジカルが C と S とに付加した生成物を生ずる⁴⁷). ところが、興味あることに 46 と 63 との反応では熱および光反応で得られたのと同一の 52 が高収率で得られる⁴⁰). これは 63 が触媒的に働く次のような機構で進むと考えられ、63 が比較的安定なラジカルであるため、64 から 63 が用意に脱離できることが駆動力になっ

ていると考えられる。このことはより安定性の低い *t*-ブチルラジカル (*t*-Bu-N=N-*t*-Bu の光分解で発生) の場合には、52 のほかに正常な付加物 65, 66 が得られる

ことから理解できる。66 は初期生成物 67 の光反応による二次生成物である⁴⁰).

46, 47 は良いスピン捕捉剤であり、IV から VI 族までの元素を含む各種ラジカル R $\cdot$ との反応により 68, 69 のようなスピン付加体を生成し、比較的安定なラジカルとして ESR により観測できる⁴⁸).

3. セノアルデヒド

チオホルミル化合物の場合と同様、セノホルミル化合物についてもヘテロ原子によるメソメリー効果で安定化されたアミド、エステルは比較的以前より知られていたが⁴⁹), そのような安定化のないセノアルデヒド類は三量体 (1,3,5-トリセナン) としてのみ存在すると考えられており⁵⁰), 安定な単量体の単離例はない。

しかし、アミド、エステルのビニローグの中には安定に単離できるものがある。Reid は 1979 年 Vilsmeier 反

応を利用して一連の複素環セノアルデヒドを安定な化合物として合成単離した⁵¹). 例えば、71 は安定な緑色結晶として 70 から 46% の収率で得られる。71' のような共鳴構造式の寄与で安定に存在していると考えられる。セノホルミルプロトンの化学シフトは特徴的にかなり低磁場に現われ (δ 12~13), 対応する複素環チオアルデヒドの場合に比し 1.6~2.0 ppm も低く、セノホルミル基の強いアニソトロピー効果を示している。71 は水素化アルミニウムリチウムとの反応で 72 を、リンイリドとの反応によりオレフィン 73 を与える。

ヘテロ原子による安定化のないセノアルデヒドでも気相中での分光学的研究に耐える程度の寿命はもっている。例えば、母体のセノホルムアルデヒドの光電子スペクトル⁵²⁾、電子スペクトル⁵³⁾、リン光スペクトル⁵⁴⁾、マイクロ波スペクトル⁵⁵⁾などが測定されている。マイクロ波スペクトルにより決定された構造をその酸素、硫黄類似体の結果とともに表3に示した。

ヘテロ原子で安定化されていないセノアルデヒドの溶液中での挙動については、ごく最近まで全く研究がなかったが、ここ数年の間にいくつかのグループからあいついで報告された。

我々は安定なチオアルデヒドの研究の発展として、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基による立体保護で安定化されたセノベンズアルデヒド74の合成を試みた。しかし得られる生成物は環化体75であった⁵⁷⁾。この環化反応は2.2.1.で述べた46→52の反応と全く同じ型式であること、反応系中にブチルアミンを共存させると縮合物である $\text{ArCH}=\text{NBU}$ が得られることから、74は反

応系中に生成するものの対応するチオアルデヒドに比し反応性が極めて高く、室温程度の温度でも容易に環化してしまうと考えられる。

Krafft らはチオアルデヒド合成のために開発した彼らの方法をセノアルデヒドに応用し、種々の置換基をもつセノアルデヒドを発生させ、その付加環化反応を検討した^{58,59)}。R¹ がアルキル基の場合には反応性が低い

め、シクロペンタジエン、1,3-ジフェニルイソベンゾフランとは反応するがメチル置換あるいはアルコキシ置換のブタジエンとは反応しない。

非対称ジエンを用いた次式の反応での付加の配向性についても検討され、それがチオアルデヒドの場合と同様 HOMO-LUMO 相互作用で説明できることが明らかにされた⁵⁹⁾。

セノアルデヒドは1,3-双極子試剤との付加反応も行う⁵⁹⁾。

Kirby らも彼らのチオアルデヒド発生法をセノアルデヒドに応用し、多種の前駆体からの発生法を報告した。いずれも塩基による HX 脱離型の反応である⁶⁰⁾。

$\text{X} = \text{Cl, CN, SO}_3\text{K, phthalimido}; \text{R} = \text{Me, Et}$

アントラセンとの付加体76はジメチルブタジエン存在下に加熱すると可逆的にセノアルデヒドを放出し、共存ジエンとの付加体を与えるので、セノアルデヒド

Table 3 Geometric parameters and dipole moments of selenoformaldehyde and related compounds.

	$\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{S}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{Se}$ ⁵⁶⁾
$\gamma(\text{C}-\text{H})(\text{pm})$	109.0	109.3	110.8	—
$\gamma(\text{C}-\text{X})(\text{pm})$	175.9	161.1	120.6	175.8
$\angle\text{HCH}(\text{deg})$	120.4	126.2	126.8	—
dipole moment (D)	1.41	1.65	2.3	—

のよい前駆体である。

中山らは α, α' -ジケートセリド 77 を塩基で処理するとセレンアルデヒドが発生しジエンで捕捉できることを明らかにした⁶¹⁾。

中山らはまた硫黄イリドとセレンとの反応がセレンアルデヒドのよい発生法になることも見出した。例えばイリド 78 はセレンとジエンの共存下に加熱するとセレンアルデヒド付加体 79 と 1,3-オキサセノール 80 を与える (ジエンが存在しなければ 80 が主生成物)⁶²⁾。

リンイリドもまた同様な挙動をする。大熊らはイリド 81 をセレンと加熱するとオレフィン 82 が生成することを見出し、その生成がセレンカルボニル化合物と 81 との Wittig 反応で生ずることを明らかにした⁶³⁾。

Erker らも類似の反応を R がアルキル基の場合について行い、ジエン共存下でセレンアルデヒド付加体を得られること、アントラセンとの付加体は 76 の場合と同様

セレンアルデヒド前駆体となることを示した⁶⁴⁾。ジエンがなければこの場合にもオレフィンを与える。R として

電子求引性基も供与性基も用いることが出来るので、リンイリドを用いる方法は Krafft 法とともにかなり一般性の高い方法といえる。

アルデヒドを直接セレンアルデヒドに収率よく変換する簡便な方法が千木、村井、園田らにより開発された²⁴⁾。発生したセレンアルデヒドはジエンで捕捉される。

4. チオアルデヒドおよびセレンアルデヒドの金属錯体

序論で述べたように不安定多重結合化合物を熱力学的に安定化させる一つの方法として金属錯体を形成させる方法があり、チオおよびセレンアルデヒドの場合にも特にこの数年来活発な研究が行われている。

錯体の構造は単核の η^1 型 83, η^2 型 84 (文献により 84 a あるいは 84 b と表現される), 複核架橋型 (例えば 85, 86 など) に大別できるが、ここではチオおよびセレンアルデヒドがもつ本来の性質の攝動の程度がより少ないと考えられる 83, 84 型に限って簡単に述べることにする。複核架橋型のものについては文献をあげるにとどめ

る⁶⁵⁾。

4.1. 合成 求核置換環化による A 法とカルベンあるいはカルビン錯体と何らかのカルコゲン試剤との反応による B 法の二つに大きく分けることが出来る。

A 法の例としては、例えば 87⁶⁶⁾, 88⁶⁷⁾, 89⁶⁸⁾ の合成, B

ルデヒドの化学について最近の進歩をまとめた。チオアルデヒドについてはかなりその性質が解明され、反応性が非常に高まっているものの基本的にはチオケトンと類似の性質をもつことが明らかにされたといえてよいであろう。それに対しセレンアルデヒドについてはまだ研究がはじまったばかりであり、安定に単離しうる化合物の合成も含めて今後さらに研究が進むと期待される。チオおよびセレンアルデヒドの金属錯体のこれまでの研究の多くは構造に関するもので、その反応性の解明は今後の課題でありこれから大きく発展する分野と考えられる。これらの研究の必然的な発展としてテルロアルデヒドの化学がある。C=Te 結合をもつ化合物としては、テルロケトンでさえも、安定化合物は勿論のこと反応中間体としての性質でさえ全く未知であり、テルロアルデヒドについての研究は一層創意工夫が必要であろう。しかしIV, V族については第四・五周期元素を含む多重結合化合物の化学がここ数年で急速に進展しており、カルコゲン元素の領域についても、それと歩調をあわせて新たに展開が見られることを期待したい。

(昭和63年5月20日受理)

文 献

- 1) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 272 (1984)
- 2) M.W. Schmidt, P.N. Truong, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5217 (1987)
- 3) P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2105 (1988)
- 4) カルコゲン元素についての系統的計算はないが、IV族元素については次のような計算結果(π -結合エネルギー, kcal mol⁻¹)が報告されている。C=C (64-68), C=Si (35-36), C=Ge (31), C=Sn (19). K.D. Dobbs, W.J. Hehre, *Organometallics*, **5**, 2057 (1986)
- 5) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 731 (1981); A.H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 386 (1984); A.H. Cowley, *Polyhedron*, **3**, 389 (1984); G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.*, **85**, 419 (1985); A.G. Brook, K.M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, 2 (1986); R. West, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1201 (1987); 稲本直樹, 有合成, **43**, 777 (1985)
- 6) 岡崎廉治, 化学の領域, **37**, 178 (1983)
- 7) R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1187
- 8) R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 279 (1987)
- 9) E. Vedejs, T.H. Eberlein, D.L. Varie, *ibid.*, **104**, 1445 (1982)
- 10) E. Vedejs, D.A. Perry, K.N. Houk, N.G. Rondan, *ibid.*, **105**, 6999 (1983)
- 11) E. Vedejs, D.A. Perry, *J. Org. Chem.*, **49**, 573 (1984)
- 12) E. Vedejs, J.G. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4617 (1984)
- 13) E. Vedejs, T.H. Eberlein, D.J. Mazur, C.K. McClure, D.A. Perry, R. Ruggeri, E. Schwartz, J.S. Stults, D.L. Varie, R.G. Wilde, S. Wittenberger, *J. Org. Chem.*, **51**, 1556 (1986)
- 14) E. Block, J. O'Conner, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3929 (1974); E. Block, S. Ahmad, M.K. Jain, R.W. Crecely, R. Apitz-Castro, M.R. Cruz, *ibid.*, **106**, 8295 (1984)
- 15) J.E. Baldwin, R.C.G. Lopez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1029; *Tetrahedron*, **39**, 1487 (1983)
- 16) H.J. Reich, C.P. Jasperse, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5549 (1987)
- 17) G.W. Kirby, *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 1 (1977)
- 18) C.M. Bladon, I.E.G. Ferguson, G.W. Kirby, A.W. Lohead, D.C. McDougall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 423
- 19) C.M. Bladon, I.E.G. Ferguson, G.W. Kirby, A.W. Lohead, D.C. McDougall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 1541
- 20) G.W. Kirby, A.W. Lohead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1325
- 21) G.W. Kirby, A.W. Lohead, G.N. Shedrake, *ibid.*, **1984**, 1469
- 22) G.W. Kirby, A.W. Lohead, G.N. Shedrake, *ibid.*, **1984**, 922
- 23) G.A. Krafft, P.T. Meinke, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1947 (1985)
- 24) M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1976 (1988)
- 25) D.N. Harpp, T. Aida, T.H. Chan, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1795 (1985)
- 26) E. Schaumann, G. Rührter, *ibid.*, **26**, 5265 (1985)
- 27) K. Okuma, Y. Yamasaki, T. Komiya, Y. Kodera, H. Ohta, *Chem. Lett.*, **1987**, 357
- 28) E.P. Abaham, R.M. Adlington, J.E. Baldwin, M.J. Crimmin, L.D. Field, G.S. Jayatilake, R.L. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1130
- 29) G. Seitz, R. Mohr, W. Overheu, R. Allmann, M. Nage, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 890 (1984)
- 30) L.F. Lee, M.G. Dolson, R.K. Howe, B.R. Stults, *J. Org. Chem.*, **50**, 3216 (1985)
- 31) Y. Valee, J.-L. Ripoll, C. Lafon, G. Pfister-Guilluzo, *Can. J. Chem.*, **65**, 290 (1987)

- 32) 岡崎廉治, 日化誌, 1987, 1142
- 33) R. Okazaki, "Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur" ed. by B. Zwannenburg, A.J.H. Klunder, Elsevier, p.41 (1987)
- 34) E. Vedejs, "Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur" ed. by B. Zwannenburg, A.J.H. Klunder, Elsevier, p.75 (1987)
- 35) E. Vedejs, D.A. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1683 (1983); E. Vedejs, D.A. Perry, R.G. Wilde, *ibid.*, 108, 2985 (1986)
- 36) 海野雅史, 岡崎廉治, 稲本直樹, 未発表結果
- 37) 石井昭彦, 岡崎廉治, 稲本直樹, 未発表結果
- 38) 岩崎不二子, 私信
- 39) H. Lumbroso, J. Curé, R. Okazaki, A. Ishii, A. Inamoto, *Z. Naturforsch.*, 40 a, 1157 (1985)
- 40) R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, 25, 849 (1984)
- 41) E. Vedejs, R.G. Wilde, *J. Org. Chem.*, 51, 117 (1986)
- 42) G. Hofsta, J. Kamphuis, H.J.T. Bos, *Tetrahedron Lett.*, 25, 873 (1984)
- 43) 山本俊夫, 石井昭彦, 藤井卓司, 稲本直樹, 日本化学会第50春季年会, 1985年4月(東京)
- 44) R. Okazaki, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, 1984, 101
- 45) 公文直子, 石田尚行, 岡崎廉治, 稲本直樹, 日本化学会第56春季年会, 1988年4月(東京)
- 46) D. Casarini, L. Lunazzi, G. Placucci, T. Ishida, A. Ishii, R. Okazaki, *J. Org. Chem.*, 53, 1582 (1988)
- 47) G. Tsuchihashi, M. Yamauchi, A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 968 (1970)
- 48) A. Alberti, M. Benaglia, B.F. Bonini, G.F. Pedulli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, in press
- 49) P.D. Magnus, "Comprehensive Organic Chemistry", Vol.3, Chap.12, ed. by D.H.R. Barton, W.D. Ollis, Pergamon, New York (1979); K. Jensen, A. Kjaer, "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds" Vol.1, Chap.1, ed. by S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, New York (1986); C. Paulmier, "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis" Chap. 3 (1986)
- 50) L. Vanino, A. Schinner, *J. Prakt. Chem.*, 91, 116 (1915); Q. Mingola, *Gazz. Chm. Ital.*, 58, 667 (1928); H.J. Bridger, R.W. Pittman, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1371
- 51) D.H. Reid, R.G. Webster, S. McKenzie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 2334. cf. *Ger. Patent* 910199, *Chem. Abs.*, 53, 936 h (1959)
- 52) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.*, 117, 187 (1984)
- 53) R.H. Judge, D.C. Moule, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5406 (1984)
- 54) R.J. Glinski, E.A. Mishalanie, J.W. Birks, *ibid.*, 108, 531 (1986)
- 55) R.D. Brown, P.D. Godfrey, D. McNaughton, *Chem. Phys. Lett.*, 118, 29 (1985)
- 56) M. Hutchinson, H.W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.*, 70, 347 (1978)
- 57) R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 71; A. Ishii, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 2529 (1986); 60, 1037 (1987)
- 58) G.A. Krafft, P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1314 (1986)
- 59) P.T. Meinke, G.A. Krafft, *Tetrahedron Lett.*, 28, 5121 (1987)
- 60) G.W. Kirby, A.N. Trethewey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1152
- 61) J. Nakayama, K. Akimoto, M. Hoshino, *J. Phys. Org. Chem.*, 1, 53 (1988); J. Nakayama, Y. Sugihara, *ibid.*, 1, 59 (1988)
- 62) J. Nakayama, K. Akimoto, J. Nijima, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.*, 28, 4423 (1987)
- 63) K. Okuma, J. Sakata, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.*, 28, 6649 (1987)
- 64) G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 624 (1988)
- 65) R.D. Adam, N.M. Golembeski, J.P. Selegue, *ibid.*, 103, 546 (1981); idem, *Organometallics*, 1, 240 (1982); R.D. Adam, D.A. Katahira, *ibid.*, 1, 460 (1982); W.A. Hermann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M.L. Ziegler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 314 (1983); M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühl-meyer, *ibid.*, 22, 315 (1983); W. Hermann, J. Rohrmann, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265, C 1 (1984); M. Herberhold, W. Jellen, H.H. Murray, *ibid.*, 270, 65 (1984); H. Werner, W. Paul, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 58 (1984); R.D. Adam, J.E. Bain, M. Tasi, *Organometallics*, 5, 1920 (1986)
- 66) R.G.W. Gingerich, R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5604 (1979)
- 67) L. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.*, 118, 4229 (1985); H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf, G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280, C 55 (1984)
- 68) S.L. Buchwald, R.B. Nielsin, J.C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1590 (1987)
- 69) W.E. Buhro, A.T. Patton, C.E. Strouse, J.A. Gladysz, F.B. McCormick, M.C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1056 (1983); W.E. Buhro, M.C. Etter, S. Georgion, J.A. Gladysz, F.B. McCormick, *Organometallics*, 6, 1150 (1987); F.B. McCormick, *ibid.*, 3, 1924 (1984)
- 70) H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.*,

- Int. Ed. Engl.*, 23, 726 (1984); H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch.*, B40, 954 (1985)
- 71) A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, A.K. Holder, W.C. Fultz, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 310 (1986)
- 72) 他の η^1 および η^2 錯体についての文献。T.J. Collins, R.W. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 901; Idem, *J. Organomet. Chem.*, 159, 73 (1978); C.E.L. Headford, W.R. Roper, *ibid.*, 244, C 53 (1983); W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 316 (1983), suppl. 396-404 (1983); L. Hofmann, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255, C 41 (1983); A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters, A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5939 (1983); P.J. Pogorzelec, D.H. Reid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 289; M. Herberhold, A.F. Hill, *J. Organomet. Chem.*, 309, C 29 (1986)
- 73) H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede, R. Benn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 78 (1986)
- 74) H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 559
- 75) H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller, H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 120, 1905 (1987)

次 号 予 定

巻 頭 言

特化戦略を国際的な競争のなかで.....木 村 富 昭

総説および総合論文

ジルコニウムを用いる有機合成—その後の展開.....根 岸 英 一
高 橋 保

カルボニル化合物の高エナンチオ選択的不斉反応を目的とする不斉配位子の設計と合成.....碓 合 憲 三

ポリフルオロ芳香族化合物の高効率合成法の確立とその工業化.....中 村 智 明
海 江 田 修

選択的モノフッ素化反応の開発と含フッ素生物活性物質合成への応用.....清 水 真 輔
吉 岡 宏

新規ラジカル発生法とその有機合成への応用.....大 嶋 幸 一 郎
内 本 喜 一 朗

人工酵素のコンホメーションと不斉加水分解制御.....上 岡 龍 一
松 本 陽 子
原 田 久 美 子
杉 井 篤

資 料

カスケード分子の合成.....荒 井 貞 夫

ケミカルス覚え書き

1,3-ブタジエン.....浅 井 治 海

REVINDEX, 新しい合成, ほか