カルコゲン原子化合物の炭素-炭素不飽和結合へのラジカル付加

小 川 昭 弥*

Radical Addition of Chalcogen Compounds to Carbon-Carbon Unsaturated Bonds

Akiya OGAWA*

Radical addition of organic chalcogen compounds to carbon-carbon unsaturated bonds is investigated precisely. Upon irradiation with UV or visible light, organic dichalcogenides such as disulfides, diselenides, and ditellurides undergo homolysis easily to generate the corresponding chalcogen-centered radicals. Nevertheless, only very limited examples of the radical addition of organic dichalcogenides to unsaturated bonds are known hitherto. This is probably because the lower capturing ability of disulfides (in the case of disulfides) and the lower reactivity of seleno and telluro radicals toward unsaturated bonds (in the case of diselenides and ditellurides) contribute to inefficiency of the desired radical addition reactions. We have revealed that novel mixed systems of organic dichalcogenides, *e.g.*, (PhS)₂-(PhSe)₂ and (PhS)₂-(PhTe)₂, successfully cause the efficient radical addition to a wide variety of carbon-carbon unsaturated compounds such as alkenes, acetylenes, dienes, and allenes, etc. The procedure disclosed provides highly selective synthesis of a series of functionalized chalcogen compounds.

Key words : Homolysis ; Radical addition ; Chalcogeno radicals ; Dichalcogenides ; Photoinitiation ; Radical cyclization ; Olefinic chalcogen compounds.

1. はじめに

カルコゲン原子-カルコゲン原子単結合を有するジスルフィド、ジセレンイド、およびジテルリドは、それぞれ紫外、近紫外、および可視領域に極大吸収を持ち(図1)、これらの波長の光を照射することにより、カルコゲン原子-カルコゲン原子単結合がホモリティックに開裂し、それぞれ対応するチルラジカル、セレンラジカル、およびテルロラジカルを与える(式1)¹⁾。しかしながら、

1994 年度有機合成化学奨励賞受賞

* 大阪大学工学部物質化学教室 ()

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

Fig.1 UV-visible spectra of (PhS)₂, (PhSe)₂, and (PhTe)₂.

このようにして生成させた硫黄、セレン、またはテルルのラジカル種は、酸素ラジカルに比べて反応性に乏しいことから、これらを鍵活性種とする不飽和結合へのヘテロ原子の導入ならびにその合成化学的利用は限定されている²⁾。

本研究では、ジスルフィド、ジセレンイド、およびジテ

ルリドのラジカル反応における速度論的な考察に基づき、これら硫黄、セレン、テルル化合物の複合系を用いることにより、単独では達成困難であったジカルコゲニドの炭素-炭素不飽和結合へのラジカル付加が効率良く、かつ高選択的に進行することが明らかになった³⁾。

2. 光照射下ジスルフィド-ジセレニド複合系を用いるオレフィン類のチオセレン化反応

まず最初に、ジスルフィドおよびジセレニドの単独系によるオレフィン類へのラジカル付加について詳細に検討した。この付加反応は溶媒を用いる通常の実験条件ではほとんど進行しないが、無溶媒の高濃度条件下で 300 nm 以上の光を長時間照射することにより、極少量ではあるが目的とする 1,2-付加体が生成することが明らかとなった(式 2)⁴⁾。

Russell らは、5-ヘキセニルラジカルのジフェニルジスルフィドまたはジフェニルジセレニドによる捕捉の速度を求めており、それによるとジセレニド($k_{\text{PhSeSePh}} = 1.2 \times 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$)の方がジスルフィド($k_{\text{PhSSPh}} = 7.6 \times 10^4 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$)より 160 倍捕捉する速度が速いことも報告している⁵⁾。これとは逆に、炭素-炭素二重結合への付加の速度はチールラジカルの方がセレンラジカルより 10~50 倍速いことが伊藤らにより報告されている⁶⁾。以上の速度定数から、ジスルフィド、ジセレニド単独系におけるオレフィン類へのラジカル付加について考察すれば、ジスルフィドの場合、チールラジカルのオレフィンへの攻撃は比較的容易に起こり得るが、生成した炭素ラジカルをジスルフィドが効率良く捕捉できないため、反応が進行しにくいものと考えられる。一方、ジセレニドの場合、ジセレニドの炭素ラジカル捕捉能力はジスルフィドに比べてはるかに高いが、セレンラジカルのオレフィンに対する反応性が低いため、付加が進行しにくいものと考えられる。

以上の考察から、ジスルフィドとジセレニドを組み合わせた反応系を用いることにより、単独系では困難なステップを互いに補うことが可能となるため、オレフィン類へのラジカル付加が効率良く進行するのではないかと期待される。そこで、1-ヘキセンと等量のジスルフィド、ジセレニドを用いて無溶媒下 300 nm 以上の波長の光を照射したところ、効率良く付加が進行し、チオ基が末端

に、セレン基が内部に位置選択的に導入された 1-フェニルチオ-2-フェニルセレンオヘキサンが単一生成物として高収率で得られることが明らかとなった(式 3)^{4,7)}。

同様の操作により種々のオレフィン類についてチオセレン化を試みた結果を表 1 に示した。いずれの場合もチオ基、セレン基をひとつずつ有する 1,2-付加生成物が選択的に得られ、原料のオレフィンが重合したようなタイプの生成物は認められなかった。このことは、ジセレニドの高い炭素ラジカル捕捉能力のためと考えられる。特に、末端オレフィンの場合には、位置選択的に付加が効率良く進行した。例外的にブチルビニルエーテルの場合、ジスルフィドの付加体が 11% 副生したが、それ以外の例ではジスルフィドの付加体もジセレニドの付加体も全く生成しない。また、環状オレフィンであるシクロペンテン、シクロヘキセンでは、付加は立体選択的に進行した。

次に 1-ヘキセンのチオセレン化をジスルフィドの吸収が存在しない 400 nm 以上の波長の光を照射すること

Table 1 Thioselenation of olefins with $(\text{PhS})_2$ and $(\text{PhSe})_2$ ^a.

entry	olefin	time	product	yield, % ^b
1		31 h		67 (80)
2	Y = OH Y = SiMe ₃	73 h		51 (71)
3		20 h		41 (61)
4	Y = OBu ^t Y = CN	34 h		75 (80)
5		40 h		66 (80)
6	Y = Et Y = OEt	83 h		83 (91)
7		57 h		74 (82)
8	n = 4	121 h		69 (71)

^aOlefin (1 mmol), $(\text{PhS})_2$ (1 mmol), $(\text{PhSe})_2$ (1 mmol), hv: tungsten lamp (500 W, Pyrex), 45 °C. ^bIsolated (NMR) yield.

により行ったところ、反応は良好に進行した(式3)。したがってチイルラジカルの生成過程としては、ジスルフィドの光分解による経路よりも、光照射により生成したセレノラジカルのジスルフィド上での S_H2 反応を経る経路の寄与が大きいものと考えられる。また、このとき同時にセレノスルフィド($PhSSePh$)が副生するが、これは光照射下ジスルフィド、ジセレニドと平衡にあり、式3の条件下ではその比は絶えず(PhS)₂ : ($PhSe$)₂ : $PhSSePh$ = 1 : 1 : 1.4 となっている(式4)。末端オレフィ

ンのチオセレノ化の高い位置選択性は、セレノラジカルに比べ反応性のより高いチイルラジカルの末端炭素への攻撃と、ジスルフィドよりはるかに高い捕捉能力を有するジセレニドによる選択的な炭素ラジカルの捕捉の結果と考えられる(スキーム1)。

Scheme 1 A possible reaction path.

このようにして得られたチオセレノ化物は、過剰の過酸化水素で酸化することにより、セレネン酸($PhSeOH$)の脱離が室温で容易に起こり、対応するビニルスルホンに選択性良く誘導することができる(表2)⁹⁾。

Table 2 Oxidation of 1-(phenylthio)-2-(phenylseleno)-alkanes^a.

entry	substrate	product, % ^b
1		89 %
2		90 %
3		68 %

^a H_2O_2 (excess), CH_2Cl_2 - H_2O (1:1), 20 °C, 20 h. ^bIsolated yield.

さらに、ジテルリドがジセレニドより高い炭素ラジカル捕捉能力($k_{PhTeTePh}/k_{PhSeSePh}=4$)を有することに着目し、ジスルフィド-ジテルリド複合系によるオレフィンのチオテルロ化を詳細に検討したが、目的とするチオテルロ化はノルボルネンのような特殊な例(式5)を除いて一般にはほとんど進行しなかった。これはおそらくオレフィンのチオテルロ化物が光照射下不安定なためと考えられる。

3. カルコゲン原子化合物のアセチレン類へのラジカル付加反応

3.1. ジセレニドの付加

さて次に、炭素-炭素三重結合へのジカルコゲニドのラジカル付加について詳細に検討した。前述したように、ジスルフィドのオレフィンへのラジカル付加は進行しにくいのに対し、アセチレンへの付加はUV光を照射することにより進行することが、かなり以前にHeibaらにより報告されている(式6)⁹⁾。アセチレンへの付加が起

したのは、チイルラジカルの攻撃により生成するビニルラジカル中間体が、オレフィンの場合のアルキルラジカル中間体に比べ幾分安定であり、このためビニルラジカルからチイルラジカルが脱離する逆反応の過程が抑制されたためと考えられる。

一方、ジセレニド、ジテルリドのアセチレンへのラジカル付加は知られていなかった。最近、Backらは電子欠損型のアセチレンであるアセチレンジカルボン酸ジメチルエステルにジセレニドがラジカル付加することを報告した(式7)¹⁰⁾。しかしながら、一般のアセチレンへの

付加はほとんど進行しないことも同時に報告している。

我々は同時期にこの報告とは独立に、可視光照射下高濃度条件で反応を行うことにより、ジセレニドが種々のアセチレンヘラジカル付加することを見いだした¹¹⁾。すなわち、セレノラジカルの反応性の低さを補うために、高濃度条件(無溶媒条件)が重要であり、またこのためジセレニド(融点 62°C)とアセチレンの混合物が均一な液体となる 40°C 以上の温度で光照射を行った(式 8)。反

応は通常パイレックス製ガラス管中でタングステンランプ(500 W)を照射することにより行うが、太陽光を用いても良好に進行する。ジフェニルジセレニドのフェニルアセチレンへの付加を 365 nm の単色光を用いて行い量子収率を求めたところ、Φ = 0.34 となった。この結果は光照射により生成したセレノラジカルがアセチレンを

Table 3 Addition of diselenides to acetylenes^a.

entry	substrate	conditions	product, % ^b E/Z ^c
1	Ph-C≡C-H	40 °C 24 h ^d	83 [82/18]
2	<i>n</i> -C ₄ H ₉ -C≡C-H	40 °C 24 h	91(100) [95/5]
3	Me ₃ Si-C≡C-H	40 °C 24 h	73(89) [28/72]
4	Ph-C≡C-C ₃ H ₇ ⁿ	40 °C 24 h	69(81) [95/5]
5	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -C≡C-C ₃ H ₇ ⁿ	70 °C 24 h	18(22) [90/10]
6		40 °C 0.5 h	87(98) [17/83]

^aAcetylene (1 mmol), (PhSe)₂ (1 mmol), hv (tungsten lamp, 500 W, Pyrex), no solvent. ^bIsolated yield (NMR yield).

^cDetermined by ¹H NMR. ^d(*n*-BuSe)₂ (1 mmol) was used.

攻撃するだけでなく、ジセレニドを再生する二量化反応を起こしているためと考えられる。

いくつかのアセチレンについて同様に検討した結果を表 3 に示した。末端アセチレンを基質に用いた場合、いずれも対応する 1,2-付加体が良好な収率で生成した。一方、内部アセチレンの場合、一般には付加が進行しにくい、芳香族が置換した例では付加体が良い収率で得られた。また共役エンインでは、炭素-炭素三重結合部分にのみ選択的に付加が進行した。さらに本付加反応は脂肪族のジセレニドを用いても進行した。

セレン-セレン単結合は光だけでなく熱によってもホモリティックに開裂できるものと期待される。そこで、芳香族ジセレニドの熱分解により生成したセレノラジカルのアセチレンへの付加を目的に、反応温度等の条件を精査した結果、高濃度条件下 150~170°C で反応を行うことにより、ビニルジセレノアルケンが良好な収率で生成することを見いだした(式 9)¹²⁾。

以上のように光反応または熱反応により合成したビニルジセレノアルケンの酸化を次に試みた。β-位に水素を有する脂肪族セレノキシドは室温で容易に *syn*-脱離を起こすのに対し¹³⁾、ビニルセレニドの酸化により生成するビニルセレノキシドは、β-位に水素を有する場合でも室温ではセレネン酸(RSeOH)の脱離が起こらず、安定に単離することが可能である。近年 Reich らは、シス位にビニル水素を有するビニルセレノキシドの *syn*-脱離が、DABCO のような塩基存在下 95°C に加熱することにより生起することを見いだした¹⁴⁾。また、ビニル水素がトランス位にのみ存在するビニルセレノキシドの場合、同条件下セレネン酸の脱離はほとんど起こらず、*anti*-脱離は極めて困難なことを同時に報告している。

今回、Z 体の *vic*-ジセレノアルケンの酸化を試みたところ、興味あることにセレノキシドの *anti*-脱離が室温以下の温度で容易に生起することを見いだした(式 10)¹⁵⁾。これは、おそらく末端のセレノキシドの隣接基

Fig. 2

関与のためと現在のところ考えている(図2)。

またビニル水素のない *vic*-ジセノアルケンの酸化では、アリル位の水素との β -脱離によりアレンがいったん生成し、これの転位によりプロパルギルアルコール誘導体が良好な収率で得られた(式11)。したがって、ジ

セレニドの付加と続く酸化反応は、アセチレンのアリル位の酸化の新手法とみなすことができる。

次に、ジセレニド-光照射反応系より生成させたセレノラジカルを鍵活性種とするエンイン類のラジカル環化反応について検討した^{11,12)}。アルゴン雰囲気下、エンインとジフェニルジセレニドの等量混合物に40°Cで30時間光照射を行ったところ、5員環環化生成物が53%の収率で生成し、エンインへのアセチレン部位への1,2-付加体が29%副生した(式12)。また、ベンゼンで少し希釈して反応を行えば、環化生成物の選択性が向上した。

一方、基質のオレフィン部分にアルキル基を導入すると、環化後生成するラジカルが3級であるため、無溶媒条件下でも選択性良く5員環環化生成物が得られた。

3.2. セレノールの付加

セレノールが中性条件下アセチレン類に付加し、*anti*-マルコフニコフ型付加体を与えることはかなり以前より知られている¹⁶⁾。しかしながらこの反応は、反応機構が不明確であり、また活性基を持たないアセチレンでは付加の効率が極めて悪いなどの問題点がある。本研究では、上記の問題点について詳細に検討した結果、以下に示す重要な知見を得た。

セレノールのアセチレンへの付加に対する酸素の影響を検討し、本付加反応が極少量の酸素の存在により生じるラジカル連鎖機構で進行することが初めて明らかになった。すなわち、酸素のセレノールからの水素引き抜きにより生成するセレノラジカルを鍵活性種として、付加が進行することが見いだされた(式13)¹⁷⁾。

反応性が低いアセチレンの場合には、セレノール-酸素系より生成させたセレノラジカルが二量化してジセレニドを与え、連鎖反応が停止してしまうため、付加が進行しにくい。そこで、セレノラジカルを絶えず供給できるように、セレノールのアセチレンへの付加の系に触媒量のジセレニドを共存させて光照射を行ったところ、不活性なアセチレンへの付加が効率良く進行することが明らかとなった(式14, スキーム2)¹⁷⁾。

セレノール-酸素系をエンインのラジカル環化反応に応用することを試みたが、芳香族セレノールを用いた場合には、水素供与能力が極めて高いため($k_{\text{PhSeH}} = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (THF))¹⁸⁾、通常条件では環化は進行しにく

Scheme 2 A catalytic reaction path.

い。詳細に検討した結果、水素供与能力が若干低い脂肪族セレンオールを用い、110°Cで反応を行えば、環化が進行することが明らかになった(式15)¹⁹⁾。

3.3. ジテルリドの付加

ジセレンドの場合と同様の無溶媒条件下、300 nm以上の光を照射することにより、ジテルリドの1-オクテンへの付加を試みたが、付加は全く進行せず、原料が未反応で回収された(表4)。反応温度を70°Cとし長時間

Table 4 Addition of diphenyl ditelluride to 1-octyne^a.

entry	temp, °C	time, h	wave length	yield, % ^b
1	40	48	> 300 nm ^c	0
2	70	115	> 300 nm ^c	32
3	70	48	dark	0
4	40	96	> 400 nm ^d	62

^a1-Octyne (0.25 mmol), (PhTe)₂ (0.25 mmol), tungsten lamp (500 W). ^bDetermined by ¹H NMR. ^cIrradiation through Pyrex. ^dIrradiation through glass filter.

光照射を行ったところ、低収率ではあるが目的の1,2-ビス(フェニルテルロ)-1-オクテンが得られた。付加体の紫外-可視スペクトルを測定したところ、近紫外領域に吸収が存在し、これが付加体からのジテルリドの脱離

の過程に寄与している可能性が考えられる。実際に、単離した付加体に重クロロホルム中、300 nm以上の光を照射したところ、付加体は分解し1-オクテンとジテルリドが得られた(式16)。そこでフィルターを用い、400

nm以下の波長を遮光して反応を行ったところ、付加が良好に進行することが明らかになった²⁰⁾。

種々のアセチレン類について付加を試みた結果を表5に示した。プロパルギルアルコール、プロパルギルアミ

Table 5 Addition of diphenyl ditelluride to acetylenes^a.

entry	substrate	conditions	product, % ^b [E/Z]
1	X = OH	70 °C, 24 h, >400 nm	78(86) [100/0]
2	X = NH ₂	40 °C, 24 h, >400 nm	68(81) [100/0]
3	Ph—C≡C—	40°C, 24 h, >300 nm 40°C, 3 h, >400 nm	(97) [90/10] 73(98) [94/6]
4	Ph—C≡C—CHO	40°C, 34 h, >300 nm	80 ^d (95) [64/36]
5	Cyclohexyl—C≡C—	40°C, 36 h, >300 nm	78(96) [65/35]
6	EtO ₂ C—C≡C—CO ₂ Et	40°C, 12 h, >300 nm	90 ^e (99) [82/18]

^aAcetylene (1 mmol), (PhTe)₂ (1 mmol), hv (tungsten lamp, 500 W, filter), without solvent. ^bIsolated yield (NMR yield). ^cE/Z ratio was determined by ¹H NMR. ^d49 % (E); 31 % (Z). ^e85 % (E); 5 % (Z).

ンの場合にも付加は良好に進行し、1-オクテン同様にE体のジテルロ化物が立体選択的に得られた。一方、共役するビニル基、カルボニル基、およびフェニル基を有するアセチレンを基質に用いた場合には、300 nm以上の光の照射でも目的の付加は進行した。これは、中間に生成するビニルラジカルをこれらの置換基が安定化する

ることにより、ビニルラジカルからのテルロ基の脱離を抑制しているためと考えられる。

次に合成したビシナルジテルロアルケンの位置選択的なアルキル化を試みた。まず、有機リチウム試薬およびグリニャール試薬との反応を試みたが、いずれの場合もアルキル化に優先して、それぞれリチウム-テルル交換反応、マグネシウム-テルル交換反応が生じた。

一方、求核剤として有機銅試薬(R_2CuLi)を用いたところ、末端のテルロ基が選択的にアルキル基に置換されることが明らかとなった²¹⁾。例えば、ジメチルキュープラートを用いて Et_2O 中室温で反応を行ったところ、ジテルロアルケンのアルキル化が効率良く進行し、対応するビニルテルリドが高収率で得られた(式 17)。ジメチルキュープラートにかえて、ジブチルキュープラート、ジフェニルキュープラートを用いた場合にも、良好に置換反応が進行した。

反応の立体選択性を調べる目的で *E* 体と *Z* 体のビシナルジテルロアルケンを用いてジメチルキュープラートとの反応を試みた結果、アルキル化が立体保持で進行することが明らかとなった(式 18, 19)。

以上のように末端のテルロ基が選択的にアルキル化できることが明らかとなったので、次に内側のテルロ基の利用を目的にリチウム-テルル交換反応を試みた²²⁾。 THF 溶媒中、ビニルテルリドと 2 当量のブチリチウムとの反応により、リチウム-テルル交換反応が生じ、系中で生成したビニルリチウムをベンズアルデヒドで捕捉することによりアリルアルコールが得られた(式 20)。

4. カルコゲン原子複合系を用いるアセチレン類へのカルコゲン原子導入反応

前章で述べたように、ジスルフィド、ジセレニドおよびジテルリドは単独系においてアセチレン類にラジカル機構により 1,2-付加し、ビシナルジカルコゲノアルケン類を与えることが明らかになった。本章では、ジスルフィド-ジセレニド、ジスルフィド-ジテルリドなどのカルコゲン原子複合反応系を用いる 2 種類のカルコゲン原子基のアセチレンへの高選択的な導入反応について述べる。

まずジスルフィド-ジセレニド複合系によるフェニルアセチレンのチオセレン化を種々検討したところ、短時間の光照射により位置および立体選択的な付加が達成可能なことが見いだされた(式 21)²³⁾。

Table 6 Thioselenation of acetylenes with $(\text{PhS})_2$ - $(\text{PhSe})_2$ ^a.

entry	substrate	time	product, % ^b [E/Z] ^c
1	$n\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	35 h	$n\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}(\text{PhSe})=\text{C}(\text{PhS})-\text{H}$ 74 [73/27]
2	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7^n$	30 h	$\text{Ph}-\text{C}(\text{PhSe})=\text{C}(\text{PhS})-\text{C}_3\text{H}_7^n$ 87 [86/14]
3	$n\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7^n$	250 h	$n\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}(\text{PhSe})=\text{C}(\text{PhS})-\text{C}_3\text{H}_7^n$ 76 [95/5]

^aAcetylene (0.25 mmol), $(\text{PhS})_2$ (0.25 mmol), $(\text{PhSe})_2$ (0.25 mmol), 40 °C, hv: tungsten lamp (500 W, Pyrex). ^bIsolated yield. ^cDetermined by ¹H NMR.

付加の例を表6に示した。脂肪族アルキンである1-オクチンの場合、フェニルアセチレンと同じ1時間ではほとんど付加は進行しなかったが、時間を延長して光照射を行うと、少量のジチオ化物の副生を伴うもののチオセレン化物が良好に生成した。次に内部アセチレンについて検討した。まず両側に脂肪族置換基を持つ4-オクチンを基質に用い非常に長時間光照射を行ったところ、チオセレン化物が76%得られた。これに対し、1-フェニル-1-ペンチンではより短時間の光照射で反応が終了し、チオセレン化物が87%の収率で位置選択的に得られた。この反応性の違いは生成するビニルラジカルの安定性の差に原因があると考えられる。一般に、ビニルラジカルは σ -ラジカルであり、シス-トランスの速い平衡にあると考えられている(図3)²⁴⁾。一方、芳香族が α に置換したビニルラジカルは π -ラジカルと考えられ、より安定なため逆反応も起こりにくく、短時間で反応が進行したのと考えられる²⁵⁾。

Fig. 3 Structure of vinylic radicals.

既に述べたように、ジテルリドはジセレニドより高い炭素ラジカル捕捉能力を有することから、ジスルフィド-ジテルリド複合系によるアセチレンへの付加を試みた。その結果、チオテルロ化が高選択的に進行することが初めて明らかとなった(式22)²³⁾。

チオテルロ化の反応機構を明らかにする目的で、次のような実験を行った。NMR測定管に、等量のジスルフィドとジテルリドを入れ、 d_6 -ベンゼン溶媒中、ジテルリドの吸収のみ存在する500 nm以上の可視光を照射したところ、30分でテルロスルフィドを含む3つの混合物が生成した。同条件下、遮光して反応を行ってもテルロスルフィドは全く生成しないことから、テルロスルフィドの生成には、テルロラジカルが関与しているものと考えられる。次に、このテルロスルフィドを含む混合系にフェニルアセチレンを加え、dark条件下、35°Cで15時間反応させても付加体は全く生成しないことから、テルロスルフィドのionicな付加はこの条件では起こらない

ことが明らかとなった。以上の結果からチオテルロ化はスキーム3に示す経路で進行するものと考えられる。すなわち、系中で生成したテルロスルフィドの光分解によりチルラジカルが生成する。これがアセチレンを攻撃してビニルラジカル中間体を与え、ジテルリドで捕捉されることにより、チオテルロ化物が生成するものと考えられる。

Scheme 3 A possible reaction path for the thiotellurization.

以上のように、ジスルフィド、ジセレニドおよびジテルリドの複合反応系は用いた2種類のカルコゲン原子官能基のアセチレン類への位置選択的な導入に極めて有効であることが明らかとなった。

5. ジセレニドを触媒とするジスルフィドの1,3-ジエンへの付加反応

基質として1,3-ジエンを用いて、光照射下、ジスルフィド、ジセレニドの付加反応について検討した。ジスルフィド単独系では、ジエンのオリゴメリゼーションなどの副反応が優先するため、ジスルフィドとジエンとの1対1付加物は少量しか生成しない。一方、ジセレニド単独系では、ほとんど付加は進行せず、1,4-付加体が2%得られたのみであった(式23, 24)。そこで、ジス

ルフィド-ジセレニド複合系を用いて反応を検討したところ、1.5時間の光照射により、効率良くチオセレン化が進行し、1,4-付加体が選択的に得られることが明らかとなった(式25)⁴⁾。

ところが、同条件下24時間光照射を行ったところ、

チオセレン化物の収率が低下し、ジスルフィドの1,4-付加体が多く副生した。これは、一度生成したチオセレン化物がアリルセレンニド構造を有するため、光照射下さらにジスルフィドと反応し、熱力学的により安定なジチオ化物へ変換されたものと考えられる。以上の結果から、ジスルフィドの1,3-ジエンへの付加が、ジセレンニドを触媒として進行することが期待される。そこで、ジスルフィドに対して、0.3当量のジセレンニドを共存させて1,3-ジエンへの付加を検討したところ、目的とするジスルフィドの1,4-付加体が高収率で得られた(式26)。

以上のように、1,3-ジエンとの反応では、1,4-付加が選択的に進行し、チオセレン化物を与えることを明らかにするとともに、本反応の原理を活用するジセレンニド触媒によるジスルフィドの1,4-付加反応が達成された^{26, 27)}。

6. アレン類へのカルコゲン原子導入反応

6.1. 単独系でのアレンへの付加

アセチレンの構造異性体であるアレンについても、カルコゲン原子ラジカルの攻撃を受けても良いと期待される。しかしながら実際にラジカル付加が進行した例は、チオールのアレンへの付加が知られているのみであった²⁸⁾。そこで我々はセレンノールやジスルフィドおよびジセレンニドのアレンへのラジカル付加を詳細に検討した。微量の酸素存在下、または光照射条件下セレンノールもアレンに良好にラジカル付加することが明らかになった²⁹⁾。特に興味深いことに、チールラジカルはアレンの中心炭素と末端炭素の両方を攻撃するのに対して、セレンラジカルは中心炭素を選択的に攻撃している(式27)。

次に、ジスルフィドおよびジセレンニドの単独系でのアレンへの付加を試みた³⁰⁾。トブチルアレンと等量のジスルフィドとの混合物に可視光を24時間照射したところ、たいへん複雑な結果を与えた。ジスルフィドの炭素ラジカルの捕捉能力が低いため、アリルラジカルまたはビニ

ルラジカルをうまく捕捉できず、複雑な結果を与えたものと考えられる。これとは異なり、ジスルフィドに比べて高い炭素ラジカル捕捉能力を有するジセレンニドでは効率良く付加が進行し、末端の二重結合にジセレンニドが位置選択的に付加した生成物が高収率で得られた(式28)。

6.2. カルコゲン原子複合系を用いる付加

次に、ジスルフィド-ジセレンニド複合系を用いて反応を行った。ジスルフィドの吸収がわずかに存在しない300 nm以上の光を用いて、NMRで経時変化を追跡したところ、30分後ジセレンニドの付加体が52%生成した。しかしながら、3時間後にはジセレンニドの付加体は消失し、チオセレン化物が定量的に生成した(式29)²⁷⁾。したがって、アレンのチオセレン化反応では、光照射によ

り生成したセレンラジカルがアレンと反応して、kinetic productとしてジセレンニドの付加体がいったん生成するが、アリルセレンニド構造を有するために光またはラジカル種によりアリルラジカルを再生し、系中で生成したセレンスルフィドがこれを捕捉することにより、熱力学的により安定なチオセレン化物を与えたものと考えられる。

次に、ジスルフィド-ジテルリド複合系を用いて、無溶媒条件下光照射を行ったところ、目的とするチオテルロ化物はほとんど得られなかったが、興味深いことにジスルフィド単独系では困難であったアレンの1,2-ジチオ化が、進行し得ることを見いだした(式30)²⁷⁾。

そこで、ジチオ化反応をジテルリドの触媒反応として達成する目的で、*t*-ブチルアレンと1.2当量のジスルフィドの混合物に0.3当量のジテルリドを加え、400 nm以上の光を50時間照射したところ、目的のジチオ体が62%の収率で得られた(式31)。このように、ジス

ルフィド単独系では複雑な結果を与えるのに対し、触媒量のジテルリドをこの系に添加することにより副反応は抑制され、単独系では生成困難なジチオ体が得られることが明らかになった。

7. ビニルシクロプロパンの開環チオセレン化および開環チオテルロ化反応

シクロプロピルメチルラジカルの開環反応は 10^8 s^{-1} と極めて速いことが知られている³¹⁾。そこで、基質にビニルシクロプロパンを選び、ジスルフィド-ジセレンド複合系による開環チオセレン化を試みた。

α -シクロプロピルスチレンに対して、ジスルフィドとジセレンドをそれぞれ1当量ずつ使い、40°Cで300 nm以上の光を5時間照射したところ、開環チオセレン化物のみが90%の収率で得られた(式32)³²⁾。反応は、チルラジカルのアレン部位への付加によりシクロプロピルメチルラジカルが生成し、開環と続くジセレンドによる捕捉により進行するものと推定される。

次に、最も単純なビニルシクロプロパンを基質に用いてチオセレン化反応を試みた。この場合には開環生成物が40%得られたのに加えて、非開環生成物が42%の収

率で得られた。また、濃度を低下させると、開環生成物の収率が向上し、非開環生成物の収率は低下した(式33)。

前述したように、1級ラジカルのジセレンドによる捕捉の速度はRussellらによって 10^7 のオーダーであることが既に報告されているが⁵⁾、2級ラジカル捕捉については知られていない。そこで、この系を用いて conversion 10% 以内の段階での両生成物の生成比からおおよその速度を求めると、1級ラジカル捕捉の速度とはほぼ同じ値($3.5 \times 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$)となった。

次にチオテルロ化反応を試みた。フィルターを利用して400 nm以上の光を用いて反応を行ったところ、目的のチオテルロ化物が良好な収率で得られることが明らかとなった(式34)。さらに、得られたZ体についてチオテルロ化物のテルル部分の選択的な変換を目的に、リチウム-テルル交換反応について検討した。単離したZ体のチオテルロ化物を2当量の*sec*-ブチルリチウムを用いてアニオンを発生させ、ブチルアルデヒドで捕捉した(式35)。この結果からテルルの位置を親電子剤で選択

的に置換できることが明らかとなった。

8. おわりに

光や熱によるヘテロ原子-ヘテロ原子単結合およびヘテロ原子-水素単結合のホモリシスと、これに基づくヘテロ原子ラジカルの炭素-炭素不飽和結合への付加は、有機化学における重要、かつベーシックな反応の1つと考えられる。本研究では硫黄、セレン、およびテルル化合物に関してこの研究課題に取り組み、アセチレン、オレフィン、ジエン、アレンなどの広範囲の不飽和結合に対して、複数のカルコゲン原子官能基の高選択的な導入の新技术を開発することに成功した。これらの成果は、反応性が低いため不飽和結合への付加が困難と考えられてきたカルコゲン原子化合物について、適切な複合反応系を設定することにより、効率の良いラジカル反応系として有効に利用可能であることを示すものである。

謝 辞 本研究を遂行するにあたり、ご懇切なご指導を賜りました大阪大学工学部園田 昇教授に厚く御礼申し上げます。また、本稿作成にあたり、種々ご配慮いただきました大阪大学工学部平尾俊一教授に深く感謝いたします。さらに、種々ご助言をいただきました神戸宣明博士、柳 日馨博士ならびに、研究にご協力いただきました関口将人、横山 宏、田中宏道、横山和之、澁谷博明、尾林良一、梅津慶太、坪井康範、井根弘充、尾川育子各氏に感謝の意を表します。

(平成7年7月21日受理)

文 献

- 1) U. Schmidt, A. Müller, K. Markau, *Chem. Ber.*, **97**, 405 (1964)
- 2) (a) L. Castle, M.J. Perkins, "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds", Vol.2, ed. by S. Patai, John Wiley & Sons, New York, 1987, p.657; (b) T.G. Back, "Organoselenium Chemistry", ed. by D. Liotta, Wiley, New York,

1987, p.325

- 3) 小川昭弥, 化学と工業, **46**, 206 (1993)
- 4) A. Ogawa, H. Tanaka, H. Yokoyama, R. Obayashi, K. Yokoyama, N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **57**, 111 (1992)
- 5) (a) G.A. Russell, H. Tashtoush, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1398 (1983); (b) M.J. Perkins, E.S. Turner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 139
- 6) (a) PhS $\cdot$ と PhSe $\cdot$ のスチレンへの付加の速度定数は、それぞれ $2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と $2.2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ である (23°C): O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 850 (1983); (b) O. Ito, M. Matsuda, *ibid.*, **101**, 5732 (1979)
- 7) A. Ogawa, N. Sonoda, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **95-96**, 331 (1994)
- 8) 関口将人, 渋谷博明, 田中宏道, 小川昭弥, 柳日馨, 神戸宣明, 園田 昇, 日本化学会第59春季年会, **1 D 833** (1990)
- 9) E.I. Heiba, R.M. Dessau, *J. Org. Chem.*, **32**, 3837 (1967)
- 10) T.G. Back, M.V. Krishna, *J. Org. Chem.*, **53**, 2533 (1988)
- 11) A. Ogawa, H. Yokoyama, K. Yokoyama, T. Masawaki, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **56**, 5721 (1991)
- 12) A. Ogawa, N. Takami, M. Sekiguchi, H. Yokoyama, H. Kuniyasu, I. Ryu, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **1991**, 2241
- 13) (a) H.J. Reich, "Oxidation in Organic Chemistry. Part C", ed. by W. Trahanovsky, Academic Press, New York 1978, p.1; (b) C. Paulmier, "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", Pergamon Press, Oxford 1986, Chap.5
- 14) H.J. Reich, W.W. Willis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5967 (1980)
- 15) A. Ogawa, M. Sekiguchi, H. Shibuya, H. Kuniyasu, N. Takami, I. Ryu, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **1991**, 1805
- 16) J.V. Comasseto, J.T.B. Ferreira, N. Petragnani, *J. Organomet. Chem.*, **216**, 287 (1981)
- 17) A. Ogawa, R. Obayashi, M. Sekiguchi, T. Masawaki, N. Kambe, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1329 (1992)
- 18) M. Newcomb, M.B. Manek, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9662 (1990)
- 19) A. Ogawa, H. Yokoyama, T. Masawaki, K. Yokoyama, N. Sonoda, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **67**, 219 (1992)
- 20) (a) A. Ogawa, K. Yokoyama, H. Yokoyama, R. Obayashi, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1748; (b) A. Ogawa, K. Yokoyama, R. Obayashi, L.-B. Han, N. Kambe, N. Sonoda, *Tetrahedron*, **49**, 1177 (1993)

- 21) A. Ogawa, Y. Tsuboi, R. Obayashi, K. Yokoyama, I. Ryu, N. Sonoda, *J. Org. Chem.*, **59**, 1600 (1994)
- 22) (a) T. Hiroy, N. Kambe, A. Ogawa, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.*, **99**, 1221 (1987); (b) T. Kauffmann, H. Ahlers, *Chem. Ber.*, **116**, 1001 (1983); (c) S.M. Barros, J.V. Comasseto, J. Berriel, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 7353 (1989)
- 23) 坪井康範, 井根弘充, 尾林良一, 小川昭弥, 園田 昇, 日本化学会第 67 春季年会, 4 F 112 (1994)
- 24) R.W. Fessenden, R.H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963)
- 25) L.A. Singer, J. Chen, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 4849
- 26) 尾林良一, 横山和之, 小川昭弥, 柳 日馨, 神戸宣明, 園田 昇, 日本化学会第 61 春季年会, 3 C 725 (1991)
- 27) 尾林良一, 小川昭弥, 柳 日馨, 神戸宣明, 園田 昇, 日本化学会第 64 秋季年会, 1 A 512 (1992)
- 28) (a) K. Griesbaum, A.A. Oswald, E.R. Quiram, W. Naegle, *J. Org. Chem.*, **28**, 1952 (1963); (b) E.I. Heiba, *ibid.*, **31**, 766 (1966); (c) T.L. Jacobs, G.E. Illingworth, Jr., *ibid.*, **28**, 2692 (1963)
- 29) T. Masawaki, A. Ogawa, N. Kambe, I. Ryu, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **1987**, 2407
- 30) A. Ogawa, K. Yokoyama, H. Yokoyama, M. Sekiguchi, N. Kambe, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5931 (1990)
- 31) V.W. Bowry, J. Luszyk, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5687 (1991)
- 32) 梅津慶太, 尾林良一, 小川昭弥, 柳 日馨, 神戸宣明, 園田 昇, 日本化学会第 63 春季年会, 2 E 102 (1992)

会員増強運動にご協力を!!

本協会では会員増強運動を展開しております。お知り合いの友人・学生に是非ご入会をお勧め下さいませようお願い申し上げます。本協会の財政基盤は会費に大きく依存しています。あなたの行動が明日の協会を支えます。

なお、入会申込書は、本年度協会誌の毎号に綴込みのものをご使用下さい。また、事務所にご一報下さいれば直ちにお送りいたします。

事務局：社団法人 有機合成化学協会 会員係

〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-5 化学会館（電話 03-3292-7621）