総合論文

リンイリドを用いたセレンカルボニル化合物の生成： セレンベンゾフェノンの合成と反応を中心として

大熊 健太郎*

Formation of Selenocarbonyl Compounds by the Use of Phosphorus Ylides : Synthesis and Reactions of Selenobenzophenones

Kentaro OKUMA*

This paper describes the reaction of phosphorus ylides with chalcogen compounds. Thioaldehydes were formed by the reaction of phosphorus ylides with thiirane or elemental sulfur, which further reacted with dienes to afford the corresponding cycloadducts. Thioaldehydes were also found to react with secondary amines to give the corresponding thioamides. 4,4'-Dimethoxy- and 4,4'-dimethylselenobenzophenone could be isolated in moderate yields by the reaction of diarylmethylenetriphenylphosphoranes with elemental selenium in toluene at 90°C. Attempted isolation of unsubstituted selenobenzophenone afforded only its dimer. The oxidation and thiation of 4,4'-dimethoxyselenobenzophenone afforded the corresponding benzophenone and thiobenzophenone in good yields. The reaction of selenobenzophenone with cyclopentadiene afforded the corresponding cycloadducts (3,3-diaryl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-ene), whereas bicyclic diselenides(4,4-diaryl-2,3-diselenabicyclo[3.3.0]oct-7-ene) were obtained by using excess selenium and higher temperature. The reaction of 4,4'-dimethoxyselenobenzophenone with benzenediazonium carboxylate afforded 2,2-di(4-methoxyphenyl) benzo-1,3-oxaselenane. Other reactions were also described.

Key words : Phosphorus ylide; Sulfur; Selenium; Thioaldehyde; Selenoaldehyde; Selenobenzophenone; Staudinger chalcogenation; Olefin; Diazoalkane; Selenoamide.

1. はじめに

リンイリド(1)とイオウとの反応は古くから研究されている。Staudinger と Meyer は、1919 年にリンイリドとイオウとの反応を行い、チオベンゾフェノン(2a)を

Scheme 1

得たことを報告している¹⁾。Wittig がリンイリドを用いてカルボニル化合物とを反応させオレフィンを合成した(Wittig 反応)と報告したのが1953年だからいかに早いかがわかる²⁾。その後チオベンゾフェノンの合成と反応性に関する研究は進み、これまでに、Grignard 試薬との反応や、ジアゾアルカン類との反応、ジエン類、オレフィン類との反応など、数多く行われてきた³⁾。これに対し、その同族体であるセレンベンゾフェノン(3a)の反応性に関する研究はほとんどなされてこなかった。セレンベンゾフェノン類の有効な合成法が確立されていなかったためである。1970年代になり、セレンカルボニル化合物(3)の合成とその反応性が盛んに研究されるようになってきた。種々の合成法が提唱され、本誌においても岡崎により詳しく紹介されている⁴⁾。

本論文では、リンイリドを用いたセレンカルボニル化合物、特にセレンベンゾフェノン(3a)の合成に関する

* 福岡大学理学部 ()

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

我々の研究を中心にチオベンゾフェノン(2a)との性質の違いなどに焦点を当てながら述べていきたい。

2. リンイリドとチラン(4)あるいはイオウとの反応

2.1. イリド1と4との反応

我々は、3員環化合物と反応性に興味を抱き、ずっと研究を続けてきた。イオウイリド(5)とエポキシド(6)との反応では、オキセタン誘導体(7)やシクロプロピルスルホン(8)が得られる⁵⁾。

Scheme 2

リンイリド1とエポキシド6との反応においては、既に30年以上前にシクロプロパン(9)、あるいは中間体であるオキサホスホラン(10)が得られると報告されてい

Scheme 3

る⁶⁾。我々は、これらの反応を用いて、光学活性なホモアリルアルコールの合成に成功したが、この詳細については別の機会にゆだね、チラン4との反応の結果を述べたい。この場合には6を用いた場合と異なりイリド1がチオフィリックな攻撃をするか、カルボフィリックな攻撃をするか興味を持たれる。実験の結果対称なオレフィン(11)が得られることが明らかとなった。したがって反応は以下のようにすべてチオフィリックで進行することが明らかとなった。反応中間体はチオアルデヒド(12)であることも明らかとなった⁷⁾。

2.2. イオウとの反応

既に述べたように Staudinger と Meyer はジフェニル

Scheme 4

メチレントリフェニルホスホラン(1a)とイオウとの反応において容易にチオベンゾフェノン2aが得られることを報告している¹⁾。チラン4への反応がチオフィリックであることを考察すれば、イオウでも同様にチオアルデヒド12ができるはずであるので、反応を行ったところ、同様に対称オレフィン(11)が生成した。この反応は、トルエン還流の条件ではトランスオレフィンが多く得られるのに対し、室温では、シスオレフィンが多くなる傾向がある⁹⁾。系中にジエン(13)をいれておくと Diels-Alder 付加体(14)としてトラップできることが明らかとなった⁸⁾。

Scheme 5

Table 1 Reaction of phosphorus ylides (1) with sulfur in the presence of diene (13).

Ylide (R)	Diene	Adducts (14a or 14b) (Yield/%)
1d R=COOEt	13a	14a 84
1d	13b	14b 49
1e R=COOMe	13a	14a' 64
1e	13b	14b' 56
1f R=Ph	13a	14a'' 66
1f	13b	14b'' 60

2.3. アミン類(15)との反応

チオアルデヒド12を容易に発生させることができるようになったので、その反応性について検討した。アミ

Table 2 Reaction of phosphorus ylides (1) with sulfur in the presence of amines.

Ylide (R)	Amine	Thioamide (16) (Yield %)
1d R=COOEt	Morpholine	16a 73
1e R=COOMe	Morpholine	16b 75
1e	Dimethylamine	16c 76
1e	Piperidine	16d 60
1e	pyrrolidine	16e 47
1f R=Ph	Morpholine	16f 56

ン類 15 との反応ではチオアミド(16)が生成する¹⁰⁾。アミンとの反応によりアミナル(α, α -diamine)が生成し、この化合物が硫化水素と反応してチオアミド 16 が生成する。すなわち、チオアルデヒドは二級アミンとはアミナルを生成し、一級アミンとはイミン(17)を生成する。すなわち通常のアルデヒドと似た反応性を示すことがわかった¹¹⁾。

2.4. チオスルフィン(18)の生成

リンイリドからチオケトンやチオアルデヒドが生成し多彩な反応性を示すことが明らかとなったので、もう少しこの反応を追求することにした。リンイリド 1a と過剰のイオウとの反応において、チオスルフィン 18 が生成し、無水マレイン酸と反応して相当する付加体(19)を作ることが明らかとなった¹²⁾。2a とイオウとの反応を高温下で行うと、同様に系中に 18 が生成することが判明したので、まず 2a が生成し、次いでイオウと反応し

て 18 が一部得られるものと考えている。付加体 19 は長時間加熱を続けるかあるいは酸化反応により、容易にオレフィン 20 が得られた。斉藤らおよび中山らは分子内反応を用いて、チオスルフィンをトラップしている¹³⁾。

リンイリド 1 はチオカルボニル化合物 2 の合成に有効であることが明らかとなったので、この反応をセレンカルボニル化合物 3 の合成に応用した。

3. リンイリド 1 を用いた 3 の生成

3.1. セレンカルボニル化合物の生成

これまでのセレンケトン 3 の合成と反応例をみてみよう。かさ高い置換基を持ったセレンカルボニル化合物の合成は、Barton らにより行われている。彼らはトリフェニルホスホニルヒドラゾン(21)とセレンとの反応で例えばジ-*tert*-ブチルセレンケトン合成単離している。この方法により種々のかさ高いセレンケトンの合成がなされている¹⁴⁾。bistricyclohexyltin selenide-borontrichloride(22)と fenchone との反応において selenofenchone が良い収率で得られる¹⁵⁾。

不安定なセレンアルデヒドおよびセレンケトンの合成法としてはいくつかの例がある。Kirby らによるセレンシアナート(23)と塩基とによる反応¹⁶⁾、Krafft と Meinke による α -シリルセレンシアナート(24)の脱シリルシアン化反応¹⁷⁾、岡崎、Guziec によるケトンヒドラゾン(25)と diselenium dichloride との反応によるセレンケトンの合成などがある¹⁸⁾。直接セレン化法としては千木らによるビストリメチルシリルセニド(26)を用いたセレンアルデヒド合成法がある。彼らはこれをさらに発展させてセレンケトンの合成にも応用している¹⁹⁾。中山らによるイオウイリド 5 とセレンとの反応によるセレンケトンの合成²⁰⁾、かさ高い置換基を用いたセレンアルデヒドの単離については岡崎らが成功している²¹⁾。また時任

Scheme 8

らによる1,2-セリナスタネート(27)を用いた熱分解反応によるセリノケトンの合成法²²⁾, 滝川らによる1,3,5-トリセリナン(28)のルイス酸によるセリノカルボニル化合物合成法などもある²³⁾。

そこでイリド1を用いて, セリンと反応させ, セリノアルデヒドができるかどうか検討した。

3.2. リンイリド1とセリンとの反応

イリド1とセリンとの反応では, 対称オレフィン11が生成した。この反応の系中にジェン12を加えると, セリノカルボニル化合物3がトラップされ, 相当する付加体(29)が生成した²⁴⁾。すなわちリンイリドから容易に3が合成できることになったのである。この結果を報告するとはほぼ同時に Erker らは同様な反応を報告している²⁵⁾。

Scheme 9

3.3. アミン類との反応

チオアルデヒドとアミン類との反応においては, チオアミドが得られることを証明したが, セリノアルデヒドはどうだろうか。この場合チオアルデヒドの場合のようにうまくはいかなかったが, リンイリドのかわりにホスホナートアニオン(30)を用いるとセリノアミド(31)が得られることがわかった²⁶⁾。

Scheme 10

4. セリノベンゾフェノン 3a の単離

これまでにチオベンゾフェノンの反応については数多く研究がなされており, グリニャール試薬との反応, 光反応, 熱分解反応などが行われている。セリノアルデヒドが不安定であることはよく知られていることであるが, セリノケトンについては, いくつかの研究例があり, かさ高い置換基をつけると単離できることが明らかとなっている^{14,15,18,21)}。

セリノベンゾフェノン 3a についてはこれまでにそれほど詳しく研究がなされていない。容易に合成されないということがその理由の1つであったが, リンイリドを用いると溶液中では安定に存在することが明らかとなった。Erker らはセリノベンゾフェノン 3a は溶液中では単量体と二量体 32 との平衡であり, 単離しようとすると 32 に変化することを報告しており, X 線結晶解析により, 32 の構造を明らかにしている²⁷⁾。我々は同様に反応を行い, パラ位に電子供与性の置換基であるメキシ基やメチル基を導入すると少し難しいが単離できるこ

Scheme 11

Scheme 12

とがわかった²⁸⁾。その構造は、炭素セレン二重結合間が 1.790 Å であり、Fischer らの合成したセレンベンズアルデヒド-タングステン錯体よりも短く²⁹⁾、かさ高い置換基を持つ 1,5-dimethyl-3,7-dithiabicyclo[3,3,1]nonane-9-selone (1.774 Å) とほぼ同様になる³⁰⁾。特徴的な

Scheme 13

は、¹³C NMR であり、セレンベンゾフェノン炭素セレン二重結合の炭素は、246 ppm、4,4'-ジメチルセレンベンゾフェノン 3b では、244 ppm、4,4'-ジメトキシセレンベンゾフェノン 3c では 240 ppm となり、4,4'-ジメトキシチオベンゾフェノンの 233 ppm、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン 194 ppm に比べかなり低い。しかしながら、ジ-*t*-ブチルセレンオケトンの 291 ppm¹⁴⁾、2,4,6-トリ-*t*-ブチルセレンベンズアルデヒドの 258 ppm に比べるとかなり高い²¹⁾。

次にアルキル基のついたセレンオケトンではどうなるかを、*t*-ブチル基を導入して検証した。この場合にはやはり二量体となる。最近石井らは、*t*-アルキルフェニルセレンオケトンを合成している³¹⁾。

Krafft らはセレンベンゾフェノンおよびセレンフルオレノンを相当するセレンシアナートと塩基との反応により生成させジエンとの反応において相当する付加体を得ているが、彼らは、この反応中にセレンオケトンに基づく色の変化を観測していない¹⁷⁾。イリドを用いた系においては容易にセレンベンゾフェノンに基づく色の変化(濃緑色)が観測されるので、セレンフルオレフィン合成に

応用したところ、この場合には相当する対称オレフィン(33)のみが得られた。セレンフルオレフィンはこの条件下では安定でないように思われる。

Scheme 14

5. セレンベンゾフェノン類の反応

セレンベンゾフェノンが単離されるようになったので種々の試薬と反応させることにした。

5.1. ジエン類との反応

シクロペンタジエン(13a)との反応では、はじめに通常の 4+2 型の付加体 29 が得られるが、そのまましばらくすると、環状のジセレンド(34)ができてくる。さらに、過剰のセレンの存在下で、イリド 1 と 13a との反応を行うと、比較的良好な収率で 34 を得ることができた。この反応は興味深く、はじめは、セレンセレン(C=Se=Se)の生成を初めて確認できたのかと考えた。実際はそうではなく、29c の C-Se 結合がラジカル的に開裂してセレンと反応するものと考えられる³²⁾。2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンとの反応では通常の 4+2 型の付加体²⁴⁾が得られる。

Scheme 15

Table 3 Reaction of selenobenzophenones (3) with cyclopentadiene(13a).

Ylide 1	Conditions Temp./°C	Solvent	Product (34) (Yield/%)
1a R,R=Ph	reflux	benzene	34a 42
1a	90	toluene	34a 55
1a	reflux	toluene	34a 45
1b R,R=p-Tol	90	toluene	34b 71
1g R,R=p-FC ₆ H ₄	90	toluene	34c 75
1h R,R=p-ClC ₆ H ₅	90	toluene	34d 62

5.2. ジエノフィルとの反応

セレンベンゾフェノン類はジエノフィルであると同時に

にベンゼン環の二重結合を利用すれば、ジエンともみなすことができるので、アルケンおよびアルキンとの反応も行った。

5.2.1. 無水マレイン酸との反応

ジェノフィルとして代表的なものとして無水マレイン酸がある。この化合物との反応ではなにも変化がなかった。(トルエン還流, 15~20 時間)チオベンゾフェノンではイオウの存在下, チオスルフィンが生成するのに対し, セレンの存在下でこの反応を行ってもセレノセレンの生成は観測されない。

5.2.2. アセチレン化合物との反応

次にアセチレンジカルボン酸(DMAD)との反応を行った。この場合は, 通常の4+2 型の付加体(35)とともに, 7 員環化合物(36)が得られた。この反応の機構は明らかでないが, 2 分子のセレノベンゾフェノンと DMAD とが反応している³³⁾。チオベンゾフェノンの場合には, 通常の4+2 型の反応のみが起こる³⁴⁾。

Scheme 16

5.2.3. テトラシアノエチレン(TCNE)との反応

TCNE との反応は, 非常に早く進行し, トルエン還流の条件では約 20 分で, 室温でも約 6 時間で完了する。

Scheme 18

得られる生成物は, 様々な手段によりジヒドロセレノフェン誘導体(37)であると決定した。

Scheme 17

この反応はチオベンゾフェノンとの反応と比較でき³⁵⁾, 対称チオフェンができるチオベンゾフェノンに比べ非対称ジヒドロセレノフェンができるセレノベンゾフェノンの反応は特異的であり, まだ反応機構は定まっていなかったが興味深い反応である。

5.3. ジアゾアルカン類との反応

ジアゾアルカン(38)とチオベンゾフェノンとの反応において, チイランが生成することは, 既に知られていたが³⁶⁾, セレノベンゾフェノンとの反応については, どのようなものか興味をもち検討した。この場合, オレフィンが得られ, 中間体であるセレナジアゾリン(39)は単離されない。この反応は上に示すように平衡反応であり非対称オレフィン 11 とともに対称オレフィンも生成することが明らかとなった³⁷⁾。これまで単離されるセレノケトンと 38 との反応においては, このような平衡反応はみられず, すべて非対称オレフィンが生成していたのに比べ, 対称オレフィンが得られることは, チアジアゾリンの場合と同様であり, 非常に興味深い³⁸⁾。

5.4. リンイリド1との反応

リンイリド1と3との反応は、既に記したようにオレフィンが生成するはずである。実際にリンイリドから3の合成の際にオレフィンが常に副生する³⁹⁾。

5.5. ジアゾニウムカルボキシレートとの反応

ベンゼンジアゾニウムカルボキシレート(40)はベンザインの前駆体として知られているが、チオベンゾフェノンとの反応においては、ベンザインとして反応していない⁴⁰⁾。セレンベンゾフェノンの場合にも同様にカルボキシル基が残って反応した生成物(41)を得ている³⁹⁾。

Scheme 19

5.6. 酸化反応, イオウとの反応

セレンベンゾフェノンを溶液中にそのまま放置しておくと、徐々にセレンが析出してくる。酸化されてベンゾフェノンに定量的に変化する。イオウを系内に加えるとこちらの場合にもほぼ定量的にチオベンゾフェノンに変化する³⁹⁾。

Scheme 20

6. 環状ジセレニド(34)の酸化反応

環状ジセレニド(34)はこれまでに合成されたことのない新規化合物であるのでその反応性について興味を持った。酸化反応を行うとセレンが脱離した化合物であるフルベン(42)、ジオール(43)、そして両方の環が開いたアルデヒド(44)が生成した。セレン上が酸化されセレノキシドが生成し、これが脱離してラジカルが生成し、最終的に各生成物に至るものと考えている³⁹⁾。

Scheme 21

7. おわりに

以上のようにリンイリドとイオウ、セレンとの反応においては、相当するチオおよびセレンカルボニル化合物が生成し、特にセレンベンゾフェノン類の合成法としては、良い方法であることが明らかとなった。テルルについても収率は悪いが反応が進行してテルロアルデヒドが生成することも Erker らにより報告されている⁴¹⁾。当面の結論としては、セレンカルボニル化合物特にセレンベンゾフェノン類は興味ある反応性を示し、ベンゾフェノンやチオベンゾフェノンとは異なった性質を持つ。セレンのかさ高さ高い反応性が、その特異性を示していると考えている。

謝辞 本研究は文献欄に氏名を記した沢山の学生たちの協力で行われた。ここに感謝し、厚く御礼申し上げます。また本研究の一部は文部省科学研究費補助金によってなされたものである(02640415, 06640706)。ここに謝意を表します。

(平成7年11月2日受理)

文 献

- 1) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chem. Acta*, 2, 635 (1919)
- 2) G. Wittig, G. Geissler, *Annalen*, 580, 44 (1953)
- 3) "Organic Compounds of Sulfur, Selenium, and Tellurium" The Chemical Society, Vol.1~6; F. Duus, "Comprehensive Organic Chemistry" Ed. by D.H.R. Barton, W.D. Ollis, Pergamon Press, New York, NY, 1978, Vol.3; A. Ohno: "Thiones", in "Organic Chemistry of Sulfur", Ed. by S. Oae, Plenum Press, New York, NY 1977, Chap.3
- 4) 岡崎廉治, 有合成, 46, 1149 (1988)
- 5) (a) K. Okuma, Y. Tanaka, S. Kaji, H. Ohta, *J. Org. Chem.*, 48, 5133 (1983); (b) Okuma, K. Nishimura, H. Ohta, *Chem. Lett.*, 1984, 93; K. Okuma, K. Nakanishi, H. Ohta, *J. Org. Chem.*, 49, 1402 (1984)
- 6) (a) D.B. Denney, M.J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6330 (1959); (b) A.R. Hands, A.J.H. Mercer, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1099; (c) *idem*, *ibid.*, 1968, 2448
- 7) K. Okuma, Y. Yamasaki, T. Komiya, Y. Kodera, H. Ohta, *Chem. Lett.*, 1987, 357
- 8) K. Okuma, Y. Tachibana, J. Sakata, T. Komiya, I. Kaneko, Y. Komiya, Y. Yamasaki, S. Yamamoto, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 4323 (1988)
- 9) K. Okuma, T. Ishida, S. Morita, H. Ohta, T. Inoue, *Heteroatom Chemistry*, in press

- 10) K. Okuma, Y. Komiya, H. Ohta, *Chem. Lett.*, **1988**, 1145
- 11) K. Okuma, Y. Komiya, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2402 (1991)
- 12) K. Okuma, M. Shimasaki, K. Kojima, H. Ohta, R. Okazaki, *Chem. Lett.*, **1993**, 1599
- 13) (a) T. Saito, Y. Shundo, S. Kitazawa, S. Motoki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 600; (b) A. Ishii, M. -X. Ding, J. Nakayama, M. Hoshino, *ibid.*, **1992**, 7
- 14) T.G. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly, F.S. Guziec, Jr., *Chem. Commun.*, **1975**, 539
- 15) K. Steliou, M. Mrani, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3104 (1982)
- 16) (a) G.W. Kirby, A.N. Trethewey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 1152 (b) *idem*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 1913
- 17) (a) G.A. Krafft, P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1314 (1986); (b) P.T. Meinke, G.A. Krafft, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5121 (1987); (c) P.T. Meinke, G.A. Krafft, J.T. Spencer, *ibid.*, **28**, 3887 (1987); (d) P.T. Meinke, G.A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8671 (1988); (e) *idem*, *ibid.*, **110**, 8679 (1988); (f) P.T. Meinke, G.A. Krafft, A. Guram, *J. Org. Chem.*, **53**, 3632 (1988)
- 18) (a) A. Ishii, R. Okazaki, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 861 (1988); (b) F.S. Guziec, Jr., C.A. Moustakis, *J. Org. Chem.*, **49**, 189 (1984)
- 19) (a) M. Segi, M. Takahashi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6965 (1988); (b) M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1976 (1988); (c) M. Segi, T. Kodama, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2095 (1989); (d) M. Segi, T. Takahashi, H. Ichinose, G.M. Li, T. Nakajima, *ibid.*, **33**, 7865 (1992)
- 20) (a) J. Nakayama, K. Akimoto, J. Nijima, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4423 (1987); (b) J. Nakayama, Y. Sugihara, *J. Phys. Org. Chem.*, **1**, 59 (1988)
- 21) R. Okazaki, N. Kumon, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5949 (1989)
- 22) N. Tokitoh, Y. Matsushashi, R. Okazaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 407
- 23) (a) Y. Takikawa, A. Uwano, H. Watanabe, M. Asanuma, K. Shimada, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6047 (1989); (b) K. Shimada, N. Jin, M. Fujimura, Y. Nagano, E. Kudoh, Y. Takikawa, *Chem. Lett.*, **1992**, 1843
- 24) K. Okuma, J. Sakata, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6649 (1987)
- 25) G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 624 (1988)
- 26) K. Okuma, K. Ikari, H. Ohta, *Chem. Lett.*, **1992**, 131
- 27) G. Erker, R. Hock, C. Krüger, S. Werner, F.-G. Klärner, U. Artschwager-Perl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 1067 (1990)
- 28) K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, H. Ohta, *Chem. Lett.*, **1991**, 1053
- 29) H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 726 (1984)
- 30) P.R. Brooks, J.A. Counter, *Acta Cryst. C* **47**, 1939 (1991)
- 31) A. Ishii, M.-X. Ding, J. Nakayama, M. Hoshino, *Chem. Lett.*, **1992**, 2289
- 32) K. Okuma, I. Kaneko, H. Ohta, Y. Yokomori, *Heterocycles*, **31**, 2107 (1990)
- 33) K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1333 (1992)
- 34) (a) H. Gotthardt, S. Nieberl, *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 867; (b) H. Ohno, T. Koizumi, Y. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2511 (1971); (c) H. Gotthardt, S. Nieberl, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3563
- 35) J.R. Moran, R. Huisgen, I. Kalwisch, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1849 (1985)
- 36) (a) A. Shönberg, B. König, E. Singer, *Chem. Ber.*, **100**, 767 (1976); (b) I. Kalwisch, L. Xingya, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7032 (1981); (c) L. Xingya, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4181 (1983); (d) J.F.S. Guziec, L.J. Sanfilippo, C.J. Murry, C.A. Moustakis, E.R. Cullen, *Tetrahedron*, **41**, 4843 (1985)
- 37) K. Okuma, K. Kojima, H. Ohta, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **80**, 259 (1993)
- 38) For a review, see F.S. Guziec, Jr., L.J. Sanfilippo, *Tetrahedron*, **44**, 6241 (1985)
- 39) K. Okuma, K. Kojima, I. Kaneko, Y. Tsujimoto, H. Ohta, Y. Yokomori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1994**, 2151
- 40) D.C. Dittmer, E.S. Whitman, *J. Org. Chem.*, **34**, 2004 (1969)
- 41) G. Erker, R. Hock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 179 (1989). Erker は、リンイリドとイオウ、セレン、テルルなどカルコゲン元素とを反応させ相当する炭素カルコゲン二重結合を生成させる反応を Staudinger Chalcogenation と呼ぶように提唱している。