

—総説—

電子求引基で安定化されたセレナベンゼンの合成に関する研究

本多 栄治、片岡 貞*

要約：活発な研究が行われているヘテロベンゼンのなかで、セレナベンゼンは未だ安定に単離されていなかったが、電子求引基によって安定化されたセレナベンゼンが、本研究で初めて空气中室温で安定に単離された。セレナベンゼンの反応を行い、化学的性質を解明するとともに、各種機器スペクトルデータ、X線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。

索引用語：セレナベンゼン、セレンイリド、含セレン複素環化合物、電子求引基、X線結晶構造解析

Synthesis of Selenabenzenes Stabilized by Electron-withdrawing Groups

Eiji HONDA, Tadashi KATAOKA*

Abstract: The chemistry of heterobenzenes is one of the interesting research fields in heterocyclic chemistry and recently attention has been focused on them. Selenabenzenes with two electron-withdrawing groups (EWGs) at 2- and 6-positions **44a-c** were synthesized from dihalides **25a**, **25b** and **25c'** via 7 steps and isolated as stable compounds at room temperature. According to X-ray structural analysis of a benzoyl derivative **44c**, the six membered ring containing a selenium atom was almost planar and the structure of the selenium atom was tetrahedral with four sp^3 hybridized orbitals.

Keyphrases: selenabenzene, selenium ylide, selenium heterocycle, electron-withdrawing group, X-ray structural analysis

1. 緒言

‘ヘテロベンゼン’はベンゼン環の一つの炭素原子をヘテロ原子に置換した構造を持つ。ピリジンはベンゼン環の炭素原子を一つ窒素原子に置換した化合物で、ヘテロベンゼンの最も身近な例であると言えよう。ピリジン同族体、すなわち周期表第15族に属する元素 (P, As, Sb, Bi) を含むヘテロベンゼン (**1**) は、主に Aschら、^{1) Märklら} ²⁾ によって系統的に研究された。また、第14族元素化合物に関しては、ごく最近、時任ら³⁾ によって、シラベンゼン (**2**) が単離された。このシラベンゼンは、かさ高い立体保護基 Tbt (2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) 基の導入により安定化されており、X線結晶構造解析や理論計算により芳香族性を有することが証明されている (Figure 1)。

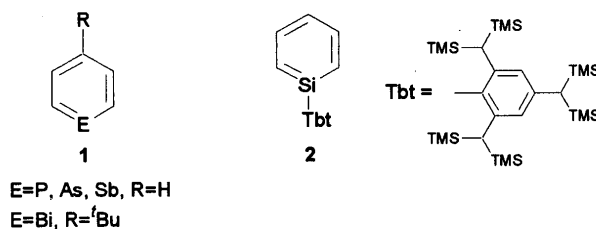


Figure 1

一方、第16族に属する元素 (S, Se) を含むヘテロベンゼンに関する研究は、Priceが10個の価電子をもつ硫黄を含むチアベンゼンを創製しようとしたことに始まる。⁴⁾その後チアナフタレン (**3a, b**)、チアベンゼン (**4a-e**) の化合物群が安定に単離され、その構造や反応性が報告された

(Figure 2).⁵⁾ 1-Benzoyl-2-methyl-2-thianaphthalene (**3a**) の X 線結晶構造解析から、チアベンゼン環は half-boat コンホメーションをとっており、硫黄の化学結合は sp^3 混成のピラミッド構造をしていることが判った。⁶⁾ 化学反応性の点からも、酸によってスルホニウム塩を形成するなど、環状硫黄イリドとしての性質が明らかにされた。⁵⁾ 以上のことから、チアベンゼンの C-S 結合は共有二重結合すなわちイレン構造ではなく、イリド構造であった。

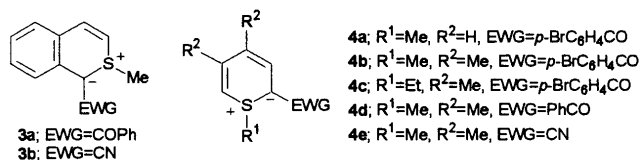
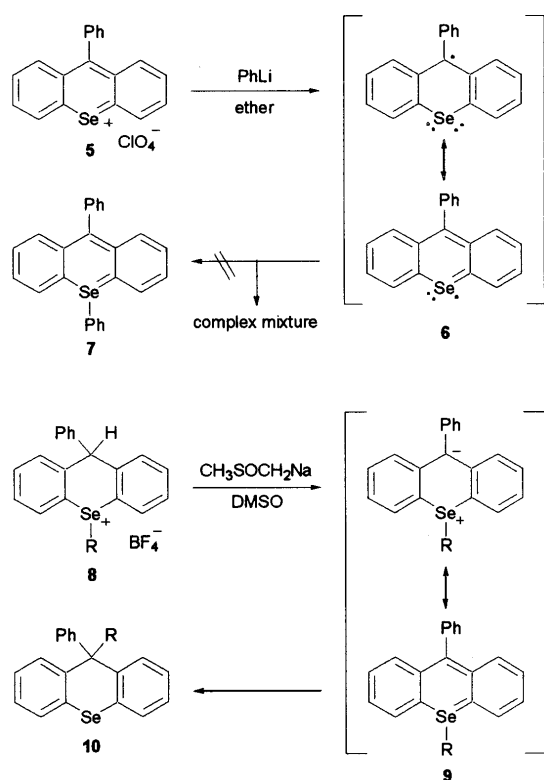


Figure 2

セレナベンゼンに関しては、当初からセレン原子と炭素原子の軌道の重なりが硫黄-炭素の重なりよりも難しいと予想された。^{7,8)} セレナベンゼンの合成は、チアベンゼンとの関連からセレノキサチリウム塩 (**5**) とフェニルリチウムとの反応による合成法が試みられた。⁹⁾ セレノキサチリウム塩とフェニルリチウムとの反応生成物をセレノアントラセン (**7**) とするには、NMR スペクトルなどに疑問点があったため、セレニウム塩 (**8**) の脱プロトン化によりセレナベンゼン誘導体 (**9**) を合成しようとする試みが行われたが、得られた生成物は反応系内で生

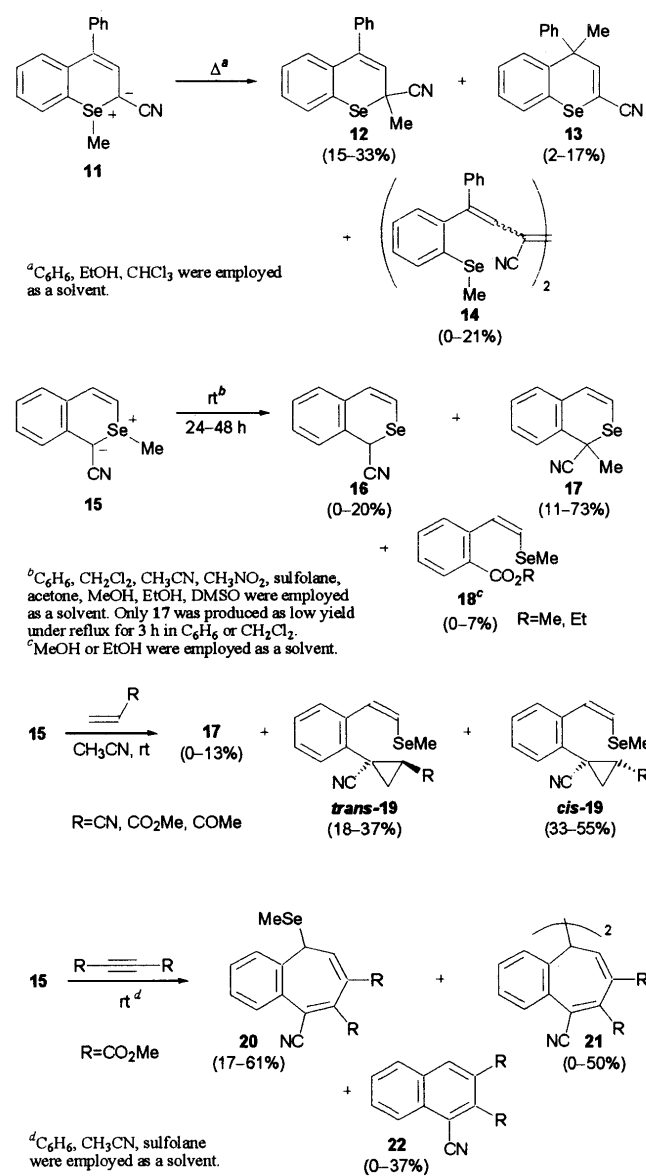


Scheme 1

成したセレニウムイリドが転位した化合物 (**10**) であった (Scheme 1).⁹⁾

その後、セレノキサチリウム塩とフェニルリチウムとの反応は、対応する硫黄化合物のフェニルリチウムに対する挙動¹⁰⁾ をふまえて次のように解釈された。フェニルリチウムからセレノキサチリウム塩への一電子移動 (single electron transfer, SET) によりラジカル (**6**) が生成し、そのラジカル由来の多数の生成物が生成したため、この方法によって得られた生成物からセレノアントラセン (**7**) は単離できず、複雑な混合物が得られたものと推測した。¹⁰⁾

セレナベンゼン誘導体を単離するためにイリドカルバニオンを電子求引基で安定化することが考えられ、シアノ基を持つセレナナフタレン誘導体の合成が行われた。1-及び2-セレナナフタレン (**11**, **15**) が室温で安定な結晶と

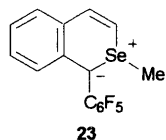


Scheme 2

して単離され、それらの熱反応及び電子不足アルケン、アルキンとの反応などが研究された (Scheme 2)。^{11,12)} 熱反応では、Se-メチル基が転位した化合物 (12, 13, 17) が主生成物として得られた。また、15 と電子不足なアルケン、アルキンとの反応では、セレン原子のα位炭素がカルバニオンとして電子不足な sp² 又は sp 炭素を求核攻撃することが引き金となり、続く環変換により 19-22 が生成したと考えられる。(ただし、22 の生成はイオンの段階反応の他に、協奏的な[4+2]付加環化反応の経路も考えられる。)

以上のセレナアントラセン、セレナナフタレン及び対応する硫黄誘導体、チアベンゼンの膨大な研究結果から、ナフタレン誘導体、ベンゼン誘導体への電子求引基の導入はそれらの構造安定化に有効であるが、一方ではイリドの性質を顕示することにもなったと言える。

Mislow らは、セレナベンゼンにおけるセレン原子上の置換基の反転エネルギーを研究するために、セレナナフタレン類の合成を行った。1-ペンタフルオロフェニル-2-セレナナフタレン (23)



の生成を各種スペクトルデータで確認しているが、その半減期は DMSO 中 25 °C で 47 分と不安定であり、単離することには成功していない。¹³⁾ また、セレナベンゼンがチアベンゼンよりも不安定であるとも指摘している。

単環性化合物に関しては、2 位にシアノ基やベンゾイル基を導入したセレナベンゼン (24) の合成が片岡らによって試みられた。これらの化合物は室温では不安定であったため、その構造は、低温 NMR 測定 (¹H 及び ¹³C NMR, C,H COSY; -30 °C) により詳細に検討された。セレナベンゼン (24a, b) の共鳴混成体 (I, II) のうち I の寄与が大きい、すなわち 6 位炭素上での負電荷の偏りはある程度観測されたものの、2 位の電子求引基の影響で負電荷は 6 位よりも 2 位炭素上により局在化していることが判明した (Figure 3)。¹⁴⁾ しかしながら、セレナベンゼン (24a, b) の低温における発生・同定には成功したものの、安定に単離するには至らなかった。対応するチアベンゼン(4b, e) は室温で安定に単離されており、⁶⁾ これらの結果は、先に述べたナフタレン誘導体に関する Mislow の指摘と対応していて興味深い。

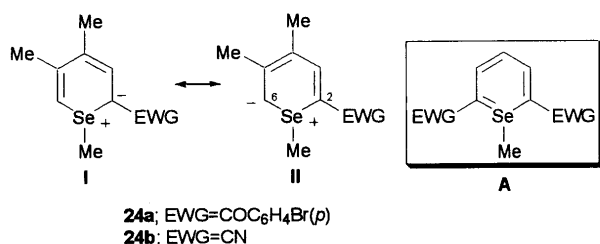


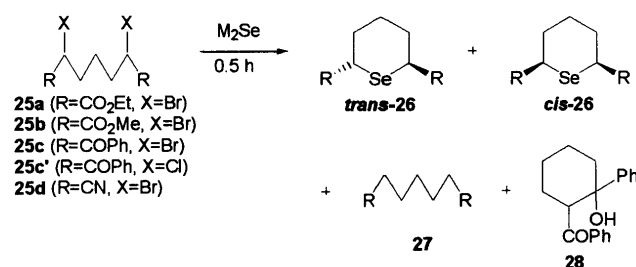
Figure 3

セレナベンゼン (24a, b) が不安定であった理由は、単環性化合物は電子求引基が一つでは、負電荷を十分非局在化できないためであろうと推測し、セレナベンゼンの 2 ヶ所の α 位すなわち 2, 6 位に電子求引基を導入した化合物を合成することを計画した (Figure 3)。目的とする化合物 (A) では負電荷が 2 つの電子求引基で十分非局在化されることが期待できる。また、左右対称構造となることから構造解析が容易になる利点もある。以下、A の合成、反応、構造解析について述べる。

2. セレナベンゼン前駆体の合成

2.1 セレナンの合成: α,ε-ジハロゲン化物 (25a-d) と、セレン化ナトリウム¹⁵⁾、セレン化リチウム¹⁶⁾ の閉環反応を行った。結果を Table 1 に示す。室温でエチルエステル体 (25a) とセレン化ナトリウムを反応させると、閉環反応が起こり、飽和 6 員環化合物であるセレナン (26a) が得られた (Entry 1)。この化合物は、2, 6 位の置換基が cis 配置と trans 配置をもつ 2 種類の異性体の混合物であった。同様の反応は、メチルエステル体 (25b) でも進行し、26b を与えたが (Entry 2)、加熱還流下 (エタノール中) で反応を行うと、セレン化ナトリウムによる一電子還元的脱ハロゲン化あるいはセレン化ナトリウムのハロゲン原子への求核攻撃による脱ハロゲン化¹⁷⁾ のみが進行し、還元体 (27b) を与えた (Entry 3)。ジプロモベンゾイル体 (25c) とセレン化ナトリウムとの反応では、還元体 (27c) と還元体のアルドール反応生成物 28 が生成し、セレナン (26c)

Table 1 Synthesis of Selenanes (26a-d)

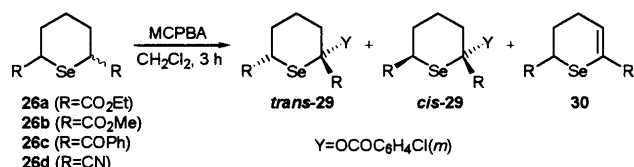


Entry	25	M ₂ Se	Temp.	Products (%yield)			
				trans-26	cis-26	27	28
1	25a	Na ₂ Se	Rt	31	23	-	-
2	25b	Na ₂ Se	Rt	35	36	-	-
3	25b	Na ₂ Se	Reflux	-	-	78	-
4	25c	Na ₂ Se	0 °C	-	-	58	40
5	25c'	Na ₂ Se	0 °C	-	-	29	2
6	25c	Li ₂ Se	Rt	-	-	54	40
7	25c'	Li ₂ Se	0 °C	24	25	14	9
8	25c'	Li ₂ Se	-30 °C	34	17	14	12
9	25d	Na ₂ Se	Rt	24	trace	-	-
10	25d	Na ₂ Se	Reflux	42	38	-	-

は得られなかった (Entry 4)。臭素原子をより還元されにくい塩素原子に置換した **25c'** を用いて反応を行ったところ、還元反応はある程度抑えられたものの反応は複雑となり、セレンアン (**26c**) を得ることは出来なかった (Entry 5)。そこで、セレン化ナトリウムより還元性の低いセレン化リチウムを用いたところ、ジプロミド (**25c**) との反応では **27c** と **28** のみしか生成しなかったが、ジクロリド (**25c'**) との反応では還元反応が抑えられ、閉環反応が進行し、セレンアン (**26c**) を収率約 50% で与えた (Entries 6, 7)。 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応を行っても、セレンアン (**26c**) の *trans* 選択性が上昇したものの、副反応を抑えることは出来なかった (Entry 8)。シアノ体 (**25d**) とセレン化ナトリウムとの反応はセレンアン (**26d**) を与えた。この反応では、室温より加熱還流したほうが収率は良く、しかも還元反応は起こらなかった (Entries 9, 10)。

2.2 ジヒドロセレンの合成: セレンアン (**26**) に二重結合を導入する方法として、以前に片岡らが開発したセレノキシドを Pummerer 反応により α, β -不飽和セレニドに変換する方法¹⁴⁾ を採用した。セレンアン (**26**) を塩化メチレン中 *m*-クロロ過安息香酸 (MCPBA) で酸化したところ、2 位に *m*-クロロベンゾイルオキシ基が置換されたセレンアン (**29**) と 5, 6 位間に二重結合が導入された 3,4-ジヒドロ-2*H*-セレン (**30**) が得られた (Table 2)。エチルエステル体 (**26a**) では、反応温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時は低収率であったが、塩化メチレン中加熱還流すると **29a**, **30a** の収率は向上した。また、原料の *cis*, *trans* 配置の違いによる生成物の相違はなく、同程度の収率を与えた (Entries 1-4)。よって、原料合成の際には、*cis* 体、*trans* 体の混合物を用いた。メ

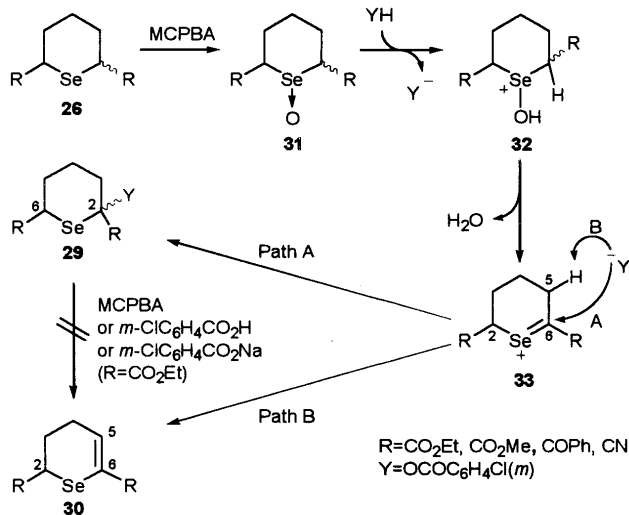
Table 2 Reactions of Selenanes (**26a-d**) with MCPBA



Entry	Selenane	Temp.	Products (%yield)
1	<i>cis</i> - 26a	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	29a (14), 30a (7)
2	<i>cis</i> - 26a	reflux	29a (70), 30a (16)
3	<i>trans</i> - 26a	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	29a (35), 30a (16)
4	<i>trans</i> - 26a	reflux	29a (70), 30a (25)
5	<i>cis</i> -, <i>trans</i> - 26a	reflux	29a (64), 30a (23)
6	<i>cis</i> -, <i>trans</i> - 26b	reflux	29b (46), 30b (29)
7	<i>cis</i> - 26c	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Cis</i> - 29c (24), <i>trans</i> - 29c (18), 30c
8	<i>trans</i> - 26c	$0\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Cis</i> - 29c (23), <i>trans</i> - 29c (13), 30c
9	<i>trans</i> - 26c	reflux	<i>Cis</i> - 29c (12), <i>trans</i> - 29c (7), 30c
10	<i>cis</i> - 26d	reflux	<i>Cis</i> - 29d (15), <i>trans</i> - 29d (55), 30d
11	<i>trans</i> - 26d	reflux	<i>Cis</i> - 29d (6), <i>trans</i> - 29d (25), 30d

チルエステル体 (**26b**) でも同様に反応が進行した (Entries 5, 6)。ベンゾイル誘導体 (**26c**) を用いた場合、反応温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ の時、*cis* 体は高収率で反応が進行したが、*trans* 体は低収率に終わった (Entries 7, 8)。*trans*-**26c** を塩化メチレン中加熱還流下反応させると **30c** の収率は向上した (Entry 9)。シアノ誘導体 (**26d**) の場合、*trans* 体よりも *cis* 体の方が良い収率で **29d** を与えた (Entries 10, 11)。

反応機構は、Scheme 3 に示したように考えた。まず、セレンアン (**26**) のセレン原子が MCPBA により酸化され、セレノキシド (**31**) が生成する。この時副生する *m*-クロロ安息香酸 (YH) により、セレノキシド (**31**) の酸素原子がプロトン化され、中間体 (**32**) 及び *m*-クロロベンゾエートアニオン (Y⁻) が発生する。セレニドから電子求引性のセレニウム塩に変わったことで酸性度が高くなった 2 位の水素と、セレン上の水酸基間で脱水が起こり、テトラヒドロセレノピリウム塩 (**33**) が生じる。先に発生した *m*-クロロベンゾエートアニオン (Y⁻) が、中間体 (**33**) の 6 位炭素を求核攻撃する Path A ではベンゾエート (**29**) を与え、5 位の水素を脱プロトン化する Path B ではジヒドロセレン (**30**) を与える。ベンゾエート (**29a**) を反応系内に存在すると考えられる MCPBA、*m*-クロロ安息香酸、*m*-クロロベンゾエートアニオンでそれぞれ処理したが、**30a** への脱離反応は進行しなかった。よって、一旦生成した **29** が反応系内で **30** へは変換されないことが判明した。

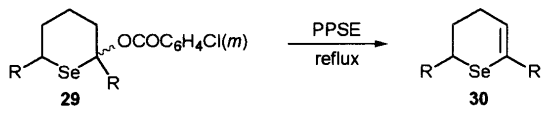


Scheme 3

本反応で得られたベンゾエート (**29**) は目的とする化合物ではないが、2, 3 位間で *m*-クロロ安息香酸を脱離させれば、目的とする化合物であるジヒドロセレン (**30**) へと変換できる。そこで、**29** の PPSE (polyphosphoric acid trimethylsilyl ester) による脱離反応を行った。PPSE は今本ら¹⁸⁾ により開発された脱水試薬で、中性条件下にて反応を行うことが出来る。片岡らは、アルキニルアルコールの

脱水によるエンイン化合物の合成¹⁹⁾等に PPSE を利用してきた。セレン化合物は一般に、酸によって C-Se 結合が切断されることが知られている²⁰⁾ので、**29** から安息香酸を脱離させるために中性条件で反応を行える PPSE を選んだ。**29a** を塩化メチレン (bp. 40 °C) 中で調製した PPSE を用いて 20 時間加熱還流させたが、反応は全く進行しなかった (Table 3, Entry 1)。そこで、さらに沸点の高いジクロロエタン (bp. 83 °C) を用いたところ、期待した脱離反応が進行し、ジヒドロセレン (**30a**) を高収率で与えた (Entry 2)。メチルエステル体 (**29b**)、ベンゾイル体 (**29c**) も同様にジヒドロセレン (**30b, c**) を高収率で与えた (Entries 3, 4)。シアノ体 (**29d**) は、ジクロロエタン中では反応は進行しなかったが、トルエン (bp. 111 °C) 中 1 週間加熱還流すると、**30d** を収率よく与えた (Entries 5, 6)。

Table 3 Conversion of Selenanes (**29a-d**) to Dihydroselenines (**30a-d**) by PPSE.

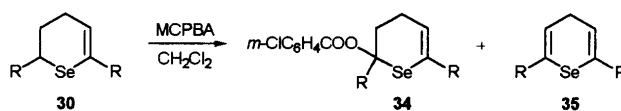


Entry	29	Solvent	Time	Product (%yield)
1	29a (R=CO ₂ Et)	CH ₂ Cl ₂	20 h	No reaction
2	29a (R=CO ₂ Et)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	20 h	30a (85)
3	29b (R=CO ₂ Me)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	20 h	30b (99)
4	29c (R=COPh)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	20 h	30c (96)
5	29d (R=CN)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	20 h	No reaction
6	29d (R=CN)	Toluene	1 week	30d (80)

2.3 セレニンの合成: セレナンに二重結合を導入してジヒドロセレンへ変換する反応を、ジヒドロセレンに適用し、セレニンを合成することを試みた。ジヒドロセレン (**30**) と MCPBA の反応の結果を Table 4 に示した。エステル体 (**30a, b**)、シアノ体 (**30d**) を用いた場合、*m*-クロロベンゾイルオキシ基が導入されたベンゾエート (**34a, b, d**) が主生成物として得られ、*4H*-セレン (**35a, b, d**) は少量しか得られなかった (Entries 1-3, 7, 8)。また、反応は、0 °C でも進行し、塩化メチレン中加熱還流しても収率に変化は見られなかった (Entries 1, 2)。ベンゾイル体 (**30c**) を用いた場合、反応温度が 0 °C の時はベンゾエート (**34c**) が主生成物として得られたが、加熱還流すると *4H*-セレン (**35c**) の収率が上昇した (Entries 4, 5)。また、塩化メチレン中加熱還流した場合、反応時間は 15 分で十分であることがわかった (Entry 6)。シリカゲル PTLC 処理によってセレン (**35c**) は分解してしまったが、アミド系高分子樹脂の分子ふるいカラムを用いて、ベンゾエート (**34c**) とセレン (**35c**) の混合物を、**34c, 35c** に分離することが出来た。しかし、単離した **35c** は室温で放置しておく

時間で分解した。

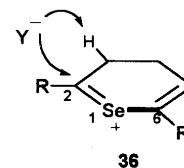
Table 4 Reactions of Dihydroselenines (**30a-c**) with MCPBA.



Entry	30	Temp.	Time	Products (%yield) ^a
1	30a (R=CO ₂ Et)	0 °C	3 h	34a (52), 35a (trace)
2	30a (R=CO ₂ Et)	reflux	3 h	34a (50), 35a (trace)
3	30b (R=CO ₂ Me)	0 °C	3 h	34b (71), 35b (9)
4	30c (R=COPh)	0 °C	3 h	34c (31), 35c (trace)
5	30c (R=COPh)	reflux	3 h	34c (39), 35c (31)
6	30c (R=COPh)	reflux	15 min	34c (32) ^b , 35c (54) ^b
7	30d (R=CN)	0 °C	4 h	34d (49)
8	30d (R=CN)	reflux	4 h	34d (28), 35d (4)

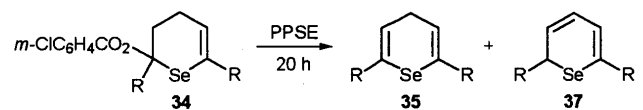
^aIsolated yield. ^bBased on the signal intensities of H(5) of **34c** and H(3,5) of **35c** in a ¹H NMR spectrum.

本反応は、Scheme 3 で考察したものと同様の反応機構で進行すると思われる。Scheme 3 の **33** に相当する中間体 (**36**) が、ベンゾエートアニオン (Y) による 2 位炭素の求核攻撃を受ければベンゾエート (**34**) が、3 位水素が脱プロトン化されれば **35** が生成する。



次に、ベンゾエート (**34**) の PPSE による脱離反応を検討した (Table 5)。エステル体 (**34a, b**) は中程度の収率で、脱離反応生成物 (**35a, b, 37a, b**) を与えた (Entry 1, 2)。主生成物は、*4H*-セレン (**35a, b**) であったが、二重結合が異性化した *2H*-セレン (**37a, b**) が少量混在していた。これらの混合物はシリカゲル PTLC ではそれぞれのセレンには分離できなかった。しかし、**35a** と **37a** の混合物を放置しておく、**37a** は完全に分解し、この分解物を含む混合物をシリカゲル PTLC にて分離すると **35a** のみを単離することが出来た。また、**35b** は融点 81 °C の結晶であり、**35b** と **37b** の混合物から再結晶により単離すること

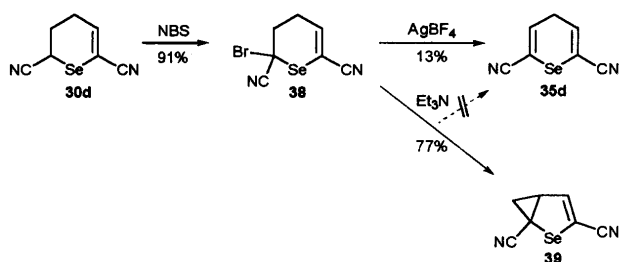
Table 5 Conversion of Dihydroselenines (**34**) to Selenines (**35, 37**) by PPSE.



Entry	34	Solvent	Temp.	Product (%yield) ^a
1	34a (R=CO ₂ Et)	toluene	reflux	35a (55), 37a (11)
2	34b (R=CO ₂ Me)	toluene	reflux	35b (31), 37b (13)
3	34c (R=COPh)	ClCH ₂ CH ₂ Cl	0 °C	Complex mixture
4	34d (R=CN)	xylene	reflux	No reaction

^aBased on ¹H NMR.

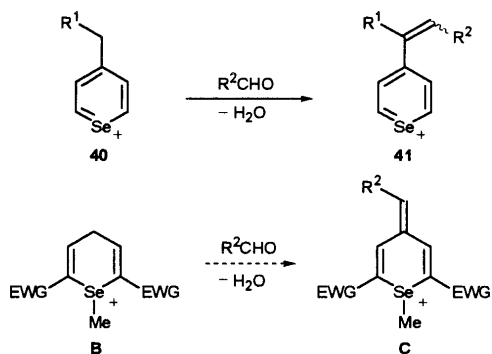
が出来た。ベンゾイル体 (**34c**) は複雑な混合物を与え、シリカゲル PTLC による分離が困難であったので (Entry 3)、次の段階の反応には、ジヒドロセレン (**30c**) と MCPBA の反応で得られたベンゾエート (**34c**) と 4*H*-セレン (**35c**) の混合物 (Table 4, Entry 6) を用いた。一方、シアノ体 (**34d**) では反応は全く進行しなかった (Entry 4)。そこで、ジヒドロセレン (**30d**) を臭素化して **38** へ導いた後、セレン (**35d**) へ変換する方法を検討した (Scheme 4)。



Scheme 4

ブロモ体 (**38**) を AgBF_4 で処理すると、低収率ながら目的とするセレン (**35d**) が得られたが、トリエチルアミンで処理すると、**35d** ではなくビシクロ体 (**39**) が得られた。

2.4 セレノピラニウム塩の合成、構造と性質：セレノピラニウム塩に関する報告は、堀、片岡らによる数例 (ベンゾセレノピラニウム塩^{11, 12)}、セレノピラニウム塩¹⁴⁾) があるのみである。一方、セレノピリリウム塩に関する報告は数多くあり、²¹⁾ その反応性についても種々検討されて

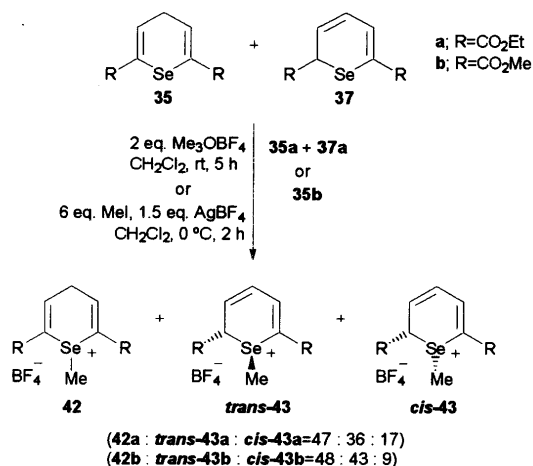


Scheme 5

いる。Detty ら²²⁾ は 4-アルキルセレノピリリウム塩 (**40**) のアルデヒドとのアルドール縮合を報告している。このアルドール縮合は、**40** のセレノピリリウム環の部分に電子求引基として働き、4 位メチレンの水素原子の酸性度が高くなったことにより、容易に起こる。化合物 (**B**) は、2 位及び 6 位の二つのビニル部位に電子求引基とセレンニオ基が結合した構造をしており、4 位メチレンの水素原子の酸性度は高いと予想される。従って、**B** とアルデヒドか

ら、前述の **41** に対応する **C** を生成する反応が起こる可能性がある (Scheme 5)。

MeI-AgBF_4 又は Meerwein 試薬を用いてセレンのメチル化を行った (Scheme 6)。セレンジカルボン酸ジエチルエステルの 2*H*-及び 4*H*-異性体混合物 (**35a** : **37a** = 10 : 1) からは 3 種類のセレノピラニウム塩 (**42a** : *trans*-**43a** : *cis*-**43a** = 47 : 36 : 17) が定量的に得られた。メチルエス



Scheme 6

テルを持つ 4*H*-セレン (**35b**) からも 3 種類のセレノピラニウム塩 (**42b** : *trans*-**43b** : *cis*-**43b** = 48 : 43 : 9) の混合物が得られたが、夾雑物も混じっていた。これらの塩は不安定であり、シリカゲルやアミド系分子ふるいカラムを用いて分離している間に分解した。

エチルエステル体のセレノピラニウム塩 (**42a**, **43a**) は、メチルエステル体 (**42b**, **43b**) よりも重クロロホルムに対する溶解性がよく、また不純物の混じっていないサンプルを得ることが出来るので、NMR スペクトルによる構造解析には、エチルエステル体 (**42a**, **43a**) を用いた。反応性については、原料となる 4*H*-セレン (**35b**) の長期保存が可能で、置換基のシグナルがより単純であり解析しやすいメチルエステル体 (**42b**, **43b**) を用いた。

チオ及びセレノキサンテニウム塩²³⁻²⁵⁾ やセレノキサンテニルイミン²⁶⁾ の研究から、これらの化合物は boat 型のコンホメーションをとり、硫黄やセレン原子上での pyramidal inversion による 2 種類の異性体が確認されている。4*H*-セレノピラニウム塩 (**42a**) には **D** と **E** の 2 種類の boat 型コンホマーが考えられる。また、1-セレノクロメニウム塩でも 2 種類の異性体が確認されている。¹²⁾ 従って、2*H*-セレノピラニウム塩 (**43a**) には *trans* 体 (**F**) と *cis* 体 (**G**) の 2 種類のジアステレオマーが考えられる (Figure 4)。 **42a** と **43a** の混合物の ¹H NMR スペクトルより、Se-メチル基に対応するシグナルが δ_{H} 3.09, 2.90, 2.70 に 3 本観測され、3 種類の異性体の存在が示唆された。こ

これらの積分値の比は 47 : 36 : 17 であり、この比は 3 種類の異性体の比に対応する。¹H NMR デカップリング測定及び H,H COSY、H,C COSY の相関関係、NOE 差スペクトル実験を基に、詳細に検討を行った結果、3 種類のセレンピラニウム塩 (**42a**, *trans-43a*, *cis-43a*) の構造は、**D**, **F**, **G** であることが判明した。

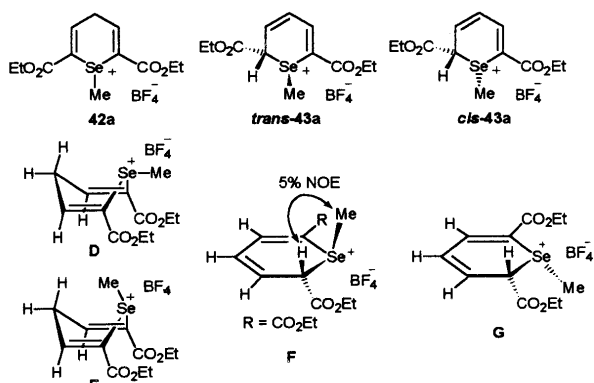
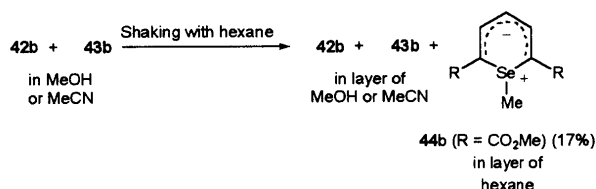


Figure 4

セレンピラニウム塩の精製を行うために、セレンニウム塩 **35** と **37** の粗生成物をメタノール溶液又はアセトニトリル溶液とし、これにヘキサンを加え激しく振とうした後、2 層を分離した (Scheme 7)。メタノール層又はアセトニトリル層から 3 種類のセレンピラニウム塩 (**42b**, *trans-43b*, *cis-43b*) が、ヘキサン層からセレナベンゼン (**44b**) が得られた。この結果は、極性溶媒中でセレンピラニウム塩の脱プロトン化が容易に起こることを示している。

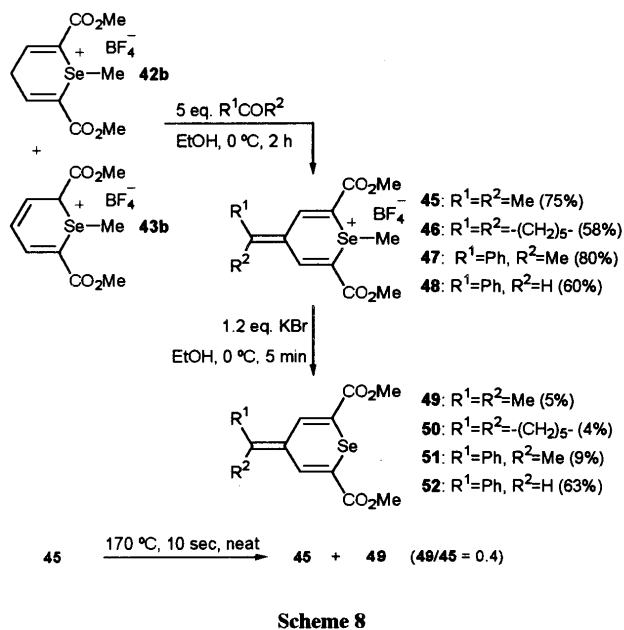


Scheme 7

セレンピラニウム塩 (**42b**, **43b**) の混合物はアルデヒド又はケトンと 0 °C で攪拌するだけで反応し、アルドール縮合体 (**45-48**) を与えた (Scheme 8)。次に、これらの塩 (**45-48**) を KBr で処理し、脱 *Se*-メチル化を行った。

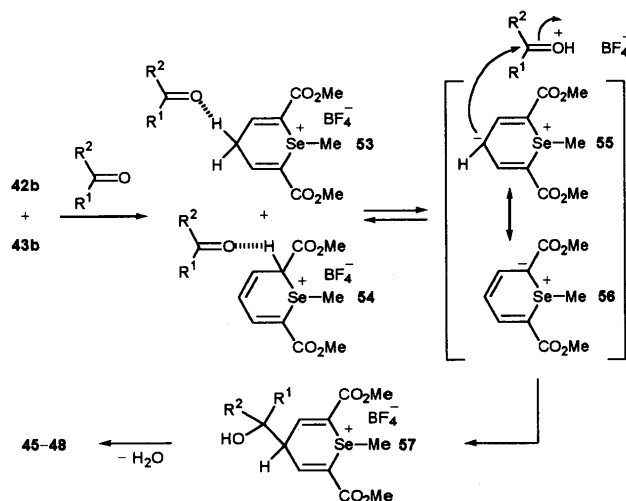
48 は収率良く脱メチル化体 (**52**) を与えたが、**45-47** の反応は複雑となり、脱メチル化体 (**49-51**) の収率は極めて低かった。**45** を融点 (170 °C) で 10 秒間加熱すると、一部脱 *Se*-メチル化が進行し、**45** と **49** の混合物 (**49/45=0.4**) を与えた。

この反応はセレンニウム塩から発生したセレナベンゼンの 4 位のカルバニオンがカルボニル炭素原子を攻撃することにより起こっていると推測されるが、後述するように、セレナベンゼンとアセトンを反応させてもアルドール



Scheme 8

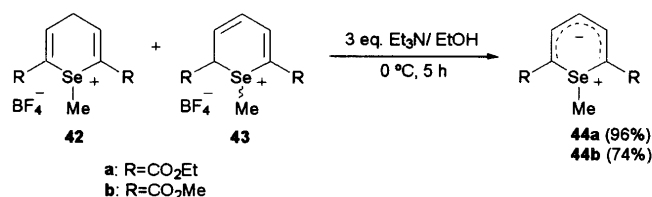
生成物 **45** は得られず、ルイス酸存在下で初めて反応が進行したことから、カルボニル基の活性化が必要であることが分かった。この反応では、1. セレンニウム塩 **42**, **43** がカルボニル酸素によって容易に脱プロトン化すること、2. プロトン化されたカルボニル化合物は活性化されて、同時に生成したセレナベンゼンと反応できるようになることが推進力となっていると考えられる。これらを踏まえて、Scheme 8 に示す反応の機構を以下のように考察した (Scheme 9)。まず、カルボニル化合物の酸素原子が、酸性度の高い **42b** の 4 位と **43b** の 2 位の水素原子に配位し、**53**, **54** となる。次に、脱プロトン化が起こり、**55**, **56** となる。すなわち、セレナベンゼン (**44b**) が生成する。この時、カルボニル基はプロトン化により活性化されているので、セレナベンゼンの 4 位カルバニオンの攻撃を受けアルコール体 (**57**) となり、これが脱水して **45-48** を与える。



Scheme 9

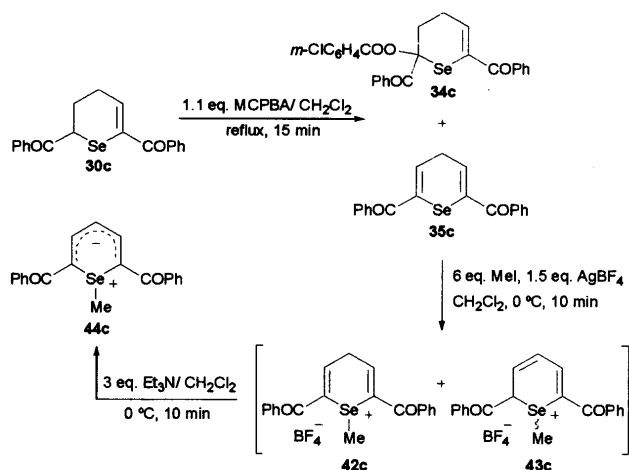
3. セレナベンゼンの合成と反応

3.1 セレナベンゼンの合成：セレナベンゼンの合成は、セレニンから誘導したセレノニウム塩を脱プロトン化することによって行った。前節で合成したエステル体のセレノピラニウム塩 (**42a**, **43a**, **42b**, **43b**) をトリエチルアミンで処理すると、セレナベンゼン (**44a**, **b**) を収率良く与えた (Scheme 10)。



Scheme 10

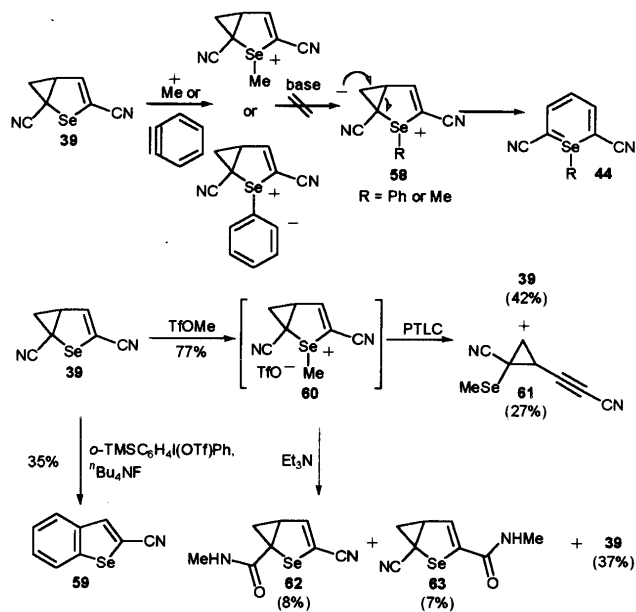
ベンゾイル誘導体の合成は、セレニン (**35c**) が不安定であったため、前述したように、ジヒドロセレニン (**30c**) と MCPBA の反応で得られたベンゾエート (**34c**) と 4*H*-セレニン (**35c**) の混合物 (Table 4, Entry 6) を用いた。セレノピラニウム塩 (**42c**, **43c**) が不安定であることを考慮して、メチル化の反応時間を 10 分に短縮し、析出した AgI を濾過した後、濾液を濃縮せずそのまま次の反応に用いた。トリエチルアミンで反応させる時間も短縮し、目的とするセレナベンゼン (**44c**) を、ジヒドロセレニン (**30c**) から 3 段階の収率 19% で単離することが出来た (Scheme 11)。



Scheme 11

シアノ誘導体の合成では、原料となるセレノニウム塩を **35d** のメチル化によって得ようと種々の検討をしたが、複雑な生成物を与えるのみであった。また、2-selenabicyclo[3.1.0]hex-3-ene (**39**) からベタイン **58** を発生させ、セレナベンゼンへ異性化させる方法をも検討した。ベンザインとの反応では、ベンザインがセレン原子を攻撃した後、ベタインのアニオンによる Michael 付加、1-cyanocyclo-

propene の脱離によってベンゾセレノフェン (**59**) を生成した。**39** をメチル化して生成したセレノニウム塩 **60** は不安定で、シリカゲル薄層クロマトグラフィー処理によって環変換を起こし、ethynylcyclopropane (**61**) を生成した。**60** をトリエチルアミンで処理すると Ritter 反応を起こし、2 種類のアミド (**62**, **63**) を生成した。結局、シアノ基が置換したセレナベンゼンを得ることはできなかった。



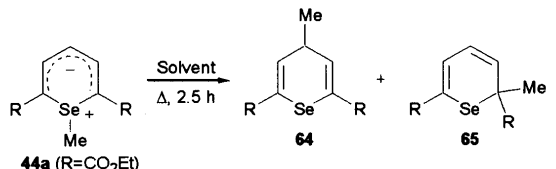
Scheme 12

合成に成功した 3 種類のセレナベンゼン誘導体 (**44a-c**) は、空气中室温でも安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することが出来た。電子求引基が一つ置換したセレナベンゼン (**24**) は、-30 °C ではその存在が確認できるものの、-10 °C まで昇温すると徐々に分解が進行し、室温になると完全に分解してしまう事実¹⁴⁾と比較すると、電子求引基をもう一つ導入することで、セレナベンゼンの安定性は格段に向上したといえる。これら、セレナベンゼン (**44a-c**) の構造は、「4. セレナベンゼンの構造」で述べる各種スペクトルデータ及び X 線結晶構造解析などにより決定した。また、**44a-c** のいずれのマススペクトルデータも分子イオンピークが観察され、元素分析値もこれらの構造を支持した。

3.2 セレナベンゼンの反応：エチルエステル体 (**44a**) を各種溶媒中にて加熱したところ、*Se*-メチル基が 2 位又は 4 位に転位した生成物が得られた (Table 6)。沸点がほぼ等しいベンゼン (bp. 80 °C) とエタノール (bp. 78 °C) 中での反応は、異なった結果を与えた (Entry 1, 2)。すなわち、ベンゼン中、2.5 時間加熱還流すると原料であるセレナベンゼン (**44a**) が消失したのに対し、エタノール中の加熱では、**44a** が 24% 回収された。溶媒によるこの相違は、極

性構造を持つセレンベンゼンが、極性溶媒によって安定化を受けたからであろう。さらに沸点の高い無極性溶媒トルエン (bp. 111 °C) を用いた場合、Entry 1 と比べ **64** の収率が少し低下した (Entry 3)。これは、反応温度がより高くなったので、熱に不安定な **64** が分解したからであろう。**64** と **65** は分離不能であったが、この混合物を放置しておくとも **64** の分解が進行し、この分解混合物をシリカゲル PTLC にて分離すると、**65** のみを単離することが出来た。

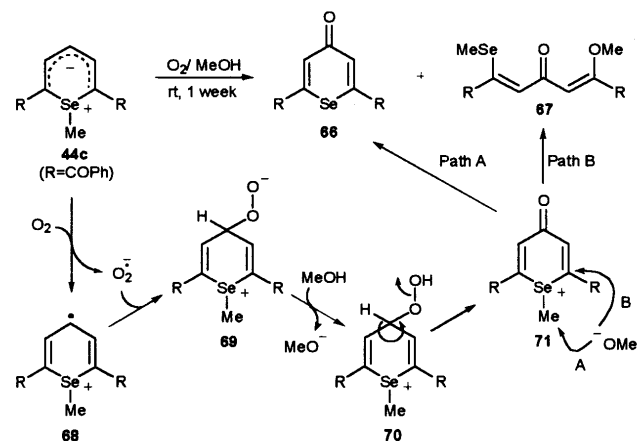
Table 6 Thermal Rearrangement of **44a**



Entry	Solvent	Products (%yields)		
		44a	64^a	65^a
1	Benzene	—	27	31
2	EtOH	24	23	35
3	Toluene	—	13	32

^a**64** and **65** were inseparable. Their %yields were determined by ¹H NMR.

44c の希薄なクロロホルム溶液は紫色を示すが、これを空气中に長時間放置しておくとも無色に変化した。この変化の原因として空気中の水分、酸素、光などが考えられるが、セレンベンゼン合成の処理操作で水を使っていることや、特に遮光をして保存をしなくても安定であることから、

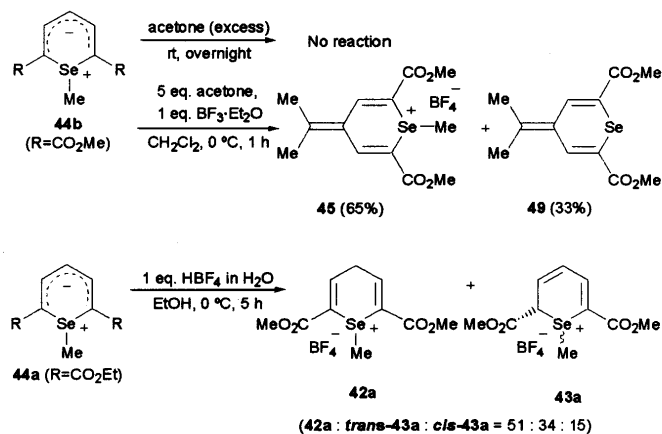


Scheme 13

水分や光による変化ではなく酸素が反応に関与したものと考え、**44a-c** と酸素の反応を行った。**44a-c** を酸素雰囲気下メタノール中で室温にて攪拌したところ、**44c** のみ反応が進行し、セレンピラノン (**66**) とジエノン (**67**) をそれぞれ収率 36%、20% で与えた。反応機構は、Scheme 13 に示した。**44c** の 4 位のカルバニオンから一電子が酸素原子

に移動することにより、**68-70** を経て 4 位が酸化された中間体 **71** を生じる。次に、系内で発生したメトキシドイオンが **71** の Se-メチル基を求核攻撃し、Me-Se1 結合が開裂する Path A ではセレンピラノン (**66**) を与える。一方、メトキシドイオンが 2 位炭素を求核攻撃し、C2-Se1 結合が開裂する Path B ではジエノン (**67**) を与える。

Scheme 8 の反応に関連して、セレンベンゼン (**44b**) をアセトンと反応させたが、アルドール体は得られず、BF₃ · Et₂O 存在下で、アルドール縮合体 (**45**) とその脱メチル化体 (**49**) を与えた。また、セレンベンゼン (**44a**) を HBF₄ でプロトン化すると、3 種類のセレンピラニウム塩 (**42a** : *trans*-**43a** : *cis*-**43a** = 51 : 34 : 15) の混合物が得られた (Scheme 14)。この比はセレン (**35a**, **37a**) をメチル化して得られた塩の比 (**42a** : *trans*-**43a** : *cis*-**43a** = 47 : 36 : 17) (Scheme 6) とほぼ同じ値となっている。これら 2 つの比の相似は、**42a**, *trans*-**43a**, *cis*-**43a** の間に平衡が存在することを示唆している。



Scheme 14

4. セレンベンゼンの構造

4.1 機器スペクトルによる構造解析：セレンベンゼン (**44a-c**) には Figure 5 に示した 3 種類の極限構造 (**44B-D**) が考えられる。各種スペクトルデータはこれらの寄与を示

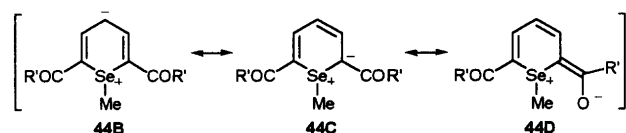
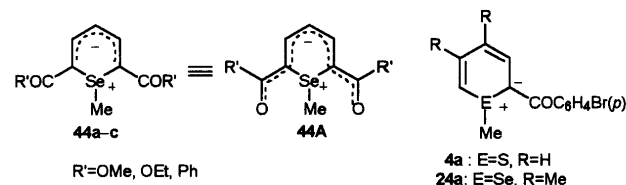


Figure 5

すものであった。以下に詳しく述べる。

44a-c の特徴的な各種スペクトルデータを Table 7 に示す。¹H NMR スペクトルにおいて、セレンベンゼン (**44a-c**) の 4 位水素のシグナルは約 δ_{H} 5.2 に現れた。これは、2-(*p*-bromobenzoyl)-1-methylthiabenzenes (**4a**) の 4 位水素シグナル (δ_{H} 5.58) よりも高磁場側であり、⁹ ベンゼンの水素シグナルよりもかなり高磁場側である。この測定結果は、4 位の電子密度が高いことを示しており、ベタイン極限構造 (**44B**) がセレンベンゼンの共鳴混成構造に寄与し

Table 7 Spectroscopic Data for Selenabenzene (**44a-c**)

	44a	44b	44c
$\delta_{\text{H}}(3,5)$	7.40	7.39	7.20
$\delta_{\text{H}}(4)$	5.21	5.23	5.18
$\delta_{\text{C}}(2,6)$	83.9	83.4	102.3
$\delta_{\text{C}}(3,5)$	139.1	139.2	141.8
$\delta_{\text{C}}(4)$	100.7	101.0	103.1
δ_{Se}	311	310	289
IR	1640 (ester C=O)	1660 (ester C=O)	1540 (C=O)

ていることを示すものである。また、**44a-c** の 3,5 位水素のシグナルは約 δ_{H} 7.2-7.4 に現れた。これは、2-(*p*-bromobenzoyl)-1,4,5-trimethylselenabenzene (**24a**) の 3 位水素シグナル¹⁴⁾ (δ_{H} 6.39) や **4a** の 3 位水素シグナル⁹⁾ (δ_{H} 6.90) よりも低磁場側であった。¹³C NMR スペクトルにおいて、**44c** の 2,6 位炭素 (δ_{C} 102.3) と 3,5 位炭素シグナル (δ_{C} 141.8) は **24a** の 2 位炭素シグナル (δ_{C} 85.1) と 3 位炭素シグナル¹⁴⁾ (δ_{C} 127.6) よりも低磁場側に現れた。また、**44a, b** の 2,6 位炭素のシグナルは、イリドカルバニオンに特徴的な非常に弱いシグナルであった。この測定結果は、2,6 位の電子密度が高いことを示しており、イリド極限構造 (**44C**) がセレンベンゼンの共鳴混成構造に寄与していることを示すものである。IR スペクトルにおいて、**44a, b** のエステルカルボニル基と **44c** のベンゾイル基は、幅広く強度の強い吸収として通常のカルボニル基の吸収よりも 60-80 cm^{-1} 低波数シフトした 1640-1660 及び 1540 cm^{-1} に観測された。この測定結果は、2,6 位のカルボニル基が共鳴に関与していることを示しており、エノール極限構造 (**44D**) がセレンベンゼンの共鳴混成構造に寄与していることを示すものである。

「1. 緒言」で述べたように、電子求引基を一つしか持たないセレンベンゼン (**24**) は、負電荷を十分非局在化できなかったために不安定であったが、電子求引基を二つ持つセレンベンゼン (**44a-c**) は、期待通り 2,6 位の電子求引基が共鳴に関与し、負電荷を十分非局在化することによって、セレンベンゼンの構造安定化に寄与していることが

判明した。

以上の測定結果の考察を総合すると、セレンベンゼン (**44a-c**) の構造は、負電荷が 2,6 位の電子求引基にまで非局在化した対称構造 (**44A**) をしているといえる。

また、**44c** の 3,5 位水素とフェニル基オルト位水素の間に NOE 差スペクトルが観察され、Se-メチル基とフェニル基の間に NOE 差スペクトルが観察されなかったことから、フェニル基の配座は **44cA'** ではなく **44cA** であるといえる (Figure 6)。

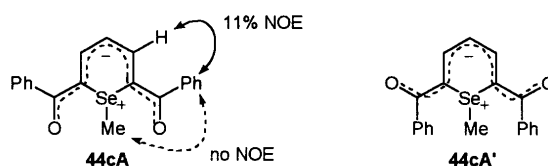


Figure 6

4.2 X線結晶構造解析：結晶性の良かったベンゾイル誘導体 (**44c**) をベンゼンから注意深く再結晶して得られた結晶の X 線結晶構造解析を行った。その ORTEP 図を Figure 7 に、特徴的なデータを Table 8 に示す。C1-C2-C3-C4 と C2-C3-C4-C5 の二つのねじれ角 (torsion angle) はほとんど 0° であり、これらの炭素は同一平面上に存在する。また、この平面と C1-Se1-C5 を含む平面の二面角 (dihedral angle) は約 5° であり、セレン原子がセレンベンゼン環の平面構造からわずかに歪んでいる。C1 から C5 までの 4 本の C-C 結合の長さは 1.357-1.390 Å であり、ベンゼンの C-C 結合の長さ (1.397 Å) に対応している。一方、環内の Se-C 結合の長さ (1.915, 1.918 Å) は $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Se 一重結合長 (1.91 Å)²⁷⁾ に対応しており、C=Se 二重結合の長さ (1.67 Å) とは大きく異なっている。また、環外 Se-C 結合

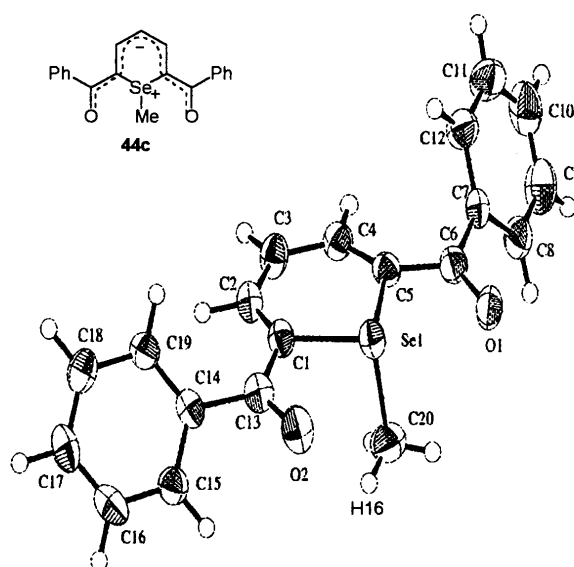


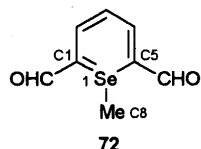
Figure 7

Table 8 Selected Data of 44c.

Tortion angle	Degree (error)	Bond length	Å (error)
C1-C2-C3-C4	1(1)	C1-C2	1.370(7)
C2-C3-C4-C5	0(1)	C2-C3	1.375(8)
Se1-C1-C2-C3	-6.2(9)	C3-C4	1.390(7)
Se1-C5-C4-C3	2.1(9)	C4-C5	1.357(7)
C1-Se1-C5-C4	-4.9(5)	Se1-C1	1.915(5)
C2-C1-Se1-C5	6.7(5)	C5-Se1	1.918(5)
Se1-C1-C13-O2	-1.3(7)	C20-Se1	1.970(7)
Se1-C5-C6-O1	6.0(7)		

Angle	Degree (error)
C1-Se1-C5	97.0(2)
C1-Se1-C20	99.4(3)
C5-Se1-C20	99.9(3)

の長さ (1.970 Å) は C(sp³)-Se 結合長 (1.98 Å) に対応しており、これらセレン原子を含む 3 本の結合は一重結合であることを示している。¹³C NMR において、セレン原子のα位炭素原子のシグナルにセレン原子とのカップリングによるサテライトピークが観察された。セレン原子と炭素原子間の典型的なカップリング定数²⁸⁾は C=Se 間で 203-249 Hz、C(sp³)-Se 間で 45-100 Hz、C(sp²)-Se 間で 90-174 Hz である。実際に観測されたセレン原子と炭素原子間の二種類のカップリング定数、33 Hz (C1-Se1 と C5-Se1) と 39 Hz (C20-Se1) は、セレン原子の結合が sp³ 混成軌道であることを示している。セレン周りの三つの角度 (97.0-99.9°) は sp³ 混成軌道の正四面体構造と類似している。



さらに、2,6位のベンゾイル基をホルミル基に単純化した 2,6-diformyl-1-methylselenabenzene (72) の結合次数を分子軌道法 (MOPAC-PM3)²⁹⁾ にて計算した結果、Se1-C1 で 0.964、Se1-C5 で 0.963、Se1-C8 で 0.841 となりこれらの値も一重結合性を示している。

また、酸素原子を含む二つのねじれ角 (Se1-C1-C13-O2、Se1-C5-C6-O1) の値は小さく、2,6位のカルボニル基がセレナベンゼン環のほぼ平面上にあり、上で考察したように、2,6位の電子求引基が共鳴に関与していることを支持している。Figure 7の ORTEP 図を見ると、2つのカルボニル基がセレン原子側に位置し、フェニル基が C2-H、C4-H 側に位置していることが良く分かる。

Figure 6 において、フェニル基の配座を NOE 差スペク

トルの観察事実から議論した結果 (44cA) と一致しており、溶液状態、固体状態どちらにおいてもフェニル基の配置は同じであることがわかる。また、Se1...O2 と Se1...O1 間の距離は、2.723、2.873 Å であり、これらの値はセレン原子と酸素原子の van der Waals 半径の和 (約 3.40 Å) よりも短い。この正電荷を帯びたセレン原子と電荷的に陰性な酸素原子間の相互作用は、ベンゾイル基の配向を決定する一因になっていると考えられる。

次に、パッキングの図を Figure 8 に示す。この図から、分子間で Se-メチル基とフェニル基が接近していることが判った。実際に、Se-メチル基の水素原子ともう一分子のベンゾイル基のベンゼン環炭素原子との分子間距離の内、H16-C14 (2.89 Å)、H16-C15 (3.02 Å)、H16-C18 (3.09 Å)、H16-C19 (2.93 Å) が、水素原子と炭素原子の van der Waals 半径の和 (約 2.90 Å) に非常に近い値を示した。これは、Se-メチル基と隣接分子のベンゾイル基のベンゼン環との間に CH-π相互作用³⁰⁾ が存在していることを示している。また、ベンゾイル基のベンゼン環上に他の分子のベンゼン環が重なっているように見えるが、C18-H (又は C9-H) と他の分子のベンゼン環炭素との距離は van der Waals 半径を大きく越えていることから、分子間でのベンゾイル基のベンゼン環同士での CH-π相互作用は見られないことも判明した。

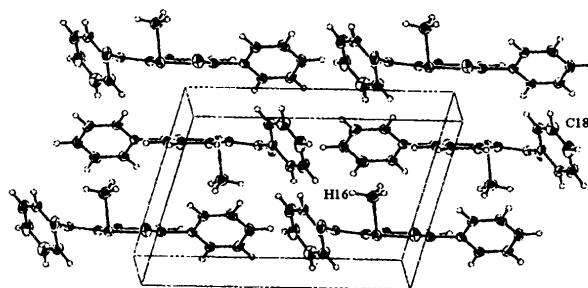


Figure 8

5. 結論

これまでに安定に単離されることのなかったセレナベンゼンを、「電子求引基を二つ導入することにより安定化を図り単離する」という方針のもとに、本合成研究を行った。本研究により合成された単環性セレナベンゼンは、空气中室温で安定に単離された。この構造安定化は、2,6位の電子求引基が共鳴に関与し負電荷を非局在化させることに起因していることが、セレナベンゼンの各種スペクトルデータより判明した。また、2,4,6位に負電荷の偏りが見られることも判明した。さらに、X線結晶構造解

析によりセレンベンゼン環の平面性や2,6位の電子求引基の共鳴への関与を視覚的に証明した。また、結合長、結合角度等から、セレン周りの結合は sp^3 混成軌道であることを明らかにした。

6. 謝 辞

本総説に記述した研究は岐阜薬科大学薬化学研究室で行われたものであり、研究の遂行に当たりご指導、ご協力を頂きました同研究室の諸氏に厚く御礼申し上げます。

また、X線結晶構造を測定して頂いた近畿大学薬学部田邊元三、村岡修 両先生に感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) A. J. Asch, III, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 153 (1978)
- 2) G. Märkl, *Lect. Heterocycl. Chem.*, **1**, S-69 (1972).
- 3) K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, N. Takagi, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5648 (2000); K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, and S. Nagase, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **39**, 636 (2000).
- 4) G. Suld, and C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1770 (1961).
- 5) M. Hori, *Organic Sulfur Chemistry*, ed. R. Kh. Freidlina, Pergamon Press, 1981 p. 81; M. Hori, and T. Kataoka, *J. Syn. Org. Chem., Japan*, **45**, 232 (1987); H. Shimizu, N. Kudo, T. Kataoka, and M. Hori, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 115 (1990); H. Shimizu, N. Kudo, T. Kataoka, and M. Hori, *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, **1**, 50 (2000); H. Shimizu, N. Kudo, T. Kataoka, and M. Hori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, **18**, 2269.
- 6) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, S. Ohno, K. Narita, H. Takayanagi, H. Ogura, and Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4315 (1979).
- 7) 堀 幹夫, *ファルマシア*, **6**, 229 (1970).
- 8) M. Hori, T. Kataoka, and C. -F. Hsü, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 15 (1974).
- 9) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, C. -F. Hsü, Y. Asahi, and E. Mizuta, *Chem. Pharm. Bull.*, **22**, 32 (1974).
- 10) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Ban, and H. Matsushita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 187.
- 11) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Tsutsumi, and S. Imaoka, *Heterocycles*, **26**, 2365 (1987).
- 12) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Tsutsumi, and M. Yoshimatsu, *Heterocycles*, **30**, 295 (1990); M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, K. Tsutsumi, and M. Yoshimatsu, *J. Org. Chem.*, **55**, 2458 (1990).
- 13) J. Stackhouse, G. H. Senkler, Jr., B. E. Maryanoff, and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7835 (1974).
- 14) T. Kataoka, Y. Ohe, A. Umeda, T. Iwamura, M. Yoshimatsu, and H. Shimizu, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 811 (1994).
- 15) D. L. Klayman, and T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973).
- 16) J. A. Gladysz, J. L. Hornby, and J. E. Garbe, *J. Org. Chem.*, **43**, 1204 (1978).
- 17) L. Hevesi, *Tetrahedron*, **32**, 3025 (1979).
- 18) T. Imamoto, H. Yokoyama, and M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1803 (1981); T. Imamoto, M. Matsumoto, H. Yokoyama, and K. Yamaguti, *J. Org. Chem.*, **49**, 1105 (1984).
- 19) M. Yoshimatsu, H. Yamada, H. Shimizu, and T. Kataoka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2107.
- 20) T. Tomimatsu, T. Kataoka, H. Shimizu, and M. Hori, *Phosphorus and Sulfur*, **16**, 97 (1983).
- 21) G. Doddi, and G. Ercolani, 'Advances in Heterocyclic Chemistry', vol. 60, ed. by A. R. Katritzky, Academic Press, Inc., San Diego, p. 65 (1986).
- 22) M. R. Detty, and B. J. Murray, *J. Org. Chem.*, **47**, 5235 (1982).
- 23) S. Ohno, H. Shimizu, T. Kataoka, and H. Hori, *J. Org. Chem.*, **49**, 3151 (1984); M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Ikemori, and Y. Aoyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 1209.
- 24) J. Stackhouse, G. H. Senkler, Jr., B. E. Maryanoff, and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5648 (1974).
- 25) B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, G. H. Senkler, Jr., and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2718 (1975).
- 26) T. Kataoka, K. Tomimatsu, Y. Onishi, and M. Hori, unpublished results.
- 27) C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, ed. J. E. Baldwin, Oxford, Pergamon Press, 1986, vol. 4, p. 4.
- 28) H. Duddeck, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **27**, 1 (1995).
- 29) Win MOPAC ver. 3.0 by Fujitsu Ltd.
- 30) M. Nishio, M. Hirota, and Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction*, ed. A. P. Marchand, New York, Wiley-vch, 1998, p. 52; M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, and Y. Takeuchi, *Tetrahedron*, **51**, 8665 (1995); A. Mori, K. Hirayama, N. Kato, H. Takeshita, and S. Ujiie, *Chem. Lett.*, **1997**, 509; H. Shimizu, T. Yonezawa, T. Watanabe, and K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1659.

* 本総説は岐阜薬科大学博士論文（甲第78号）の内容を中心にまとめたものである。