

## アルミニウムの特性を利用した炭素-カルコゲン2重結合化合物の合成

著者	千木 昌人, 中島 正
著者別表示	Segi Masahito, Nakajima Tadashi
雑誌名	有機合成化学協会誌
巻	53
号	8
ページ	678-686
発行年	1995-08-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/3673">http://hdl.handle.net/2297/3673</a>

# アルミニウムの特性を利用した炭素-カルコゲン 二重結合化合物の合成

千木 昌人\*・中島 正\*

## Synthesis of Reactive Compounds Involving Carbon-Chalcogen Double Bonds Using Aluminum-Based Chalcogenating Reagents

Masahito SEGI\* and Tadashi NAKAJIMA\*

Novel chalcogenating reagents, bis(dimethylaluminum) chalcogenides ( $\text{Me}_2\text{AlEAlMe}_2$ ,  $\text{E}=\text{Se}$  (6),  $\text{S}$  (7),  $\text{Te}$  (8)), were prepared *in situ* by the transmetalation of bis(tributyltin) chalcogenides with trimethylaluminum in toluene at  $80^\circ\text{C}$ . Aldehydes and ketones were directly converted by the reaction with 6 to the corresponding selenoaldehydes and selenoketones, respectively, which were effectively trapped by 1,3-dienes to afford their Diels-Alder adducts. Similarly, the reaction of *N,N*-disubstituted formamides and isocyanates with 6 gave selenoformamides and isoselenocyanates in good yields, respectively.  $\alpha,\beta$ -Unsaturated selenoaldehydes and ketones underwent a regioselective [4+2] dimerization to yield cyclic diselenide derivatives. These reactive species also underwent intermolecular Diels-Alder cycloadditions in two different modes depending on the trapping agents. Furthermore, a variety of selenocarbonyl compounds were efficiently synthesized by the reaction of acetal derivatives with 6. The Wittig-type reaction of selenoaldehydes with any type of phosphorus ylides gave *E*-olefins predominantly. Similar reaction of aldehydes or ketones with 8 afforded cycloadducts of the corresponding telluroaldehydes or telluroketones and dienes. On the other hand, the reaction of isocyanates with 8 gave isocyanides in good yields, in which 8 acted as a deoxygenating reagent.

**Key words** : Carbon-chalcogen double bonds; Chalcogenating reagents; Diels-Alder reaction; Selenoaldehyde; Selenoacylsilane; Selenoamide; Isoselenocyanate; Selenonester; Telluroaldehyde; Telluroketone.

### 1. はじめに

セレンやテルルなどのカルコゲン元素を含め第3周期以降のヘテロ元素に見られる大きな特徴の1つは、d軌道の利用により原子価殻を拡大できる点である。このため、超原子価化合物による新しい化学の分野が開拓されている<sup>1)</sup>。このような原子価拡張効果に関連し、1980年代に入り、これらヘテロ元素の二重結合を有する“低配位ヘテロ元素化合物”の化学という新規な有機化学の分

野が開拓されるようになった。この分野の発展の発端となったのは稲本らによるジホスフェン  $\text{Ar-P}=\text{P-Ar}$  の合成<sup>2)</sup>や Westらによるジシレン  $\text{Ar}_2\text{Si}=\text{SiAr}_2$  の合成<sup>3)</sup>の成功である。一方、アルデヒドやケトンの同族体である炭素-カルコゲン( $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ )二重結合化合物に関しても、時を同じくしてその合成研究が活発に行われるようになった<sup>4)</sup>。一般に、これらの化合物はその結合間距離が長くなることと  $\pi$ 電子の重なりが小さくなるため、著しく不安定で非常に多量化しやすく、その反応の制御は困難であると言われている<sup>5)</sup>。しかしながら、逆の見方をすればこれらの化合物は潜在的に高反応性であり、有機合成における有用な鍵中間体として利用されることが期待され、これら活性化学種の効率のよい発生法の開発は重要な研究課題と言える。最も効率的な合成法は、カ

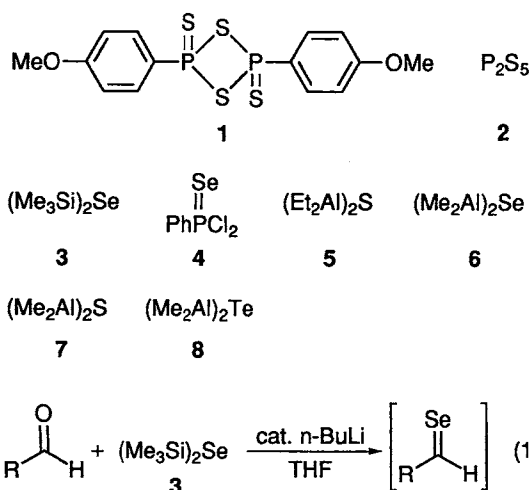
\* 金沢大学工学部物質化学工学科 (〒920 金沢市小立野 2-40-20)

\* Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University (2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa 920, Japan)

ルボニル基の酸素原子を直接カルコゲン原子に置き換える方法である。最近、筆者らはこの考え方にに基づき、直接変換を達成するためのカルコゲン化試剤の設計に重点を置いて研究を進め、種々の炭素-カルコゲン二重結合化合物を容易にかつ効率よく発生させることに成功した。本稿では筆者らの行った研究結果を中心に、これら活性化学種の反応も含めて紹介する。

## 2. カルコゲン化試剤の合成

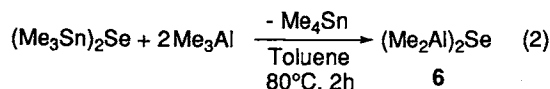
カルボニル基(C=O)をチオカルボニル基(C=S)に変換するイオウ化反応は1970年以降活発に研究され、現在 Lawesson 試薬(1)<sup>6)</sup>や五硫化二リン(2)などがイオウ化剤として天然物合成や有機合成反応において広範囲に使用されている<sup>7)</sup>。これに対し、カルボニル化合物から直接セレンカルボニル基(C=Se)に変換するための有効なセレン化剤は1980年代後半までほとんど知られていなかった。筆者らはケイ素原子の酸素原子に対する大きな親和性に着目し、ビス(トリメチルシリル)セレニド(3)と触媒量の塩基の組み合わせがアルデヒドの直接セレン化反応にきわめて有効であることを見だし、セレンおよびチオアルデヒドの効率的合成法を開発した(式1)<sup>8)</sup>。また、ほぼ同時期にリン原子を利用したセレン化剤4も報告された<sup>9)</sup>。



式1のセレン化法は塩基条件下での反応のため副反応が起こりやすく、その反応制御にかなりの注意が必要である。さらに、基質はアルデヒドに限られ、ケトンやアミドなどの他のカルボニル化合物には適用できないという大きな問題点があった。一方、酸素原子との親和力という点ではアルミニウム原子もかなりの能力を有してい

る<sup>10)</sup>。例えば、ヘキサン中でトリメチルアルミニウムはTHFやエーテルと容易に1:1複合体を形成することはよく知られている<sup>11)</sup>。さらに基質分子内の酸素原子と配位したアルミニウム化合物はそれ自体アート錯体となるので、配位子の求核性が増大しカチオン中心への攻撃が起こりやすくなる。このような点を考慮すれば、セレン化剤の設計においてアルミニウムの特性を活用するのがかなり効果的であるものと予想できる。そこで、ビス(ジメチルアルミニウム)セレニド(6)を第2のセレン化試剤として位置づけ、その合成について種々検討した。

6のイオウ類似体5は既にイオウ化剤として用いられており<sup>12)</sup>、その合成法は硫化水素を使用するものであった。これに準ずれば6の合成には猛毒でしかも扱いにくいセレン化水素が必要となる。一般に、有機スズ化合物の合成にはアルミニウム化合物との金属交換反応がよく用いられている<sup>13)</sup>。このことは逆の見方をすれば有機アルミニウム化合物の合成法でもあり、Sn-Se結合をAl-Se結合に変換できることになる。そこで、式2に示



す反応を行いその溶液の<sup>1</sup>H NMR測定を行った結果、テトラメチルスズがほぼ定量的に生成していることが確認された。また、<sup>77</sup>Se NMRスペクトルでは-420 ppm(標準物質: Me<sub>2</sub>Se)に1本のシグナルのみが観測された。これらの事実は、この交換反応がかなりきれいに進行し、系中に6が生成していることを示している。6は湿気や酸素と容易に反応するため単離を行わず、トルエン溶液をそのまま次のカルボニル化合物との反応に使用した。なお、以下の反応では安全性と経済性の点を考慮し、より毒性の少ないブチル置換体(Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Seを用いた。このスズセレニドは、単体セレンをアルカリ水溶液中ロングリットで二価のセレンアニオンに還元した後<sup>14)</sup>、Bu<sub>3</sub>SnClとの反応により高収率で得られる。また、この化合物は空気中きわめて安定であり、取り扱いがたいへん容易である。

このSn-Al金属交換反応に用いる溶媒は、アルミニウムに配位することのできないトルエンやキシレンなどの非極性溶媒であることが必須であり、また80°Cで3時間程度反応させれば十分である。THFやジオキサンなどのような酸素原子を含む溶媒を用いると、Me<sub>3</sub>Alのアルミニウムが溶媒酸素に強く配位し、もはや交換反応が進行しなくなってしまう。さらに、この試薬の合成法でもう1つ重要なポイントは6のセレン原子をイオウや

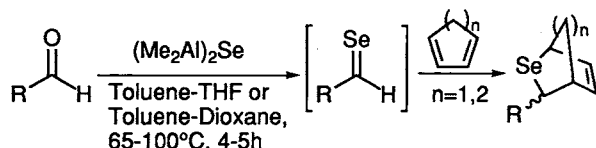
テルル原子に容易に置き換えることができる点である。したがって、6~8は酸素原子を含む様々な基質に対しカルコゲン元素を導入するカルコゲン化試剤として、きわめて一般性の高い有用な試薬であると言える。

### 3. セレノカルボニル化合物の合成と反応

#### 3.1. セレノアルデヒドの合成とその環化付加反応

セレノアルデヒドはきわめて不安定な化合物であり、容易に多量化し炭素-セレン単結合に変化する。したがって、セレノアルデヒドは一般に *in situ* で捕捉剤と反応させ、得られた生成物からその存在を確認する方法がとられる。通常は共役ジエンを共存させ、Diels-Alder 付加体として単離する。これまでのセレノアルデヒドの合成法については、他の総説<sup>15)</sup>を見ていただくことにし、ここでは筆者らの研究結果の報告にとどめさせていた

く。捕捉剤にシクロペンタジエンやシクロヘキサジエンの環状ジエンを用いた場合、得られた環化付加体の立体異性体はいずれもエンド体が優先しており、またセレノアルデヒドの置換基がかさ高くなるにつれてエンド体の割合が著しく増大した(スキーム1)。このことは反応の選



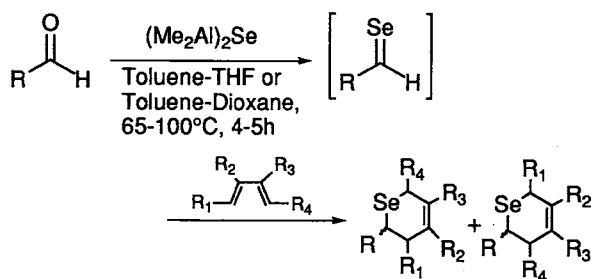
R = Ph, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-Furyl, 2-Thienyl, *n*-Pr, *i*-Pr, *t*-Bu

Yield = 59 ~ 91%, endo : exo = 57 : 43 ~ >99 : 1

Scheme 1

移状態において、二次的な軌道相互作用のほかに、環状ジエンのメチレン部位とセレノアルデヒドの置換基との立体的な因子<sup>16)</sup>がかなり重要であることを示している。一方、セレノアルデヒドと鎖状の非対称1,3-ジエンとの環化付加反応では、その位置選択性はほとんどの場合それほど高くなかったが、置換基が *t*-ブチル基のセレノピバルアルデヒドと2-メチル-1,3-ペンタジエンとの反応では、立体障害のため片方の位置異性体のみが生成した(スキーム2)。

基質にケトンを用い同様に6との反応をジエン共存下で行ったところ、対応するセレノケトンとジエンとの環化付加体が良好な収率で得られた<sup>17)</sup>。この反応において、ケトンの置換基が芳香族と脂肪族とでは環化付加反応に



R = Ph, *n*-Pr, *i*-Pr, *t*-Bu R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H or Me

Yield = 53 ~ 79%, regioisomer ratio = 50 : 50 ~ 72 : 28

Scheme 2

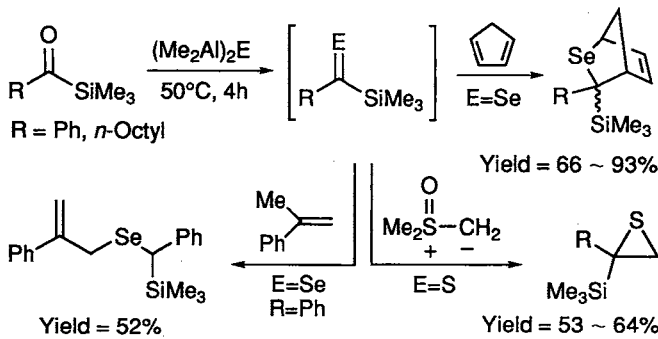
おける位置選択性が完全に逆転するという興味ある結果も得られた。

本反応の特徴はアルミニウムのルイス酸性および酸素原子との親和性を利用している点であるが、この反応ではまず、6のアルミニウムがアルデヒドのカルボニル酸素に配位し、カルボニル炭素が活性化される。次にこの活性化された炭素へ分子内的にセレン原子が求核攻撃した後、アルミニウムオキシドの1,2-脱離とともに炭素-セレン二重結合が形成されるものと考えられる。本反応はTHF 還流温度以上の熱が必要であり、これはおそらくセレン原子の求核攻撃の段階に熱を要したものと考えている。

#### 3.2. セレノアシルシランの合成と反応

アシルシランはその特異な分光学的性質によって注目を集め、近年有用な合成中間体として広範囲にわたり利用されている<sup>18)</sup>。そのイオウ同族体のチオアシルシランはBoniniらにより1986年以降精力的に研究され、含イオウ化合物の合成や不斉反応に応用されている<sup>19)</sup>。一方、セレノアシルシランに関しては筆者の知るかぎりほとんど報告例がない。

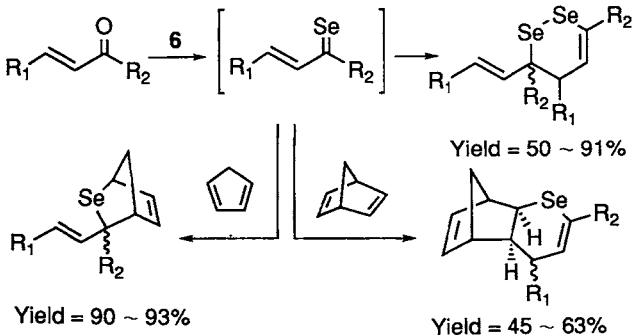
アシルシランと6との反応を共役ジエン存在下50°Cで4時間行った結果、良好な収率でセレノアシルシランとジエンとの環化付加体が得られた。また、捕捉剤として $\alpha$ -メチルスチレンを用い同様に反応を行うと、炭素-セレン結合形成が選択的に起こりエン生成物を与えた。さらに、イオウ化剤7を用い対応するチオアシルシランを合成し、これとオキソスルホニウムメチリドとの反応を行うと、シリルチイランが良好な収率で得られることも見いだした(スキーム3)<sup>20)</sup>。同条件下アシルシランと上記のメチリドとの反応ではエポキシドが生成しないため<sup>21)</sup>、このことは興味ある結果と言える。



Scheme 3

### 3.3. $\alpha, \beta$ -不飽和セレンカルボニル化合物の合成とその環化付加反応

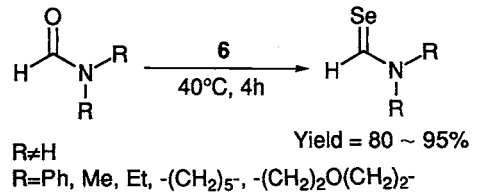
前節で示したように、炭素-セレン二重結合はジェノフィルとして高い反応性を有しているが、これが分子内で他の二重結合と共役した場合セレンを含むヘテロジェンとしての反応特性が期待される。そこで、基質に  $\alpha, \beta$ -不飽和アルデヒドやケトンを用い、6 との反応により対応する  $\alpha, \beta$ -不飽和セレンアルデヒドやケトンの合成を行い、その反応性について検討した。生成する化合物は末端にセレン原子を有する共役セレナジエンであり、捕捉剤が存在しない場合、これらの化合物はヘテロジェン(4  $\pi$ )とジェノフィル(2  $\pi$ )の両方の反応挙動を示し、自己二分子[4+2]環化付加反応が head-to-head 型で位置選択的に進行した。一方、捕捉剤としてノルボルナジエンを共存させると、これらはヘテロジェンとして作用し、その Diels-Alder 環化付加体が良好な収率で生じた。これに対しシクロペンタジエン共存下では、炭素-セレン二重結合のみが反応に関与した Diels-Alder 付加体が高収率で得られたことから、共役系をもつセレンカルボニル化合物の反応性の一端が明らかとなった(スキーム 4)<sup>22)</sup>。



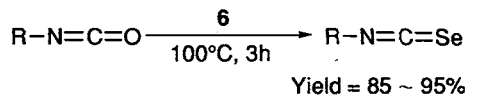
Scheme 4

3.4. ホルムアミドおよびイソシアナートと 6 との反応  
窒素や酸素などのヘテロ原子がセレンカルボニル基に結合すると、その非共有電子がセレン原子上にも非局在化し、共鳴安定化によりこの化合物を直接単離することが可能となる。そこで、基質に様々なセレンアミドとイソシアナートを用い、6 と 100°C で反応させた結果、対応するセレンホルムアミドとイソセレンシアナートが高収率で得られた(スキーム 5, 6)<sup>23)</sup>。これらの化合物はきわめて安定であり、さらなる有用な分子変換が期待される。

3.5. ベックマン転位を利用したセレンラクタムの合成  
6 のアルミニウムのルイス酸性を利用し、オキシムメシラートのベックマン転位を経るセレンラクタムおよびセレンアミドの合成を行った(表 1)<sup>24)</sup>。本反応では、メシルオキシ基の脱離により生成するイミノカルボカチオン中間体にアルミニウムセレンラートが攻撃し、イミノセレンラートを経て最終的に加水分解されるものと考え



Scheme 5



$R = Ph, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, Bn, 1\text{-Np}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}, \text{cyclohexyl}$

Scheme 6

Table 1 Synthesis of selenolactams or selenoamides via Beckmann rearrangement.

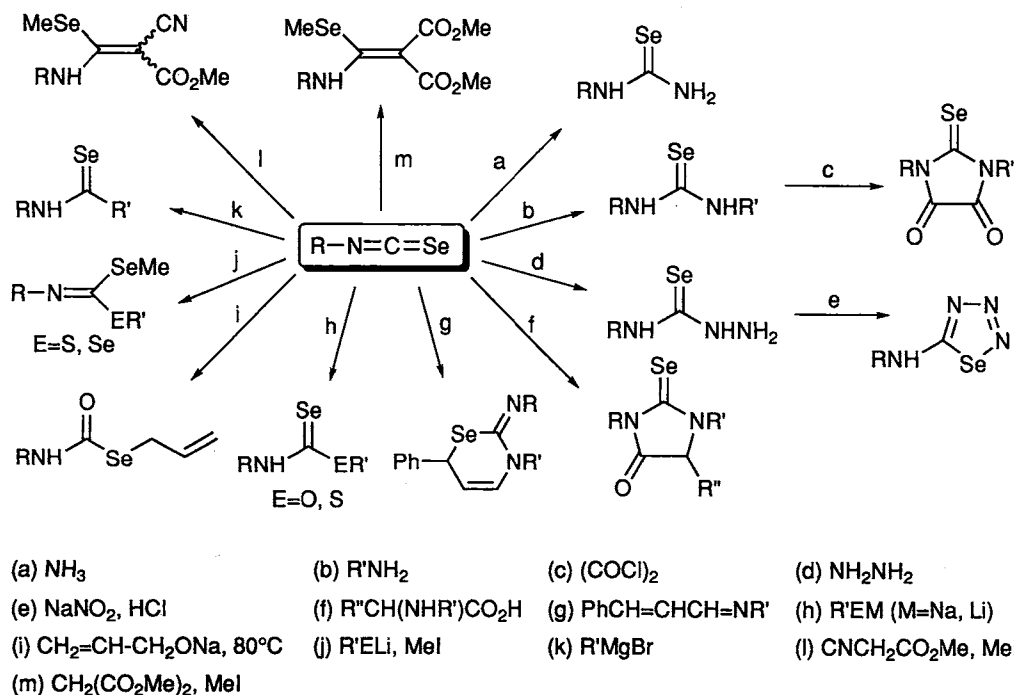
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Time (h)	Product	Yield (%) <sup>a)</sup>
			$\text{R}^1-\text{C}(\text{MsO})=\text{N}-\text{R}^2 \xrightarrow[100^\circ\text{C}]{6} \text{R}^1-\text{C}(\text{Se})=\text{NHR}^2$	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		6		93
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		4		75
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -		3		86
		5		92
Ph	Ph	4.5		67
Me	Ph	4.5		86
Et	Ph	4		76

a) Isolated yield.

られる。スキーム5の反応は *N,N*-二置換体に対してのみ効果的であるため、このベックマン転位を利用する本手法は窒素上に水素原子をもつセレンラクタムやセレンアミドの有用な合成法であると言える。

### 3.6. イソセレンシアナートの反応

スキーム6で得られたイソセレンシアナートは加水分解を受けることなくきわめて安定な化合物である。そこで、これと各種求核剤との反応を行い、様々な含セレン化合物の合成を検討した。反応結果をスキーム7にまとめた<sup>25)</sup>。アルコラート、チオラート、セレンラートやアンモニア、ヒドラジン、アミン等の反応ではいずれの場合もセレンカルボニル炭素への攻撃が選択的に起こり、対応するセレンカルボニル化合物およびその誘導体が良好な収率で得られた。また、 $\alpha$ -アミノ酸との反応では分子内環化が進行し、セレンヒダントイン誘導体が生じた。光学活性なアミノ酸が容易に入手できるため、得られた化合物を利用し、不斉反応や<sup>77</sup>Se NMR測定による光学純度決定試薬への応用が期待される。一方、炭素求核種としてのGrignard試薬との反応では対応するセレンアミドが得られ、またシアノ酢酸エステルのような活性メチレン化合物との反応では、分子内水素移動を伴い、ヨウ化メチルによる反応停止の結果、四置換オレフィン



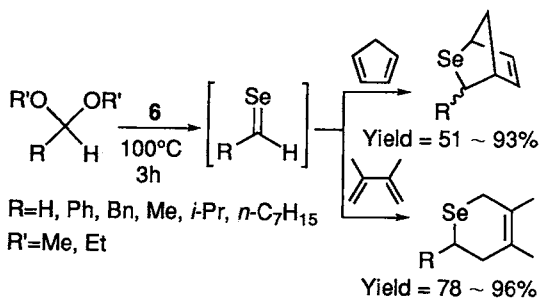
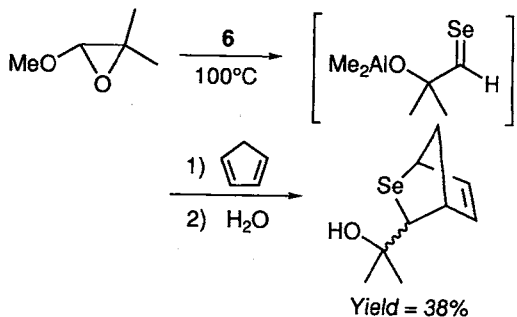
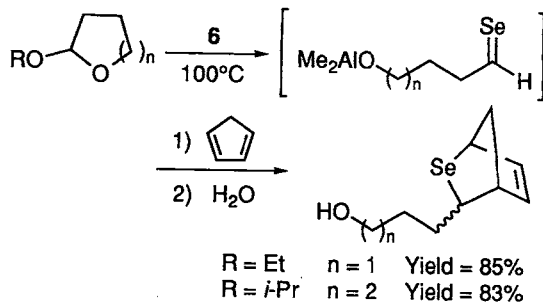
Scheme 7

が高収率で得られた。

以上の反応のほとんどは出発原料に入手容易なイソシアナートを用い、そのセレン化反応により得られるイソセレンシアナートを単離することなく one-pot で行える利点があり、有機合成上たいへん便利で効率的な合成手法であると言える。

### 3.7. アセタール誘導体と6との反応<sup>26)</sup>

6がセレン化剤として有効に作用する最大の理由は、アルミニウム原子の酸素原子に対する大きな親和性由来するものである。そこで、基質として2個の酸素原子を geminal 位に有するアセタール誘導体を用い、6との反応による炭素-セレン二重結合物への変換について検討した。芳香族、脂肪族いずれのアセタールを用いた場合も、きわめて効率よく対応するセレンアルデヒドが生成し、ジエンにより収率よく捕捉された(スキーム8)。また、本手法により沸点の低いセレンアルデヒドや

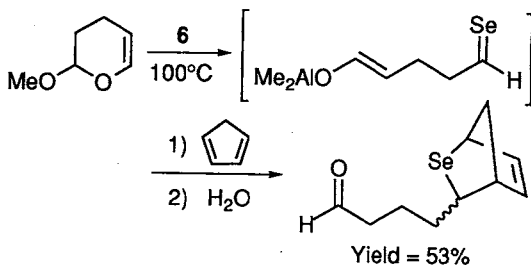


Scheme 8

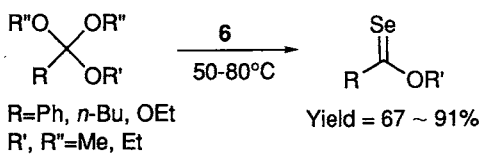
側鎖末端に水酸基やホルミル基を有するセレンアルデヒドも合成可能となった(スキーム9)。さらにオルトエステルやオルト炭酸エステルとの反応においても、対応するセレンエステルやセレン炭酸エステルが生成することが明らかとなった(スキーム10)。エステルと6との反応から直接セレンエステルを合成しようとすると、アルコキシ基の脱離を伴ってアシルセレンド誘導体を与えてしまう。したがって、オルトエステルを出発原料に用いる本手法は、セレンエステルの有用かつ簡便合成法であると考えられる。

### 3.8. セレンアルデヒドとリンイリドとの反応

セレンアルデヒドの反応性についてはこれまで、ジエンとの Diels-Alder 反応以外はほとんど研究されていない。前節で述べたアセタールを出発原料に用いるセレンアルデヒド合成の手法では、反応系へのアルデヒドの混入を完全に避けることができ、セレンアルデヒドとリンイリドとの真の反応も検討することが可能である。一方、



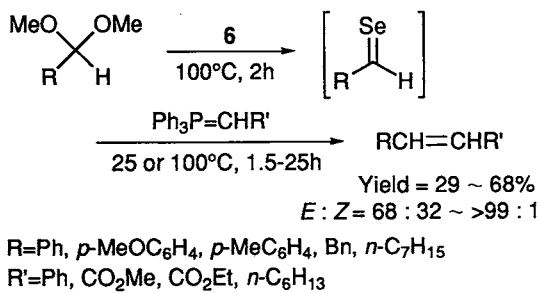
Scheme 9



Scheme 10

大熊らはリンイリドとセレンとの反応を行うと、中間体にセレンアルデヒドが生成し、これとリンイリドからオレフィンが得られることを報告している<sup>27)</sup>。

筆者らは種々のアセタールを用い、6との反応によりセレンアルデヒドを生成させ、この反応溶液にリンイリドを加え反応させた結果、予想通り Wittig 型反応が進行し、いずれの場合も非対称型の E-オレフィンを優先的に与えた(スキーム11)<sup>28)</sup>。また、チオアルデヒドとリンイリドとの反応においても同様な結果が得られた。この結果は、アルデヒドと不安定および準安定イリドと



Scheme 11

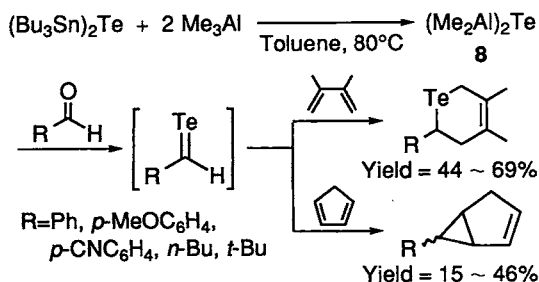
の Wittig 反応において *Z*-オレフィンが優先的に得られる事実と対照的であり、反応機構の面から興味を持たれる。

#### 4. テルロカルボニル化合物の合成

##### 4.1. テルロアルデヒドの合成と環化付加反応

16 族第 5 周期のテルルと炭素の二重結合化合物に関する合成研究は 1979 年以降ごくわずか報告されているだけであり<sup>4)</sup>、その中でも最も不安定であると考えられるテルロアルデヒドの合成は筆者らの方法<sup>29)</sup>以外、数例が報告されているにすぎない<sup>30)</sup>。テルロアルデヒドは現在まで単量体として単離された例はないが、セレンアルデヒドと同様共役ジエンとの Diels-Alder 付加体として安定に単離できる。

ビス(トリブチルスズ)テルリドと 2 当量のトリメチルアルミニウムとの金属交換反応をトルエン中 80°C で行い、系中にビス(ジメチルアルミニウム)テルリド(8)を生成させ、引き続き種々のアルデヒドと鎖状ジエンを加え、さらに 100°C で 2~4 時間反応させると、良好な収率で対応するテルロアルデヒドとジエンとの環化付加体が得られた<sup>29)</sup>。これに対し、捕捉剤としてシクロペンタジエンを共存させた場合、予期した Diels-Alder 付加体は得られず、テルルの脱離を伴って 3 員環と 5 員環が縮環した化合物が中程度の収率で生成した(スキーム 12)。

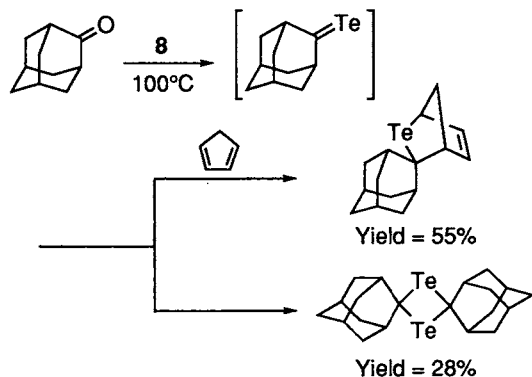


Scheme 12

この反応では、系中にまず生成するテルロアルデヒドの [4+2]環化付加体が環ひずみのためラジカル開裂を起こし、テルルの脱離後ピラジカル中間体を経て、分子内再環化が進行したものと考えられる。

##### 4.2. テルロケトンの合成と環化付加反応<sup>29)</sup>

アダマンタンと 8 との反応をシクロペンタジエン共存下 100°C で行くと、テルロアダマンタンとジエンとの Diels-Alder 付加体が 55% の収率で得られた。捕捉剤のジエンを共存させない場合は、テルロアダマンタンの二量体が生成した(スキーム 13)。しかしながら、

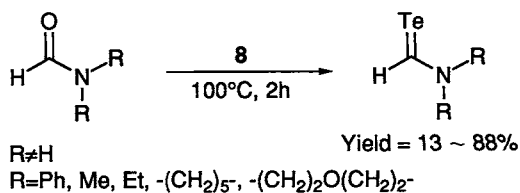


Scheme 13

テルロケトンの鎖状ジエンによる捕捉には現時点で成功していない。最近、溶液中で安定なテルロケトンの合成が報告された<sup>31)</sup>。そのテルロカルボニル炭素の <sup>13</sup>C NMR におけるケミカルシフトは 301 ppm とかなり低磁場に現われている。

##### 4.3. ホルムアミドおよびイソシアナートと 8 との反応

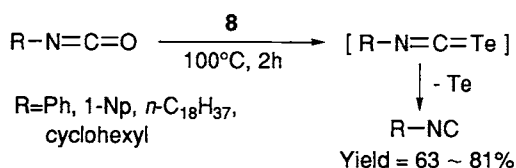
3.4. 節で述べたと同様、テルロカルボニル基に窒素原子や酸素原子が結合するとメソメリー効果により安定化し、その化合物は単離可能であると考えられる。ホルムアミドと 8 との反応を 100°C で 2 時間行い、通常の後処理後フロリジルのカラムクロマトグラフィーにより、テルロホルムアミドを単離することに成功した<sup>22)</sup>(スキーム 14)。なかでも *N*-メチルテルロホルムアニリド



Scheme 14



は88%の収率で得られ、きわめて安定な化合物である。一方、イソシアナートと8を100°Cで反応させると、期待したイソテルロシアナートの生成は全く見られず、テルルの析出を伴ってイソシアニドが良好な収率で得られた<sup>2)</sup>(スキーム15)。したがって、本手法はイソシアニドの簡便合成法として有用であると考えられ、この場合8は結果的に脱酸素化剤として作用したことになる。



Scheme 15

## 5. おわりに

以上のように、炭素-カルコゲン二重結合化合物の合成において、アルミニウム原子を2個含む6-8がきわめて有効なカルコゲン化試剤であることが明らかとなった。誌面の都合上、7を用いたチオカルボニル化合物の合成については割愛させていただいたが、ほとんどの場合同様に合成可能である。従来の炭素-カルコゲン二重結合の構築法は、カルコゲン元素を含む前駆体を合成し、これから誘導するものがほとんどであった。このような方法では、目的化合物の構造が異なるたびにその前駆体の設計が必要となり、困難を伴うことがしばしばである。したがって、本稿で紹介した筆者らの手法は、有機化合物へのカルコゲン元素の一般的な導入法を提供するものとして利用価値の高い方法であると言える。

最後に、本研究の遂行にあたり、適切なお助言と暖かい励ましをいただいた大阪大学の園田 昇教授、村井真二教授、ならびに金沢大学の須賀操平名誉教授に深く感謝いたします。また、この研究は日夜精力的に実験を遂行してくれた多数の学生諸君の努力の賜物であり、ここに記して厚く感謝の意を表します。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、旭硝子財団研究助成金、チバガイギー研究奨励金、ならびに実吉奨学会研究助成金によってなされたものであり、ここに深謝いたします。(平成7年4月3日受理)

## 文 献

- 1) 秋葉欣哉, 有合化, 42, 378 (1984); W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23, 272 (1984)

- 2) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4587 (1981)
- 3) R. West, M.J. Fink, J. Michl, *Science*, 214, 1343 (1981)
- 4) (a) C. Paulmier, "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", ed. by J.E. Baldwin, Pergamon Press, Oxford, 1986, p.58; (b) F.S. Guziec, Jr., "Organoselenium Chemistry", ed. by D. Liotta, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1987, p.277; (c) F.S. Guziec, Jr., "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds", Vol.2, ed. by S. Patai, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1987, p.215
- 5) 14 族金属元素の二重結合の構築と性質に関する総説: L.E. Gusel'Nikov, N.S. Nametkin, *Chem. Rev.*, 79, 529 (1979)
- 6) I. Thomsen, K. Clausen, S. Scheibye, S.-O. Lawesson, "Organic Syntheses", Coll. Vol.7, ed. by J.P. Freeman, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1990, p.372
- 7) R.A. Cherkasov, G.A. Kutyrev, A.N. Pudovik, *Tetrahedron*, 41, 2567 (1985); M.P. Cava, M.I. Levinson, *ibid.*, 41, 5061 (1985)
- 8) M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryu, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1976 (1988); M. Segi, M. Takahashi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, 29, 6965 (1988)
- 9) J.P. Michael, D.H. Reid, B.G. Rose, R.A. Speirs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1494
- 10) H. Yamamoto, H. Nozaki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 169 (1978); K. Maruoka, H. Yamamoto, *ibid.*, 24, 668 (1985)
- 11) T. Mole, J.R. Surtees, *Aust. J. Chem.*, 17, 961 (1964)
- 12) H. Imaeda, T. Hirabayashi, K. Itoh, Y. Ishii, *Organometal. Chem. Syn.*, 1, 115 (1970/1971)
- 13) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, "Tin in Organic Synthesis", Butterworths, London, 1987, p.8
- 14) L. Tschugaeff, W. Chlopin, *Chem. Ber.*, 47, 1269 (1914)
- 15) 岡崎廉治, 有合化, 46, 1149 (1988); N. Pelloux-Leon, Y. Vallee, *Main Group Chemistry News*, 2, No.4, 22 (1994); 大熊健太郎, 有合化, 53, 218 (1995)
- 16) M.A. Fox, R. Cardone, N.J. Kiwiet, *J. Org. Chem.*, 52, 1469 (1987)
- 17) M. Segi, T. Koyama, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.*, 30, 2095 (1989)
- 18) A. Ricci, A. Degl'Innocenti, *Synthesis*, 1989, 647; P.C. Page, S.S. Klair, S. Rosenthal, *Chem. Soc.*

- Rev.*, 19, 147 (1990)
- 19) G. Barbaro, A. Battaglia, P. Giorgianni, G. Maccagnani, D. Macciantelli, B.F. Bonini, G. Mazzanti, P. Zani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1986, 381; B.F. Bonini, F. Busi, R.C. de Laet, G. Mazzanti, J.J.F. Thuring, P. Zani, B. Zwanenburg, *ibid.*, 1993, 1011; B.F. Bonini, M.C. Franchini, G. Mazzanti, A. Ricci, L.R. Fauzza, P. Zani, *Tetrahedron Lett.*, 35, 9227 (1994)
  - 20) M. Segi, T. Takahashi, T. Nakajima, unpublished results
  - 21) T. Nakajima, M. Segi, F. Sugimoto, R. Hioki, S. Yokota, K. Miyashita, *Tetrahedron*, 49, 8343 (1993)
  - 22) G.M. Li, M. Segi, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.*, 33, 3515 (1992)
  - 23) M. Segi, A. Kojima, T. Nakajima, S. Suga, *Synlett*, 1991, 105
  - 24) M. Segi, H. Tsuchida, T. Nakajima, unpublished results
  - 25) 坂田耕一, 千木昌人, 中島 正, 第 21 回ヘテロ原子化学討論会要旨集, 231 (1993)
  - 26) M. Segi, T. Takahashi, H. Ichinose, G.M. Li, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.*, 33, 7865 (1992)
  - 27) K. Okuma, J. Sakata, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.*, 28, 6649 (1987); K. Okuma, Y. Komiya, I. Kaneko, Y. Tachibana, E. Iwata, H. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1653 (1990)
  - 28) G.M. Li, M. Segi, T. Nakajima, *Chem. Express*, 8, 53 (1993)
  - 29) M. Segi, T. Koyama, Y. Takata, T. Nakajima, S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8749 (1989)
  - 30) G. Erker, R. Hock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28, 179 (1989); K. Shimada, S. Oikawa, H. Nakamura, Y. Takikawa, *Chem. Lett.*, 1995, 135
  - 31) M. Minoura, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 7019 (1993)
  - 32) M. Segi, Y. Takata, T. Nakajima, unpublished results
-