

博士論文(課程博士)

| | |
|---------|-------------|
| ふりがな | さかきばら まこと |
| 氏名 | 榑原 誠 |
| 本籍 | 愛知県 |
| 専攻名 | 物質工学専攻 |
| 指導教官 | 植野禎夫 教授 |
| 審査員主査 | 植野禎夫 教授 |
| 審査員 | 佛願保男 教授 |
| 審査員 | 川井正雄 教授 |
| 学位授与年月日 | 平成 5年 3月23日 |
| 学位記番号 | 第 95 号 |

博士論文

含セレン・硫黄化合物の合成研究

1993年 1月

名古屋工業大学大学院博士後期課程
物質工学専攻

榊原 誠

目次

緒言 1 ページ

第1章 ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新セレノ化法の開発

序 6 ページ

1-1. ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新セレノ化法による2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンの合成 8 ページ

1-2. 新セレノ化反応の反応機構 16 ページ

1-3. 各種置換基を有する2-ハロ-1,4-ナフトキノンのフェニルセレノ化反応 21 ページ

1-4. ハロキノリンキノンのフェニルセレノ化反応 24 ページ

1-5. ハロ-1,5-ナフトキノンのフェニルセレノ化反応 25 ページ

1-6. ハロゲン化アルキルからのアルキルセレニドの合成 34 ページ

1-7. フェニルセレノ化反応による立体反転 37 ページ

1-8. α, β -不飽和ケトンに対するフェニルセレノ化反応 41 ページ

1-9. エポキシド開環反応による β -ヒドロキシセレニドの合成 43 ページ

1-10. まとめ 46 ページ

第2章 シリルセレニドを用いたモノセレノアセタールの合成

序 47 ページ

| | |
|---|--------|
| 2-1. フェニルトリメチルシリルセレニドおよびトリメチル シリルトリフルオロメタンスルホナートによる モノセレノアセタールの合成 | 51 ページ |
| 2-2. セレノグルコシドの合成 | 59 ページ |
| 2-3. まとめ | 63 ページ |

第3章 新規セレネピノン、セレニノン化合物の合成

| | |
|---|--------|
| 序 | 64 ページ |
| 3-1. ベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-6, 11, 13(12H)- トリオンの合成 | 66 ページ |
| 3-2. 6,14-ジメトキシベンゾ[1,2-b:5,4-b']ビス[1]ベンゾ セレネピン-12, 16(13H, 15H)-ジオンの合成 | 72 ページ |
| 3-3. ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニドを 用いたナフトキノンのセレノ化反応 | 77 ページ |
| 3-4. 12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6, 11, 12-トリオン の合成 | 84 ページ |
| 3-5. 10H-ジベンゾ[b,e]セレニン-10-オンの合成 | 87 ページ |
| 3-6. まとめ | 90 ページ |

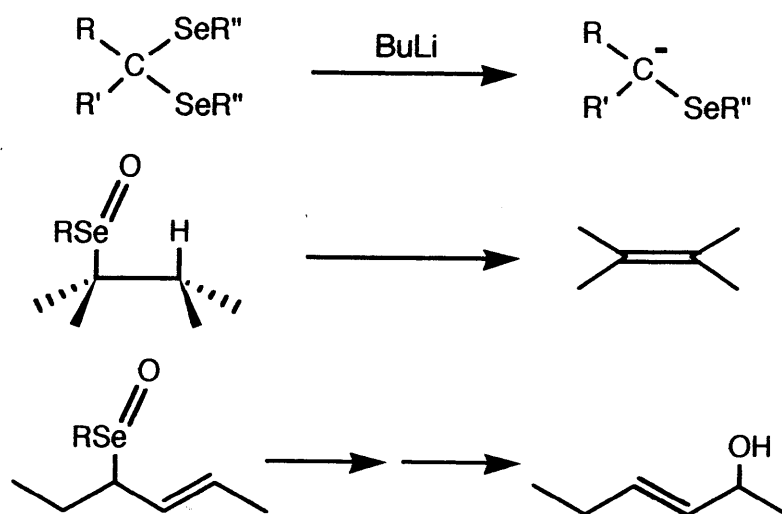
第4章 新規セレナジン、チアジン化合物の合成

| | |
|---|--------|
| 序 | 91 ページ |
| 4-1. ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニドを用いた 5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンの合成 | 93 ページ |

| | |
|---|--------|
| 4-2. セレナジンの構造決定 | 97ページ |
| 4-3. 4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンの合成 | 102ページ |
| 4-4. 4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンの合成 | 108ページ |
| 4-5. 5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オンのN-アルキル化反応 | 113ページ |
| 4-6. まとめ | 117ページ |
| 第5章 機能性色素としての応用 | |
| 序 | 118ページ |
| 5-1. 光ディスクメモリ用半導体レーザー感光性色素 | 119ページ |
| 5-2. 液晶表示用二色性色素 | 128ページ |
| 5-3. まとめ | 141ページ |
| 第6章 総括 | |
| | 142ページ |
| 実験の部 | 145ページ |
| 参考文献 | 224ページ |
| 投稿論文リスト | 232ページ |
| 謝辞 | 235ページ |

緒言

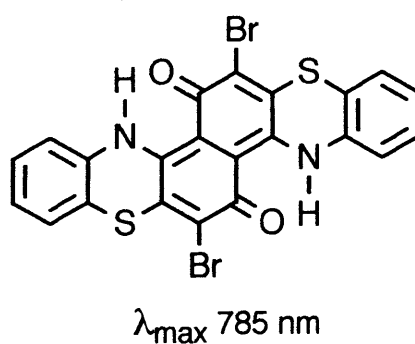
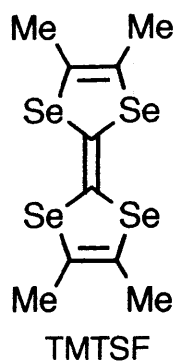
有機セレン、硫黄化合物は、官能基変換あるいは炭素-炭素結合形成などに有用な合成中間体として従来から活発に研究されている。セレン化合物においては、炭素陰イオンの生成、セレノキシドのシン脱離によるオレフィンの形成および[2,3]シグマトロピー転位によるアリルアルコールの生成などの反応が知られており、それら官能基変換反応は、生理活性物質や天然物合成に幅広く利用されている。



また、硫黄化合物の特徴として安定な光学活性硫黄官能基の存在が挙げられ、光学活性であるスルホキシド、スルホニウム塩などを利用した不斉合成化学が展開されている。

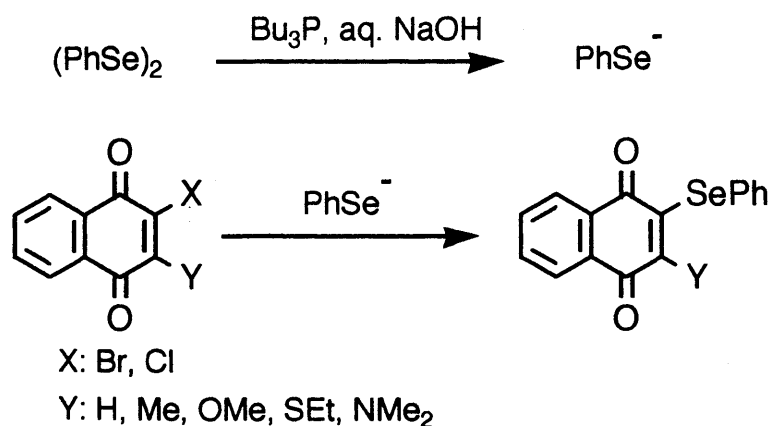


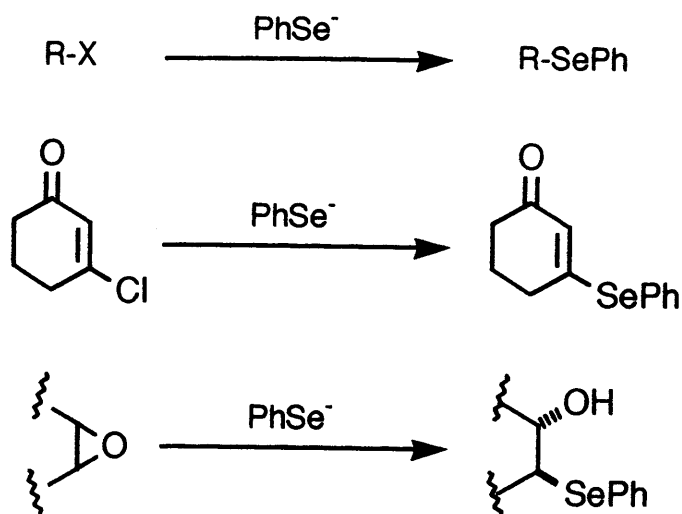
また、セレンや硫黄を含んだ複素環化合物にはその電子的な特徴を生かし、例えば、次の頁に示すような化合物は有機電導体や光記録方式の半導体レーザー感光性色素といった機能材料への応用がなされている。



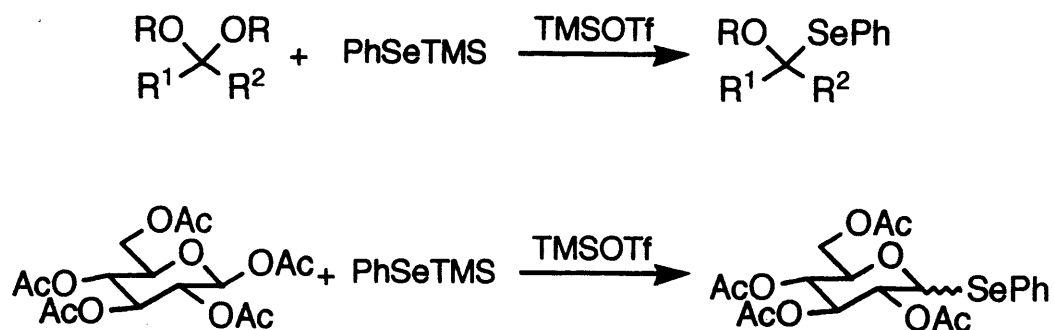
本研究では、セレノ基の新しい導入法を開発し、2-セレノナフトキノンおよびモノセレノアセタールの効率的な合成法を見いだした。さらに、キノンのセレノ化反応をキーステップとして新規骨格を有する含セレン複素環化合物の合成をおこなった。得られた複素環化合物は、機能性色素としての応用が期待され、さらにその関連化合物であるセレナジン、チアジン化合物を合成し、物性を検討した。

第1章では、セレノラートイオンの新しい発生法について述べる。セレノ基を利用した合成反応が展開されるにつれてその導入法も活発に研究され、なかでも発生させたセレノラートイオンを種々の親電子剤と反応させる方法が数多く提出されてきた。ここでは、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系による簡便、かつ、効率的なセレノラートイオンの新しい発生法を検討した。この方法によれば、従来法ではうまく合成できなかったセレノナフトキノンが高収率で得られることを見いだした。また、この反応は、一般的なセレニド合成にも応用でき、ハロゲン化アルキル、 α, β -不飽和ケトン、エポキシドといった各種親電子剤から高収率で相当するセレノ化体を得られることがわかった。

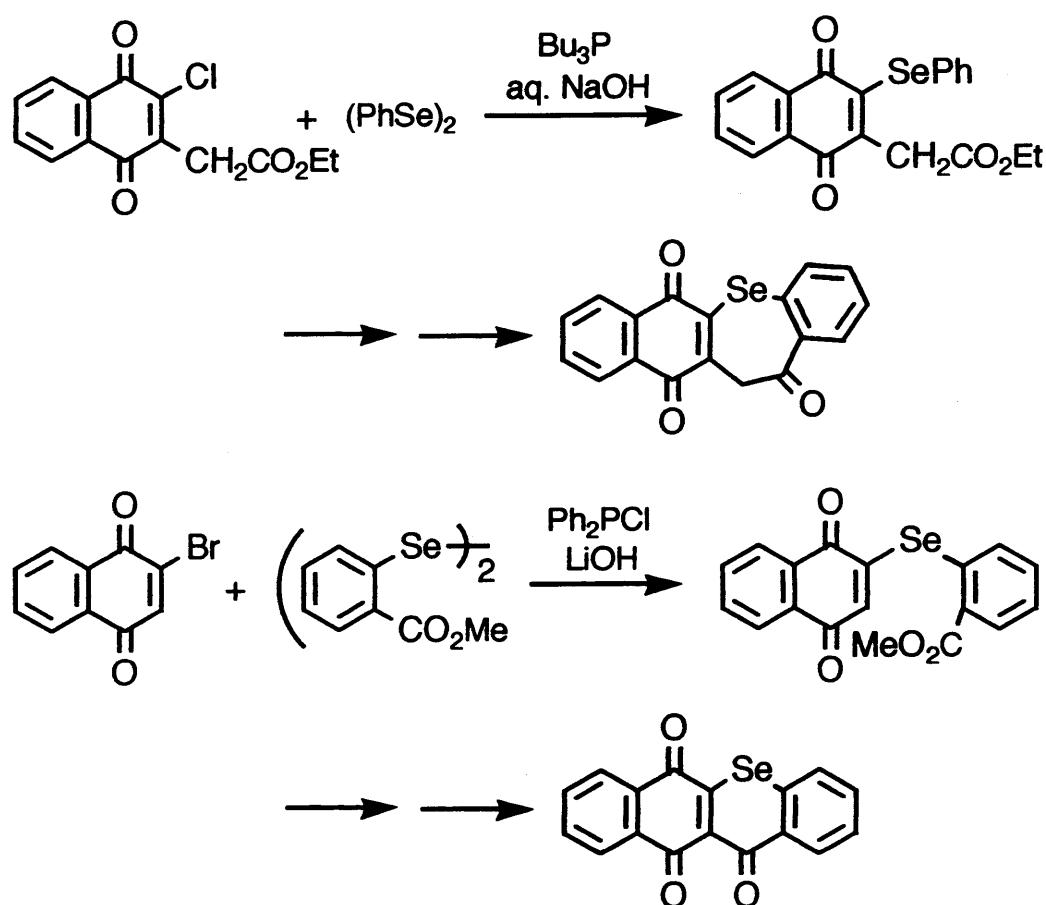




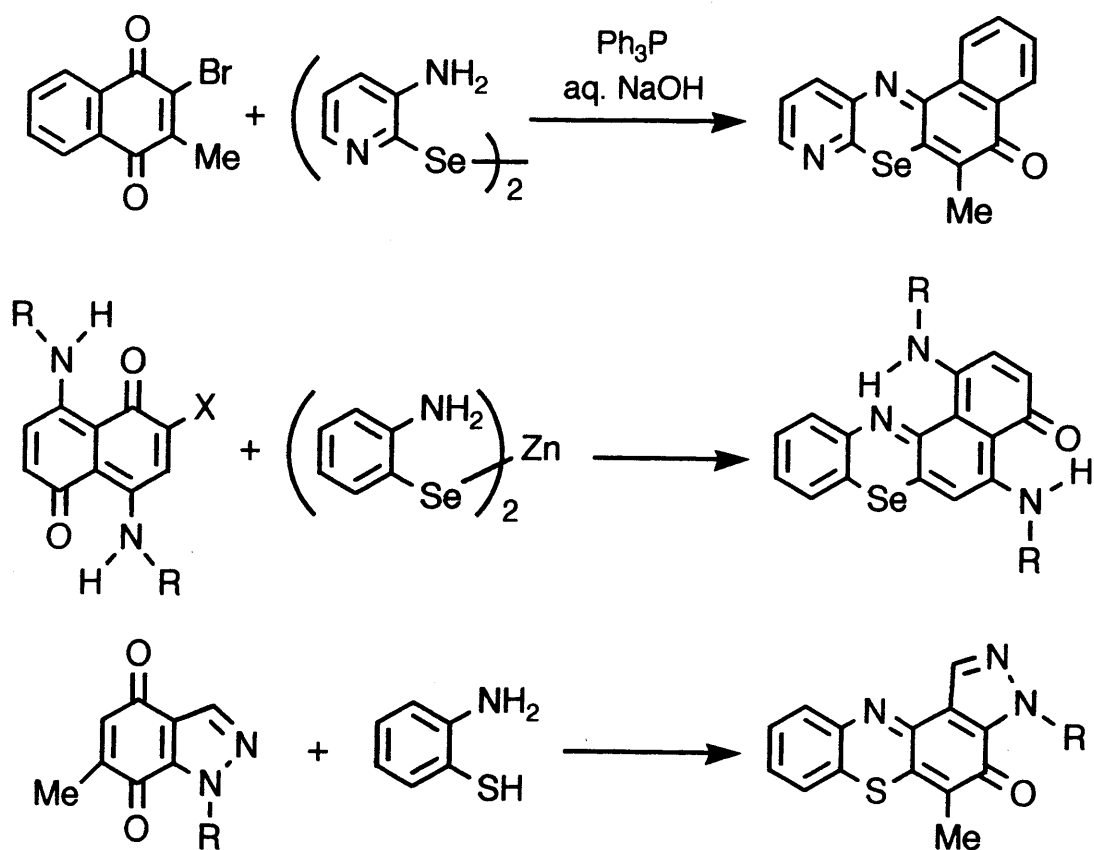
第2章では、シリルセレニドを用いたモノセレノアセタールの合成について述べる。モノセレノアセタールは、炭素アニオンや炭素ラジカルの前駆体として利用でき、炭素骨格の構築などに有用な化合物である。しかし、その合成法はほとんど知られておらず、従来法ではモノセレノ化反応の選択性および収率が低い場合があった。セレノ化剤としてフェニルトリメチルシリルセレニドを用い、触媒量のトリメチルシリルトリフラート存在下、アセタールと処理することにより、相当するモノセレノアセタールの選択的な合成をおこなった。さらに、この方法をアセチルグルコシドに適用することにより、グリコシルドナーとして有用なセレノグルコシドが高収率で得られることを見いだした。



第3章では、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系を用いる新セレノ化法の複素環合成への応用について述べる。セレネピノンおよびセレニノンなどの含セレン複素環化合物は、生理活性物質の重要な中間体として注目されている。クロロキノンに、ジフェニルジセレニド、トリブチルホスフィン、NaOH水溶液を作用させることにより効率よくセレノキノンを合成し、キノノイド骨格の保護および酸性下での閉環により新規骨格を有するベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピントリオンに誘導した。また、このセレノ化法がメトキシカルボニル基を有するジアリールジセレニドにも適用できることを見だし、ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニントリオンを合成した。



第4章では、新規セレナジン、チアジン化合物の合成について述べる。セレナジン、チアジン化合物は、光メモリディスクに使用される近赤外吸収色素として脚光を浴びている。三成分系による新セレノ化法をビス(アミノピリジル)ジセレニドに適用することによってナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジンを合成した。また、関連化合物である4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンおよび4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンの合成も検討した。



第5章では、得られた化合物の機能性色素としての応用について述べる。近年の高度情報化社会にともなう莫大な情報量処理する上で光記録方式が注目されており、使用される記録媒体として近赤外領域で吸収極大を持つ半導体レーザー感光性色素の開発が急がれている。セレンや硫黄を含んだ複素環系色素は、一般に深色性であり、特にセレナジン、チアジン類のなかには近赤外領域に吸収を示すものが見いだされている。得られたセレナジン、チアジン化合物の吸光スペクトルを測定したところ、4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンが吸収極大750-770 nmを示し、半導体レーザー感光性色素として良好な性質を有することがわかった。また、液晶表示は、今や電卓、時計といった生活必需品に幅広く利用されており、そこに用いられる液晶表示用二色性色素は色素開発の最大のターゲットとされている。得られたセレノ-1,5-ナフトキノノンやセレニノン化合物について検討したところ、液晶セル中での二色性がみとめられた。また、セレノ-1,4-ナフトキノノン化合物では色相変化がみられ、カラースイッチングとして興味深い結果が得られた。

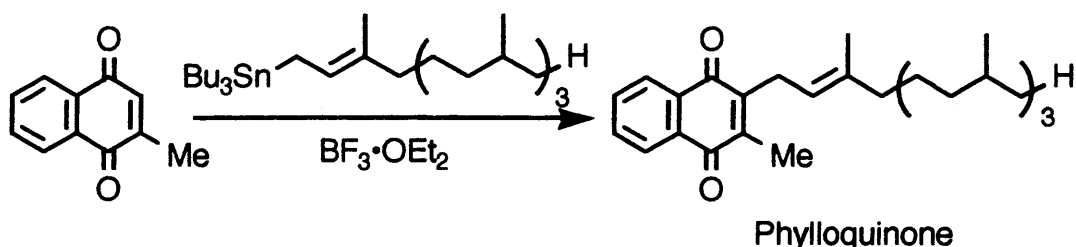
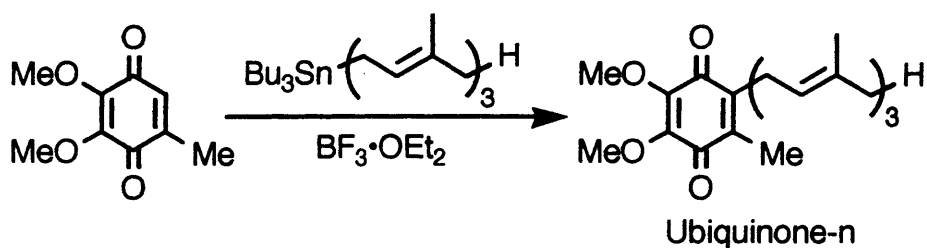
第6章で、本研究を総括する。

第1章 ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新セレン化法の

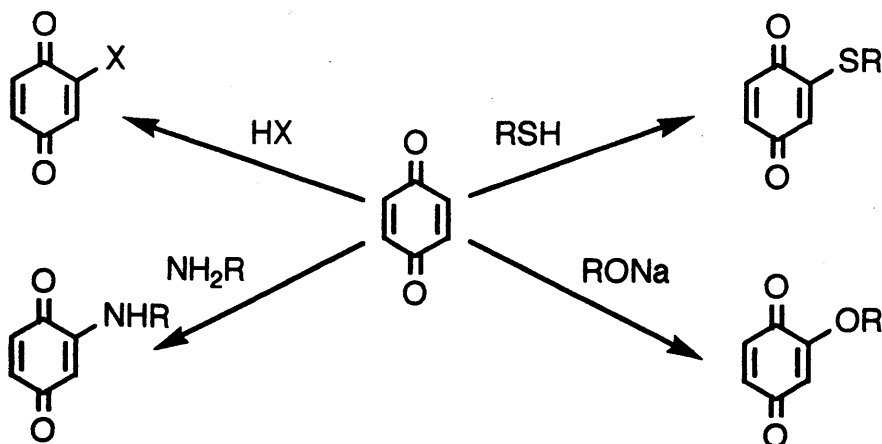
開発

序

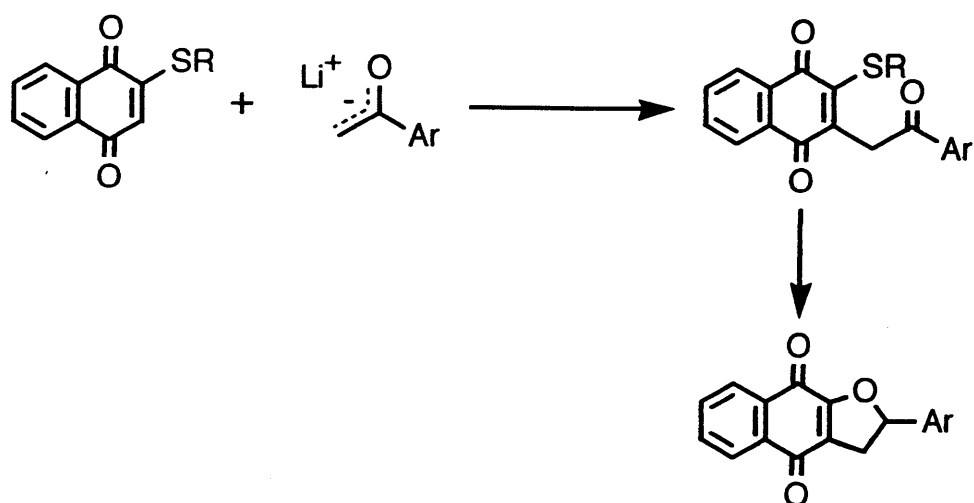
天然には数多くのキノンが存在し、顔料、微生物の代謝物質、補酵素、ビタミン中などに見いだされている¹⁾。それらの合成においては、比較的簡単な構造のキノンに直接置換基を導入し修飾するのが一般的である。その際、キノン類のエンジオン部分を利用したマイケルタイプの付加反応は有用な置換基導入法であり、その例として成田らは、プレニルスズ化合物を用いて ubiquinone-n (補酵素Q_n) や phylloquinone (ビタミンK₁) などの合成を行っている²⁾。



また同様に、チオ基、アミノ基、アルコキシ基、ハロゲン原子の導入は比較的容易で古くから知られており³⁾、なかでもチオ基や⁴⁾アミノ基⁵⁾を有するキノン化合物は抗菌性および抗腫瘍性を示すことから活発に研究されてきた。



また、我々の研究室では、以前、チオ基をナフトキノンの2位に導入することによりリチウムエノラートやピリジニウムイリドとの反応がうまく進行することを見だし、そこから生理活性を有するナフトフラン化合物に誘導した⁶⁾。

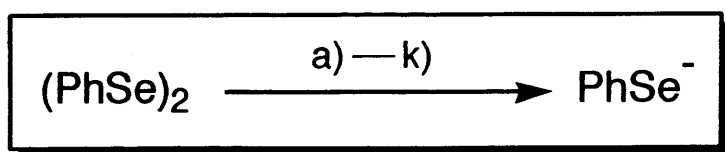


そこで、硫黄の同族体であるセレン原子を有するキノン類は、その反応性についても興味深く、また、セレンを含んだ複素環合成の中間体にもなりうることから重要な化合物であると考えられるが、それまでセレノ基を有する1,4-ナフトキノンの合成例は知られていなかった。そこで第1章では、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系を用いた新しいセレノ化反応による2-セレノ-1,4-ナフトキノンの合成について検討した。また、このセレノ化法の合成化学的応用として、一般的な求電子試薬であるハロゲン化アルキル、 α, β -不飽和ケトンおよびエポキシドのセレニドへの変換についても検討した。

1-1. ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新セレノ化法による

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンの合成

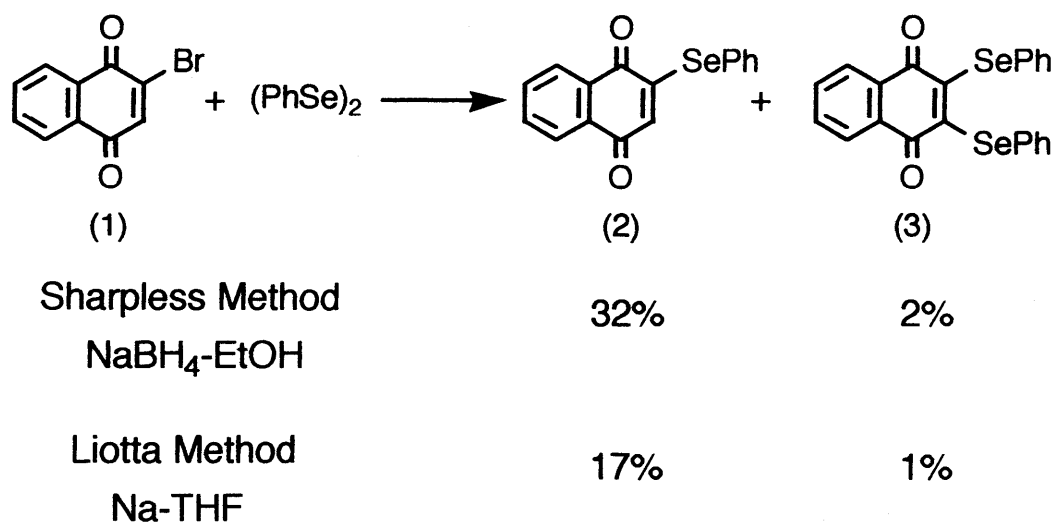
有機セレン化学が現代の有機合成に与えたインパクトは大きく、特に安定なカルバニオンの生成、セレノキシドのシン脱離によるオレフィンの形成および[2,3]シグマトロピー転位によるアリルアルコールの生成などの他の官能基への変換反応は種々の合成中間体や天然物合成に広く使われている⁷⁾。その一方ではセレノ基の導入法が活発に研究され、なかでも発生させたセレノラートイオンを種々の親電子剤と反応させ求核的に導入する方法が数多く提出されてきた。ジセレニドからセレノラートイオンを発生させる方法にはジフェニルジセレニドをEtOH中水素化ホウ素ナトリウムで処理するSharplessらの方法⁸⁾、金属ナトリウムで処理するLiottaらの方法⁹⁾、さらにパラフィン中に分散させた金属ナトリウムと超音波かくはんして調製するLeyらの方法¹⁰⁾、相間移動触媒存在下、水酸化ナトリウム水溶液を用いるComassetoらの方法¹¹⁾、次亜ホウ素酸¹²⁾あるいは水素化リチウムアルミニウム¹³⁾を用いるGuntherらの方法、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを用いるReichらの方法がある¹⁴⁾。また、その他にナトリウムアミド¹⁵⁾、水素化ナトリウムあるいは水素化カリウムを用いる方法や¹⁶⁾、アルカリ存在下、ヒドラジンで処理する方法¹⁷⁾、テトラヒドロホウ酸テトラエチルアンモニウム¹⁸⁾で処理する方法も報告されている(図1)。



- a) NaBH₄, EtOH; b) Na, THF;
- c) Na (dispersion in paraffin,))) , THF;
- d) aq. NaOH, PTC; e) H₃PO₂, EtOH;
- f) LiAlH₄; g) HOCH₂SO₂Na, aq. NaOH;
- h) NaNH₂; i) NaH or KH;
- j) N₂H₄·H₂O, NaOH; k) Et₄NBH₄

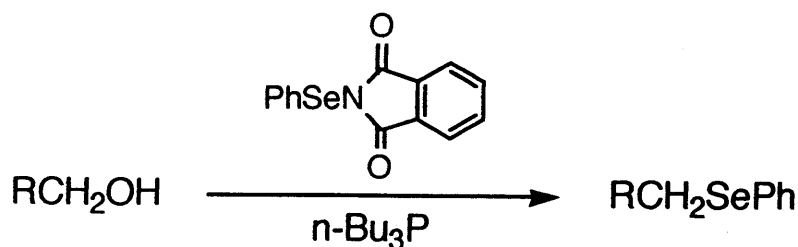
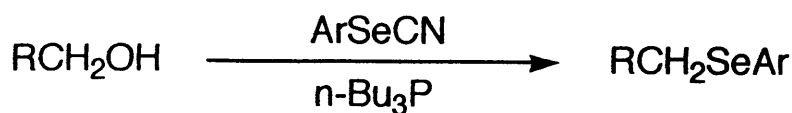
(図 1)

まず初めに、従来法であるSharpless法 $[(\text{PhSe})_2-\text{NaBH}_4]$ およびLiotta法 $[(\text{PhSe})_2-\text{Na}]$ による2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンの合成について検討した。文献記載のとおり⁹⁾ジフェニルジセレニドをエタノール中、窒素気流下、室温で水素化ホウ素ナトリウムと処理することによりベンゼンセレノラートイオンを調製し、2-ブロモ-1,4-ナフトキノンの¹⁰⁾(1)と反応させたところ、2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンの(2)と2,3-ビス(フェニルセレノ)-1,4-ナフトキノンの(3)が得られたが、収率はそれぞれ32%および2%と低いものであった。また、Liottaらの文献どおり⁹⁾ジフェニルジセレニドをTHF中、金属ナトリウムと加熱還流することによりセレノラートイオンを調製し、プロモナフトキノンの(1)と反応させたが、セレノキノンの(2)と(3)はそれぞれ収率17%および1%とほとんど得られなかった(式1)。そこで次に、セレノラートイオンの他の発生法について検討した。



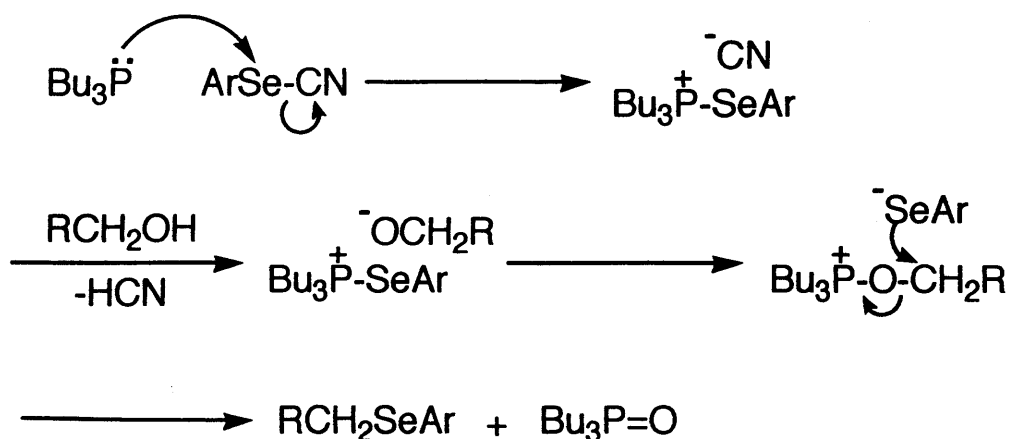
(式 1)

水酸基をセレノ基に変換する方法はいくつか知られており、Griecoらが1級アルコールをトリブチルホスフィンとアリールセレノシアニドで処理する方法や²⁰⁾、同じくトリブチルホスフィンとN-(フェニルセレノ)フタルイミド(N-PSP)で処理する方法²¹⁾を報告している(式2)。



(式 2)

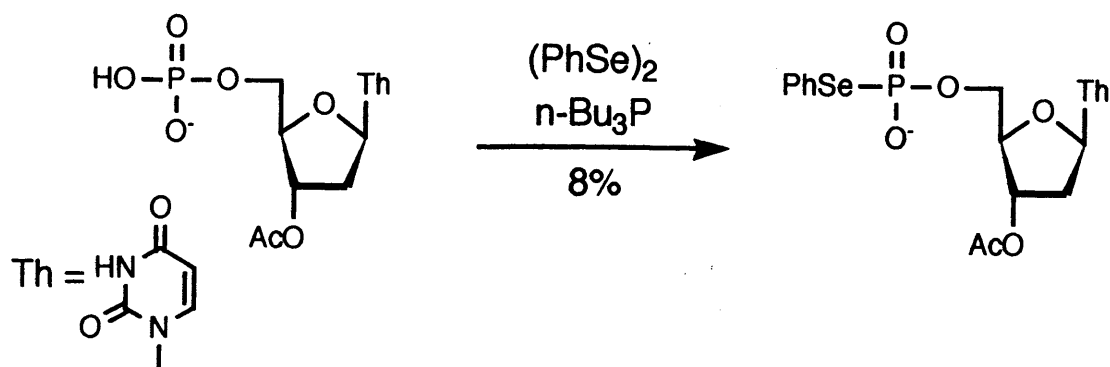
これらのセレノ化反応の機構は以下のように考えられている。まず、ホスフィンの非共有電子対がセレン原子へ求核攻撃し、それによってSe-CN結合あるいはSe-N結合が切断される。次に、発生したシアニドイオンやフタル酸イミド陰イオンがアルコールの水素を引き抜いて、アルコキシホスホニウムイオンが生成し、次いで、セレノラートイオンがアルコールの α 位を攻撃してセレニドとホスフィンオキシドが生成するというものである。つまり、シアニドイオンやフタル酸イミド陰イオンの発生とホスフィンオキシドの生成がこの反応のdriving forceとなっている(図 2)。



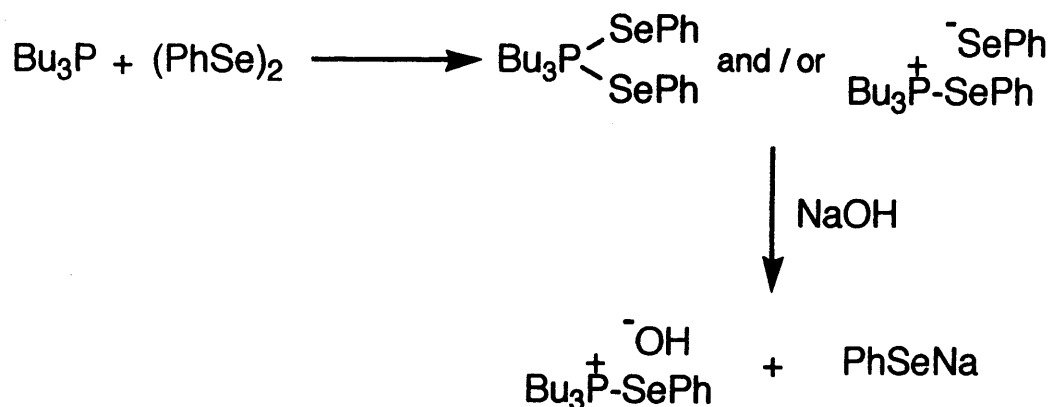
(図 2)

以上のことから、このように活性化されたセレノシアニドやセレノフタルイミドに比べて、有効な脱離基を持たないジセレニドとホスフィンからのセレノ

ラートイオンの発生は困難であると考えられる。事実、リン酸エステルの水酸基をジフェニルジセレニドとトリブチルホスフィンでセレノ化する方法が畑らによって報告されているが、その収率は低いものであった²²⁾ (式 3)。

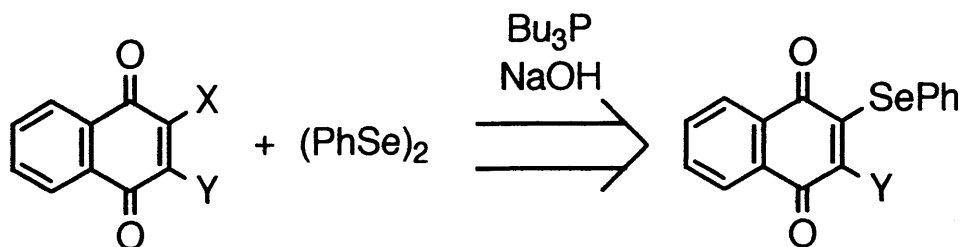


そこで、アルコールの水酸基の代わりに水酸化物イオンを用いればセレノラートイオンの発生を促進させ、効率よくセレノ基の導入が進行すると考えた (図 3)。



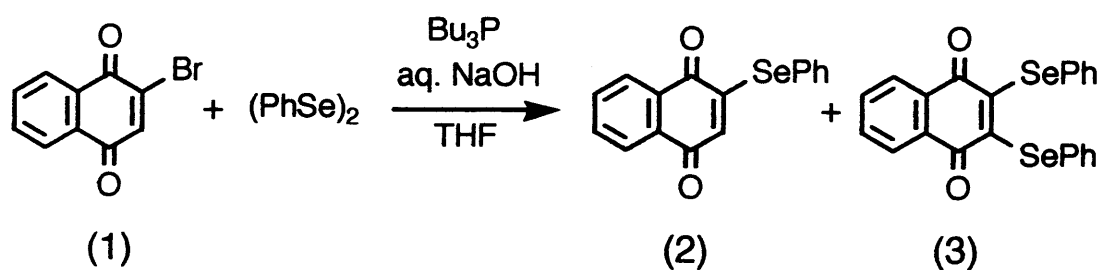
(図 3)

以上のことから、ジセレニドをホスフィン、アルカリで処理することにより効率よくセレノラートイオンを発生させ、ハロナフトキノンと反応させることにより収率よく2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンが得られると考えた。以下、その反応条件、反応機構および反応例の検討をおこなった。



まず始めに、2-ブromo-1,4-ナフトキノン(1)を反応基質に選び、条件の最適化のため、種々の条件でセレノ化反応をおこなった結果を表1に示す。

最も良い条件下での実験例を以下に示す(表1のNo.1)。基質に対して0.55モル当量のジフェニルジセレニドと0.60モル当量のトリブチルホスフィンを用いてTHF中、アルゴン雰囲気下、室温で5分間超音波かくはんし、さらに1.10モル当量の10%水酸化ナトリウム水溶液を加えて15分間かくはんした。その間、二層に分かれていた黄色混合液は、無色均一溶液に変化した。このようにして調製したベンゼンセレノラートイオンを含む混合液を2-ブromoナフトキノン(1)のTHF溶液にアルゴン雰囲気下、室温で滴下し、10分間かくはんしたところ、モノセレノ化体である2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)が収率73%で、ジセレノ化体である2,3-ビス(フェニルセレノ)-1,4-ナフトキノン(3)が収率12%で得られた。また、この反応系から完全に酸素を除去した条件、すなわち、調製したセレノラートイオンを含む混合液とブromoキノンのTHF溶液をあらかじめ凍結脱気してから反応させることにより、ビス(フェニルセレノ)ナフトキノン(3)は全く得られず、フェニルセレノナフトキノン(2)のみが収率84%で得られた(No.2)(式4)。



| Reaction Conditions | | |
|------------------------------|-----|-----|
| Ar, r. t., 10 min | 73% | 12% |
| Oxygen free, r.t., 10 min | 84% | 0% |

(式 4)

表 1 種々の反応条件下での2-ブロモ-1,4-ナフトキノン(1)のセレノ化反応

| No. | (PhSe) ₂ (mol. equiv.) | Bu ₃ P (mol. equiv.) | NaOH (mol. equiv.) | Reaction Time | Yield (%) | |
|-----|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|----------------|
| | | | | | (2) | (3) |
| 1 | 0.55 | 0.60 | 1.10 | 10 min | 73 | 12° |
| 2 | 0.55 | 0.60 | 1.10 | 10 min ^a | 84 | 0° |
| 3 | 0.55 | 0.60 | | 1 h | 1 ^b | 1 ^d |
| 4 | 0.55 | 0.60 | 0.55 | 2.5 h | 43 | 4° |
| 5 | 0.55 | 0.60 | 2.20 | 10 min | 17 | 0° |
| 6 | 0.55 | | 3.35 | 4 h | 2 | 0° |
| 7 | 0.55 | 1.10 | 1.10 | 10 min | 42 | 1° |

a) The reaction was carried out under completely oxygen-free conditions.

b) 2-Bromo-3-phenylseleno-1,4-naphthoquinone (11) was isolated in 4% yield.

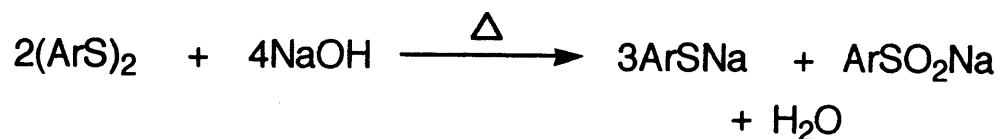
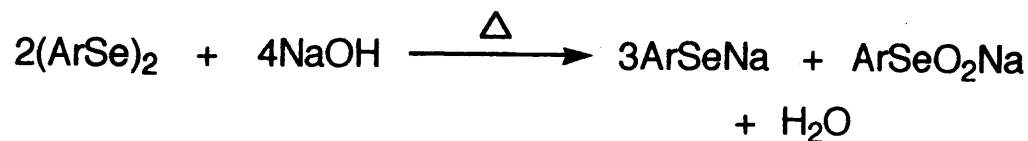
c) Starting bromonaphthoquinone (1) was completely consumed.

d) Compound (1) was recovered in 55% yield.

e) Compound (1) was recovered in 21% yield.

このセレノ化反応にはアルカリが必要であり、アルカリのない条件下、すなわち、ジフェニルジセレニドとトリブチルホスフィンだけの系では十分にセレノラートイオンが発生せず、セレノナフトキノンはほとんど得られなかった(表1のNo.3)。さらに、用いるアルカリの量も大きな問題であり、少ない場合でも、過剰の場合でもセレノ化体の収率は共に低下した(No.4 および 5)。従って、これらの結果から、ジセレニドに対して2モル当量のアルカリが最適条件であることが分かった。

また、以前からアレーンセレノラートイオンや、アレーンチオラートイオンが水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属類の水酸化物の作用によってジアリールジセレニドやジアリールジスルフィドから調製されることは知られていた²³⁾ (図 4)。



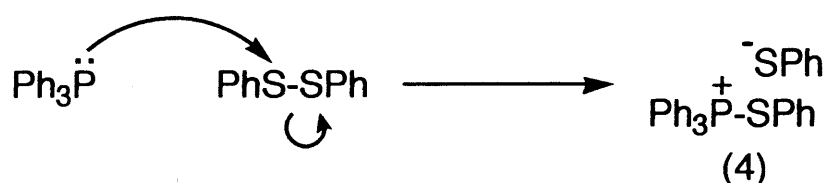
(図 4)

しかし、このセレノ化反応の場合では、トリブチルホスフィンのない条件下、すなわち、ジセレニドとアルカリとの反応からはほとんどセレノ化体(2)は得られなかった(No.6)。また、逆にホスフィンを過剰量用いた場合にも、セレノナフトキノンの収率は低下した(No.7)。以上のことから、この反応には、ホスフィンが必須であり、しかもジセレニドと等モル量が最適であることが分かった。

1-2. 新セレノ化反応の反応機構

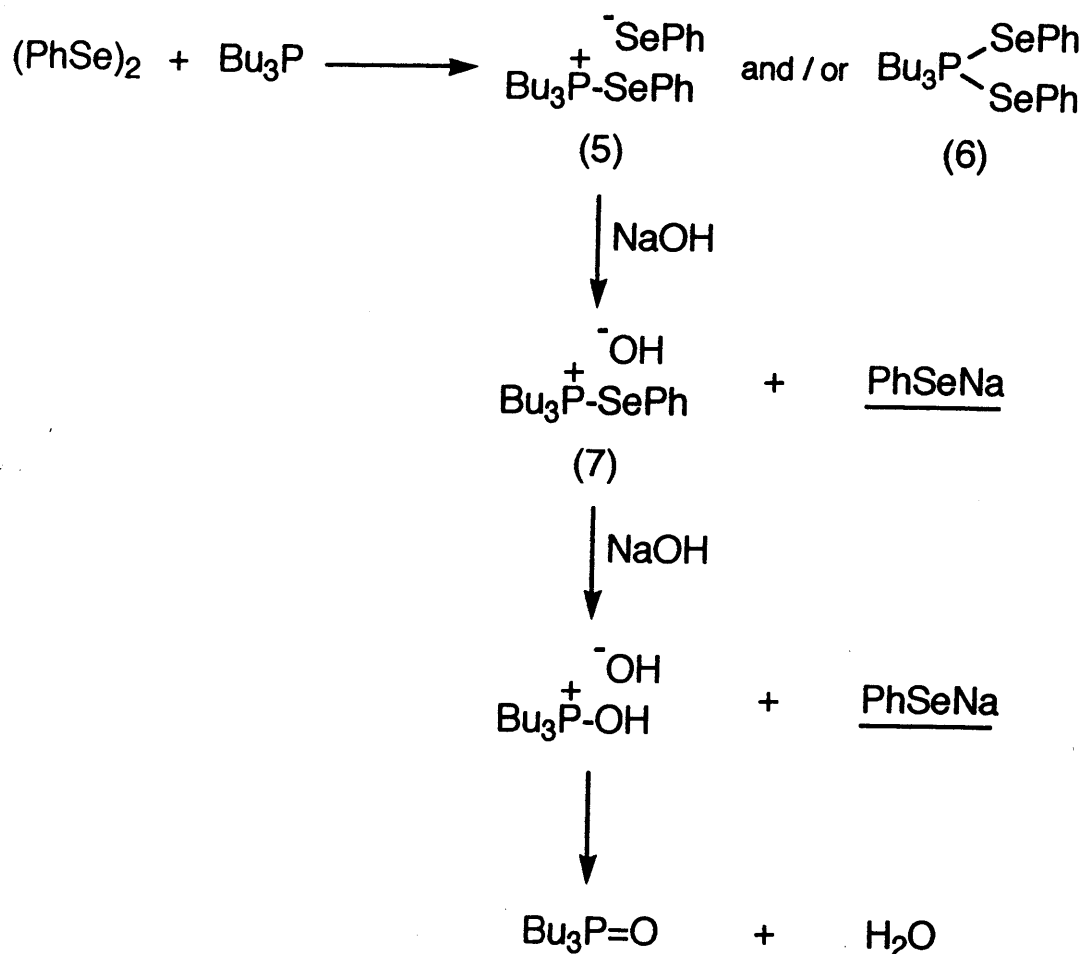
ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新セレノ化反応の反応機構について考察する。

ジフェニルジスルフィドをトリフェニルホスフィン-水で還元する場合の反応機構はOvermanらによってすでに報告されており²⁴⁾、反応中間体としてトリフェニル(フェニルチオ)ホスホニウムイオン(4)が提出されている。このホスホニウムイオン(4)は、ジフェニルジスルフィドにトリフェニルホスフィンのリン原子上の非共有電子対が求核的に攻撃することによりS-S結合が切断されて生成するものと考えられている(式5)。



(式 5)

この機構は、本セレノラートイオン発生法にも適応できるものと考えられる。すなわち、まず初めに、ジフェニルジセレニドとトリブチルホスフィンが反応してセレノホスホニウムイオン(5)あるいは5価のリン化合物(6)が生成する。生成した(5)あるいは(6)にアルカリが作用することにより、一分子のセレノラートイオンとヒドロキシホスホニウムイオン(7)が発生する。さらに、(7)にアルカリが作用することによりもう一分子のセレノラートイオンが発生し、ホスホニウムイオンは安定なホスフィンオキシドになると考えられる。実際、トリブチルホスフィンオキシドが系中から定量的に得られたことからこの反応機構を支持しているものと考えられる(図5)。



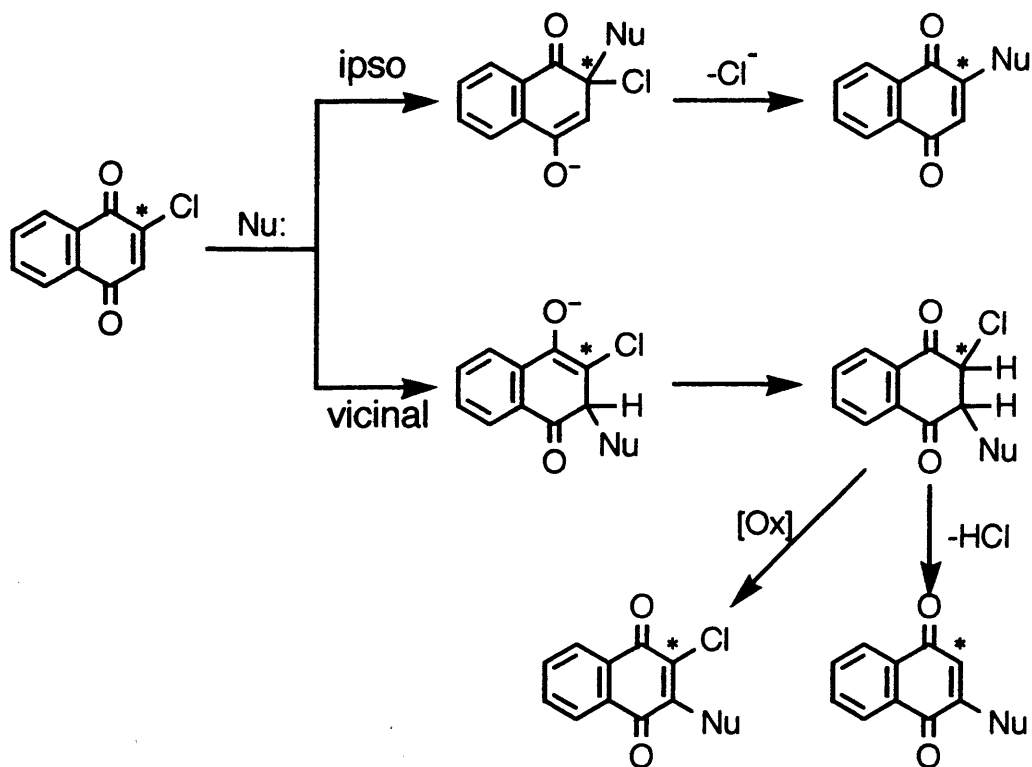
(図 5.)

従って、1モルのジフェニルジセレニドに1モルのトリブチルホスフィンおよび2モルのNaOHが作用することにより2モルのベンゼンセレノラートイオンが得られることになり、これはセレノナフトキノンの最も収率のよい条件、すなわち、ジセレニド、ホスフィン、アルカリのモル比1:1:2とよく一致している。

以上のことから、本反応は、室温で短時間に進行する簡便かつ効率的なセレノラートイオン発生法であると考えられる。

次に上記のように発生したセレノラートイオンのプロモキノンの攻撃について述べる。

Cameronらは2-クロロ-1,4-[2-¹³C]ナフトキノンをを用いて求核剤がハロナフトキノンの2位と3位の両方に攻撃することを確認している²⁵⁾(図6)。



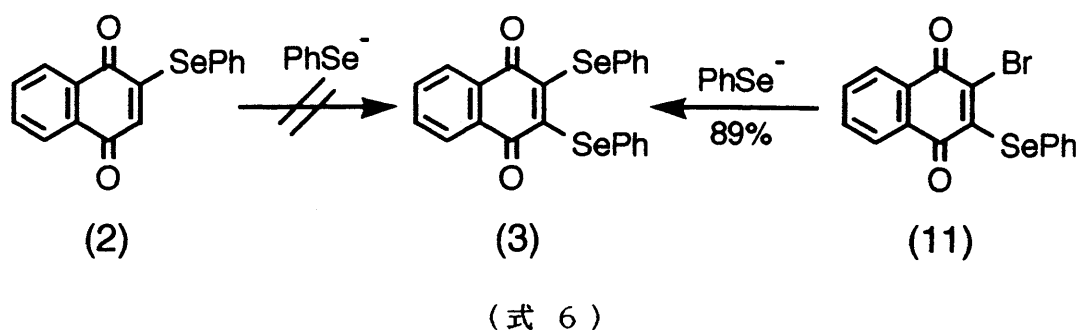
(図 6)

従って、図 7 に示したように、発生したセレンラートイオンが 2-プロモナフトキノン (1) の 2 位に攻撃して (8) のようなエノラートを經由し、臭素が β 脱離することによって 2-フェニルセレン-1,4-ナフトキノン (2) を与える経路と、あるいはプロモキノンの 3 位に攻撃して (9) のようなエノラートを經由して、(10) から脱 HBr することによって (2) が生成する 2 通りの経路が考えられる。

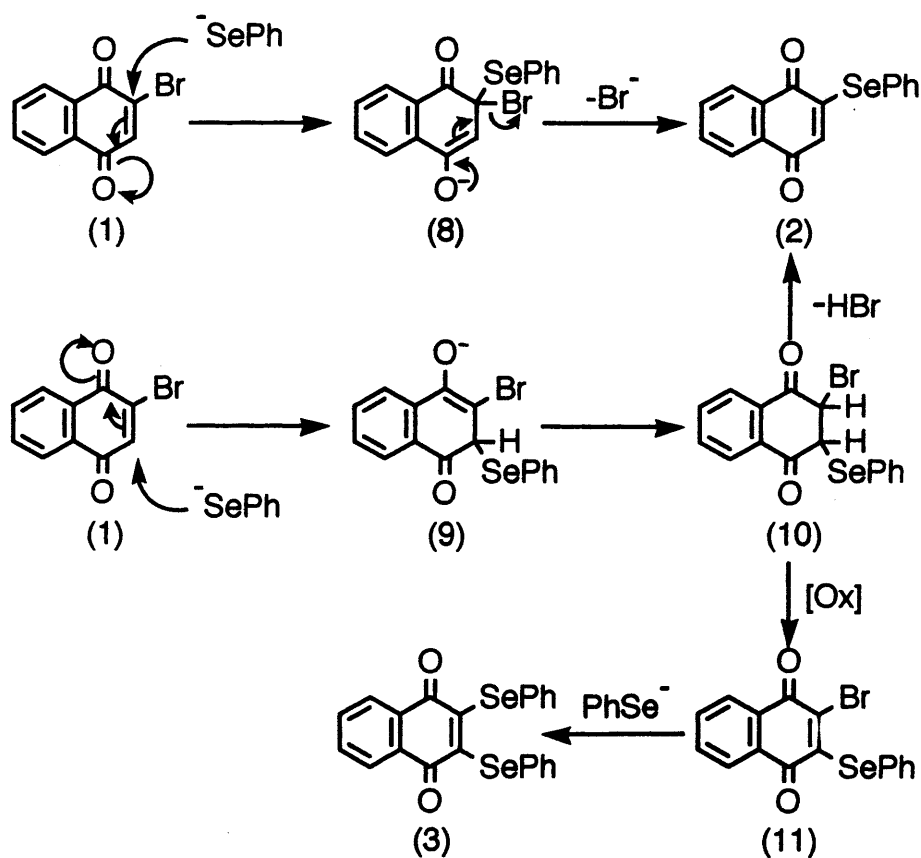
また、次に、2,3-ビス(フェニルセレン)-1,4-ナフトキノン (3) の生成経路について考察した。

初めにモノセレン化体である (2) を用いて同じ条件でセレン化反応を試みたが、期待されるジセレン化体 (3) は、全く得られなかった。一方、2-プロモ-3-フェニルセレン-1,4-ナフトキノン (11) が、2-プロモ-1,4-ナフトキノン (1) をジセレンイドとホスフィンで反応させた反応系中からわずかではあるが得られたこと (表 1 の No. 3)、および (11) をセレン化することによって 89% と高収率でジセレン化体 (3) が得られたことから、(3) は、(11)

を經由して生成したと考えられる (式 6)。



すなわち、セレノラートイオンがプロモキノンの3位に攻撃した時に生ずる (10) が、系中にわずかに存在する酸素によって酸化されてプロモフェニルセレノナフトキノン (11) となり、さらにセレノラートイオンが攻撃することによって (3) になると考えられる。実際、表 1 の No. 2 に示した通り、酸素を完全に除去した条件においてセレノ化をおこなったところ、ジセレノ化体 (3) の生成が全く抑えられ、モノセレノ化体 (2) のみが収率84%で得られたという実験事実は上の機構を支持している。



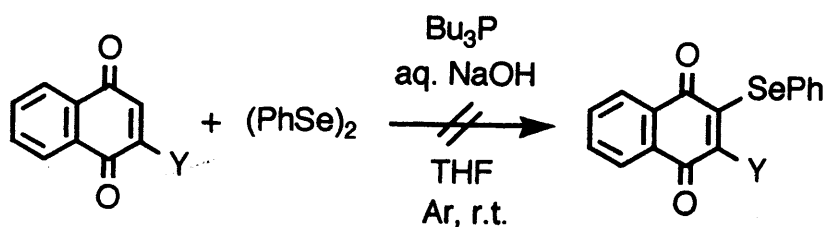
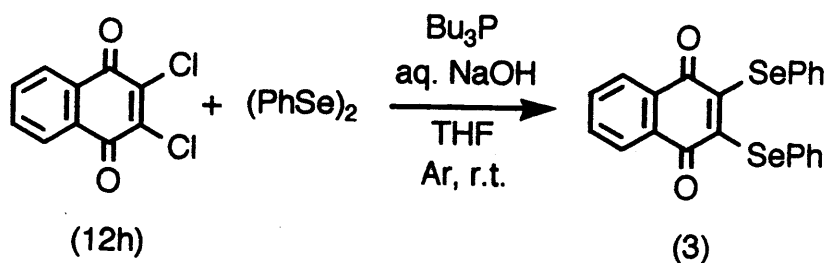
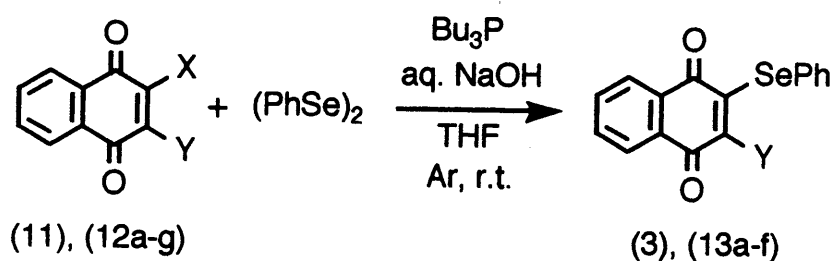
以上のことから、ベンゼンセレノラートイオンはプロモナフトキノン(1)の2位、3位を共に攻撃し、(8)あるいは(9)を経由してモノセレノ化体(2)が生成する。また、ビスセレノナフトキノン(3)は、3位を攻撃して生ずるプロモセレノナフトキノン(11)を経て得られると考えられる。また、酸素を完全に除去した条件でおこなうことにより、選択的にモノセレノ化体(2)が得られることが分かった。

以上、2-ブロモ-1,4-ナフトキノンを用い、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系によるセレノ化法について反応条件および反応機構を詳細に考察した。

1-3. 各種置換基を有する2-ハロ-1,4-ナフトキノンのフェニルセレノ化反応

新セレノ化法のハロナフトキノンの置換基効果をみるため、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、チオ基、セレノ基を有するナフトキノンのフェニルセレノ化について検討した。

1-1で示した最適条件、すなわち、0.55モル当量のジフェニルジセレニド、0.60モル当量のトリブチルホスフィン、1.10モル当量の水酸化ナトリウム水溶液を用いて各種置換基を有する2-ハロ-1,4-ナフトキノンのフェニルセレノ化反応をおこなった(式7)。反応結果を表2に示す。



(式7)

表 2 2-ハロ-1,4-ナフトキノン (11) および (12a-h) のフェニルセレノ
化反応

| Substrate | X | Y | Time (min) | Product | Yield (%) |
|-----------|----|------------------|-----------------|---------|-----------|
| (12a) | Br | Me | 10 | (13a) | 90 |
| (12b) | Cl | OMe | 15 | (13b) | 96 |
| (12c) | Cl | OEt | 15 | (13c) | 93 |
| (12d) | Cl | NMe ₂ | 10 | (13d) | 98 |
| (12e) | Cl | N(Ac)Me | 30 | (13e) | 68 |
| (12f) | Br | SEt | 15 | (13f) | 91 |
| (12g) | Cl | SePh | 15 | (3) | 89 |
| (11) | Br | SePh | 10 | (3) | 89 |
| (12h) | Cl | Cl | 15 ^a | (3) | 83 |

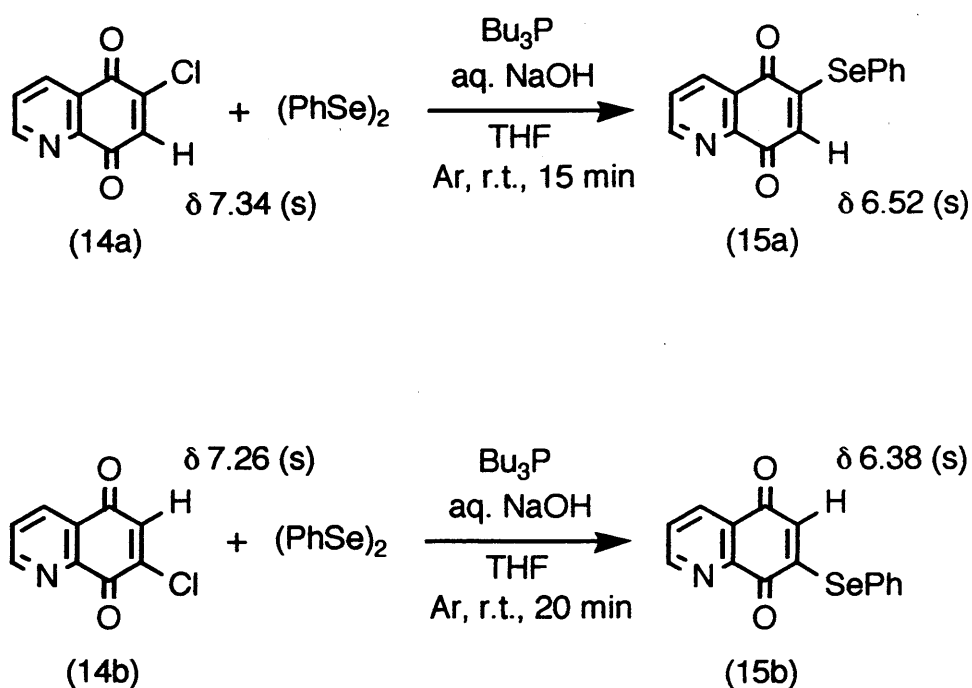
a) This reaction was carried out using 1.10 molar amount of diphenyl diselenide, 1.20 molar amount of tributylphosphine, and 2.20 molar amount of 10% NaOH aqueous solution.

Xが臭素でYがメチル基である2-ブromo-3-メチル-1,4-ナフトキノン²⁶⁾ (12a)を0.55モル当量のジフェニルジセレニド、0.60モル当量のトリブチルホスフィン、1.10モル当量の水酸化ナトリウム水溶液で処理したところ10分間で原料ブromoキノンが消失し、2-メチル-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(13a)が収率90%で得られた。また、Xが塩素でYがメトキシ基のもの²⁷⁾(12b)、Yがエトキシ基のもの²⁷⁾(12c)、ジメチルアミノ基のもの²⁸⁾(12d)、N-メチルアセトアミド基のもの²⁹⁾(12e)からそれぞれ96%、93%、98%および68%の収率でXがフェニルセレノ基に置き代わった2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン類(13b-e)が得られた。また、2-ブromo-3-エチルチオ-1,4-ナフトキノン⁶⁰⁾(12f)を同様の条件でセレノ化したところ相当するモノセレノ化体(13f)のみが収率91%で得られた。この場合、

セレノラートイオンがエチルチオ基の付いている炭素に攻撃することによって生ずるジセレノ化体(3)は得られなかった。また、セレノ基を有するクロロキノン(12g)やブロモキノン(11)からは、共に89%の収率でビス(フェニルセレノ)ナフトキノン(3)が得られた。しかしながら、ハロゲンの付いていない1,4-ナフトキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2-エチルチオ-1,4-ナフトキノンからはセレノ化体は全く得られなかった。一方、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン(12h)を1.10モル当量のジフェニルジセレニド、1.20モル当量のトリブチルホスフィン、2.20モル当量の水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより83%の収率でジセレノナフトキノン(3)が得られた。

1-4. ハロキノリンキノンのフェニルセレン化反応

キノリン骨格を有するハロキノリンキノンについても新セレン化法を試みた。2-ハロ-1,4-ナフトキノンと同様に6-クロロ-キノリン-5,8-ジオン³⁰⁾ (14a)あるいは7-クロロキノリン-5,8-ジオン³⁰⁾ (14b)を0.55モル当量のジフェニルジセレニド、0.60モル当量のトリブチルホスフィン、1.10モル当量の水酸化ナトリウム水溶液で処理したところ、それぞれ6-フェニルセレンオキノリン-5,8-ジオン (15a)と7-フェニルセレンオキノリン-5,8-ジオン (15b)が収率47%および38%で得られた(式8)。



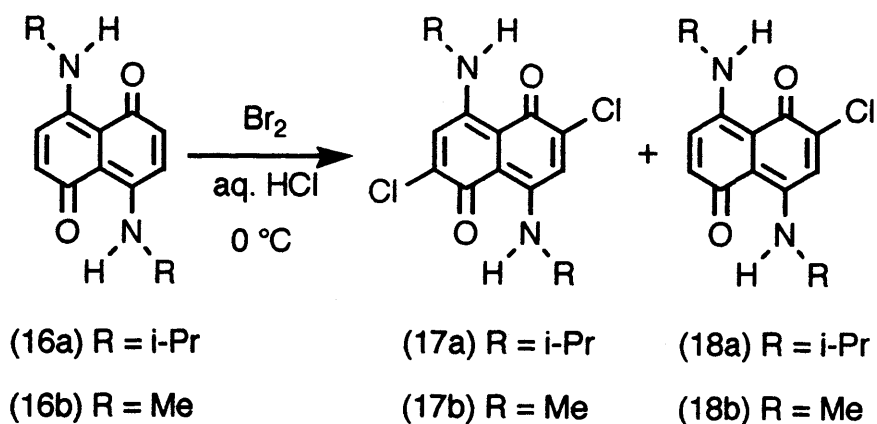
ここで生成物(15a)、(15b)の構造は次のようにして推定した。¹H NMRによるとセレン基の隣のビニルプロトンがそれぞれ δ 6.52、 δ 6.38に特徴的なシングレットとして現れている。これは原料のクロロキノリンキノンの塩素の隣のビニルプロトンのケミカルシフト(14a: δ 7.34、14b: δ 7.26)と同じ傾向にあることからセレンラートイオンのipso攻撃による生成物であると考えられる。

1-5. ハロ-1,5-ナフトキノンのフェニルセレノ化反応

(1) 原料合成: 4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノンの塩素化反応

ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系でのセレノ化反応が1,5-ナフトキノンの場合でも進行するのではないかと考え、まず、原料となるハロ-1,5-ナフトキノンの合成をおこなった。

4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノンの³¹⁾(16a)を27%塩酸中、0℃で臭素と処理することにより2,6-ジクロロ-および2-クロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノンの(17a、18a)がそれぞれ収率45%および26%で得られた。また同様に、4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノンの³¹⁾(16b)を塩酸中臭素で処理することにより2,6-ジクロロ-および2-クロロ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノンの(17b、18b)を収率36%および22%で得た(式9)。

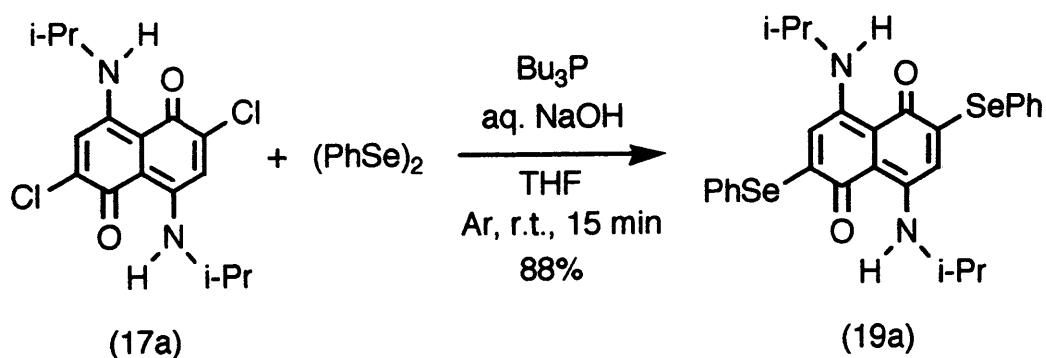


(式 9)

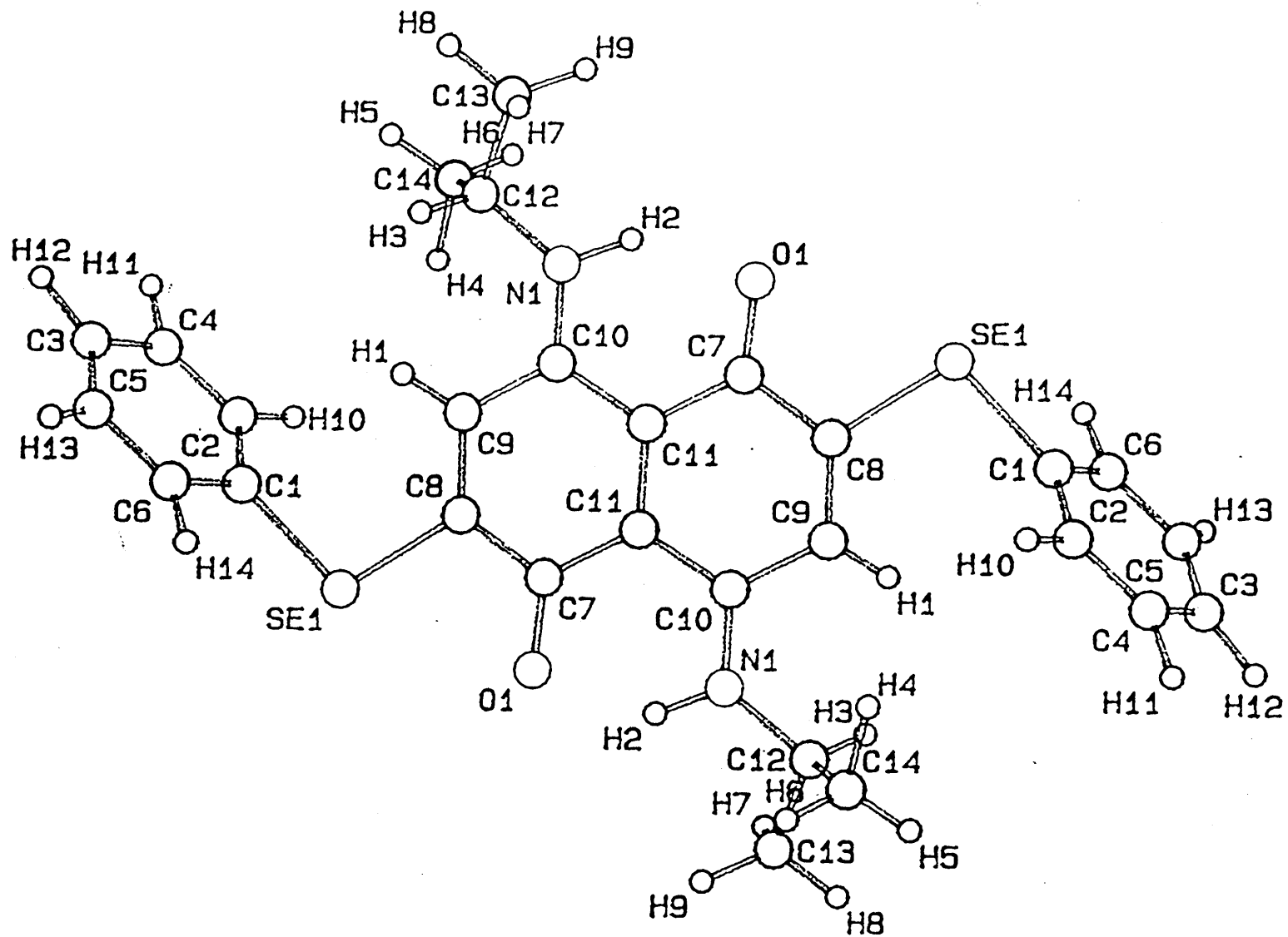
(2) 2,6-ジクロロ-および2-クロロ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノンのセレノ化反応

2,6-ジクロロおよび2-クロロ-1,5-ナフトキノンは、ジエノンタイプの求核攻撃を受けるのではないかと考え、セレノラートイオンとの反応を試みた。

ジフェニルジセレニド(1.10 モル当量)をトリブチルホスフィン(1.20 モル当量)、水酸化ナトリウム水溶液(2.20 モル当量)で処理して得られたセレノラートイオンを2,6-ジクロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノンの(17a)と反応させたところ、予想どおりにビスセレノ-1,5-ナフトキノンが収率88%で得られた(式10)。しかしながら、各種スペクトルデータからフェニルセレノ基のregiochemistryを決定することができなかった。そこで、X線結晶解析によって(X線結晶解析データは29頁参照)構造を4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-2,6-ビス(フェニルセレノ)-1,5-ナフトキノンの(19a)と決定した。ORTEP図を図8に示した。従って、セレノラートイオンがカルボニルの α 位、すなわちジクロロキノンの塩素が付いている炭素に攻撃し、塩化物イオンが β 脱離することによってセレノ化が進行しているものと考えられる。



(式 10)



(图 8)

また、2-クロロ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノン(R = i-Pr : 18a、R = Me : 18b)をジフェニルジセレニド(0.55 モル当量)、トリブチルホスフィン(0.60 モル当量)、水酸化ナトリウム水溶液(1.10 モル当量)で処理したところ、相当するモノセレノ-1,5-ナフトキノン類(19b、19c)がそれぞれ収率94%および89%で得られた(式 11 および表 3)。(19a、b)の¹H NMRチャート上に1水素分のシングレットがそれぞれδ 6.46、δ 6.51に現れており、(19a)の場合も3位、7位のプロトンがδ 6.39に現れていることから、(19b、c)はそれぞれ4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-および4,8-ビス(メチルアミノ)-2-フェニルセレノ-1,5-ナフトキノンであると帰属した。

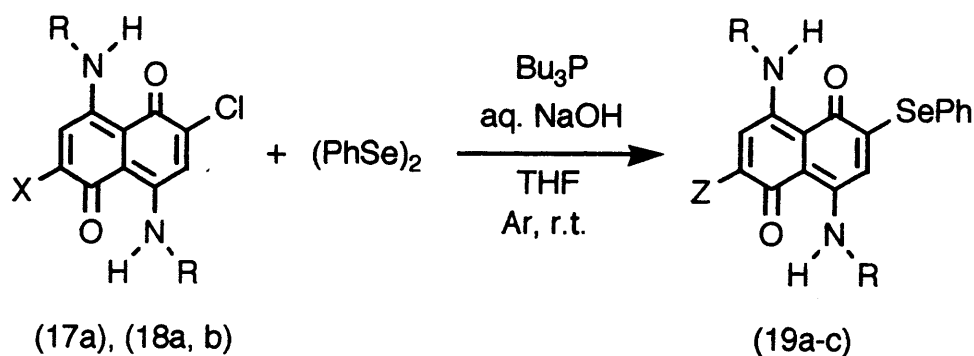


表 3 ハロ-1,5-ナフトキノン(17a)および(18a、b)のフェニルセレノ化反応

| Substrate | R | X | Time (min) | Product | Z | Yield (%) |
|-----------|------|----|------------|---------|------|-----------|
| (17a) | i-Pr | Cl | 15 | (19a) | SePh | 88 |
| (18a) | i-Pr | H | 15 | (19b) | H | 94 |
| (18b) | Me | H | 20 | (19c) | H | 89 |

(3) X線結晶解析による構造決定

(19a)の構造がスペクトルデータからは決定できなかったのでX線結晶解析によって帰属した。

測定用の単結晶は塩化メチレン-ヘキサン混合溶液からゆっくり再結晶して得た。回折強度測定は、理学電機製AFC-5R型四軸自動X線回折装置によって測定した。

$$\begin{aligned} & \text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}_2, \text{Mr}=582.46; \text{triclinic}, \overline{\text{P}}1 \\ & a=9.273(1) \text{ \AA}, b=9.849(1) \text{ \AA}, c=8.468(1) \text{ \AA}, \\ & \alpha=93.90(1)^\circ, \beta=119.83^\circ, \gamma=100.64(1)^\circ, \\ & V=647.7(1) \text{ \AA}^3, D_c=1.493 \text{ g cm}^{-3}; \\ & \text{Crystal size, } 0.10 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}; \end{aligned}$$

グラファイトで単色化したCuK線 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) を用い、 $2\theta_{\text{max}}=126^\circ$ の範囲で $\omega-2\theta$ 走査法により測定した独立な2081個の反射の中、 $3\sigma(F)$ よりも大きな1816個を用いて計算をおこなった。構造解析は、Texsamプログラムによりおこなった。水素原子は、D-Fourie合成により妥当な位置にみいだすことができた。非水素原子には非等方性温度因子、水素原子には等方性温度因子を用い、Full-Matrix最小二乗法で精密化した。

$$\begin{aligned} R &= 0.057, R_w = \left[\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w |F_o|^2 \right]^{1/2} \\ W &= 1/\sigma^2(F^2), \Delta\rho_{\text{max}} = 2.8/e\text{\AA}^3 \end{aligned}$$

原子散乱因子は、International Table for X-Ray Crystallographyに記載された数値を用いた。すべての計算は、micro Vax 3500でおこなった。水素を除く原子座標および等方性温度因子を表4に、結合距離および結合角を表5に示した。また、水素原子の座標値および等方性温度因子(表6)、異方性温度因子(表7)も示した。

Table 4. Final Position Parameters and
 Beq in Crystal Structure of (19a)^{a)}

| atom | x/a | y/b | z/c | Beq/Å ² |
|------|------------|------------|------------|--------------------|
| C1 | 0.1176(8) | -0.0604(7) | -0.2441(8) | 3.6(2) |
| C2 | 0.2011(9) | -0.1499(8) | -0.282(1) | 4.5(3) |
| C3 | -0.068(1) | -0.2864(9) | -0.535(1) | 5.4(3) |
| C4 | 0.106(1) | -0.2610(9) | -0.427(1) | 5.2(3) |
| C5 | -0.151(1) | -0.1957(9) | -0.495(1) | 5.0(3) |
| C6 | -0.0581(8) | -0.0839(7) | -0.3486(9) | 3.9(2) |
| C7 | 0.4432(8) | 0.1239(6) | 0.3271(8) | 3.1(2) |
| C8 | 0.3396(8) | 0.0210(7) | 0.1626(8) | 3.6(2) |
| C9 | 0.3046(8) | -0.1214(7) | 0.1569(8) | 3.2(2) |
| C10 | 0.3795(7) | -0.1728(6) | 0.3295(8) | 3.0(2) |
| C11 | 0.4845(8) | -0.0736(6) | 0.5013(8) | 2.9(2) |
| C12 | 0.2580(9) | -0.4235(7) | 0.167(1) | 4.0(2) |
| C13 | 0.195(1) | -0.5538(8) | 0.225(1) | 5.1(3) |
| C14 | 0.372(1) | -0.449(1) | 0.093(1) | 6.1(3) |
| N1 | 0.3506(7) | -0.3104(5) | 0.3291(7) | 3.5(2) |
| O1 | 0.4680(6) | 0.2528(4) | 0.3157(5) | 4.0(2) |
| Se1 | 0.2482(1) | 0.10442(8) | -0.0532(1) | 4.20(3) |

a) Atoms are labeled as shown in Figure 8. Estimated standard deviations, in parentheses, occur in the last figures for each parameter.

$$\text{Beq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

Table 5. Selected Bond Lengths and Bond Angles for (19a)^{a)}

| Bond Lengths (Å) | | | |
|-------------------|----------|-------------|----------|
| C8-C7 | 1.417(8) | C11-C11 | 1.43(1) |
| C9-C8 | 1.373(9) | N1-C10 | 1.331(8) |
| C9-H1 | 0.96(4) | N1-C12 | 1.460(7) |
| C10-C9 | 1.488(8) | O1-C7 | 1.267(7) |
| C11-C7 | 1.435(8) | Se1-C1 | 1.920(6) |
| C11-C10 | 1.438(7) | Se1-C8 | 1.911(6) |
| Bond Angles (deg) | | | |
| C6-C1-C2 | 120.9(6) | C10-C9-H1 | 120(3) |
| Se1-C1-C2 | 120.2(5) | C11-C10-C9 | 119.2(5) |
| Se1-C1-C6 | 118.8(5) | N1-C10-C9 | 120.4(5) |
| C11-C7-C8 | 116.8(6) | N1-C10-C11 | 120.4(5) |
| O1-C7-C8 | 119.3(5) | C10-C11-C7 | 119.4(5) |
| O1-C7-C11 | 123.9(5) | C11-C11-C7 | 121.0(6) |
| C9-C8-C7 | 124.7(6) | C11-C11-C10 | 119.5(7) |
| Se1-C8-C7 | 111.8(5) | C10-N1-C12 | 126.7(5) |
| Se1-C8-C9 | 123.5(4) | C10-N1-H2 | 112(4) |
| C8-C9-H1 | 120(3) | C12-N1-H2 | 119(4) |
| C10-C9-C8 | 118.7(5) | C1-Se1-C8 | 100.7(3) |

a) Labeling Corresponds to that indicated in Figure 8. Estimated standard deviations in parentheses.

Table 6. Final Position Parameters and
 B_{eq} in Crystal Structure of H atoms of (19a)^{a)}

| atom | x/a | y/b | z/c | $B_{eq}/\text{\AA}^2$ |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|
| H1 | 0.221(6) | -0.185(5) | 0.043(7) | 3(1) |
| H2 | 0.429(8) | -0.332(7) | 0.451(8) | 6(2) |
| H3 | 0.136(8) | -0.409(7) | 0.068(8) | 6(2) |
| H4 | 0.433(8) | -0.334(7) | 0.062(8) | 7(2) |
| H5 | 0.261(9) | -0.522(8) | -0.02(1) | 9(2) |
| H6 | 0.476(7) | -0.472(6) | 0.195(8) | 6(2) |
| H7 | 0.119(8) | -0.534(8) | 0.25(1) | 7(2) |
| H8 | 0.115(8) | -0.633(7) | 0.103(8) | 6(2) |
| H9 | 0.311(8) | -0.577(6) | 0.350(8) | 6(2) |
| H10 | 0.344(8) | -0.133(7) | -0.198(9) | 7(2) |
| H11 | 0.13(1) | -0.349(9) | -0.47(1) | 12(3) |
| H12 | -0.129(9) | -0.383(8) | -0.63(1) | 8(2) |
| H13 | -0.28(1) | -1.97(9) | -0.54(1) | 11(3) |
| H14 | -0.0930 | -0.0031 | -0.2984 | 4.6 |

a) H atoms are labeled by the corresponding non-H atoms as shown in Figure 8. Estimated standard deviations, in parentheses, occur in the last figures for each parameter.

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

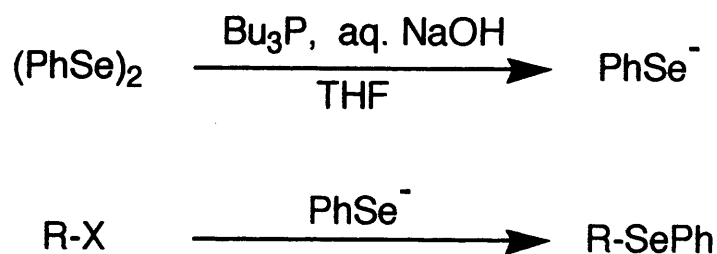
Table 7. Anisotropic Temperature Factors for Non-H atoms of (19a)^{a)}

| atom | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C(1) | 0.054(4) | 0.052(4) | 0.029(3) | 0.011(3) | 0.021(2) | 0.012(3) |
| C(2) | 0.052(4) | 0.075(5) | 0.048(4) | 0.021(4) | 0.029(3) | 0.006(4) |
| C(3) | 0.085(5) | 0.069(6) | 0.042(4) | 0.007(5) | 0.030(3) | 0.003(4) |
| C(4) | 0.071(4) | 0.076(6) | 0.055(4) | 0.021(4) | 0.039(3) | -0.000(4) |
| C(5) | 0.056(4) | 0.074(6) | 0.052(4) | 0.004(4) | 0.025(3) | 0.013(4) |
| C(6) | 0.049(4) | 0.057(4) | 0.043(3) | 0.012(3) | 0.025(3) | 0.011(3) |
| C(7) | 0.046(3) | 0.038(4) | 0.033(3) | 0.012(3) | 0.019(2) | 0.006(3) |
| C(8) | 0.050(4) | 0.060(4) | 0.027(3) | 0.018(3) | 0.017(2) | 0.016(3) |
| C(9) | 0.051(4) | 0.038(4) | 0.029(3) | 0.012(3) | 0.018(2) | 0.002(3) |
| C(10) | 0.041(3) | 0.038(4) | 0.034(3) | 0.015(3) | 0.018(2) | 0.002(3) |
| C(11) | 0.040(3) | 0.037(3) | 0.029(3) | 0.013(3) | 0.014(2) | 0.005(3) |
| C(12) | 0.055(4) | 0.035(4) | 0.047(4) | 0.008(3) | 0.017(3) | 0.001(3) |
| C(13) | 0.062(5) | 0.045(5) | 0.077(5) | 0.010(4) | 0.030(4) | 0.008(4) |
| C(14) | 0.092(5) | 0.073(6) | 0.070(5) | 0.014(5) | 0.049(4) | -0.006(4) |
| N(1) | 0.057(3) | 0.034(3) | 0.034(3) | 0.015(2) | 0.017(2) | 0.005(2) |
| O(1) | 0.069(3) | 0.039(3) | 0.036(2) | 0.018(2) | 0.021(2) | 0.011(2) |
| Se(1) | 0.0684(5) | 0.0481(4) | 0.0338(3) | 0.0167(3) | 0.0186(3) | 0.0124(3) |
| H(1) | 0.03(2) | | | | | |
| H(2) | 0.08(2) | | | | | |
| H(3) | 0.08(2) | | | | | |
| H(4) | 0.08(2) | | | | | |
| H(5) | 0.11(3) | | | | | |
| H(6) | 0.07(2) | | | | | |
| H(7) | 0.09(3) | | | | | |
| H(8) | 0.07(2) | | | | | |
| H(9) | 0.08(2) | | | | | |
| H(10) | 0.09(3) | | | | | |
| H(11) | 0.15(4) | | | | | |
| H(12) | 0.10(3) | | | | | |
| H(13) | 0.14(4) | | | | | |
| H(14) | 0.0580 | | | | | |

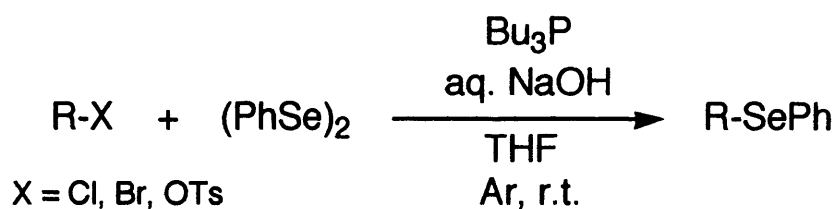
a) The thermal parameters are in units of Å². The temperature factor has the form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$. Estimated standard deviations are indicated in parentheses.

1-6. ハロゲン化アルキルからのアルキルセレニドの合成

これまで、ジフェニルジセレニドをトリブチルホスフィン、NaOH水溶液で処理することによりセレノラートイオンが簡便かつ効率よく発生する方法について検討し、ハロナフトキノンと反応させることにより従来法ではうまく合成できなかった2-フェニルセレノナフトキノンが高収率で得られることについて述べた。ここでは、このセレノ化法がハロナフトキノンに対してだけでなく一般的な親電子剤に対しても有効であると考え、本セレノ化法の合成化学的応用としてハロゲン化アルキルとの反応を検討した。


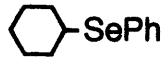



各種ハロゲン化アルキルに対してフェニルセレノ化をおこない、反応結果を式 12 と表 8 に示した。



(式 12)

表 8 各種ハロゲン化アルキルに対するフェニルセレン化反応

| R - X | Reaction Time | Product | Yield (%) |
|---|---------------|--|-----------|
| PhCH ₂ Cl (20a) | 15 min | PhCH ₂ SePh (21a) | 96 |
| PhCH ₂ Br (20b) | 20 min | PhCH ₂ SePh (21a) | 85 |
| n-C ₇ H ₁₅ Cl (20c) | 45 min | n-C ₇ H ₁₅ SePh (21c) | 76 |
| n-C ₁₀ H ₂₁ Br (20d) | 35 min | n-C ₁₀ H ₂₁ SePh (21d) | 87 |
| n-C ₁₀ H ₂₁ I (20e) | 20 min | n-C ₁₀ H ₂₁ SePh (21d) | 93 |
| Et ₂ CHBr (20f) | 1.75 h | Et ₂ CHSePh (21f) | 81 |
|  (20g) | 4.5 h |  (21g) | 55 |
|  (20h) | 48 h | no reaction | |
| t-BuBr (20i) | 26 h | no reaction | |
| BrCH ₂ CO ₂ Et (20j) | 20 min | PhSeCH ₂ CO ₂ Et (21j) | 77 |
| n-BuOTs (20k) | 1.75 h | n-BuSePh (21k) | 79 |

ハロナフトキノンの場合と同様に、0.55モル当量のジフェニルジセレニドと0.60モル当量のトリブチルホスフィンを用いてTHF中、5分間超音波かくはんし、1.10モル当量の10%水酸化ナトリウム水溶液を加えてさらに15分間かくはんしてセレノラートイオンを調製した。得られたセレノラートイオンを塩化ベンジル(20a)と室温で15分間かくはんしたところ、ベンジルフェニルセレニド³²⁾(21a)が96%の収率で得られた。また、臭化ベンジル(20b)でも反応が良好に進行し、セレン化体が85%の収率で得られた。1級ハロゲン化アルキルである、塩化ヘプチル(20c)、臭化デシル(20d)、ヨウ化デシル(20e)でも反応は進行し、それぞれヘプチルフェニルセレニド³³⁾(21c)が収率76%で、デシルフェニルセレニド³²⁾(21d)が87%および93%で得られた。2級ハロゲン化アルキルでは3-臭化ペンチル(20f)と1.75時間反応させることによって3-フェニルセレンペンタン(21f)が収率81%で得られたが、ヨウ化シクロヘキシル(20g)を4.5時間反応させてもセレンシクロヘキ

サン(21 g)の収率は55%と低かった。この反応性の相違は、セノラートイオンが求核攻撃する場合、鎖式である3-臭化ペンチルは立体障害が少なくなるコンホーメーションをとることが可能であるが、ヨウ化シクロヘキシルは環状であるためかなりコンホーメーションが固定されてしまうためと考えられる。実際に、exo-2-臭化ノルボルネン(20 h)ではコンホーメーションが固定されているビシクロ系であるために全く反応が進行しなかった。また、3級の臭化tert-ブチル(20 i)においても反応が全く進行しなかった。従って、本セノ化反応はハロゲン化アルキルが1級、2級になるにつれて反応性が低下し、3級では反応が進行しないことからS_N2機構でセノ化が進行しているものと考えられる。

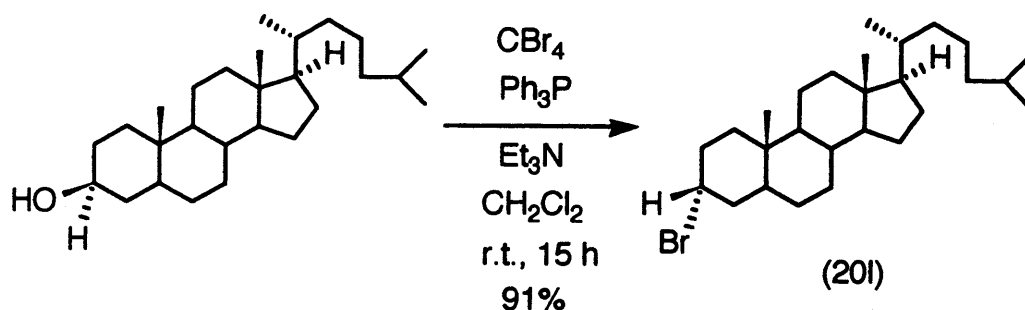
また、エステル部位を有するプロモ酢酸エチル(20 j)からでも収率77%でフェニルセノ酢酸エチル³²⁾(21 j)が得られた。さらに、脱離基としてハロゲンの代わりにトシロキシ基を有する場合でもセノ化が進行し、ブチルトシラート(20 k)からブチルフェニルセニド³⁴⁾(21 k)が収率79%で得られた。

1-7. フェニルセレン化反応による立体反転

前節のハロゲン化アルキルの結果より、本セレン化反応は S_N2 機構で進行していると考えられるので、光学活性体である 3α -ブromoコレスタン(201)を用いておこなった。

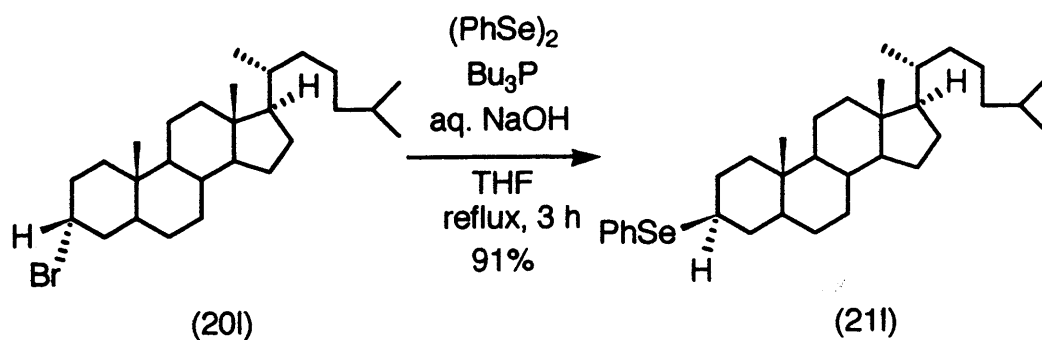
(1) 原料合成: 3α -ブromoコレスタン(201)の合成

3α -ブromoコレスタン(201)は、Bringmannらの方法により 3β -コレスタノールから合成した³⁵⁾。 3β -コレスタノールを塩化メチレン中、トリエチルアミン存在下、トリフェニルホスフィン、四臭化炭素で処理することにより、収率91%で得られた(式13)。



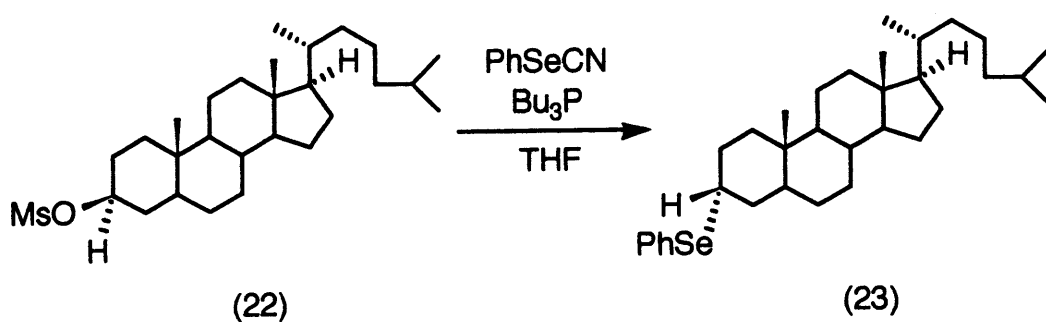
(2) 3α -ブromoコレスタン(201)のセレン化反応

得られた 3α -ブromoコレスタン(201)に対して、ジフェニルジセレンド(1.10モル当量)、トリブチルホスフィン(1.20モル当量)、10%NaOH水溶液(2.20モル当量)を作用させ、加熱還流3時間することによりセレンコレスタンが91%の収率で得られた(式14)。



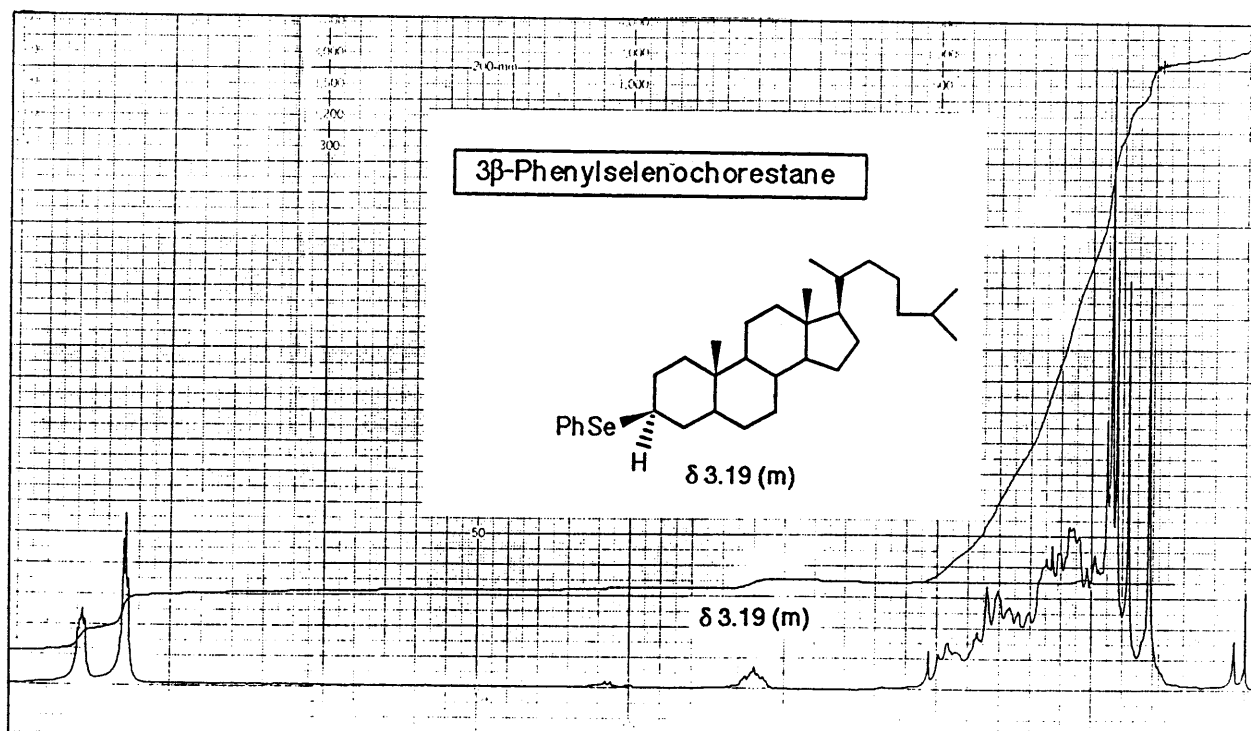
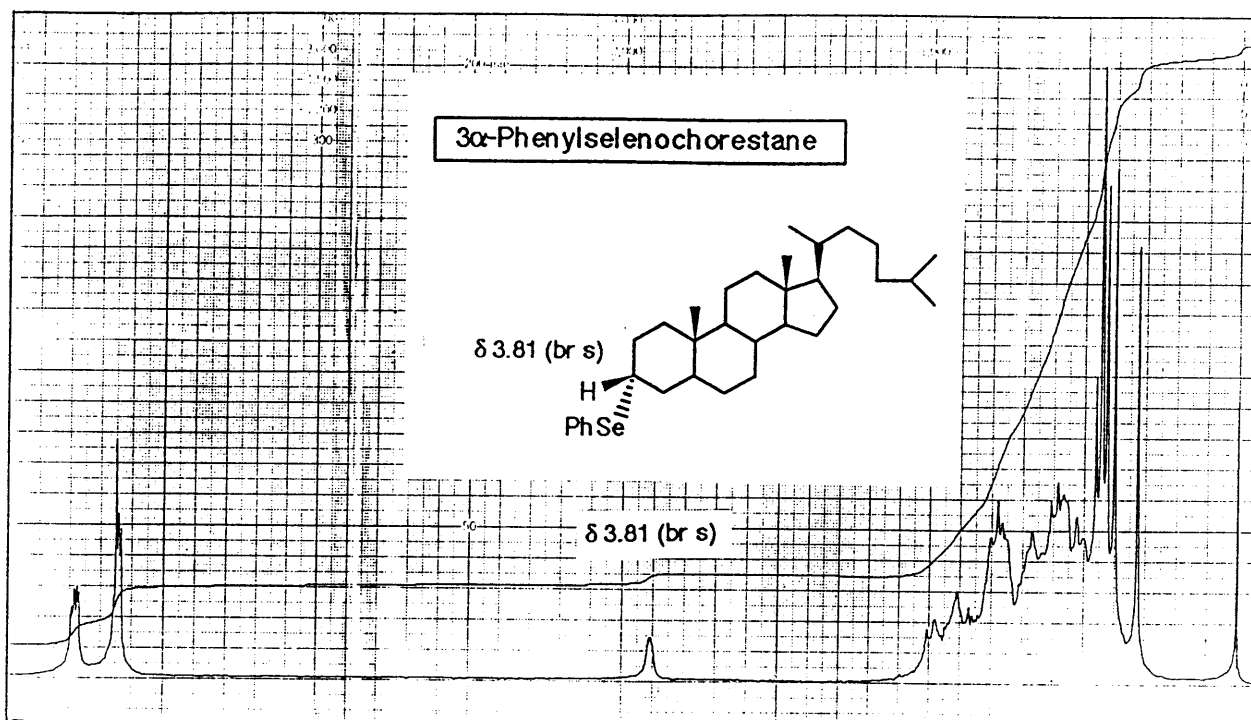
(式 14)

得られたセレンコレスタンの構造を決定するために別途合成により 3α -フェニルセレンコレスタン³⁶⁾を合成した。すなわち 3β -コレスタノールをピリジン存在下、塩化メチルスルフェニルと反応させることにより 3β -メシラート体(22)とし、次いで、 $(\text{PhSe})_2\text{-NaBH}_4$ でセレノを行うことによって 3α -フェニルセレンコレスタン(23)を得た(式 15)。



(式 15)

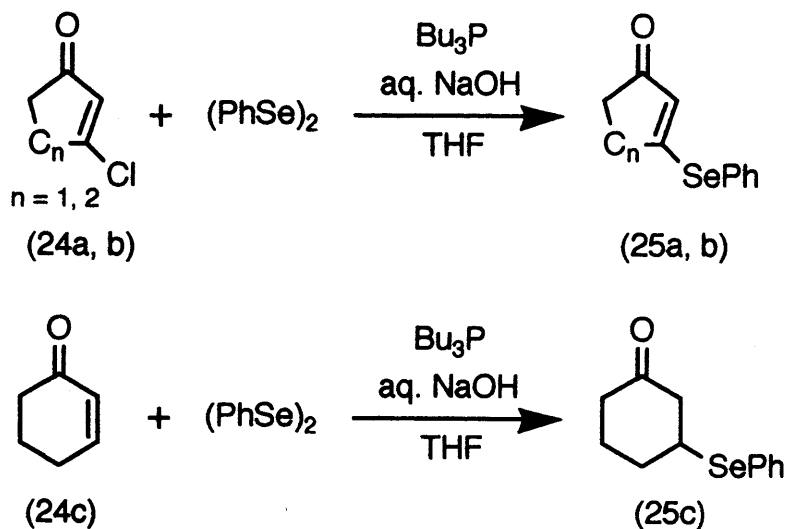
得られた 3α -フェニルセレノコレスタン(23)のセレノ基の α 位のメチンプロトンは、 $^1\text{H NMR}$ より $\delta 3.81$ にブロードシングレットとして現れた。一方、本セレノ化反応によって得られたセレノコレスタン(211)のメチンプロトンはマルチプレットとして $\delta 3.19$ のみに現れており、 $\delta 3.81$ には全くシグナルがみられないことから、 3β -フェニルセレノコレスタン³⁷⁾のみであると決定された(図9)。以上の結果から、ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いるセレノ化反応は、完全な立体反転を伴って $\text{S}_{\text{N}}2$ 機構で進行していることがわかった。



(9)

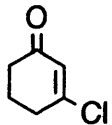
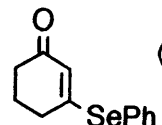
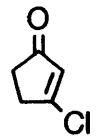
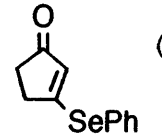
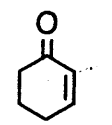
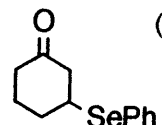
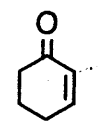
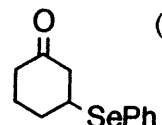
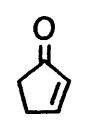
1-8. α, β -不飽和ケトンに対するフェニルセレノ化反応

α, β -不飽和ケトンに対してもセレノ化反応を試みた。反応結果を式 16 および表 9 に示した。



(式 16)

表 9 α, β -不飽和ケトンに対するフェニルセレノ化反応

| Substrate | Reaction Conditions | Product | Yield (%) |
|---|---------------------|--|------------------|
|  (24a) | 10 min, r. t. |  (25a) | 84 |
|  (24b) | 10 min, r. t. |  (25b) | 88 |
|  (24c) | 40 min, r. t. |  (25c) | 50 |
|  | 10 min, r. t. |  | 86 ^{a)} |
|  (24d) | 10 min, r. t. | — | b) |

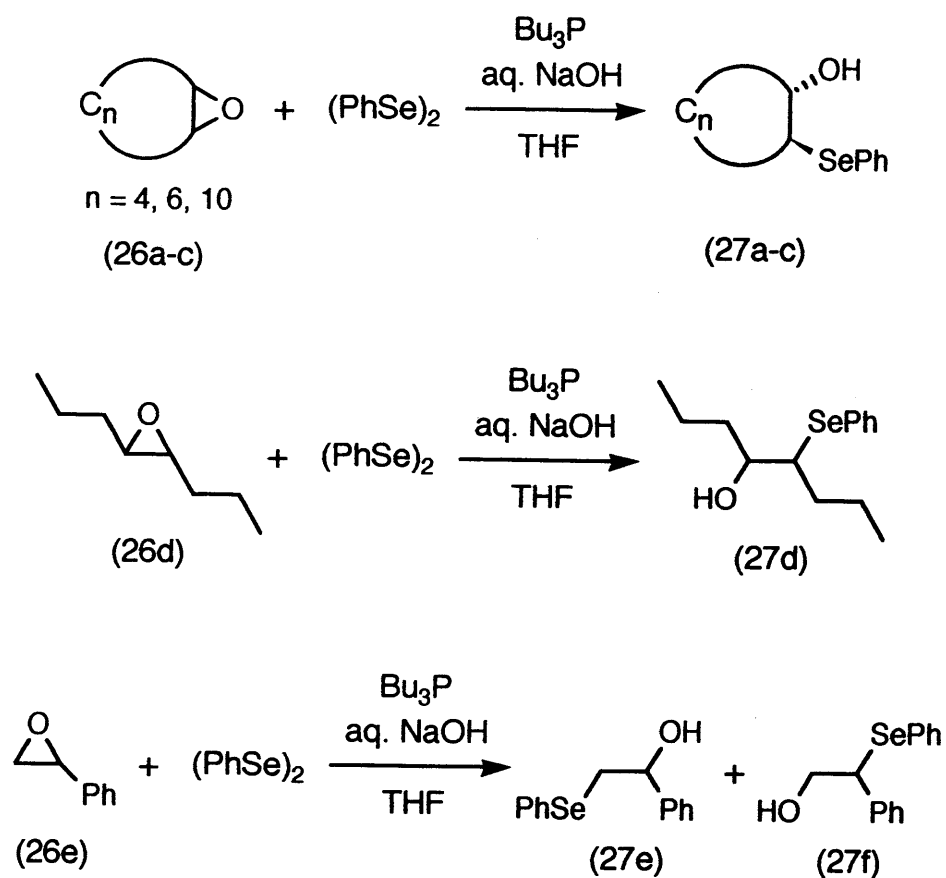
- a) Reaction was carried out using 1.10 molar amount of $(\text{PhSe})_2$,
1.20 molar amount of Bu_3P , and 2.20 molar amount of aq. NaOH .
- b) Product was decomposed during the workup.

3-クロロ-2-シクロヘキセノン³⁸⁾ (24 a) および3-クロロ-2-シクロペンテノン³⁹⁾ (24 b) に0.05モル当量のジフェニルジセレニド、0.60モル当量のトリブチルホスフィン、1.10モル当量の水酸化ナトリウム水溶液を作用させることによりそれぞれ3-フェニルセレノ-2-シクロヘキセノン⁴⁰⁾ (25 a) および3-フェニルセレノ-2-シクロペンテノン⁴⁰⁾ (25 b) が収率88%および84%で得られた。

また、2-シクロヘキセノン (24 c) を同様の条件でセレノ化したところ、1,4-付加タイプの3-フェニルセレノシクロヘキサノン⁴¹⁾ (25 c) が収率50%で得られた。そこで、ジセレニド、ホスフィン、アリカリをそれぞれ通常の2倍量用いたところ収率が86%まで増加した。しかしながら、2-シクロペンテノン (24 d) に対して反応をおこなったところ t l c 上では反応の進行がみられたが、抽出時に分解してしまったため単離することができなかった。


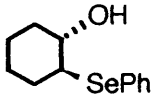
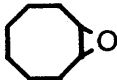
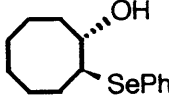
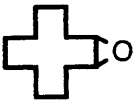

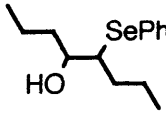

1-9. エポキシド開環反応によるβ-ヒドロキシセレニドの合成

ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いる各種エポキシドのセレノ化反応を検討した。反応結果を式 17 および表 10 に示す。



(式 17)

表 10 フェニルセレノラートイオンによる各種エポキシドの開環反応

| Substrate | Reaction Conditions | Product | Yield (%) |
|---|------------------------|--|-----------|
|  (26a) | 1.25 h, r. t., THF |  (27a) | 87 |
|  (26b) | 72 h, r. t., THF |  (27b) | trace |
| | 8 h, reflux, THF | | 48 |
| | 10 h, reflux, DMF | | 82 |
|  (26c) | 72 h, r. t., THF | no reaction | |
| | 24 h, reflux, THF | no reaction | |
|  (26d) | 24 h, r. t., THF |  (27d) | 64 |
| | 2.3 h, reflux, dioxane | | 86 |
|  (26e) | 1.6 h, r. t., THF | $\left\{ \begin{array}{ll} \text{PhSe-CH(OH)-Ph} & \text{HO-CH(SePh)-Ph} \\ \text{(27e) 57\%} & \text{(27f) 26\%} \end{array} \right.$ | |
| | | | |

0.55モル当量のジフェニルジセレニドを、0.60モル当量のトリブチルホスフィン、1.10モル当量の水酸化ナトリウム水溶液で処理し、シクロヘキセンオキシド(26a)と室温で1.25時間反応させたところ、オキシラン環が開環した2-フェニルセレノシクロヘキサノールが収率87%で得られた。¹H NMRより、ヒドロキシ基およびセレノ基の α 位のプロトン間のカップリング定数が4.0 Hzであったことから得られた β -ヒドロキシセレニドはtrans-2-フェニルセレノシクロヘキサノール⁴²⁾(27a)であると帰属した。つぎに、シクロオクテンオキシ

ド(26b)についてセレノ化をおこなった。ジフェニルジセレニド(0.55モル当量)にトリブチルホスフィン(0.60モル当量)、水酸化ナトリウム水溶液(1.10モル当量)を作用させ、シクロオクテンオキシド(26b)と室温で72時間反応させたが、目的とする開環生成物はほとんど得られてこなかった。そこで、THF中、加熱還流を8時間おこなったところβ-ヒドロキシセレニドは得られたが、収率は48%と低いものであった。そこでさらに、溶媒をTHFよりも高沸点であるDMFに換えて10時間加熱還流をおこなったところtrans-2-フェニルセレノシクロオクタノール⁴²⁾(27b)が収率82%で得られた。同じ基質に対してSharplessらは(PhSe)₂とNaBH₄を用いてtert-ブタノール中、16時間加熱還流をおこなうことにより75%で開環生成物を得ていることから⁸⁰⁾、本セレノ化反応は優れた方法であると考えられる。

次に、シクロドデセンオキシド(26c)について反応をおこなったが、THF中、加熱還流をしても全く目的とする開環生成物は得られなかった。これは、6、8、12員環となるにつれてアルキル鎖がオキシラン環に対して立体障害が少なくなるようなコンホーメーションをとりにくくなるためであると考えられる。

次に、鎖状エポキシドであるtrans-4-オクテンオキシド(26d)についてセレノ化反応をおこなったところ、室温で24時間反応させたがthreo-5-フェニルセレノオクタン-4-オール⁴³⁾(27d)の収率は64%と充分ではなかった。そこで、溶媒をジオキサソランに換えて加熱還流を2.3時間おこなったところ、収率は86%まで向上した。また、スチレンオキシド(26e)に対してセレノ化をおこなったところ、1-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール¹⁰⁾(27e)と2-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール⁴⁴⁾(27f)がそれぞれ57%および26%の収率で得られた。なお、ジフェニルジセレニドをパラフィン中に分散させた金属ナトリウムで処理する方法¹⁰⁾によれば(27e)のみが得られ、一方、トリス(フェニルセレノ)ボランを用いる方法⁴⁴⁾によれば(27f)のみが得られていることから、この開環反応の方向が反応種によって異なっており、本セレノ化反応による結果が前者と異なることから反応種がフリーのセレノラートイオンの状態ではないことを示唆していると考えられる。

1-10. まとめ

ジフェニルジセレニドをトリブチルホスフィンとNaOH水溶液で処理することにより簡便かつ効率的にセレノラートイオンを発生することができることを見だし、さらに、ハロナフトキノンと反応させることにより従来法ではうまく合成できなかった2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンを高収率で得ることができた。また、この方法は2-セレノ-1,5-ナフトキノンおよび2-セレノキノリンキノンの合成にも適用できた。

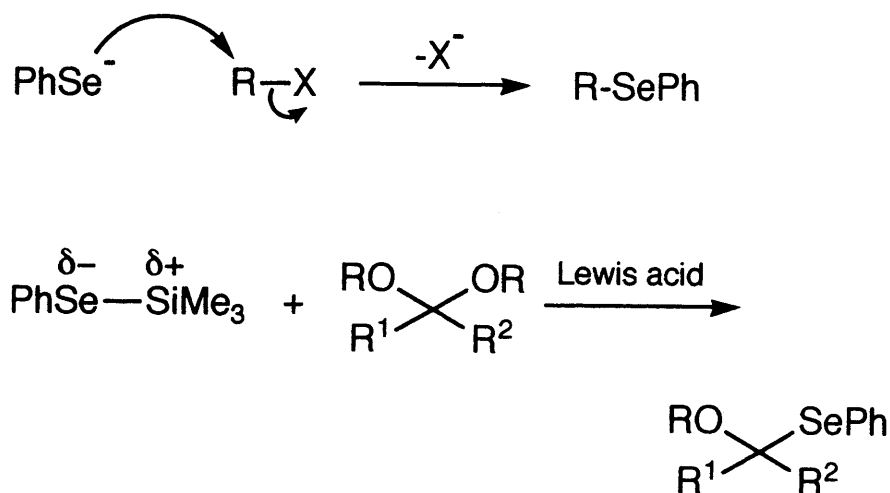
また、このセレノ化法をハロゲン化アルキル、 α, β -不飽和ケトン、エポキシドに適用すると相当するセレノ化体が高収率で得られることがわかった。さらに、光学活性な3 α -プロモコレスタンを用いることによりセレノ化反応が完全な立体反転を伴うS_N2機構で進行していることがわかった。

以上のように、本反応はセレノラートイオンの優れた発生法であり、簡便かつ効率的なセレノ化法である。

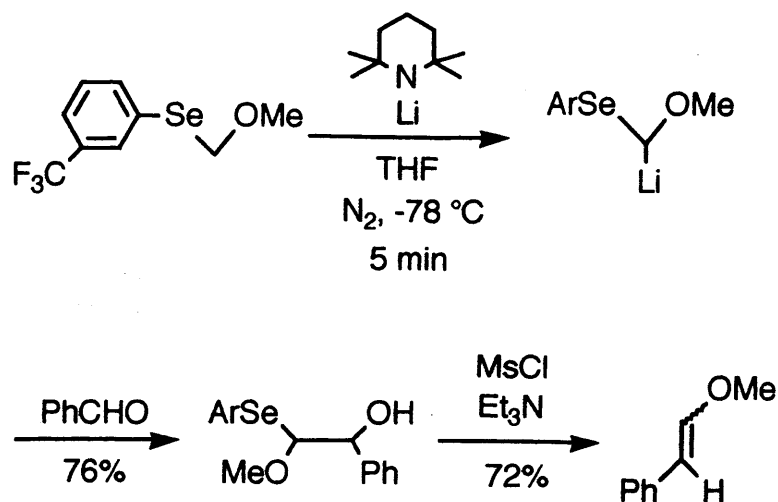
第2章 シリルセレニドを用いたモノセレノアセタールの合成

序

第1章では、ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新しいセレノ化法について述べた。この反応機構を考えると、反応活性種としてベンゼンセレノラートイオンを経る求核的なセレノ基の導入法である。フェニルトリメチルシリルセレニドは、SeとSiの電気陰性度（Se = 2.48, Si = 1.74）から下に示すようにセレン原子上に電子密度の高い分極を示し、保護されたベンゼンセレノラートイオンとみることができる。本章では、このシリルセレニドと求電子剤としてアセタールを用い、ルイス酸存在下でのアセタール炭素へのセレノ基の導入反応を検討した。

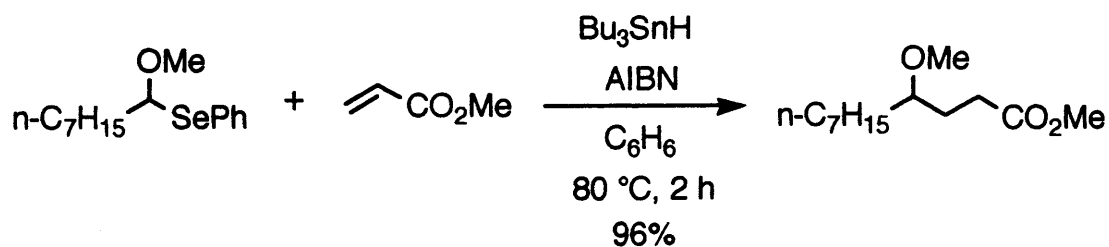


モノセレノアセタールは炭素陰イオン、炭素ラジカルの前駆体として利用でき、炭素骨格の構築などに有用な化合物である。例えば、モノセレノアセタールに塩基を作用させることによって安定な炭素陰イオンを生成し、次いで、アルデヒドによるアニオンの捕捉およびセレノ基の脱離によるビニルエーテルへの誘導がReichらにより報告されている⁴⁵⁾ (式 18)。



(式 18)

また、西山らはモノセレノアセタールにAIBN存在下、スズヒドリドを用させることにより α -アルコキシ炭素ラジカルが容易に発生することを見だし、電子不足のオレフィンで捕捉することにより炭素-炭素結合形成への応用がなされている⁴⁶⁾ (式 19)。

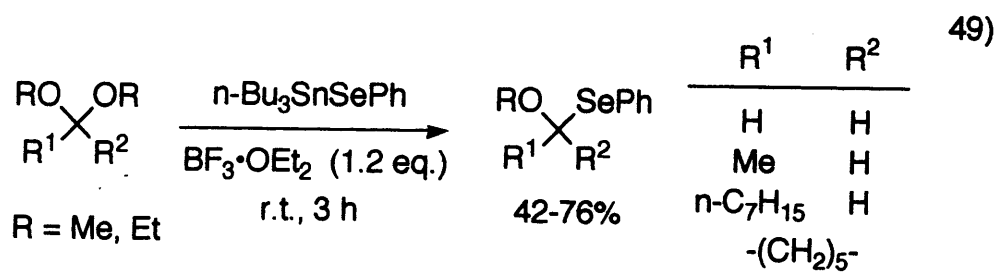
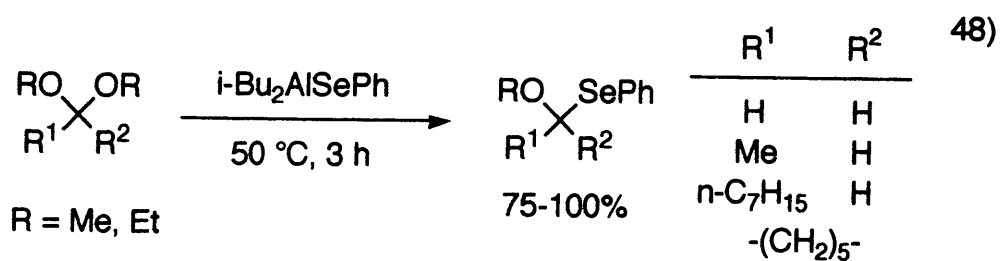
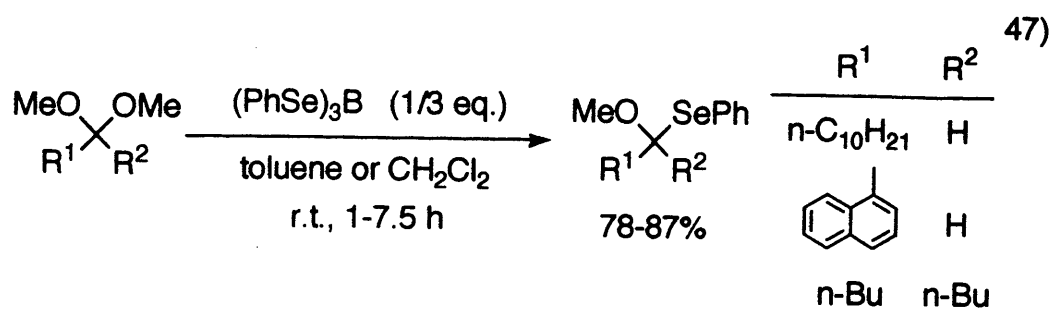


(式 19)

しかし、アセタールからモノセレノアセタールへの変換反応は、Cliveらのトリス(フェニルセレノ)ボランを用いる方法⁴⁷⁾、西山らのアルミニウムベンゼンセレノラート⁴⁸⁾やスズセレニド⁴⁹⁾を用いる方法が知られているのみである。しかも、これらの方法には反応基質に限りがあり、また、セレノ化剤自身のル

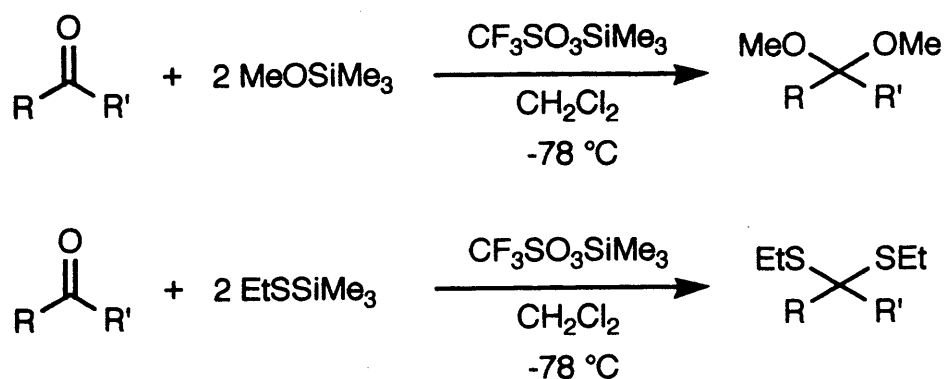
イス酸性が高いためにしばしばモノセレノ化体の選択性が低い場合がある。

(式 20)



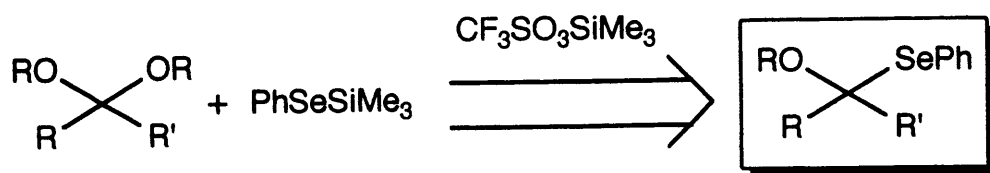
(式 20)

また、野依らは、ケトン類に触媒量のトリメチルシリルトリフラート存在下、メトキシトリメチルシランやエチルチオトリメチルシランを作用させることにより、効率よくジメチルアセタールおよびジチオアセタールが得られることを報告した⁵⁰⁾ (式 21)。



(式 21)

そこで、ここではセレノ化剤としてフェニルトリメチルシリルセレニド (PhSeSiMe₃) を用い、ルイス酸としてトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート (Me₃SiOTf) を用いれば、アセタール類のセレノ化が進行するのではないかと考え、種々条件を検討した。

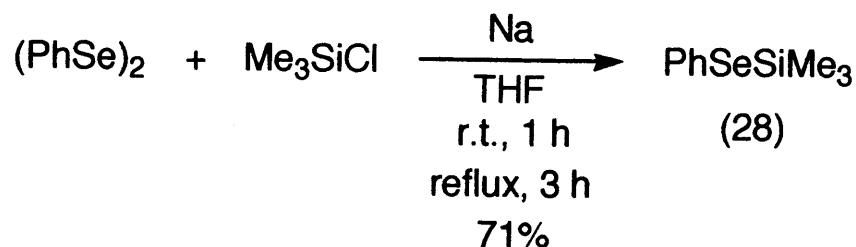


2-1. フェニルトリメチルシリルセレニドおよびトリメチルシリルトリフル オロメタンスルホナートによるモノセレノアセタールの合成

(1) 原料合成：フェニルトリメチルシリルセレニド（28）の合成

PhSeSiMe₃（28）は園田らの方法⁵¹⁾を参考にしてジフェニルジセレニドとクロロトリメチルシランから合成した。

ジフェニルジセレニドを金属ナトリウム（パラフィン中に50wt%分散したもの）とTHF中、室温で15分間超音波かくはんしてセレノラートイオンを含んだ混合物を調製した。そこへ、クロロトリメチルシランを加えて室温で1時間、さらに、加熱還流で3時間反応させたところ71%の収率でシリルセレニド（28）が得られた（式 22）。

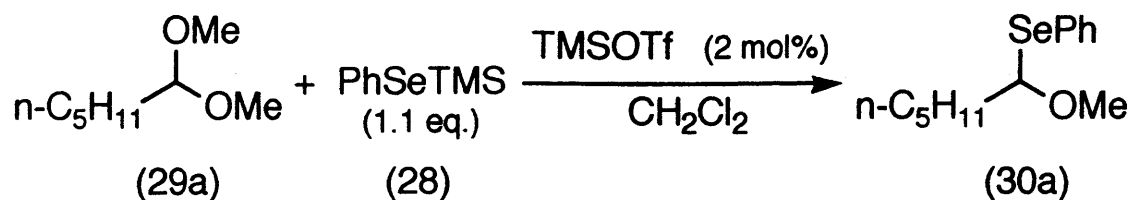


（式 22）

(2) モノセレノアセタールの合成

反応基質としてヘキサナールジメチルアセタールを選び、モノセレノアセタール化反応の条件を検討した。ヘキサナールジメチルアセタール（29a）と1.1当量のPhSeSiMe₃（28）の塩化メチレン溶液にアルゴン雰囲気下、0℃で2 mol%のMe₃SiOTfを加えて反応をおこなったところ、20分間で反応は終結しアセタールの一つのアルコキシ基がセレノ基と変換したモノセレノアセタール体、すなわち、1-メトキシ-1-(フェニルセレノ)ヘキサン（30a）のみが収率81%で得られてきた。この場合、ジセレノ化体は得られてこなかったが、わずかに反応系が汚くなった。そこで、さらに低温とし、-78℃で反応を行ったところ収率が87%とわずかではあるが向上し、また、反応系の汚れも認められなかつ

た。しかし、反応が終結するまでに1.5時間を要した。そこで、反応系が汚れず、かつ、短時間に反応が終結する温度条件を検討し、-25 °Cで反応を試みたところわずか15分間で原料が消失し、収率91%でモノセレノアセタールが得られた(式 23および表 11)。



(式 23)

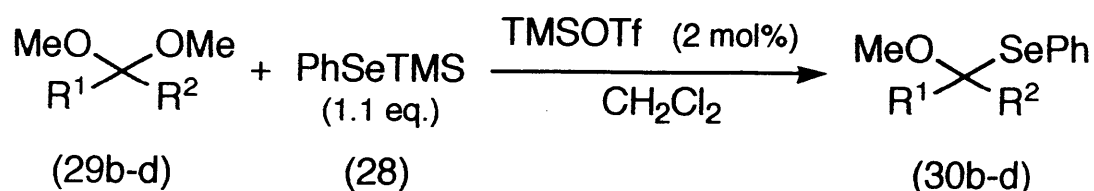
表 11 モノセレノ化反応の条件検討

| Entry | Reaction Conditions | Yield (%) |
|-------|---------------------|-----------|
| 1 | 0 °C, 20 min | 81 |
| 2 | -78 °C, 1.5 h | 87 |
| 3 | -25 °C, 15 min | 91 |

以上の結果から、モノセレノアセタール化反応の反応温度を-25 °Cに設定し、以下、各種アセタールのモノセレノ化反応を行った。

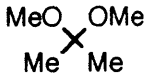
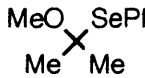
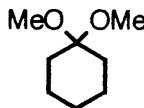
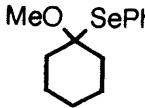
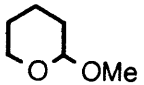
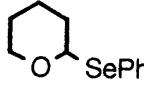
(3) アセタールのモノセレノ化反応

ヘキサナールジメチルアセタール(29a)の場合と同様にして、2,2-ジメトキシプロパン(29b)、シクロヘキサノンジメチルアセタール(29c)、2-メトキシテトラヒドロピラン(29d)についてモノセレノ化反応を試みた。(29a)のような脂肪族アルデヒドのジメチルアセタールに換えて鎖状ケトンのジメチルアセタールである2,2-ジメトキシプロパン(29b)を2mol%の Me_3SiOTf 存在下、1.1当量の PhSeSiMe_3 と -25°C で反応させたところ、2-メトキシ-2-(フェニルセレノ)プロパン⁴⁸⁾(30b)が収率80%で得られた。また、環状ケトンジメチルアセタールであるシクロヘキサノンジメチルアセタール(29c)を同様に反応させたところ、1-メトキシ-1-(フェニルセレノ)シクロヘキサン⁴⁸⁾(30c)が収率97%で得られた。2-メトキシテトラヒドロピランからは2-(フェニルセレノ)テトラヒドロピラン⁴⁸⁾(30d)のみが収率97%で得られた(式24および表12)。

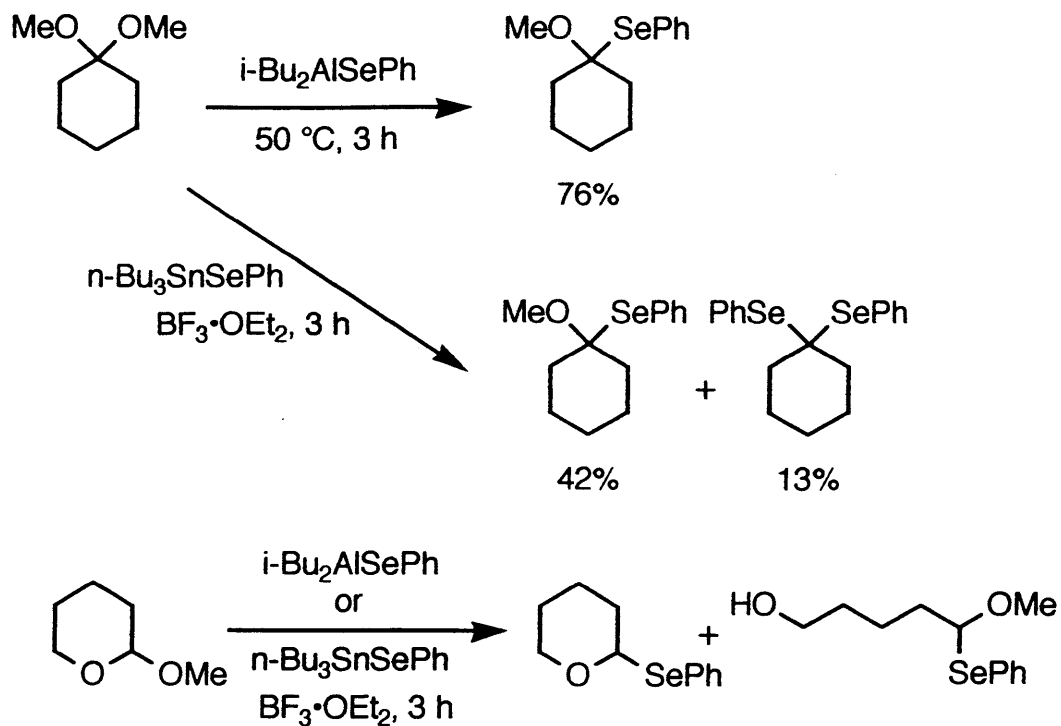


(式 24)

表 1 2 モノセレノアセタールの合成

| Acetal | Reaction Conditions | Product | Yield(%) |
|---|---------------------|--|----------|
|  (29b) | -25 °C, 15 min |  (30b) | 80 |
|  (29c) | -25 °C, 15 min |  (30c) | 97 |
|  (29d) | -25 °C, 20 min |  (30d) | 97 |

西山らが報告したアルミニウムセレノラート⁴⁸⁾およびスズセレニド⁴⁹⁾を用いた場合には、シクロヘキサンジメチルアセタールからのモノセレノ化体の収率はそれぞれ76%および42%と低く、さらに、スズセレニドの場合にはジセレノ化体も得られ、選択性がみられない。さらに、反応時間はともに3時間を要している。また、2-メトキシテトラヒドロピランではセレノテトラヒドロピランだけでなくピラン環が開環した5-メトキシ-5-(フェニルセレノ)ペンタノールも相当量得られている(式 25)。

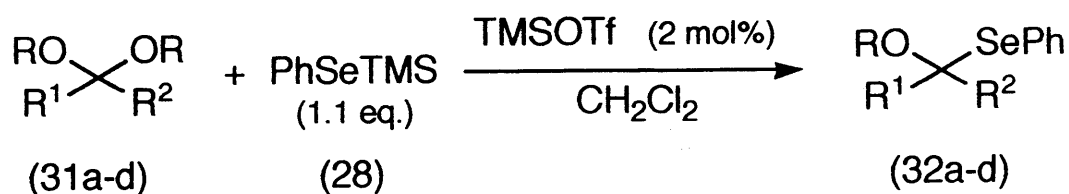


(式 25)

以上の結果から、PhSeSiMe₃-Me₃SiOTf系を用いたセレノ化法は反応時間、収率および選択性において従来法より優れていることがわかった。

(4) 各種置換基を有するアセタールのモノセレノ化反応

次に、各種置換基を有するアセタールのモノセレノ化反応を行った。置換基としてアリール基、ベンジルオキシ基、ハロゲン、エステル基を有するアセタールを用いた。結果を式 26 および表 13 に示した。



(式 26)

表 13 各種置換基を有するアセタールのモノセレノ化反応

| Acetal | Reaction Conditions | Product | Yield(%) |
|--|--------------------------|--|----------|
| PhCH(OMe) ₂ (31a) | -25 °C, 1 h | PhCH(OMe)SePh (32a) | 86 |
| BnOCH ₂ CH(OEt) ₂ (31b) | 0 °C, 1 h | BnOCH ₂ CH(OEt)SePh (32b) | 84 |
| Br(CH ₂) ₃ CH(OMe) ₂ (31c) | -25 °C, 30 min | Br(CH ₂) ₃ CH(OMe)SePh (32c) | 62 |
| (MeO) ₂ CHCH ₂ CO ₂ Me (31d) | -25 °C, 6 h 0 °C, 3 h | PhSe(MeO)CHCH ₂ CO ₂ Me (32d) | 68 95 |

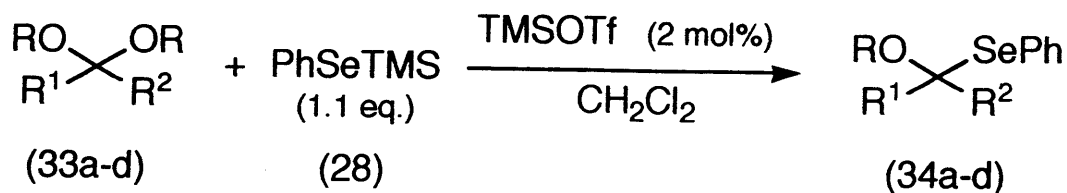
ベンズアルデヒドジメチルアセタール (31a) と PhSeSiMe₃ を触媒量の Me₃SiOTf 存在下、-25 °C で 1 時間反応させたところ、 α -メトキシ-*o*-(フェニルセレノ)トルエン⁴⁸⁾ (32a) が収率 86% で得られた。また、ベンジルオキシアセトアルデヒドジエチルアセタール (31b) を用いて同様に -25 °C でセレノ化をおこなったがなかなか反応が終結しなかった。そこで、0 °C で反応さ

せたところ、1時間で反応が完結し、相当するモノセレノアセタール(32b)のみが収率84%で得られた。また、ハロゲンをも有するアセタールとして4-ブロモ-1,1-ジメトキシブタン(31c)を用い、-25 °C、30分間という条件で反応を行ったところ、モノセレノ化体(32c)は得られたが単離収率は62%であった。この場合、反応混合物のTLC分析ではかなりの収率が見込まれたため、生成したモノセレノアセタールの安定性に問題があると考えられる。また、エステル基をも有する3,3-ジメトキシプロピオン酸メチル(31d)を-25 °Cで6時間反応させたところ、モノセレノ化体は得られたが収率は68%であった。そこで、0 °C、3時間の条件でセレノ化を行ったところ、収率95%で3-メトキシ-3-(フェニルセレノ)プロピオン酸メチル(32d)が得られた。

以上の結果から、アリール基、ベンジルオキシ基、ハロゲン、エステル基をも有するアセタールに対してモノセレノ化反応が選択的に進行し、本モノセレノアセタール生成法は、幅広い化合物に適用できることが明かとなった。

(5) エーテル、オルトエステルへの適用

PhSeSiMe₃とMe₃SiOTfを用いたセレノ化反応をメチラール(33a)、ジアリールオキシメタン(33b)、ベンジルメトキシメチルエーテル(33c)およびオルトギ酸エチル(33d)に対して試みた(式27および表14)。



(式 27)

表 14 エーテルおよびオルトエステルのセレノ化反応

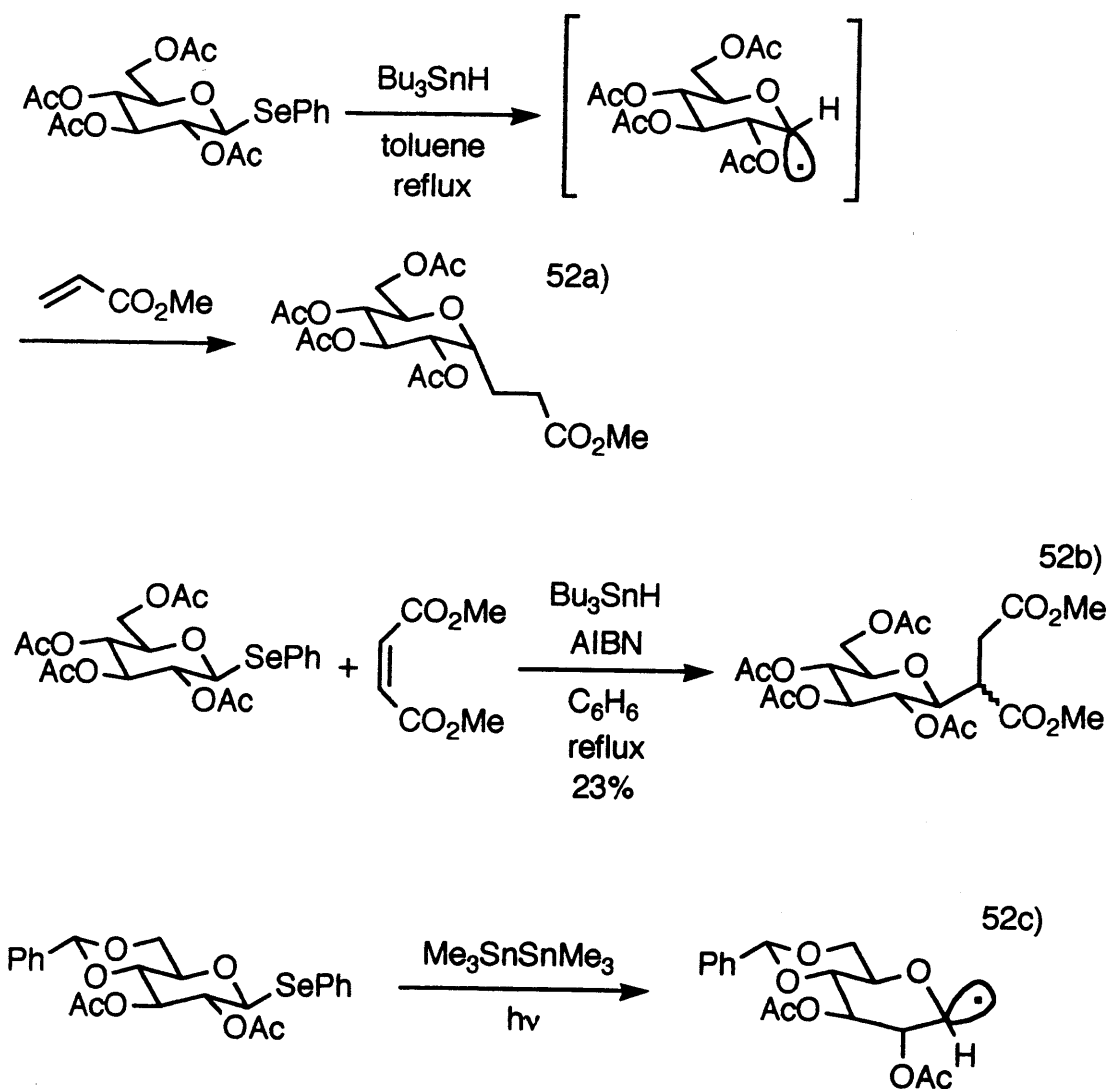
| Acetal | Reaction Conditions | Product | Yield (%) |
|---|---------------------------|--|-----------|
| (MeO) ₂ CH ₂ | -25 °C, 20 min | MeOCH ₂ SePh | 14 |
| (33a) | r. t., 2 h | (34a) | 90 |
| (CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ CH ₂ | r. t., 22 h | CH ₂ =CHCH ₂ OCH ₂ SePh | 87 |
| (33b) | | (34b) | |
| n-BuOCH ₂ OMe | r. t., overnight | no reaction | |
| (33c) | | | |
| HC(OEt) ₃ | -25 °C, 1 h ^{a)} | (PhSe) ₂ CHOEt | 90 |
| (33d) | | (34d) | |

a) PhSeSiMe₃ (2.2 eq.) was used.

メチラール (33a) に対して同様に -25 °C、20分間という条件でセレノ化を行ったところ、目的とするメトキシ (フェニルセレノ) メタン⁴⁸⁾ (34a) は得られたがその収率はわずかに14%であった。メチラールはホルムアルデヒドのジメチルアセタールであるが、実際にはビスエーテルとして考えられるため、アセタールよりも反応性が低下していると考えられる。そこで、反応温度を室温とし、2時間反応させたところ90%の収率でモノセレノアセタール (34a) のみを得られた。また、ジアリルオキシメタン (33b) を室温で22時間反応させたところ、アリルオキシ基がセレノ基で変換されたアリルオキシ (フェニルセレノ) メタン (34b) が収率87%で得られた。しかし、ベンジルメトキシメチルエーテル (33c) は室温で一晩反応させたがセレノ化体は全く得られなかった。また、オルトギ酸エチル (33d) をはじめに1.1当量のシリルセレニド (28) と -25 °Cで作用させたところ、エトキシビス (フェニルセレノ) メタン (34d) が収率44%で得られてきた。この場合、モノセレノ化体およびトリセレノ化体は全く得られてこなかった。そこで次に、シリルセレニドを2.2当量用いて反応を行ったところ、ジセレノ化体が収率90%で得られた。

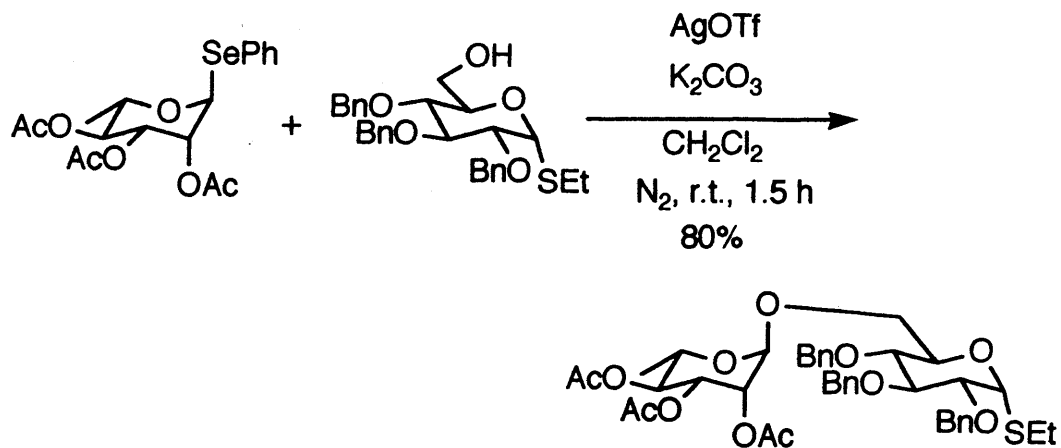
2-2. セレノグリコシドの合成

アノメリック炭素にセレノ基が導入された1-セレノグリコシドは、容易にグリコシルラジカルを発生するなど種々のグリコシル供与体として作用することから、大変有用な合成中間体である。例えば、セレノグリコシドにスズヒドリドやビス(トリアルキルスズ)化合物を作用することによりグリコシルラジカルを発生し、電子不足のオレフィンへの付加反応が進行することが知られている⁵²⁾(式28)。



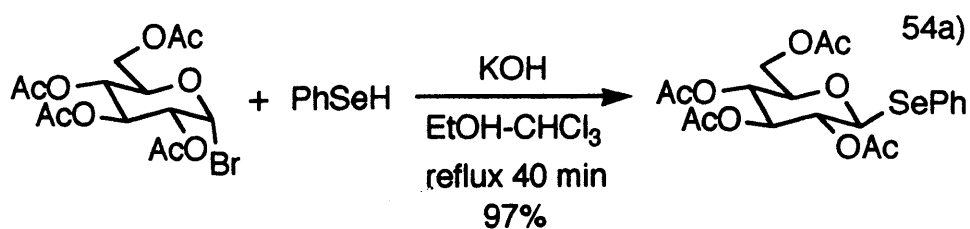
(式 28)

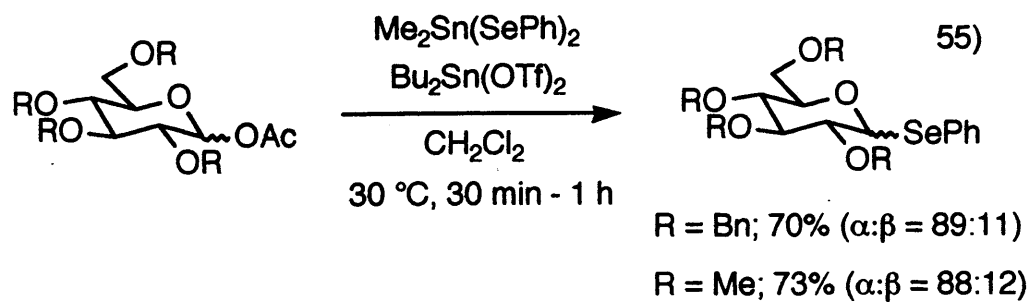
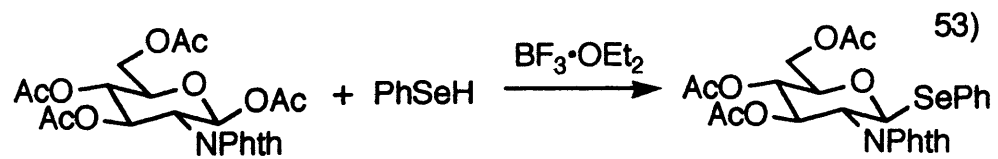
また、セレン原子と親和性のあるAgOTfをルイス酸として用いることによりセレノ基が付いていたアノマー位だけが選択的にグリコシル化されることが報告されている⁵³⁾ (式 29)。



(式 29)

以上述べてきたように有機合成上有用なセレノグリコシドであるが、その合成例はあまり知られていない。例えば、プロモグリコシドをアルカリ存在下、セレノールと処理する方法⁵⁴⁾、0-アセチルグリコシドをBF₃ · OEt₂ 存在下、セレノールと処理する方法⁵³⁾、また、最近では野崎らが報告した0-アセチルグリコシドにスズトリフラートとスズセレニド化合物を作用させることによる方法⁵⁵⁾が知られている (式 30)。



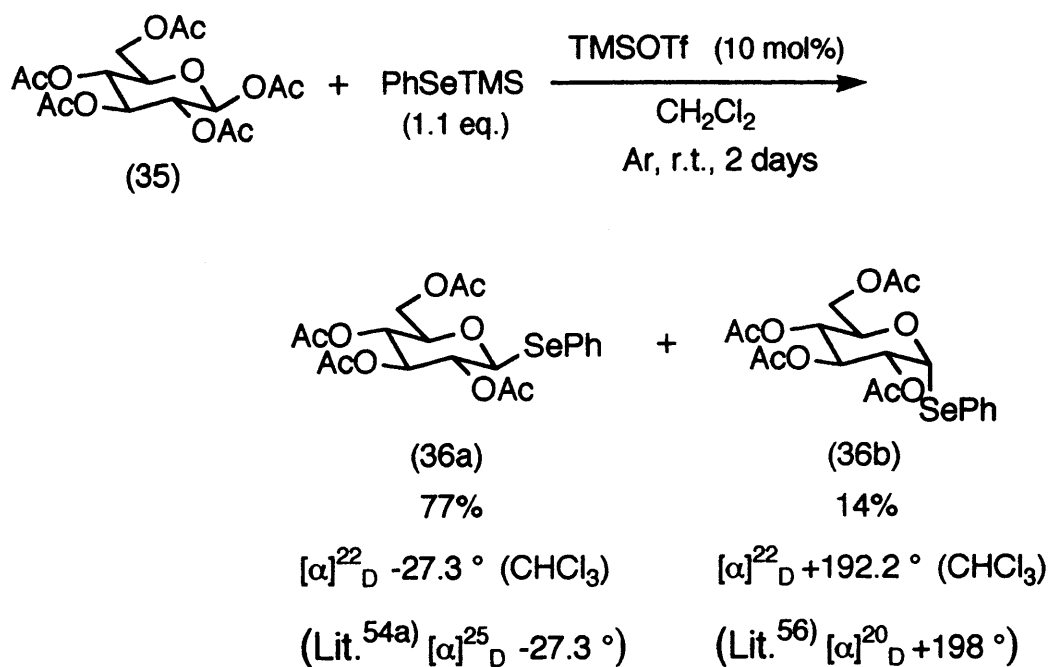


(式 30)

ここでは、シリルセレニド (PhSeSiMe₃) (28) とトリメチルシリルトリアート (Me₃SiOTf) を用いたセレノグリコシドの合成を検討した。

PhSeSiMe₃-Me₃SiOTf系を用いたセレノグリコシドの合成

o-ペンタアセチル-β-D-グルコース (35) と1.1当等量のシリルセレニド (28) を10mol%のMe₃SiOTf存在下、塩化メチレン中、室温で2日間かくはんしたところ、フェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル-β-D-グルコピラノシド^{54a)} (36a) とそのα異性体⁵⁶⁾ (36b) がそれぞれ77%および14%の収率で得られた(式31)。



(式 31)

2-3. まとめ

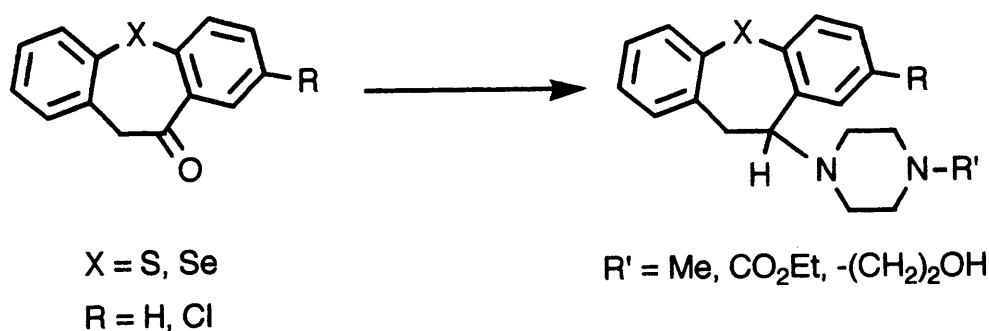
アセタールを触媒量のトリメチルシリルトリフラート存在下、フェニルトリメチルシリルセレニドと処理することにより、モノセレノアセタールが選択的に高収率で得られることを見いだした。得られた結果より、このセレノ化法は従来法に比べて反応時間、選択性および収率においてより優れた方法であることがわかった。また、本セレノ化法はアリール基、ベンジルオキシ基、ハロゲン、およびエステル基を有するアセタールについても有効であり、それぞれ相当するモノセレノアセタールが収率良く得られた。さらに、*o*-アセチルグリコシドに適用することによってグリコシル供与体として有用なセレノグリコシドを合成することができた。

第3章 新規セレネピノン、セレニノン化合物の合成

序

第1章では、ジフェニルジセレニドをトリブチルホスフィンとNaOH水溶液で処理することにより簡便かつ効率的にセレノラートイオンが発生することをみだし、従来法ではうまく合成できなかった2-セレノナフトキノンを高収率で得られることについて述べた。第3章では、このセレノ化法をキーステップとして含セレン複素環化合物の合成について述べる。

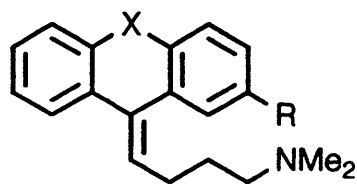
7員環の含硫黄および含セレン複素環骨格を有するジヒドロジベンゾチエピノンやジヒドロジベンゾセレネピノンは、鎮静作用を示す化合物に誘導されている重要な合成中間体であり興味深い化合物である⁵⁷⁾ (式 32)。



(式 32)

また、炭素数の一つ少ない6員環誘導体にも精神病理薬であるProthixene⁵⁸⁾やchloroprothixene⁵⁹⁾が知られており、さらに、そのセレン類縁体が著しい抗レセルピン、抗ヒスタミン作用を示すことが報告されている⁶⁰⁾

(図 10)。



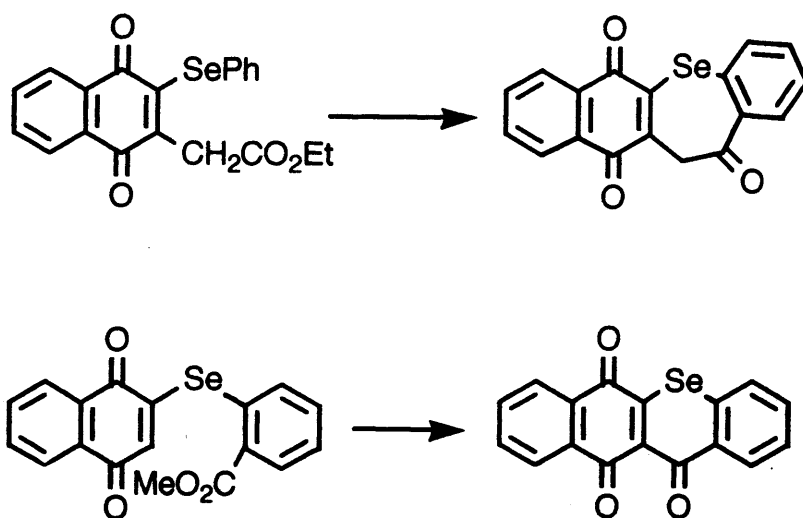
X = S, Se

R = H, Cl

(図 10)

そこで、含セレン複素環化合物としてセレネピノンおよびセレニノンに注目し、新セレノ化法を用いてその合成を試みようと考えた。

セレネピノン骨格は、エステル部位を有するハロキノンをジフェニルジセレニド、トリブチルホスフィン、NaOH水溶液を用いてフェニルセレノ化し、酸性下で閉環することによって7員環を構築しようと考えた。また、セレニノン骨格は、エステル部位を有するジアリールジセレニドからセレノキノンを合成し、同じく酸性下で閉環して構築しようと考えた(図 11)。

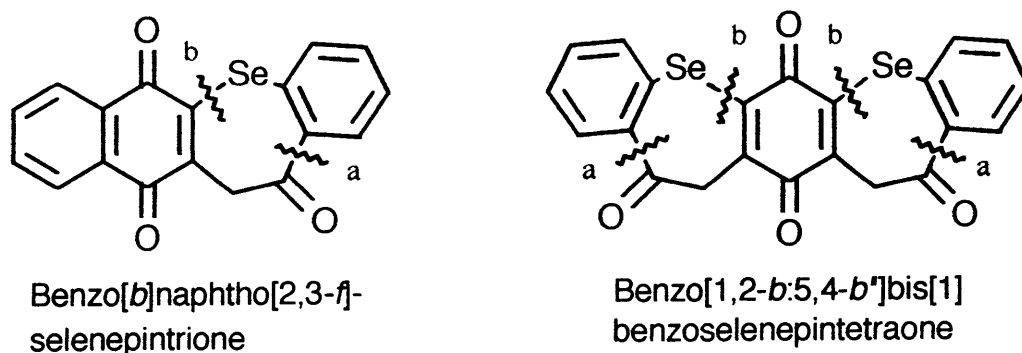


(図 11)

3-1. ベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-6,11,13(12H)-トリオンの合成

セレネピノン骨格を構築するため以下に示した方針にしたがって多環式セレネピノン化合物であるベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピントリオンおよびベンゾ[1,2-b:5,4-b']ビス[1]ベンゾセレネピントラオンの合成を試みた(図12)。

- 1) フェニルセレノ基のオルト位にカルボニル炭素を攻撃させ、環を縮合することによりセレネピノン骨格を構築する。(図12 Bond a)
- 2) ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系によるセレノ化法によりキノン骨格へ効率よくフェニルセレノ基を導入する。(Bond b)

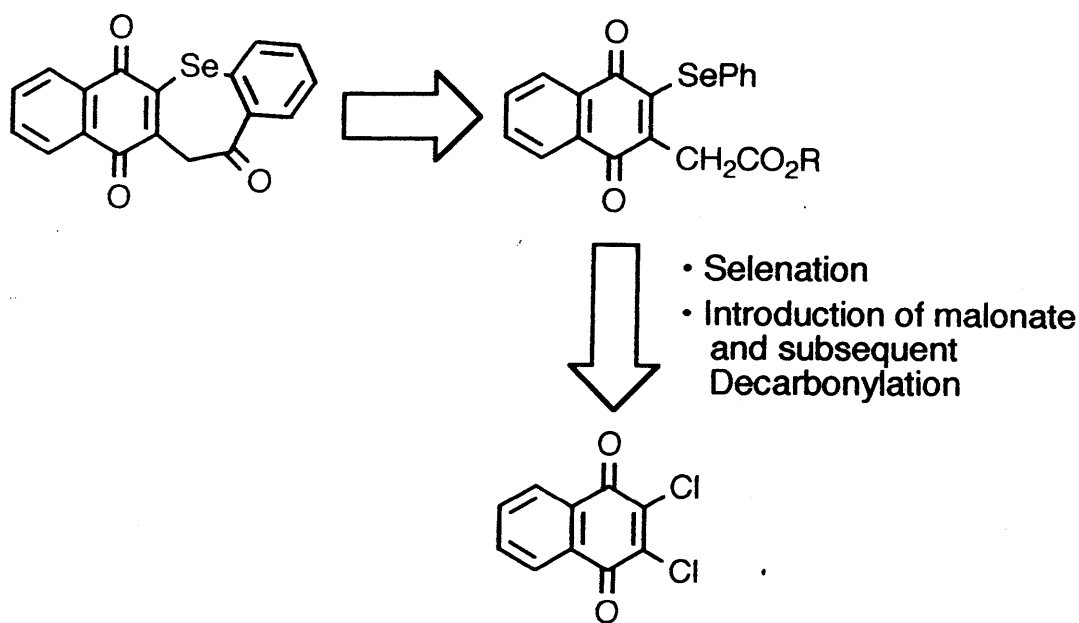


(図 12)

先に述べた方針に基いた逆合成経路を図13に示した。

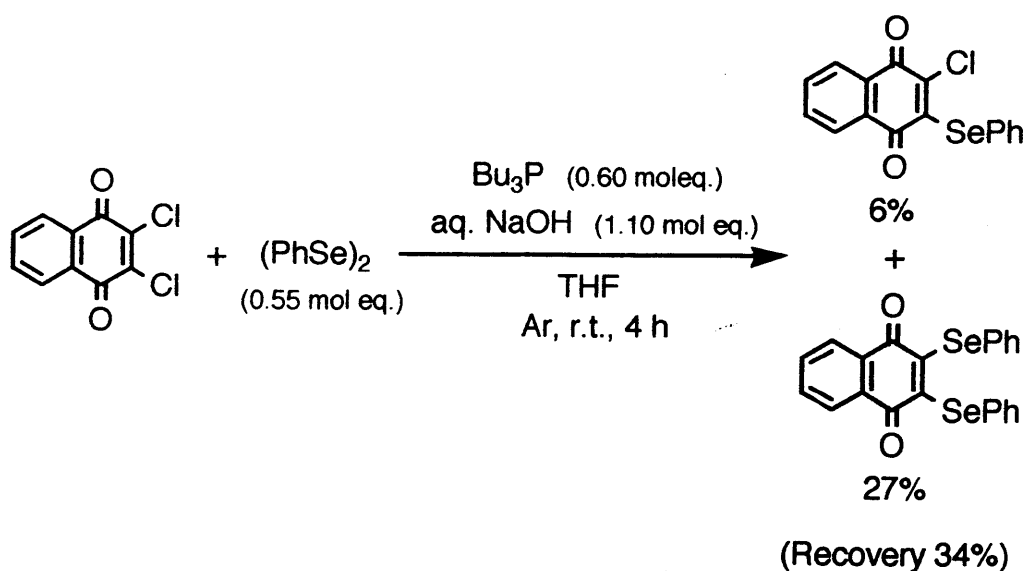
ベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピントリオン(37)を合成する上で必要となる中間体として(3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノ-2-イル)アセタートが考えられる。この化合物は1,4-ナフトキノにセレノ基および酢酸エステル残基を導入することによって得られる。第1章で述べたように、セレノ基はハロキノンをジセレニド、ホスフィン、アルカリと反応させることによりキノンへ導入できる。また、ハロキノンは、活性メチレン種であるマロン酸エステルアニオンとマイケル付加タイプの反応が進行することが知られていることから

61)、この方法によりマロン酸エステル部位を導入し、さらに脱炭酸することにより酢酸エステルに変換することができる。



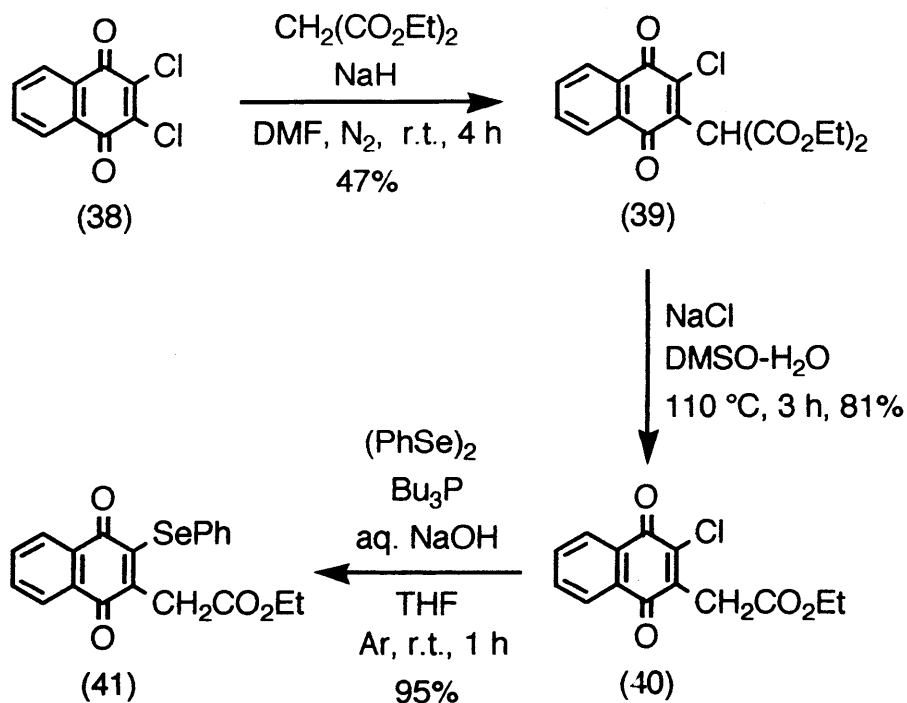
(図 13)

以上のことから、まず、セレネピノン化合物の前駆体となる(3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノ-2-イル)アセタートの合成を試みた。初めに、ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いて2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノンのセレノ化をおこなったが、導入されるセレノ基の数を制御することができず、目的とする2-クロロ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンを収率よく得ることができなかった(式 33)。



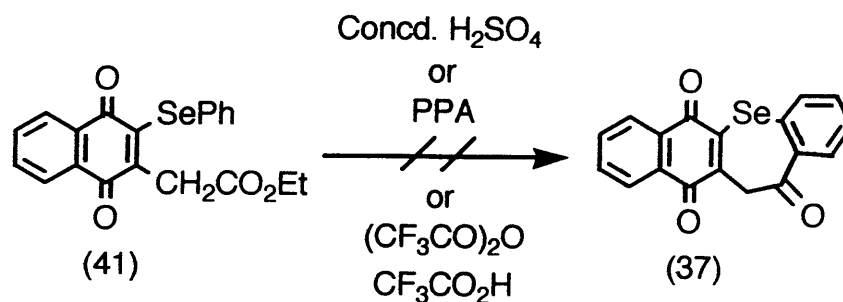
(式 33)

そこで、先にキノンにエステル残基を導入し、次いでセレン化を行った。ジエチル(3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル)マロネート⁶²⁾(39)は、Smithらの方法⁶¹⁾を参考にして、マロン酸ジエチルに水素化ナトリウムを作用させ、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ(38)と反応させることにより収率47%で得た。得られたマロネート体(39)を文献記載の方法⁶³⁾に従いDMSO-水中、塩化ナトリウムと110 °Cで3時間反応させたところ、エチル(3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル)アセタート(40)が収率81%で得られた。次に、得られた(クロロナフトキノニル)アセタート(40)のセレン化を以下のように行った。第1章で述べたようにジフェニルジセレニド(0.55モル当量)をトリブチルホスフィン(0.60モル当量)、10%NaOH水溶液(1.10モル当量)と室温で15分間処理してセレンラートイオンを調製し、クロロキノ(40)と1時間反応させることにより目的とするエチル(3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノ-2-イル)アセタート(41)を95%という高収率で得ることができた(式34)。

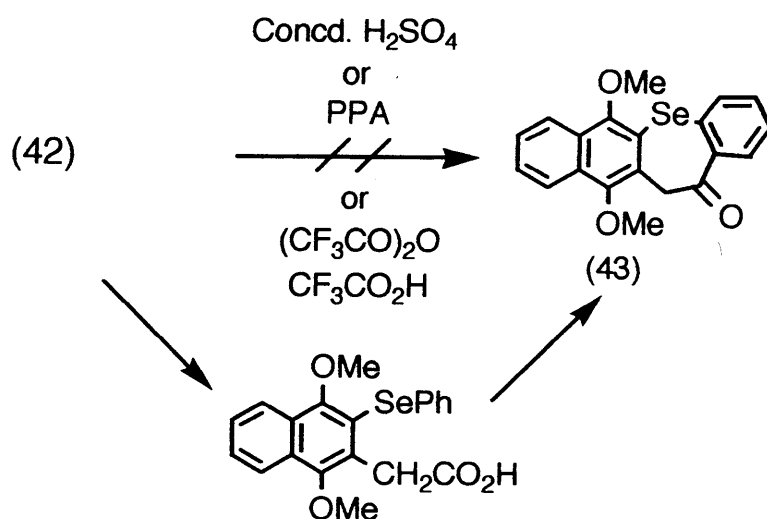
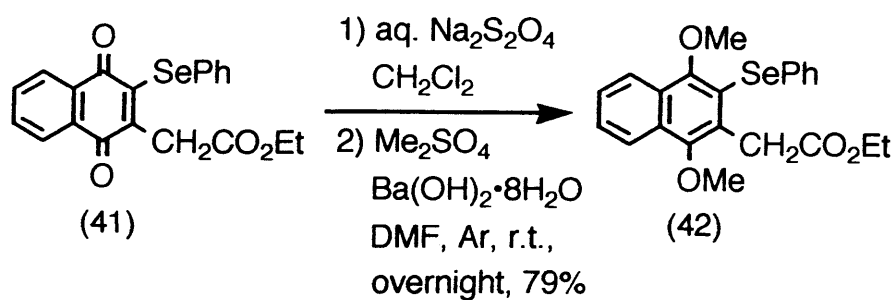


(式 34)

次に、(フェニルセレノナフトキノニル)アセタート(41)からベンゾナフトセレネピントリオン(37)への直接環化反応を検討した(式35)。

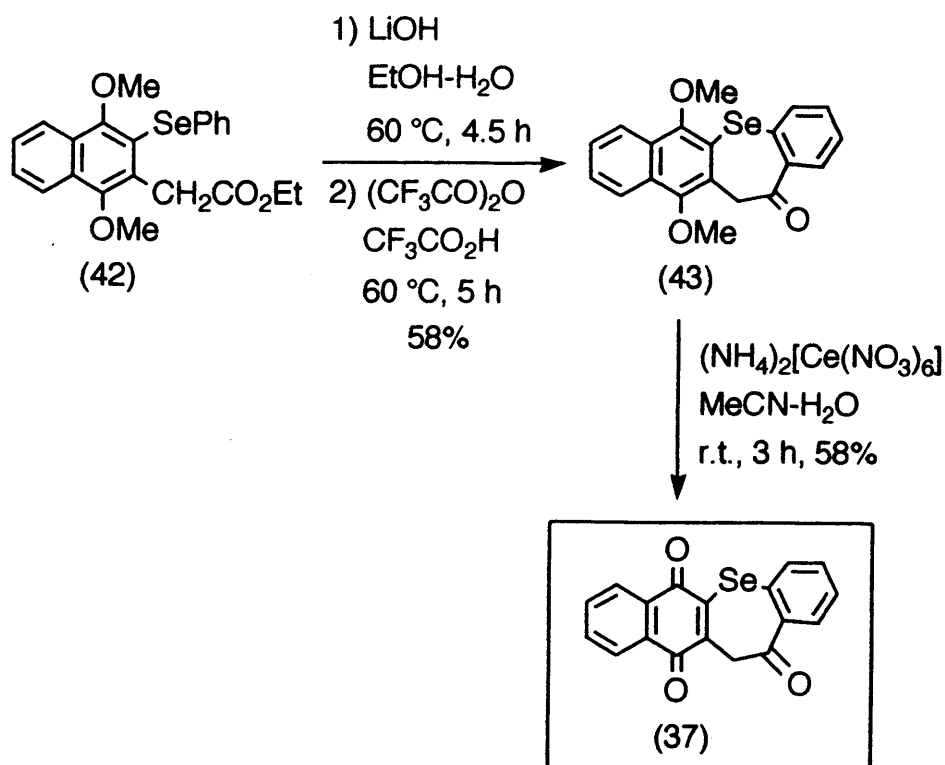


酸触媒として濃硫酸を用いて室温で6時間かくはんしたところ、閉環したセレネピノン化合物は全く得られず、TLC上で原点に残った多量の分解物とジセレニドだけがみとめられた。そのほかにもポリリン酸(rt→80 °C)や無水トリフルオロ酢酸-トリフルオロ酢酸(rt, overnight)を用いて環化反応を試みたがいずれも同定不可能な生成物と共にジセレニドが現れてしまった。すなわち、環化反応で用いた酸性条件下では炭素-セレン結合の切断およびキノン骨格の分解が起こってしまうと考えられる。そこで、酸に不安定なキノンを保護するために(41)をヒドロキノンビスエーテル体である1,4-ジメトキシナフタレンに変換した⁶⁴⁾。(フェニルセレノナフトキノニル)アセタート(41)をハイドロサルファイトナトリウムで還元することにより(ジヒドロキシフェニルセレノナフチル)アセタートに変換し、精製することなく水酸化バリウム存在下ジメチル硫酸で処理することにより⁶⁵⁾[ジメトキシ(フェニルセレノ)ナフチル]アセタート(42)が収率79%で得られた。得られた(セレノナフチル)アセタート(42)を無水トリフルオロ酢酸-トリフルオロ酢酸中、60 °Cで5時間反応させたが、閉環したジメトキシベンゾナフトセレネピノン(43)はほとんど得られなかった。また、その他に閉環反応をポリリン酸(rt→90 °C)や濃硫酸(rt)で試したが、この場合もセレノ基の脱離がみられた。そこで、より環化しやすいカルボン酸にしてから閉環させようと考えた⁶⁶⁾(式36)。



(式 36)

(セレノナフチル) アセタート (42) を水酸化リチウム-水-エタノール系で加水分解することによりカルボン酸に変換し、精製することなく無水トリフルオロ酢酸-トリフルオロ酢酸中、60℃で5時間反応させたところ、閉環したジメトキシベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピノン (43) が収率58%で得られた。得られたジメトキシベンゾナフトセレネピノン (43) を硝酸第二セリウムアンモニウム (CAN) で処理することにより酸化的にメチル基を脱離させ⁶⁷⁾、目的とするベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-6,11,13(12H)-トリオン (37) を収率58%で得ることができた (式 37)。

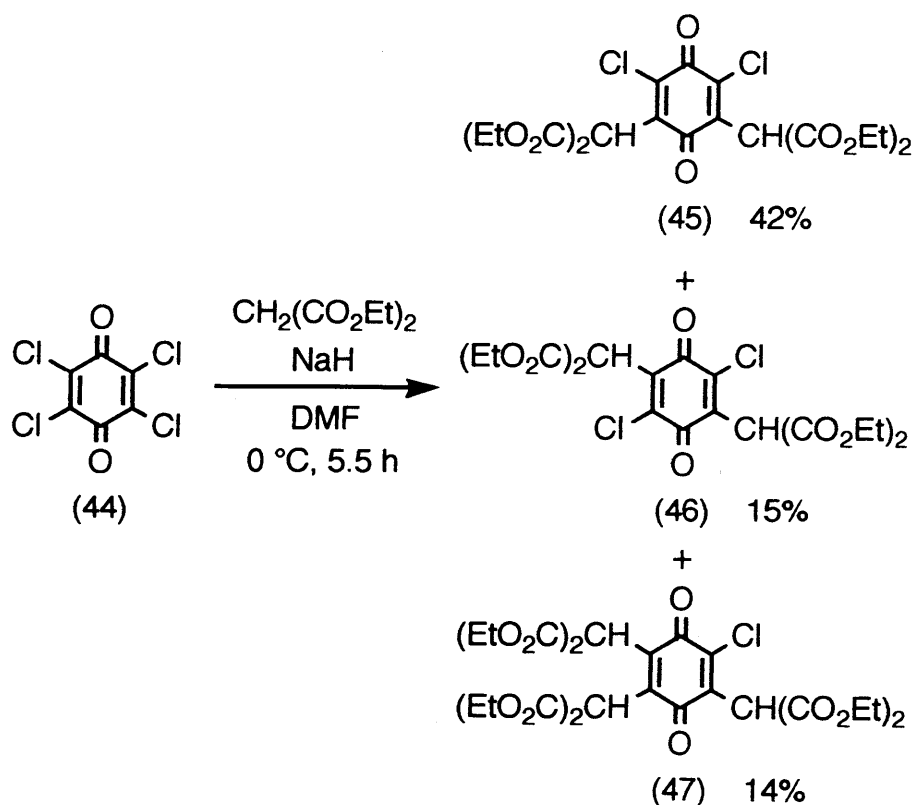


(式 37)

以上、ジクロロナフトキノンを出発してベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピ
 ントリオンに誘導した。次に、テトラクロロベンゾキノンのベンゾ[1,2-b
 :5,4-b']ビス[1]ベンゾセレネピントラオンの合成を検討した。

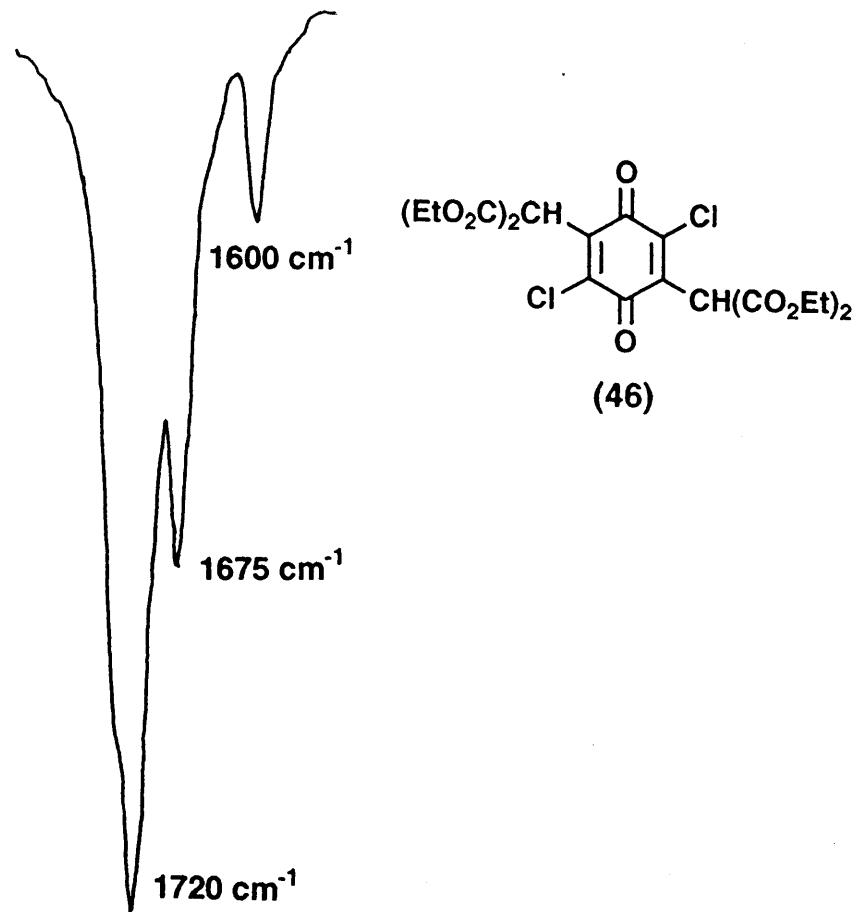
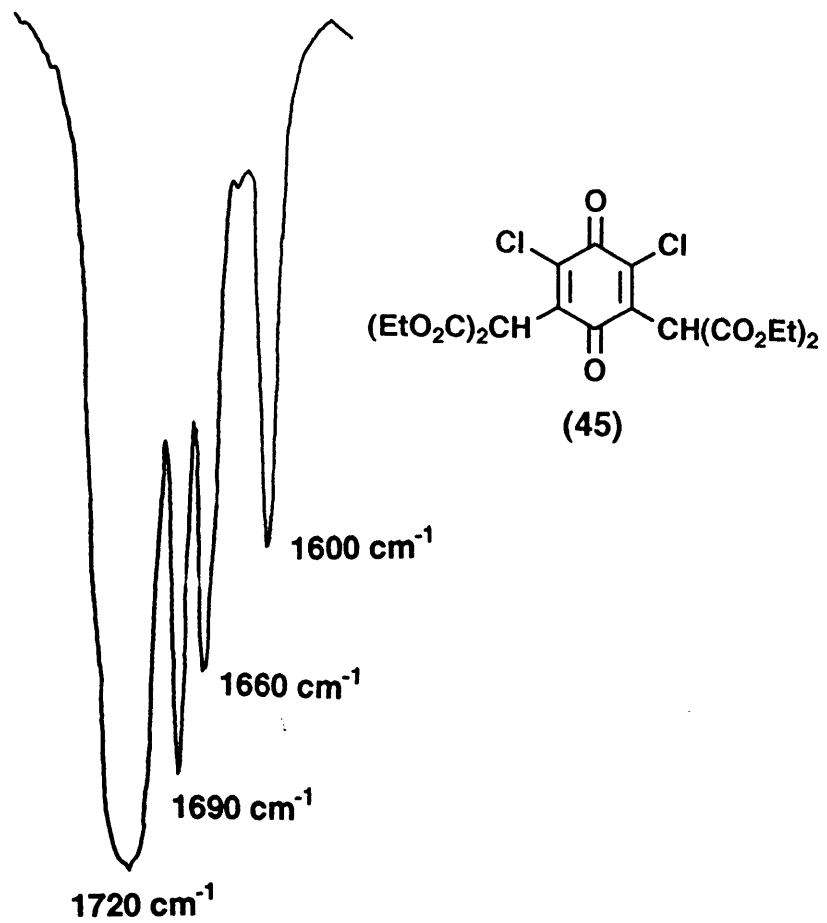
3-2. 6,14-ジメトキシベンゾ[1,2-b:5,4-b']ビス[1]ベンゾセレネピン-12,
16(13H, 15H)-ジオンの合成

ベンゾキノンにセレネピノン環が二つ縮合した形の新しい含セレン複素環化合物の構築を検討した。2,3,5,6-テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン(44)を5当量のマロン酸ジエチルアニオンとDMF中、0 °Cで反応させることにより二つの幾何異性体であるテトラエチル(ジクロロベンゾキノンジイル)ジマロナート(45)および(46)と3置換体であるヘキサエチル 2,3,5-(6-クロロ-1,4-ベンゾキノン-2,3,5-トリイル)トリマロナート(47)がそれぞれ42%、15%および14%の収率で得られた(式 38)。



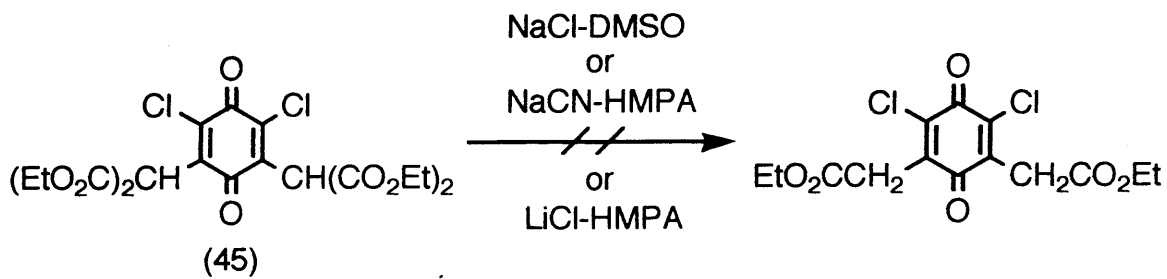
(式 38)

(45)のIRスペクトルをみると、カルボニル伸縮振動による吸収帯が1690と1660 cm^{-1} に現れていることから、二種類の異なるカルボニルが存在することを示している。一方、(46)のほうには1675 cm^{-1} にひとつだけカルボニ



ル伸縮振動の吸収帯が現れている（図 14）。以上のことから、(45)をテトラエチル(3,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノ-2,6-ジイル)ジマロナートであると、(46)をテトラエチル(3,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノ-2,5-ジイル)ジマロナート⁶⁸⁾であると帰属した。

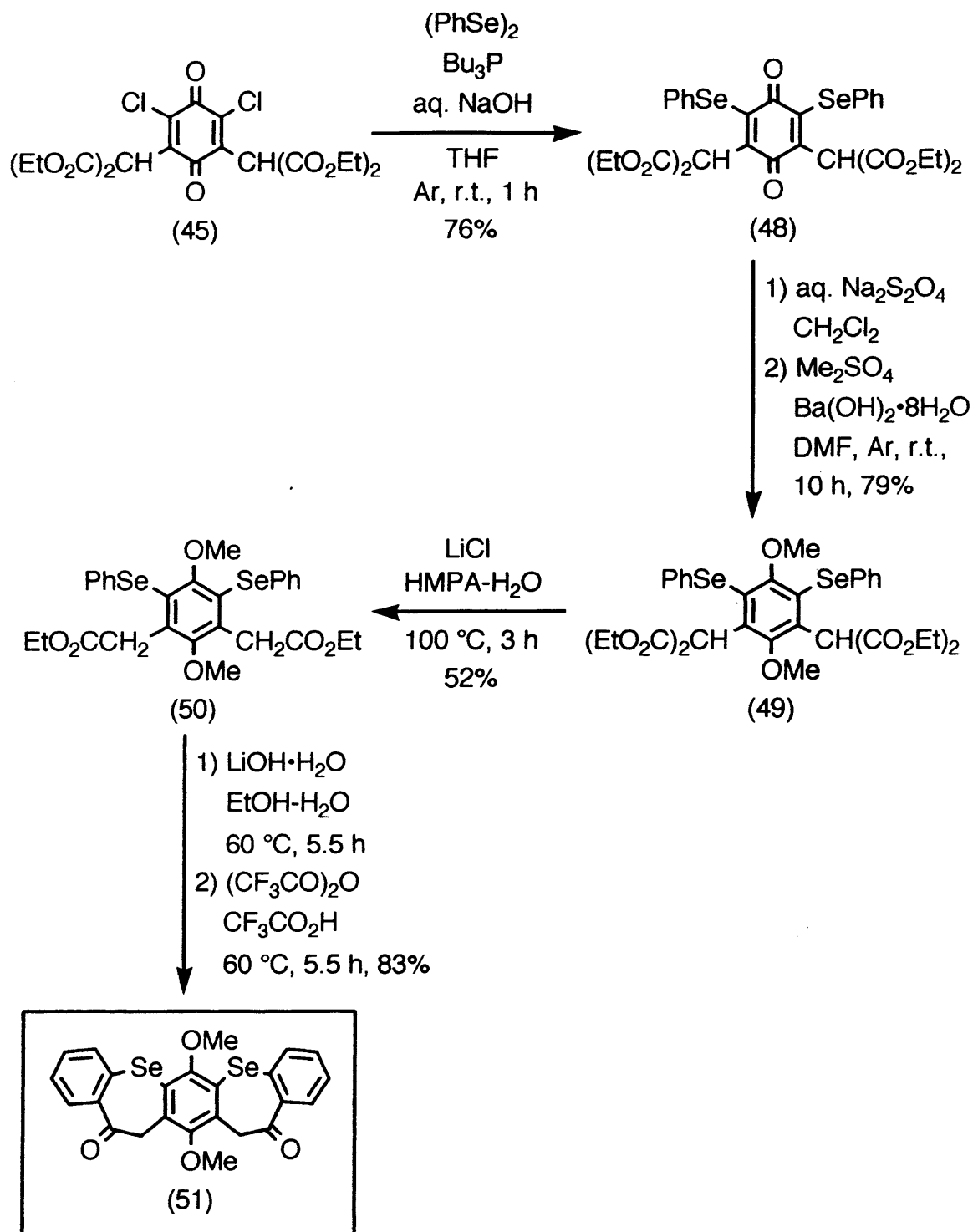
得られたテトラエチル(ジクロロベンゾキノンジイル)ジマロナート(45)を脱炭酸してアセタート体に変換するため塩化ナトリウムとDMSO中65°Cで3時間反応させたが基質が分解して系が複雑になってしまった。また、青酸ナトリウム-HMPA(rt, 4 days)、および塩化リチウム-HMPA(rt→50°C, 3 h)で処理したが、いずれも基質が分解してしまいアセタート体を得ることができなかった(式 39)。



そこで、先にセレン化、およびキノ-骨格の保護をしてから脱炭酸をした。

テトラエチル(ジクロロベンゾキノンジイル)ジマロナート(45)を1.10モル当量のジフェニルジセレニド、1.20モル当量のトリブチルホスフィン、2.20モル当量の水酸化ナトリウム水溶液で処理したところ、ジエチル[3,5-ビス(フェニルセレノ)-1,4-ベンゾキノ-2,6-ジイル]ジマロナート(48)が収率76%で得られた。得られた(ビスセレノベンゾキノンジイル)ジマロナート(48)を同様にしてヒドロサルファイトナトリウムで還元してヒドロキノ-とし、水酸化バリウム存在下、ジメチル硫酸と反応させることにより、テトラエチル[ジメトキシビス(フェニルセレノ)フェニレン]ジマロナート(49)が収率79%で得られた。ジマロナート体(49)をHMPA-水中、塩

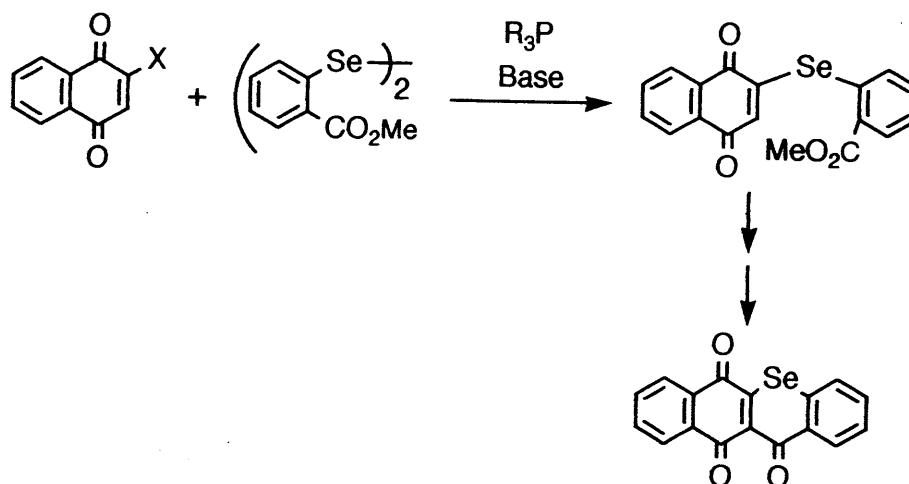
化リチウムと100 °Cで反応させることにより52%の収率で [ジメトキシビス (フェニルセレノ) フェニレン] ジアセタート (50) を得ることができた。得られたジアセタート (50) を同じく水酸化リチウム-エタノール-水系で加水分解してカルボン酸とした後、無水トリフルオロ酢酸-トリフルオロ酢酸中、60 °Cで12時間反応させることにより閉環した6,14-ジメトキシベンゾ [1,2-b:5,4-b'] ビス [1] ベンゾセレネピン-12,16 (13H, 15H)-ジオン (51) を収率83%で得ることができた。しかしながら、硝酸第二セリウムアンモニウムや 酸化銀 (II) -硝酸で処理しても脱メチル化したキノノイド化合物は得られなかった (式 40)。



(式 40)

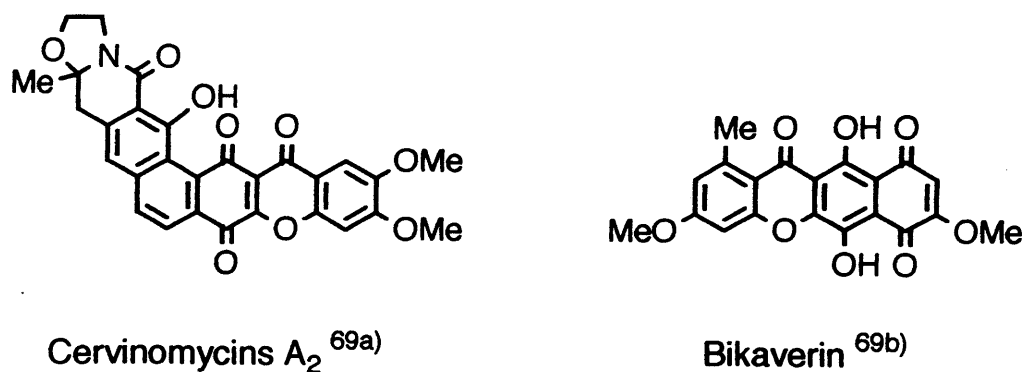
3-3. ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニドを用いたナフトキノンのセレノ化反応

前節までは、キノン類のセレノ化剤としてジフェニルジセレニドを用いてきたが、ここでは本セレノ化反応の適用範囲の拡張としてオルト位にメトキシカルボニル基を有するビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニドを用い、得られたセレノキノンから含セレン六員環構造を有するセレニノン類の合成について検討した。



すなわち、ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いて2-ハロキノンをセレノ化し、セレノ基側のエステル部位を利用して閉環することによりセレニノン化合物へ誘導しようと考えた。

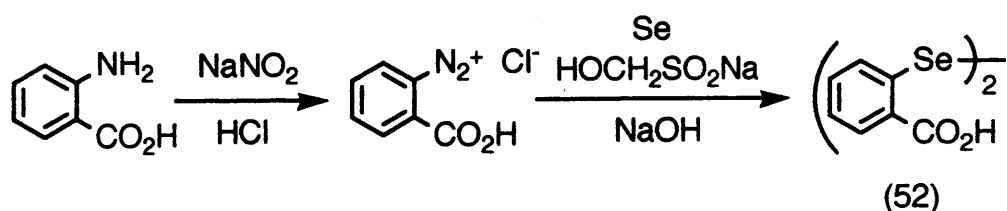
ここで得られてくるセレニノン化合物は、図15に示したような生理活性を有する xanthocycline⁶⁹⁾ の基本骨格のセレン類縁体でもあり大変興味深い。



(図 15)

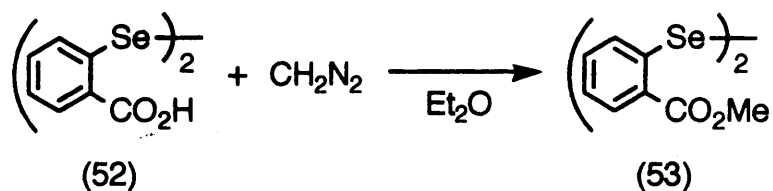
(1) 原料合成：ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)の
合成

ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)は、A. Ruwetら
の方法⁷⁰⁾によりo-アミノ安息香酸より2段階を経て合成した。まず、o-アミノ
安息香酸を濃塩酸中、亜硝酸ナトリウムを用いてジアゾ化し、別にセレン粉末
をホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの水溶液に
加えて調製した二セレン化ナトリウムにゆっくりと滴下して2,2'-ジセレノビス
安息香酸(52)を粗収率95%で得た(式41)。



(式41)

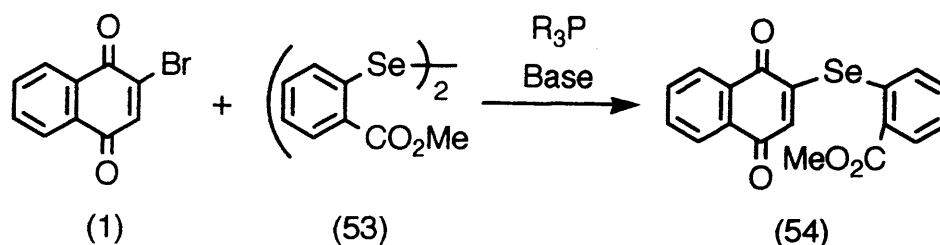
得られたジセレノビス安息香酸(52)をニトロソ尿素から調製したジアゾ
メタンと処理することによりメチルエステル化を行いビス(2-メトキシカルボ
ニルフェニル)ジセレニド(53)を収率46%で得た(式42)。



(式42)

(2) メトキシカルボニルフェニルセレノ-1,4-ナフトキノンの合成

まず初めに、反応基質として2-ブロモ-1,4-ナフトキノンの(1)を選び、ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)と各種ホスフィン、アルカリを用いたセレノ化反応について検討した(式43)。結果を表15に示す。



(式 43)

まず、ジフェニルジセレニドを用いるフェニルセレノ化反応の場合と同様にブロモナフトキノンの(1)に対して0.55モル当量のビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)を0.60モル当量のトリブチルホスフィン、1.10モル当量のNaOH水溶液で処理してブロモキノンの反応させたが、セレノ化体は得られず原料キノンのおよそ半分がほとんど残ってしまった(No. 1)。また、トリブチルホスフィンに換えてトリフェニルホスフィンを用いたがセレノキノンは得られなかった(No. 2)。そこで、各種ホスフィンについて検討したところ、トリフェニルホスファイトとクロロジフェニルホスフィンを用いた場合に共に28%という収率で2-[(メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノンの(54)が得られた(No. 3 および 4)。また、アルカリを水酸化リチウム一水和物に変え、その溶解性をあげるためにTHF-MeOH混合溶媒を用いて反応を行ったところ、トリフェニルホスファイトの場合にはブロモキノンはすぐに消失したがセレノキノンはほとんど得られなかった(No. 5)。しかし、クロロジフェニルホスフィンを用いた場合にはセレノ化体の収率が50%まで向上した(No. 6)。この際、ブロモキノンは分解せず42%で回収されたので、次にジセレニド、ホスフィン、アルカリの量をそれぞれ2倍にしてセレノ化を行

ったところセレノキノン(54)が収率81%で得られた(No. 7)。

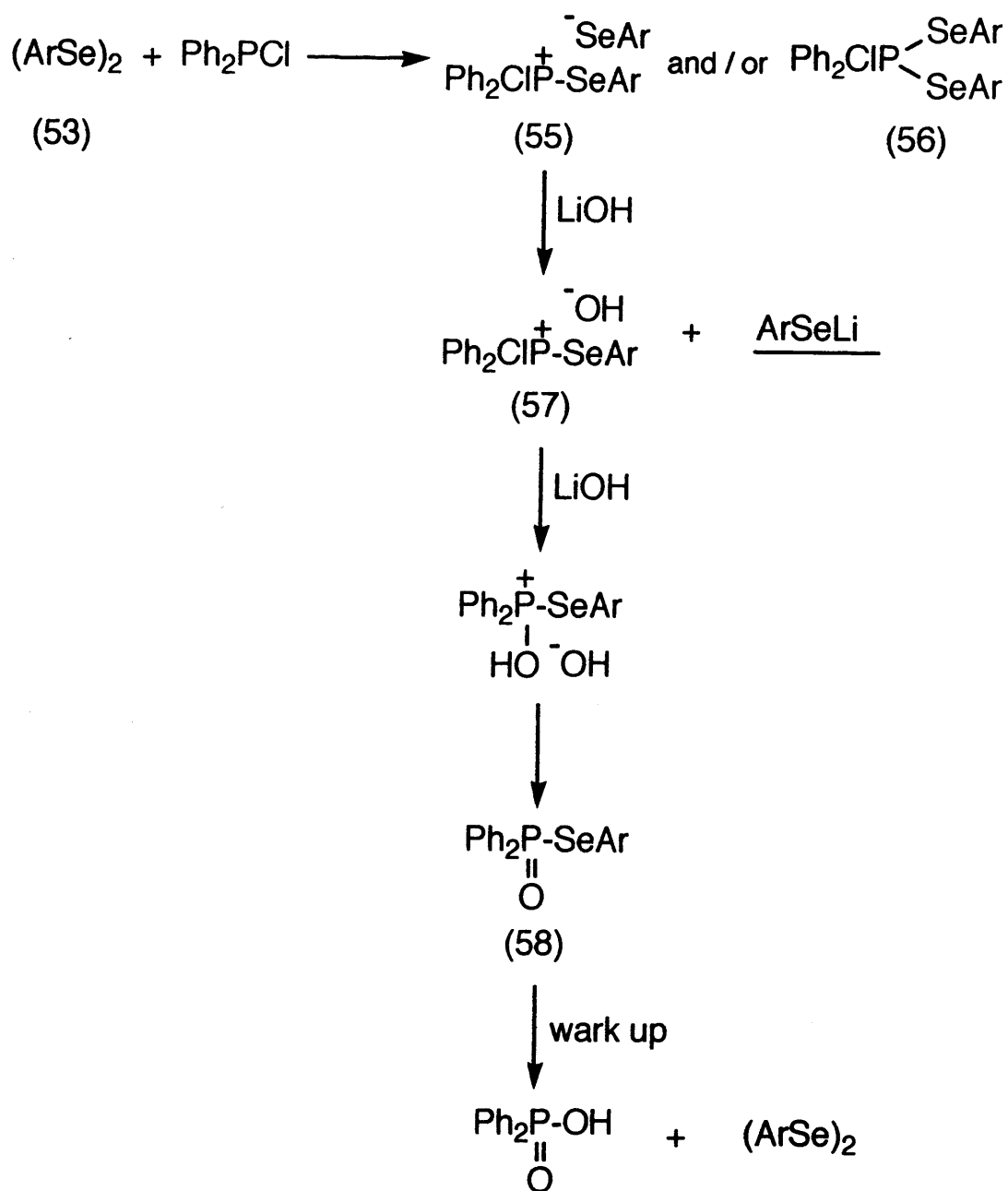
表 15 アリールセレノ-1,4-ナフトキノン(54)の合成

| No. | Diselenide (molar amount) | Phosphine (molar amount) | Alkaline (molar amount) | Reaction Conditions | Yield (%) |
|-----|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|--------------|
| 1 | (53) (0.55) | Bu ₃ P (0.60) | aq. NaOH (1.10) | THF, Ar, rt, 3 h | 0 |
| 2 | (53) (0.55) | Ph ₃ P (0.60) | aq. NaOH (1.10) | THF, Ar, rt, 2 h | 0 |
| 3 | (53) (0.55) | (PhO) ₃ P (0.60) | aq. NaOH (1.10) | THF, Ar, rt, 2 h | 28 |
| 4 | (53) (0.55) | Ph ₂ PCl (0.60) | aq. NaOH (1.10) | THF, Ar, rt, 2 h | 28 |
| 5 | (53) (0.55) | (PhO) ₃ P (0.60) | LiOH · H ₂ O (1.10) | THF-MeOH, Ar, rt, 30 min | trace |
| 6 | (53) (0.55) | Ph ₂ PCl (0.60) | LiOH · H ₂ O (1.10) | THF-MeOH, Ar, rt, 30 min | 50 |
| 7 | (53) (1.10) | Ph ₂ PCl (1.20) | LiOH · H ₂ O (2.20) | THF-MeOH, Ar, rt, 30 min | 81 |

(3) ジアリールジセレニド(53)を用いたセレノ化反応機構

このセレノ化反応の機構について考察し、図 16 に示した。まず、ジフェニルジセレニドの場合と同様に、ジアリールジセレニドにクロロジフェニルホスフィンのリン原子上の非共有電子対が求核的に攻撃してセレン-セレン結合を切断し、ホスホニウム塩(55)あるいは5価のリン化合物(56)になるものと考えられる。そこにアルカリが作用することにより1分子のセレノラートイ

オンとヒドロキシホスホニウム塩 (57) が発生するものと考えられる。しかしながら、生じたホスホニウム塩にもう 1 分子のアルカリが攻撃する際、セレンラートイオンが発生するのではなく塩化物イオンが脱離してしまい、ジフェニル (フェニルセレノ) ホスフィンオキシド (58) に変化してしまうのではないかと考えられる。このホスフィンオキシド (58) が系中から単離されなかったのは、後処理段階でホスフィン酸とジセレニドに変化してしまったからであると考えられる。



(図 16)

初めにジセレニドとホスフィンが反応する場合、リン原子の求核攻撃に始まると考えているが、クロロジフェニルホスフィンはトリブチルホスフィンに比べて求核性がかえって低下していると思われる。しかしながら、クロロジフェニルホスフィンのほうがうまく進行している。これは、3価のリン化合物が、① n電子供与体として求核反応を行うことだけでなく、② 3d空軌道が π 電子受容体となり $d\pi-p\pi$ 相互作用を可能とし、リン原子の原子価拡大が起こり、10電子を共有する5価のリン化合物になることもその還元力をもたらしているためと考えられる。事実、ピリジンN-オキシドの還元しやすさは、 $\text{Ph}_2\text{PCl} \gg (\text{PhO})_3\text{P} \gg \text{Ph}_3\text{P} > \text{Bu}_3\text{P}$ であると報告されており⁷¹⁾、この実験事実と一致している。

また、ホスフィンオキシド(58)にもう1分子のアルカリが作用すればもう1分子のセレノラートイオンが発生するのではないかと考えられ、実際、0.55モル当量のジセレニド、0.55モル当量のクロロジフェニルホスフィン、1.65モル当量のLiOHで反応を行ってみた。しかしこの場合、すぐにプロモキノンは消失したが、セレノキノンは33%しか得られなかった。

また、このセレノラートイオンの発生機構において反応活性種がホスフィン自体であるのかを調べるために最もよい収率のときと同じ条件下で、反応手順を変えてセレノ化反応を行ってみた。すなわち、初めにクロロジフェニルホスフィンと水酸化リチウムをTHF-MeOH中、5分間かくはんし、次いでジセレニド(53)を加えてさらに15分間かくはんしてセレノラートイオンを調製した。その反応混合物とプロモキノンを反応させたところセレノキノン(54)は得られたが、収率は45%と低下してしまった。また、 Ph_2PCl と $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を一晩反応させてからジセレニドを加えてセレノラートイオンを調製し、プロモキノンと反応させたところ、セレノナフトキノンの収率は18%とさらに低下した。この結果は、反応活性種は、ホスファイトやホスフィンがアルカリによって変化したものではなく、ホスフィン自身であることを示唆しているものと考えられる。

また、セレノラートイオンがうまく発生したのはアルカリをNaOHからLiOHに変えた影響も考えられたので、実際に、トリブチルホスフィンやトリフェニルホスフィンとLiOHを用いて反応を行ったが(rt, 2 h)、セレノキノンは全く得

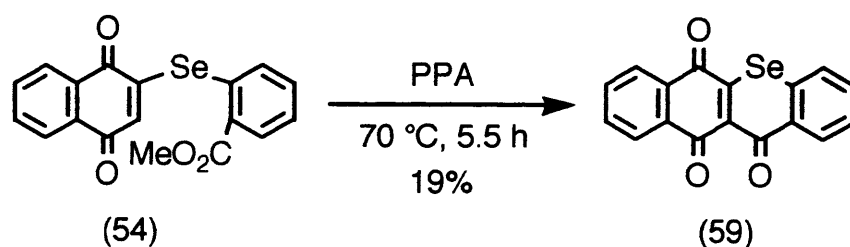
られなかった。以上の結果から、オルト位に電子吸引基であるメトキシカルボニル基がついているジセレニド(53)の場合、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンでは還元反応がうまく進行しなかったが、さらに還元力の強いクロロジフェニルホスフィンやトリフェニルホスファイトを用いることによってセレノラートイオンを発生することができた。

以上、セレニノン化合物の合成中間体となる2-[(2-メトキシカルボニルフェニル) セレノ] -1,4-ナフトキノン(54)の合成を検討した結果、ビス(メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)をクロロジフェニルホスフィン、水酸化リチウムで処理することにより効率的にアレーンセレノラートイオンが発生することがわかった。次に、得られたメトキシカルボニルフェニルセレノナフトキノン(54)を用いた新規骨格を有するセレニノン化合物の合成について検討した。

3-4. 12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6,11,12-トリオンの 合成

2-[(2-メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノン(54)を用いた新規骨格を有するセレニノン化合物の合成について述べる。

まず初めに、[(メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノン(54)のベンゾナフトセレニノン(59)への直接的な環化反応について検討した(式44)。

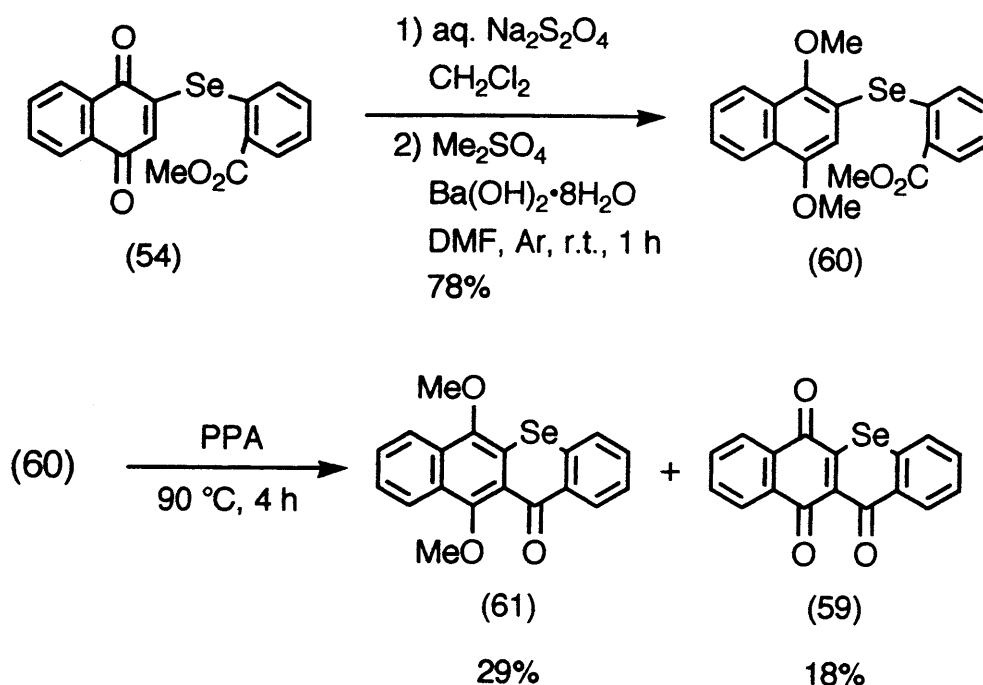


(式 44)

酸触媒として濃硫酸を用いて室温から80 °Cまで加熱したが、セレネピノンの合成の場合と同様に閉環したセレニノン化合物は全く得られず、TLC分析では、原点に残る多量の分解物とジセレニドだけがみられた。そこで次に、ポリリン酸中、70 °Cで5.5時間かくはんしたところベンゾナフトセレニノンは得られたが、その収率は19%と低かった。この場合にも多量の分解物とジセレニドが認められたので、環化反応に用いた酸性条件下ではセレン-炭素結合の開裂とキノン骨格の分解が起こったものと考えられる。

そこで、セレネピノンの場合と同様に、キノン骨格の保護を目的としてヒドロキノンビスエーテルに変換した。すなわち、メトキシカルボニルフェニルセレノナフトキノン(54)をヒドロサルファイトナトリウム水溶液で処理してヒドロキノンにした後、単離精製することなくDMF中、水酸化バリウムと硫酸ジメチルで処理することにより78%の収率でメチル2-(1,4-ジメトキシ-2-ナフチルセレノ)ベンゾアート(60)を得た。次に、得られたジメトキシナ

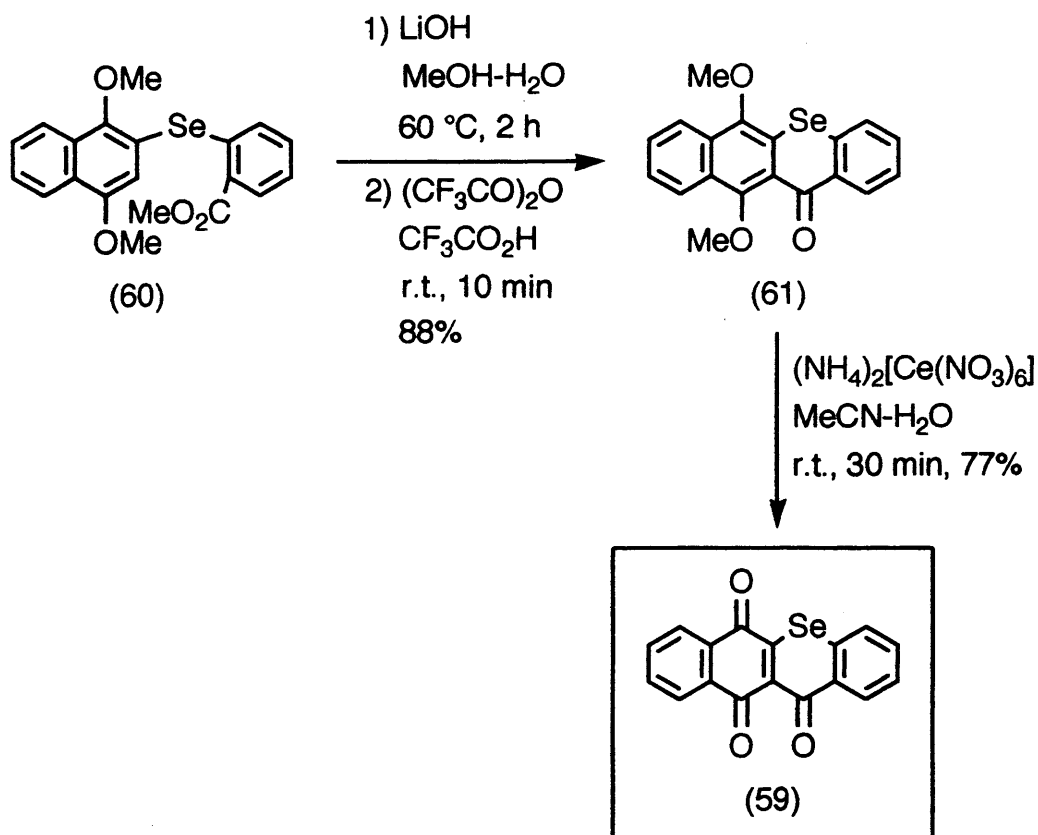
フタレン(60)を直接閉環することによりセレニノン骨格の構築を試みた。(60)をポリリン酸中、90 °Cで4時間かくはんしたところ、ジメトキシベンゾナフトセレニノン(61)が29%の収率で得られた。またこの際、さらにメチル基が脱離してキノン型になったベンゾナフトセレニントリオン(59)も収率18%で得られた(式45)。また、その他に濃硫酸(-10 °C)、トリフルオロメタンスルホン酸(rt→80 °C)、トリフルオロ酢酸(80 °C)を用いて環化を試みたが、セレニノン化合物は得られなかった。



(式 45)

そこで、より環化反応が容易に進行するカルボン酸に変換した。すなわち、エステル(60)を水酸化リチウムと水性メタノール中、60 °Cで処理してカルボン酸とし、単離精製することなく無水トリフルオロ酢酸-トリフルオロ酢酸中、室温で15分間放置したところ、ジメトキシベンゾナフトセレニノン(61)が88%の収率で得られた。この際、ベンゾナフトセレニントリオン(59)も収率2%で得られた。得られたジメトキシベンゾナフトセレニノン(61)を硝酸第二セリウムアンモニウムと水性アセトニトリル中処理することによりメチル基を酸化的に脱離させ、目的とするベンゾナフトセレニントリオン(59)を

収率77%で得た(式 46)。

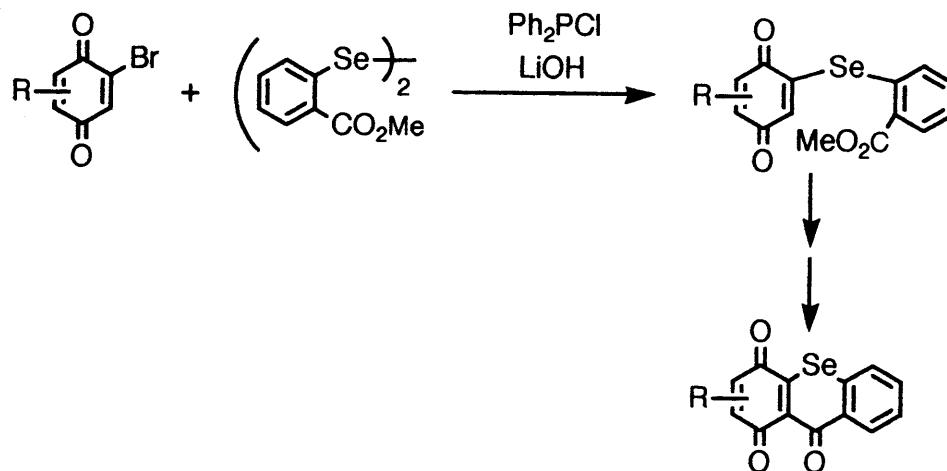


(式 46)

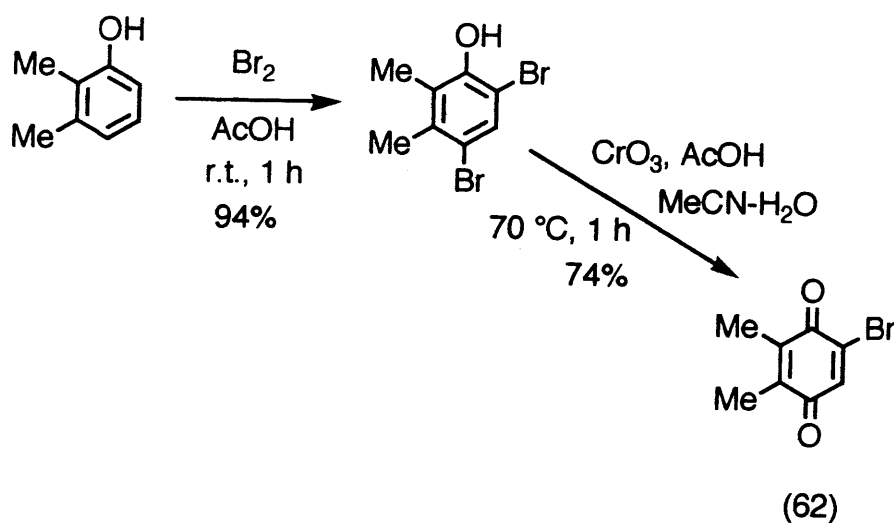
以上、メトキシカルボニル基を有するジアリールジセレニドを用いてプロモナフトキノンをセレノ化し、得られたアリールセレノ-1,4-ナフトキノンを出発として酸性下で閉環させることにより新規骨格を有するベンゾナフトセレニントリオンを合成した。次に、プロモベンゾキノノンからセレノ化および環化を経てジベンゾ[b, e]セレニントリオンの合成を試みた。

3-5. 10-ジベンゾ [b, e]セレニン-10-オンの合成

ブロモベンゾキノンからセレノ化および環化を経てジベンゾ [b, e]セレニトリオンの合成を試みた。



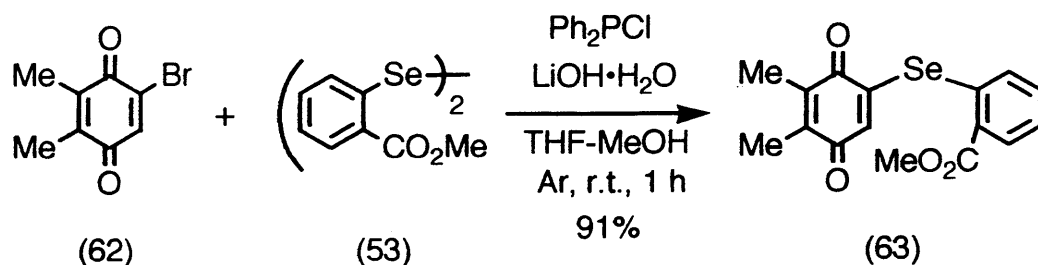
出発原料の6-ブロモ-2,3-ジメチル-1,4-ベンゾキノン (62) は2,3-ジメチルフェノールから臭素化および酸化の2段階で合成した (式 47)。



(式 47)

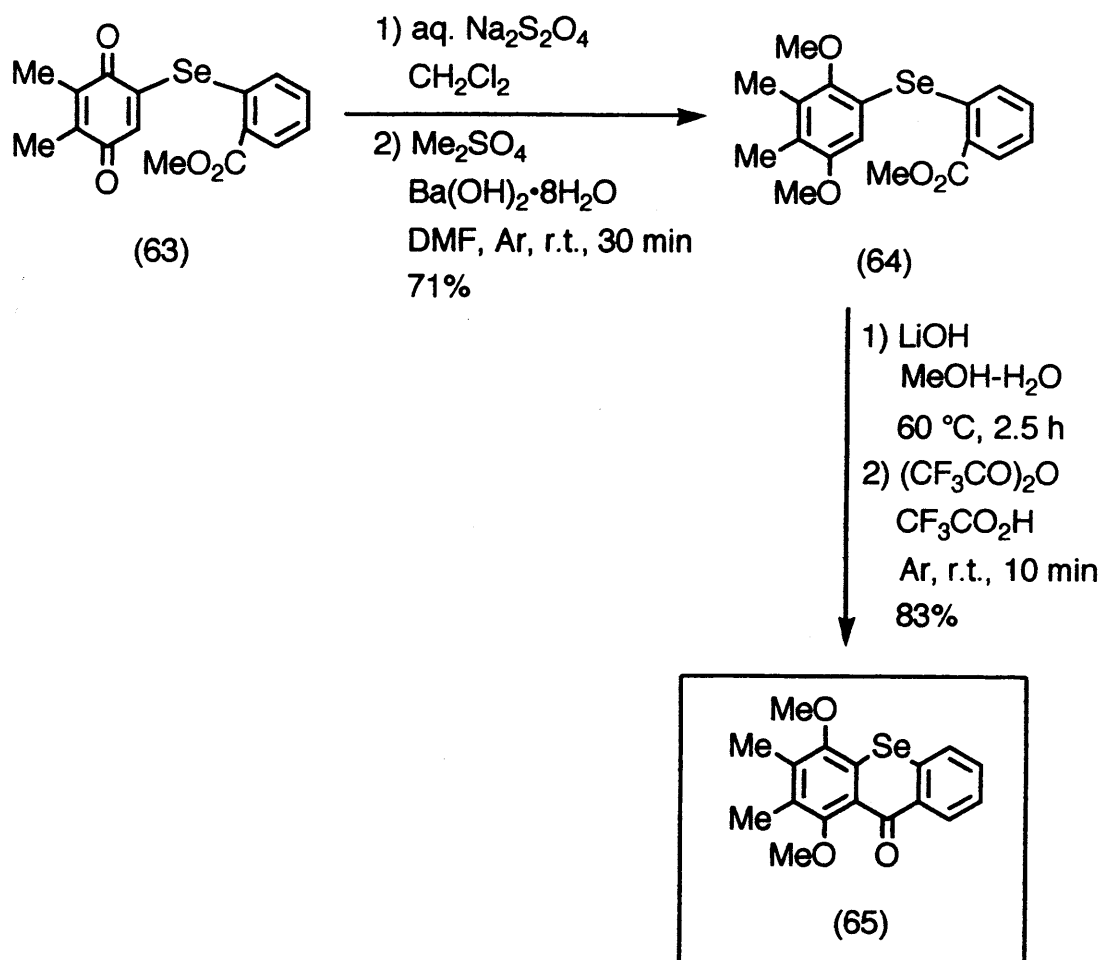
得られたブロモジメチルベンゾキノン (62) を1.50モル当量のビス (2-メトキシカルボニルフェニル) ジセレニド (53) と3.00モル当量のクロロジフェニルホスフィンおよび3.00モル当量の水酸化リチウムで処理したところ、メ

チル2- [(4,5-ジメトキシ-3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエニル) セレノ] ベンゾアート (63) を収率91%で得ることができた (式 48)。



(式 48)

セレノベンゾアート (63) をベンゾナフトセレニントリオンの場合と同様に、ハイドロサルファイトナトリウムで還元して2-アリアルセレノヒドロベンゾキノンとし、単離精製することなく水酸化バリウム存在下、ジメチル硫酸と処理してメチル2- [(2,5-ジメトキシ-3,4-ジメチルフェニル) セレノ] ベンゾアート (64) を71%で得た。ジメトキシフェニルセレノベンゾアート (64) を水酸化リチウム-水系でアルカリ加水分解してカルボン酸とし、次いで無水トリフルオロ酢酸-トリフルオロ酢酸で処理することにより1,4-ジメトキシ-2,3-ジメチル-10H-ジベンゾ [b, e] セレニン-10-オン (65) が収率83%で得られた (式 49)。しかしながら、ジメトキシジベンゾセレニノン (65) を硝酸第二セリウムアンモニウムや酸化銀 (II) -硝酸で処理しても脱メチル化したキノイド化合物は得られなかった。



(式 49)

3-6. まとめ

第3章では、ジフェニルジセレニド、トリブチルホスフィン、NaOH水溶液の三成分系による新しいセレノ化法を含セレン複素環化合物の合成に応用した。

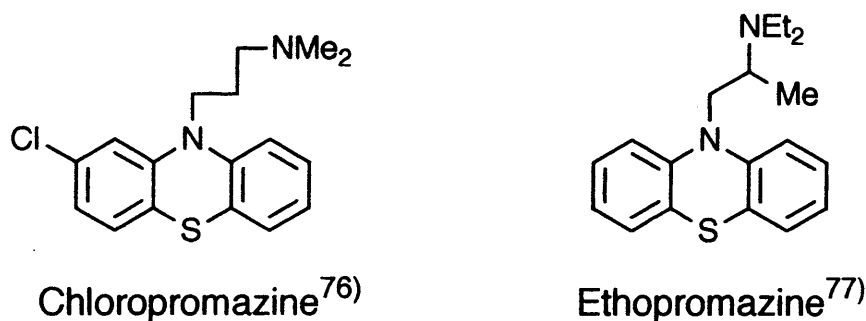
エステル残基を有するクロロキノンを効率よくセレノ化し、相当するセレノキノンを高収率で得ることができた。しかし、セレネピノン化合物へ閉環させる場合に、酸触媒によるキノノイド骨格の分解と炭素-セレン結合の開裂がみられ、反応基質および環化条件の検討が必要になった。そこで、キノンの保護としてヒドロキノンビスエーテルに変換し、環化の反応性を上げるためにエステルをカルボン酸にして無水トリフルオロ酢酸で処理することにより、効率よくセレネピノン骨格を構築することができた。

また、セレニノン化合物を合成するために、新セレノ化法を電子吸引基であるメトキシカルボニル基を有するジアリールジセレニドにも適用した。ホスフィンとしてクロロジフェニルホスフィンを、アルカリとして水酸化リチウムを使用することにより効率よくアレーンセレノラートイオンが発生することをみだし、相当するアリールセレノキノンを高収率で得られた。この場合にはセレノ基側のエステル残基を用い、セレネピノン化合物の場合と同様に酸触媒下で閉環して新規セレニノン化合物を合成することができた。

第4章 新規セレナジン、チアジン化合物の合成

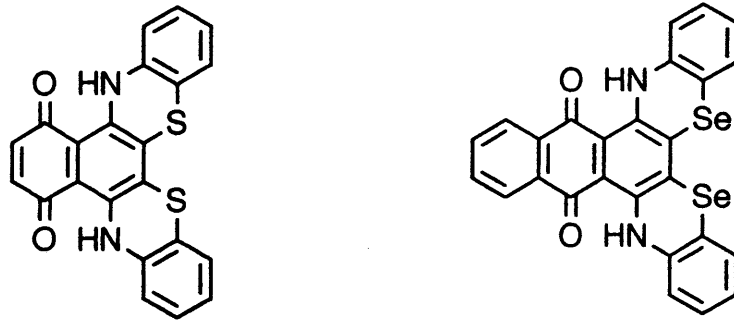
序

チアジン化合物には生理活性を示すものが多く知られており、医薬、農薬、染料等に広く用いられている。なかでもフェノチアジンは1883年にBerntshenにより発見され⁷²⁾、その後膨大な研究がなされた⁷³⁾。例えば、有名なメチレンブルーのような複塩類は、染料や細菌の染色剤および酸化還元指示薬として知られており、また、その他の誘導体が酸化防止剤⁷⁴⁾や駆虫剤⁷⁵⁾として報告されてきた。さらに、フェノチアジン類のN-アルキル化によって薬理として重要な基質が提出され、精神安定剤であるChloropromazine⁷⁶⁾や抗パーキンソン氏病を示すEthopropazine⁷⁷⁾などが出現した(図 17)。



(図 17)

またさらに、近年の情報の多用化および膨大化に伴い高密度大容量記録方式として光ディスクメモリーが重要視されており、それに使用される半導体レーザー感光性色素の開発が急がれている⁷⁸⁾。半導体レーザー感光性色素はその性質として近赤外領域に吸収を持つ必要があり、硫黄やセレン原子を含んだ複素環系色素は一般に深色性を示すことから以下に示したようなチアジン⁷⁹⁾、セレナジン化合物⁸⁰⁾が近赤外吸収色素として盛んに研究されている(図 18)。



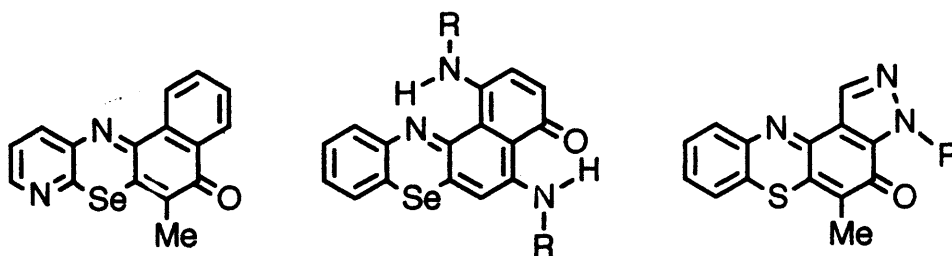
(図 18)

以上のことから、生理活性物質に見いだされ、機能性色素としても期待されるセレナジン、チアジン化合物に注目し、それらの新規骨格の合成を行った。

ピリジン環を有するセレナジン化合物を合成するために、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系によるセレノラートイオンの新しい発生法をビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニドにも適用した。発生した3-アミノ-2-ピリジンセレノラートイオンをハロキノンと反応させることによりキノンへのセレノ基の導入およびキノンカルボニル基とアミノ基の縮合を行い、一挙にセレナジン環を構築して5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンの合成を行った。

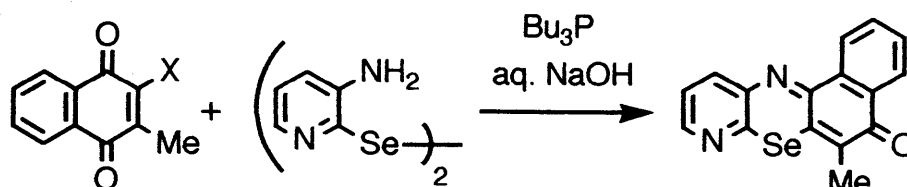
また、セレノ化剤として2-アミノベンゼンセレノラート亜鉛塩を用い、ハロ-1,5-ナフトキノンと反応させることにより近赤外領域に吸収極大を示す4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンを合成した。

また、1H-インダゾール-4,7-ジオンに2-アミノベンゼンチオールを反応させることにより含窒素五員環を有する4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンの合成を行った。



4-1. ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニドを用いた5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンの合成

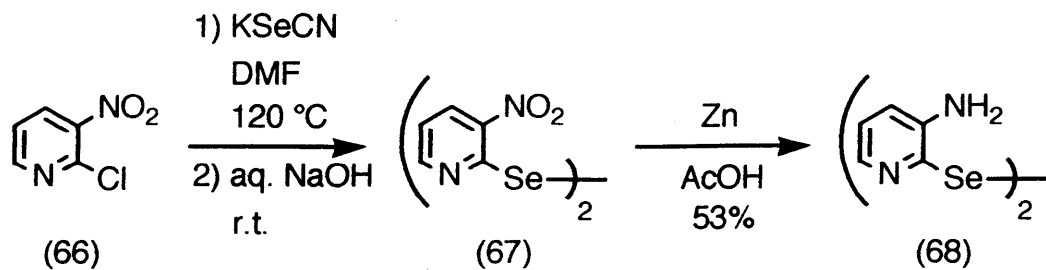
2位にアミノ基を有するジピリジルジセレニド、ホスフィン、アルカリによるセレノ化法をキーステップとしてナフトピリドセレナジンの合成を検討した。



ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニドをホスフィン、アルカリで処理してピリジンセレノラートイオンを発生させ、ハロキノンと反応させることにより5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンに誘導した。この反応は、セレノ化およびアミノ基とキノンカルボニル基との縮合が同時に進行し、一挙にセレナジン骨格を構築するものである。

(1) 原料合成：ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)の合成

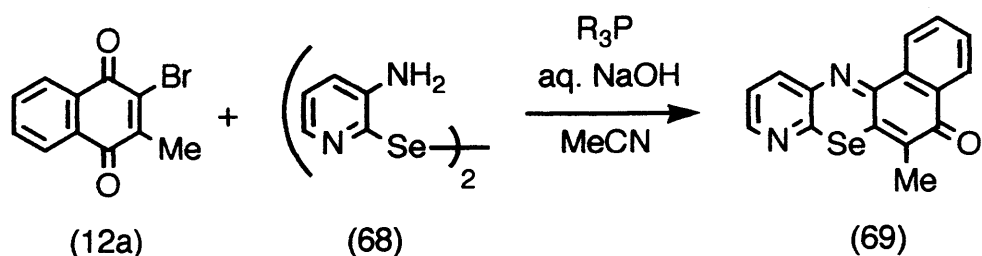
ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)は、2-クロロ-3-ニトロピリジン(66)から2段階で合成した。クロロニトロピリジン(66)をセレノシアン酸カリウムとDMF中、 120°C で8時間加熱し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて室温でかくはんすることによりビス(ニトロピリジル)ジセレニド(67)を得た。次いで、それを精製することなく氷酢酸に溶解し、亜鉛粉末を加えて 60°C で4時間かくはんしたところ、ビス(アミノピリジル)ジセレニド(68)が収率53%で得られた(式50)。



(式 50)

(2) ビス(アミノピリジル)ジセレニドを用いたセレナジン化合物の合成

まず始めに、基質として2-ブロモ-3-メチル-1,4-ナフトキノ²⁶⁾(12a)を選び、反応を試みた。ブロモメチルキノンに対して0.58モル当量のビス(アミノピリジル)ジセレニド(68)と1.25モル当量のトリフェニルホスフィンをアセトニトリル中、アルゴン雰囲気下、室温で5分間激しくかくはんし、そこに1.08モル当量のNaOH水溶液を加えてさらに15分間かくはんした。このようにして調製した3-アミノ-2-ピリジンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液に、ブロモメチルナフトキノン(12a)を室温に加え、そのまま40分間かくはんしたところ、セレノ化反応およびアミノ基とカルボニル基との縮合反応が進行し、新規骨格を有する6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(69)が収率91%で得られた(式51)。



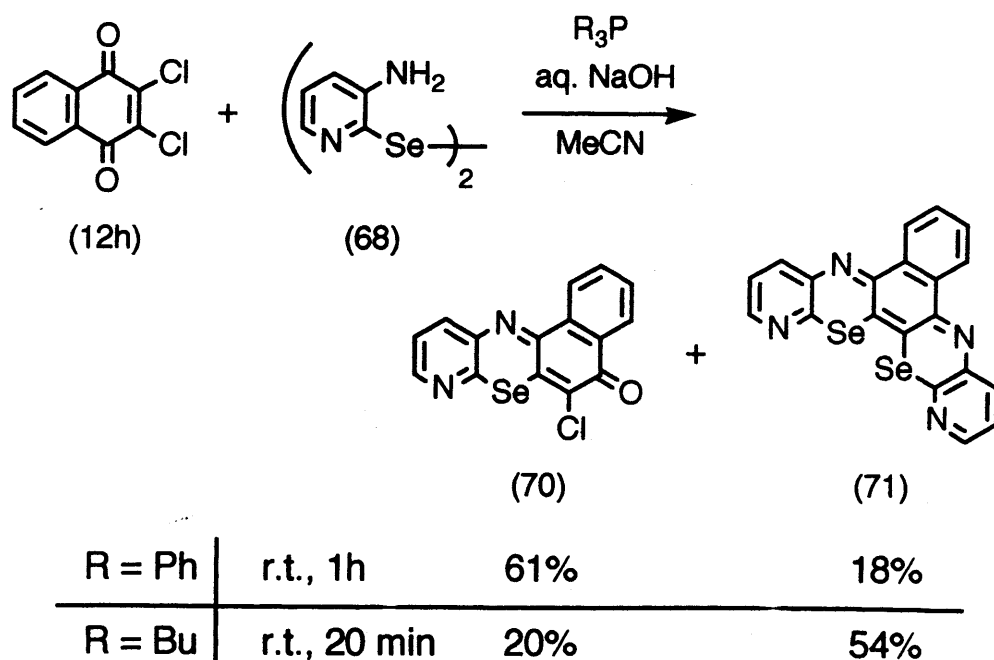
R = Ph, r.t., 40 min 91%

R = Bu, r.t., 15 min 93%

(式 51)

また、トリフェニルホスフィンの代わりにトリブチルホスフィンを用いて反応を試みた。0.58モル当量のビス(アミノピリジル)ジセレニド(68)を1.25モル当量のトリブチルホスフィンと1.08モル当量のNaOH水溶液で処理し、プロモメチルナフトキノン(12a)と反応させたところ(室温、15分間)、同じくメチルナフトピリドセレナジン(69)が収率93%で得られた。

つぎに、ジハロ-1,4-ナフトキノンである2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン(12h)を用いてセレナジン合成を試みた。ジクロロキノンに対して0.69モル当量のジピリジルジセレニド(68)、1.46モル当量のトリフェニルホスフィンおよび1.15モル当量のNaOH水溶液からピリジンセレノラートイオンを調製し、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン(12h)と反応させることによって、セレナジン環が一つ縮合したかたちの6-クロロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(70)と二つ縮合したピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン(71)がそれぞれ収率61%と18%で得られた。この反応をトリブチルホスフィンで行ったところ、ナフトピリドセレナジン(70)とピリドピリドセレナジノナフトセレナジン(71)がそれぞれ20%および54%の収率で得られた(式52)。

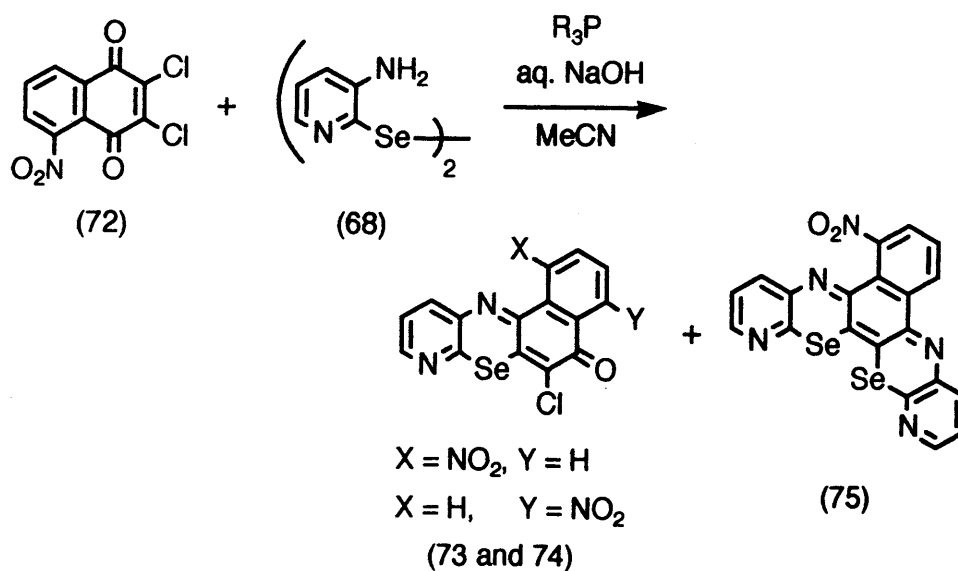


(式 52)

以上の結果、用いたホスフィンによって優先して生成するセレナジンが異なってくるのがわかった。これは、ホスフィン間の還元力の差によるものと考えられる。すなわち、トリフェニルホスフィンに比べてトリブチルホスフィンのほうがより高い還元能力をもつため、セレノラートイオンがすばやく生成して系中におけるセレノラートイオンの濃度が高くなり、優先的にジセレノ体までセレノ化が進行する結果、ピリドピリドセレナジノナフトセレナジン(71)の収率が高くなるものと考えられる。(実際に、 Bu_3P の場合、反応時間は20分間であるが、 Ph_3P の場合は1時間を要している。)

4-2. セレナジンの構造決定

2,3-ジクロロ-5-ニトロ-1,4-ナフトキノン⁸¹⁾ (72) を用いてセレナジン環の合成を行った。ジクロロニトロナフトキノン (72) を0.68モル当量のビス(アミノピリジル)ジセレニド、1.45モル当量のトリフェニルホスフィンおよび1.14モル当量のNaOH水溶液で処理し、得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:1)によって精製したところ、まず、セレナジン環が一つ縮合したクロロニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(73および74)が溶出し、それぞれ収率47%および19%で得られた。次に、セレナジン環が二つ縮合した6-ニトロピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン(75)が溶出し、収率17%で得られた。また、ホスフィンとしてトリブチルホスフィンを用いたところ、(73)と(74)がそれぞれ収率30%および18%で、(75)が40%で得られた(式53)。この場合にも、用いたホスフィンの種類により主に生成してくるセレナジンが異なり、トリブチルホスフィンを用いるとジセレノ化体(75)の収率が多くなっている。

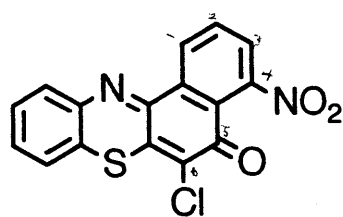


| | | (73) | (74) | (75) |
|--------|--------------|------|------|------|
| R = Ph | r.t., 40 min | 47% | 19% | 17% |
| R = Bu | r.t., 40 min | 30% | 18% | 40% |

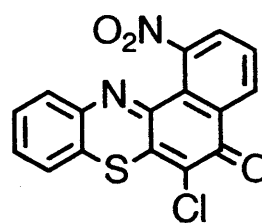
(式 53)

しかし、2種類の位置異性体であるクロロニトロナフトピリドセレナジノン(73)と(74)は、その構造をそれらのスペクトルデータから決定することはできなかった。そこで、(73)と(74)を構造がすでに既知である化合物に誘導することによって、ニトロ基の位置を決定し、構造の帰属を行った。

構造決定を行うための鍵化合物として6-クロロ-4-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾(76)と6-クロロ-1-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾(77)を選んだ。

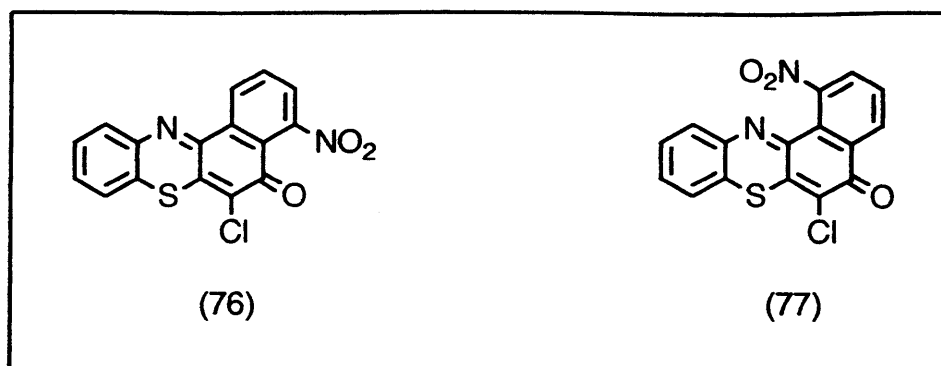


(76)

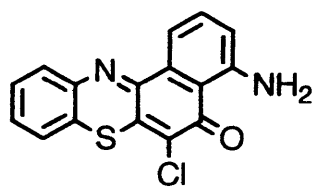


(77)

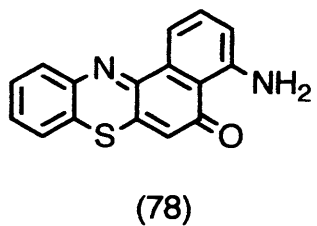
これらフェノチアジンの構造はすでに決定されている。すなわち、クロロニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン(76)および(77)を塩酸中、塩化第一スズによって還元してアミノ化体とし、次いで、ヒドロサルファイトナトリウムで処理することにより脱塩素化してアミノ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン(78)および(79)に誘導した。これらは、構造の知られている2-アミノ-8-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノ⁸³⁾と2-アミノベンゼンチオールから得られる1-アミノ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オンとスペクトルデータなどを比較することによりその構造が決定されている(図19)。



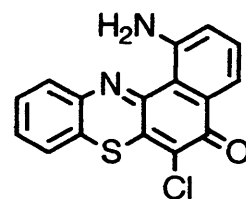
↓ Reduction



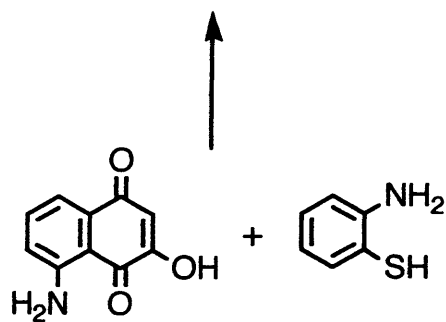
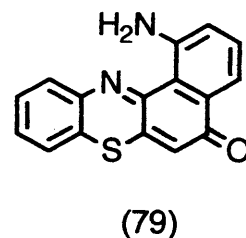
↓ Dechlorination



↓ Reduction



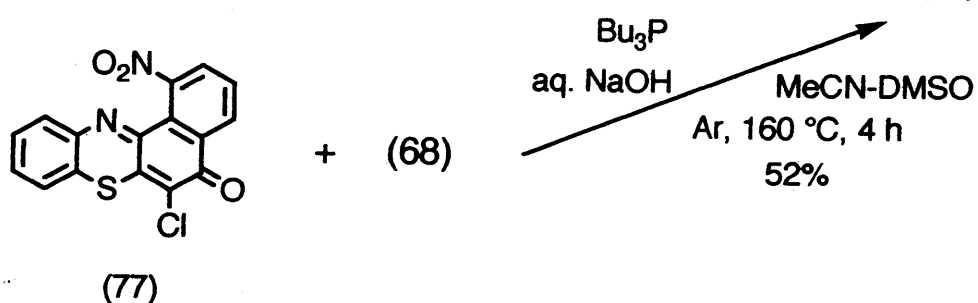
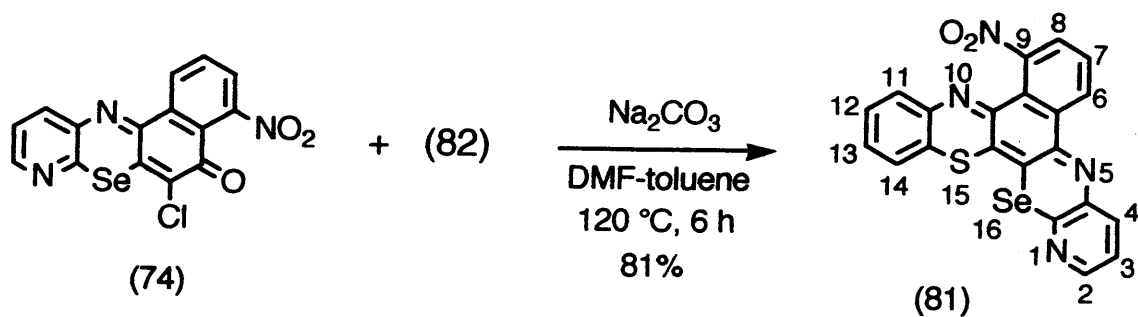
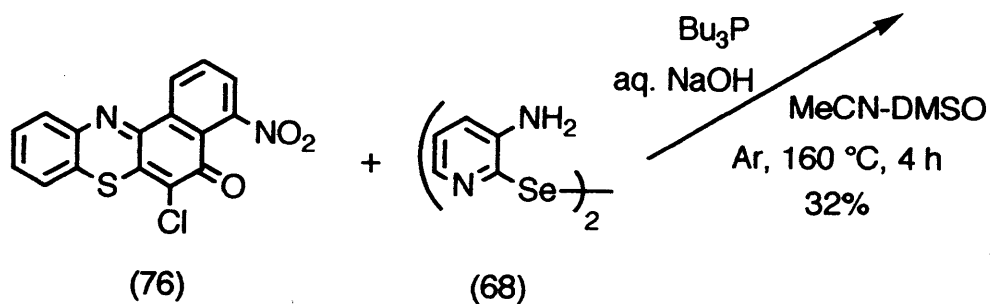
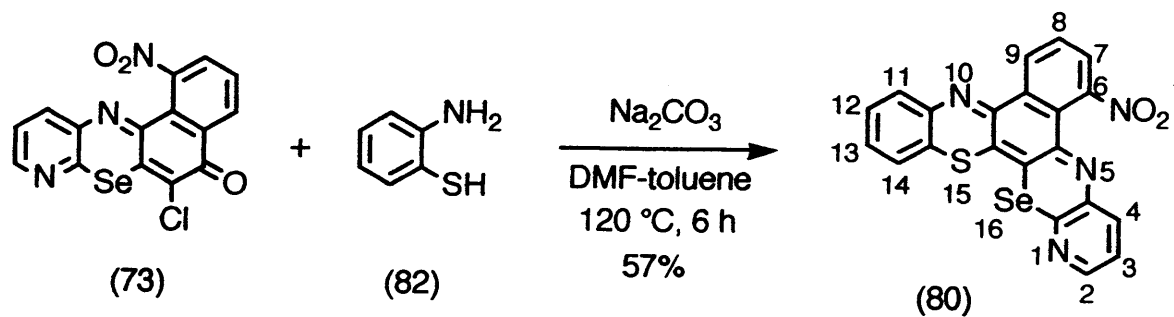
↓ Dechlorination



(19)

以上のように構造が決定された6-クロロ-4-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾(76)と6-クロロ-1-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾(77)を用いてクロロニトロナフトピリドセレナジン(73)および(74)の帰属を行った。

クロロニトロベンゾフェノチアジン(76)および(77)をジピリジルジセレニド(68)、トリブチルホスフィン、NaOH水溶液とともにアセトニトリル-DMSO混合溶液中、160 °Cで反応させたところ、(76)からは6-ニトロベンゾ[b]ピリド[3",2":5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]チアジン(80)が収率32%で、(77)からは位置異性体である9-ニトロ化体(81)が収率52%で得られてきた。また、クロロニトロナフトピリドセレナジン(73)を炭酸ナトリウム存在下、2-アミノベンゼンチオール(82)とDMF-トルエン混合溶液中、120 °Cで反応させたところ、6-ニトロ化体(80)が収率57%で得られた。一方、(74)からは9-ニトロ化体(81)が収率81%で得られた。従って、(73)は、6-クロロ-1-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オンであり、(74)は、6-クロロ-4-ニトロ化体であると決定した(式54)。

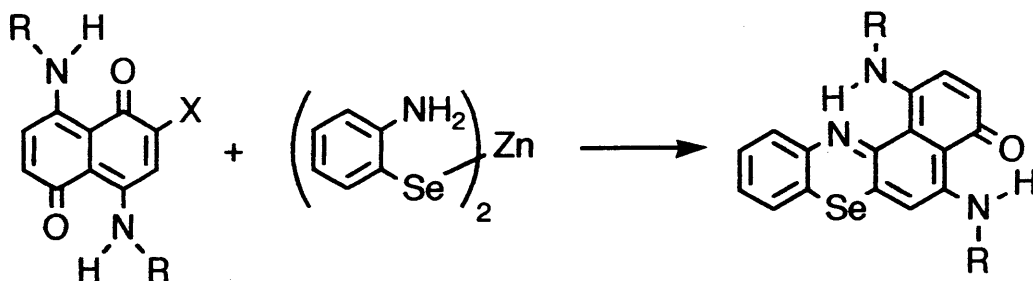


(式 54)

4-3. 4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンの合成

近年、セレナジン、チアジン化合物は機能性色素の分野で注目され、なかでも光ディスクメモリーに用いられる記録媒体として脚光を浴びている。その記録媒体の性質としてレーザー光を吸収する必要がある、実際にはレーザー光の発振波長の関係から近赤外領域に吸収極大を持つ必要がある。一般には、硫黄やセレン原子を含む色素は深色性があることから、特にセレナジン、チアジン環を有する化合物について近赤外吸収色素への応用が図られた^{80, 84)}。ここでは、そのような半導体レーザー感光性色素を目的として、深色性である4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノンにセレナジン環を縮合させることにより近赤外に吸収を有するセレナジンの合成について検討した。

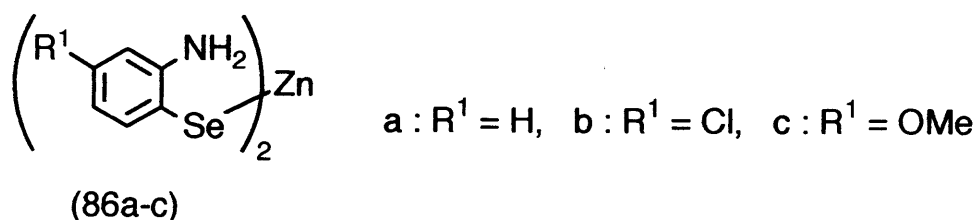
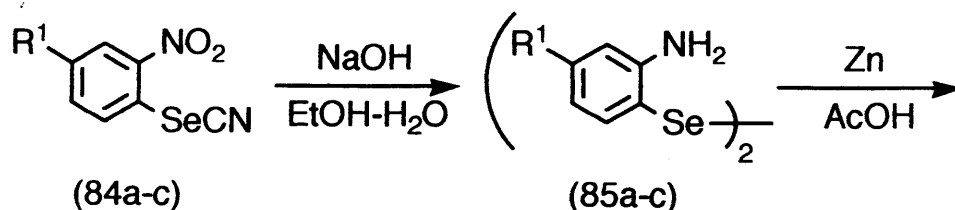
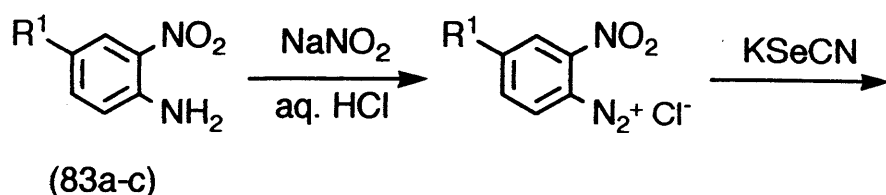
セレノ化剤として2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩を用い、2-ハロ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノンと反応させることによって4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンの合成を行った。



(1) 原料合成：2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩 (86 a-c) の合成

フェノチアジン類を合成する場合は、チオール自身の求核性が十分に高いため2-アミノベンゼンチオールを用いるのが普通である。しかし、セレナジンの場合は、セレノールの求核性が比較的低いために加熱条件が必要であり⁸⁵⁾、さらに2-アミノベンゼンセレノールが非常に酸化されやすく容易にジセレニドに変化してしまうため、取り扱いやすいセレノール亜鉛塩が広く使われている^{80, 84, 86)}。ここでは、西らの方法⁸⁶⁾を参考にして、4-クロロおよび4-メトキシ-2-ニトロアニリンから三段階でそれぞれ4-クロロおよび4-メトキシ-2-ア

ミノベンゼンセレノール亜鉛塩を合成した(式 55)。

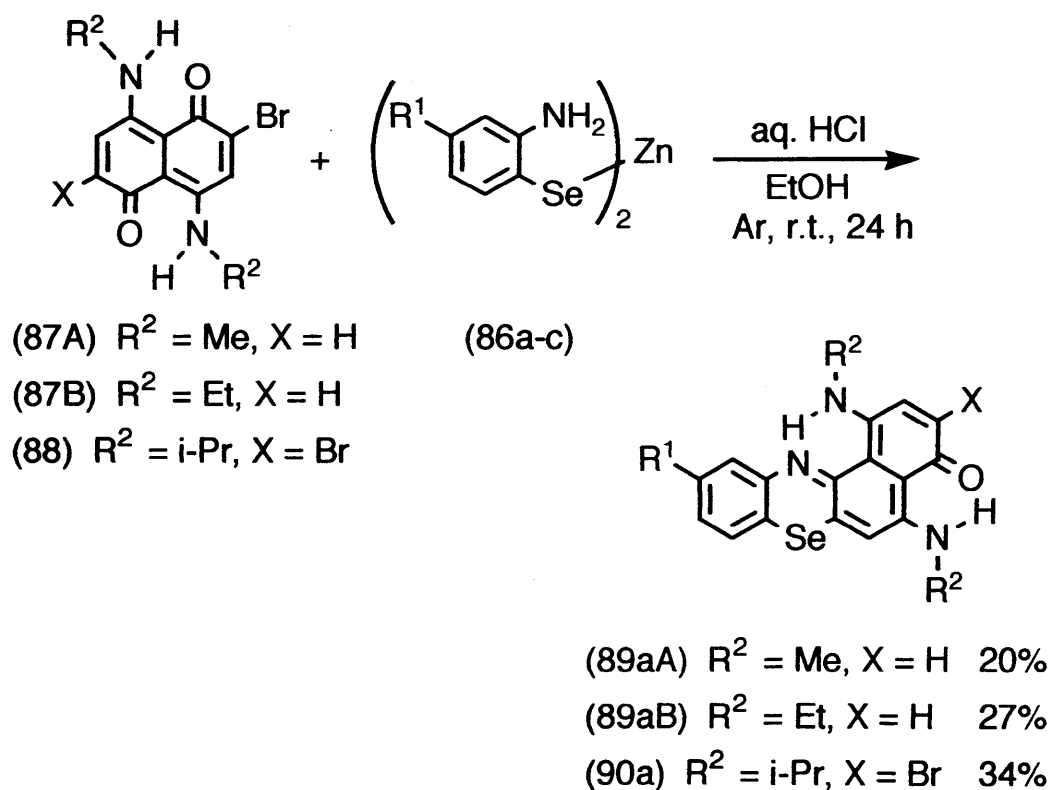


(式 55)

4-クロロ-2-ニトロアニリン(83b)を濃塩酸中、亜硝酸ナトリウムで処理してジアゾ化し、酢酸ナトリウム水溶液で中和した後、セレノシアン酸カリウムを反応させることによって4-クロロ-2-ニトロベンゼンセレノシアニド(84b)を収率67%で得た。得られたセレノシアニド(84b)を水性エタノール中、水酸化ナトリウムと120°Cで処理して加水分解することによりビス(4-クロロ-2-ニトロフェニル)ジセレニド(85b)を収率96%で得た。次いで、ジセレニド(85b)を酢酸に溶かし、亜鉛粉末を加えて還元することによって4-クロロ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩(86b)が収率91%で得られた。また、4-メトキシ体についても同様にして、4-メトキシ-2-ニトロアニリン(83c)をセレノシアニド(84c)に変換し、加水分解でジセレニド(85c)にした後、還元して4-メトキシ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩(86c)を得た。

(2) 4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンの合成

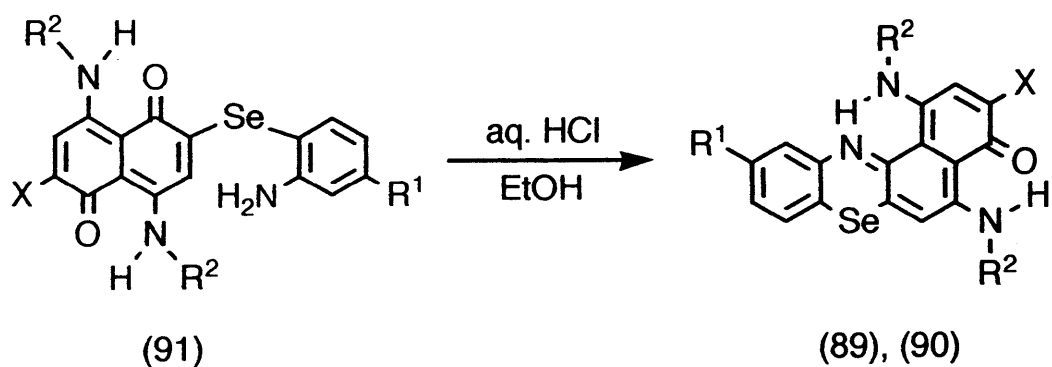
2-ブロモ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン³¹⁾(87A)と2-アミノベンゼンセレート亜鉛塩(86a)を6N塩酸とエタノール(1:4)の混合溶液中、アルゴン雰囲気下、室温で24時間かくはんしたところ、目的とする1,5-ビス(メチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン(89aA)が得られてきたが、収率は20%と低かった[A法]。またそのほかに、2-ブロモ-4,8-ビス(エチルアミノ)および2,6-ジブロモ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノン³¹⁾(87B)および(88)についてもセレナジン合成を試みたところ、それぞれ相当するセレナジン化合物が得られたが低収率であった(式56)。



(式 56)

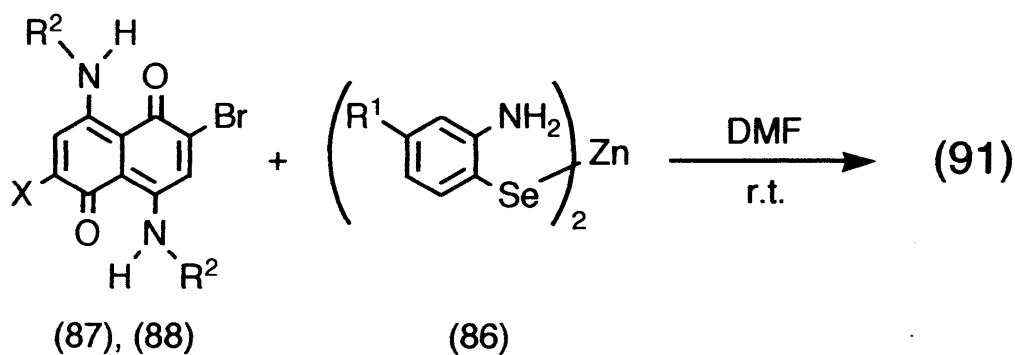
これらの反応系からアミノフェニルセレノ基が1,5-ナフトキノンを結合したセレノ-1,5-ナフトキノン(91)がわずかに得られてきた。このセレノナフトキノン(91)を単離し、再び塩酸-エタノール系で反応させたところ、環化

したベンゾ[a]フェノセレナジンが得られた(式 57)。



(式 57)

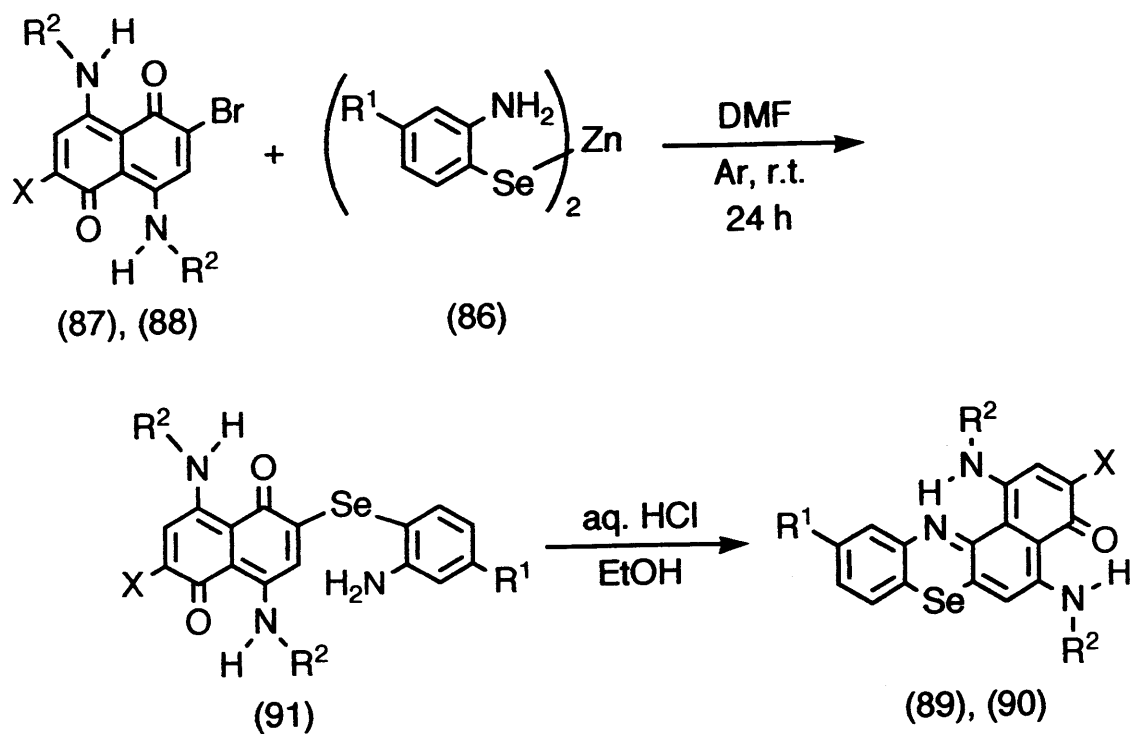
また、1,5-ナフトキノ(87)および(88)とセレノラート亜鉛塩(86)をDMF中、室温で反応させることにより、相当量のセレノナフトキノ(91)が得られた(式 58)。



(式 58)

以上の結果から、初めに1,5-ナフトキノ(87)および(88)とセレノラート亜鉛塩(86)をDMF中で反応させてセレノナフトキノとし、次いで、塩酸-エタノール系で処理することによってセレナジンの合成を試みた。

2-ブロモおよび2,6-ジブロモ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノ
ン³¹⁾(87)および(88)をキノンに対して1.5当量のアミノベンゼンセレ
ノラート亜鉛塩(86a-c)とDMF中、アルゴン雰囲気下、室温で24時間
かくはんした。得られた反応混合物を精製することなく6N塩酸-エタノール
(1:4)混合溶液に溶解し、さらに室温で24時間かくはんしたところ、相当す
る4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン(89)および(90)が49-78%と
いう比較的高い収率で得られた(式59および表16)[B法]。



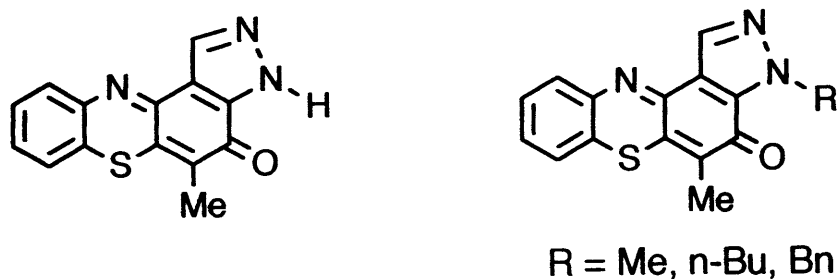
(式 59)

表 16 4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンの合成

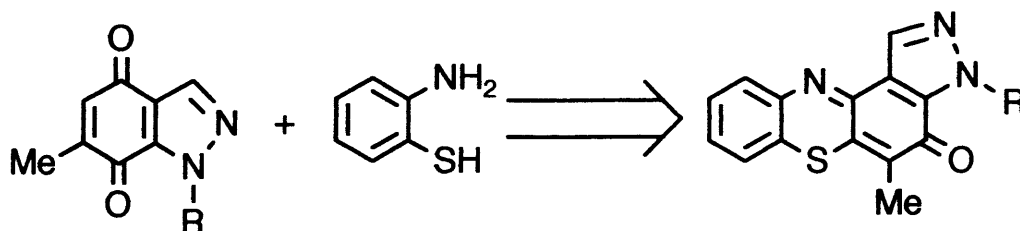
| R ¹ | R ² | X | Products | Yield(%) |
|----------------|----------------|----|----------|----------|
| H | Me | H | (89aA) | 68 |
| Cl | Me | H | (89bA) | 64 |
| OMe | Me | H | (89cA) | 71 |
| H | Et | H | (89aB) | 54 |
| Cl | Et | H | (89bB) | 72 |
| H | i-Pr | H | (89aC) | 72 |
| H | i-Pr | Br | (90a) | 58 |
| Cl | i-Pr | H | (89bC) | 78 |
| Cl | i-Pr | Br | (90b) | 49 |
| OMe | i-Pr | H | (89cC) | 63 |

4-4. 4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンの合成

新規セレナジン、チアジン化合物の合成の一環として、ここでは含窒素五員環を有する新規4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンを合成し、さらにそれらのN-アルキル化を行った。

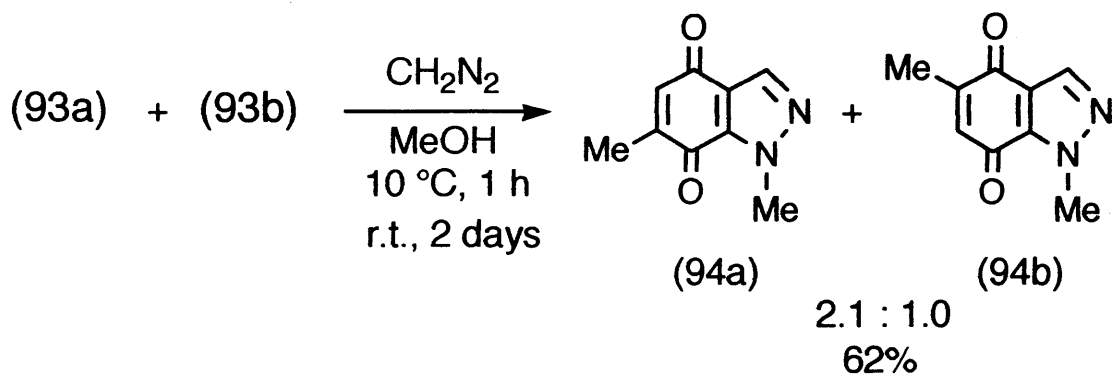
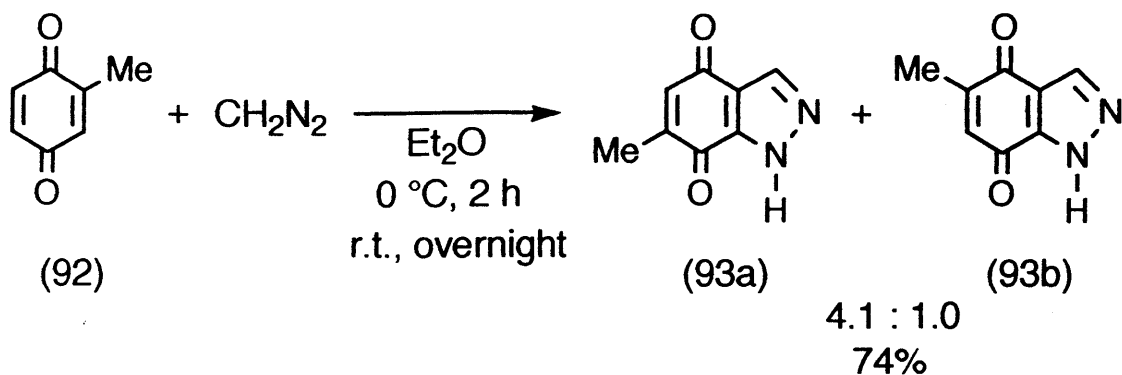


4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンは、1H-インダゾール-4,7-ジオンと2-アミノベンゼンチオール(82)を縮合環化させることにより合成した。



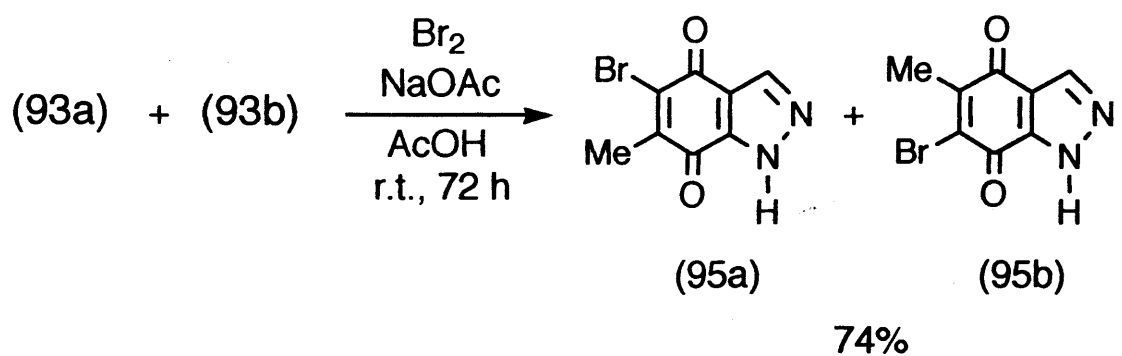
(1) 原料合成：1H-インダゾール-4,7-ジオン(93-95)の合成

原料である1H-インダゾール-4,7-ジオン(93-95)はConwayらの方法⁸⁷⁾により合成した。すなわち、2,5-トルキノン(92)をN-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミドから調製したジアゾメタンのエーテル溶液で処理し、1,3-双極的付加環化させることによって6-あるいは5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン(93a, 93b)を4.0:1.0の異性体混合物として収率74%で得た。また、得られたメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン(93a, 93b)をメタノール中、ジアゾメタンと反応させることによって、1,6-あるいは1,5-ジメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン(94a, 94b)が2.1:1.0の混合物として収率62%で得られた(式60)。



(式 60)

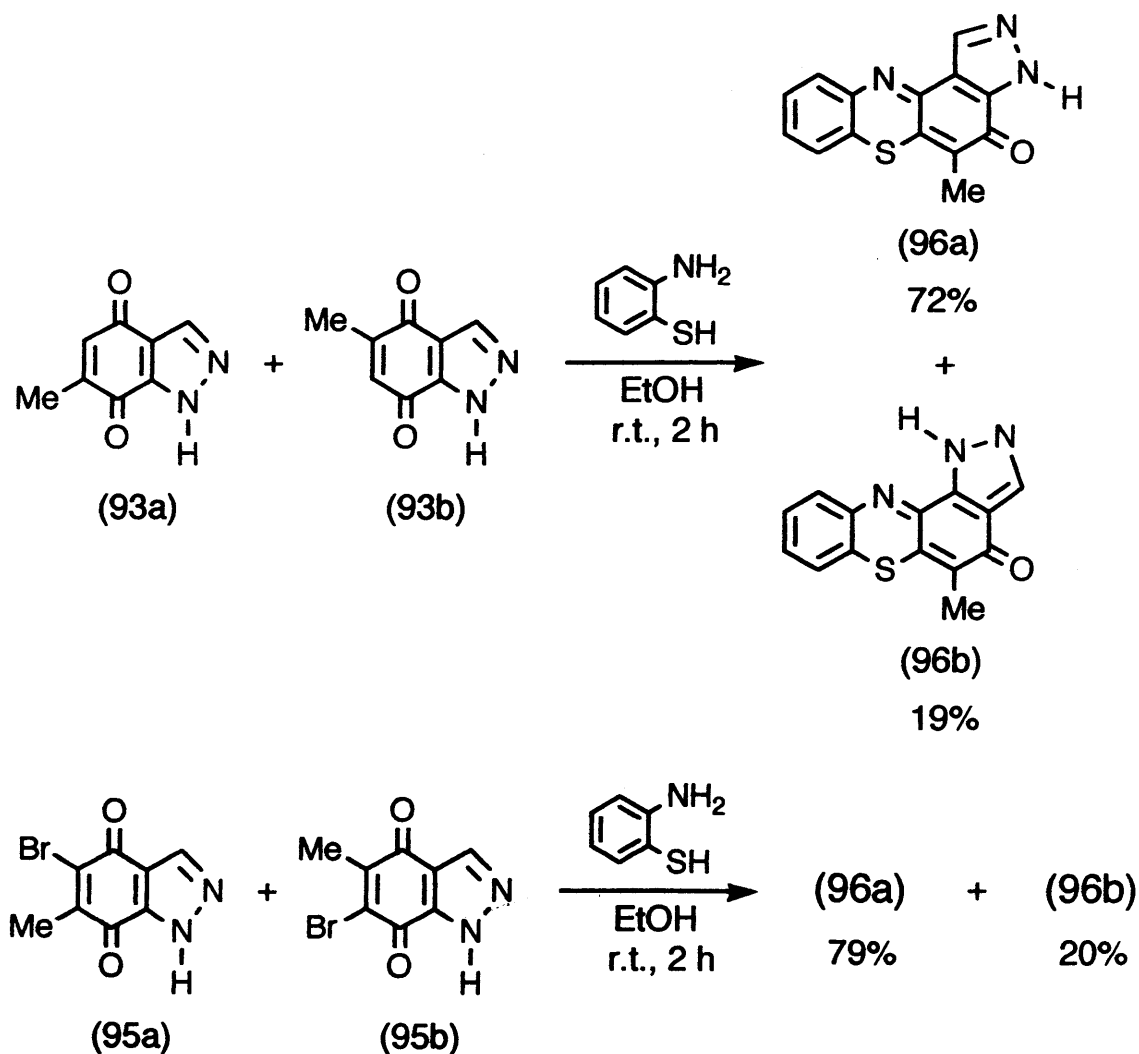
また、臭素化体 (95a, 95b) はメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (93a, 93b) を酢酸中、臭素で処理することにより収率74%で得た (式 61)。



(式 61)

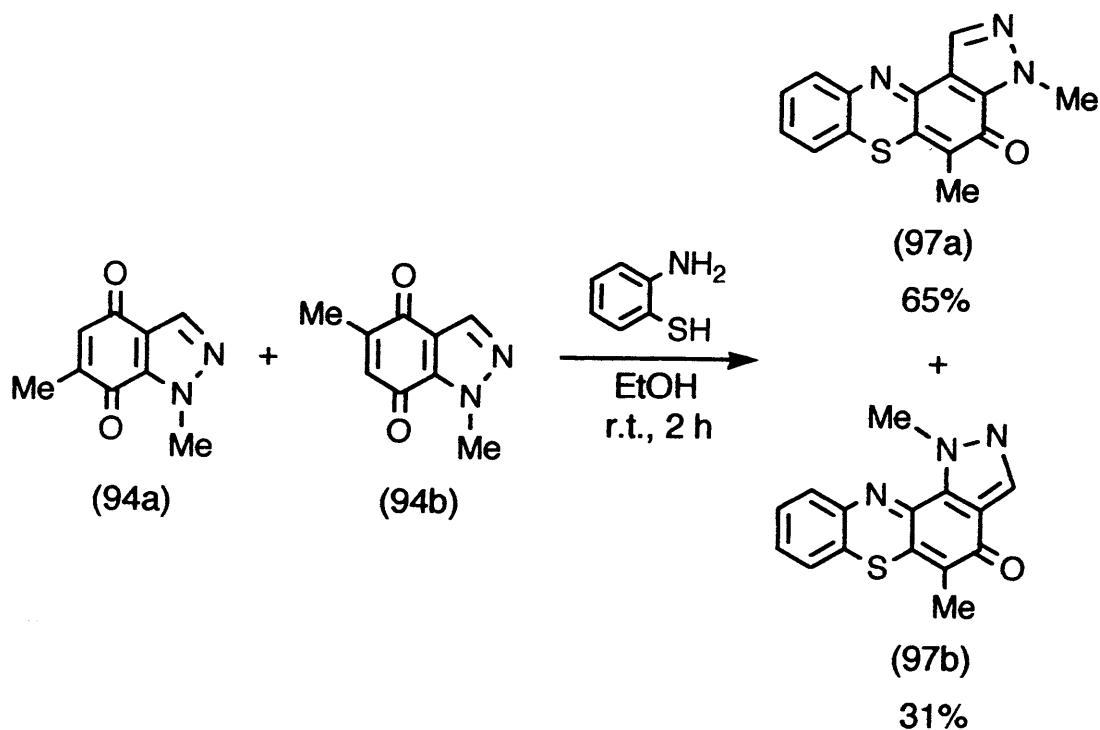
(2) ピラゾロフェノチアジンの合成

メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (93a, 93b) と2-アミノベンゼンチオール (82) をエタノール中室温で2時間かくはんすることによって5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (96a) とその位置異性体である5-メチル-4H-ピラゾロ[5,4-a]フェノチアジン-4-オン (96b) をそれぞれ72%および19%の収率で得た。また、(93a, 93b) の臭素化体であるブromoメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (95a, 95b) を同じくアミノベンゼンチオール (82) とエタノール中室温で2時間かくはんすることによってもメチル-4H-ピラゾロフェノチアジン-4-オン類 (96a) と (96b) をそれぞれ79%および20%の収率で得た (式 62)。



(式 62)

また、同様にしてジメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン(94a, 94b)をアミノベンゼンチオール(82)と処理することによって3,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(97a)と1,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[5,4-a]フェノチアジン-4-オン(97b)をそれぞれ65%および31%の収率で得た(式63)。

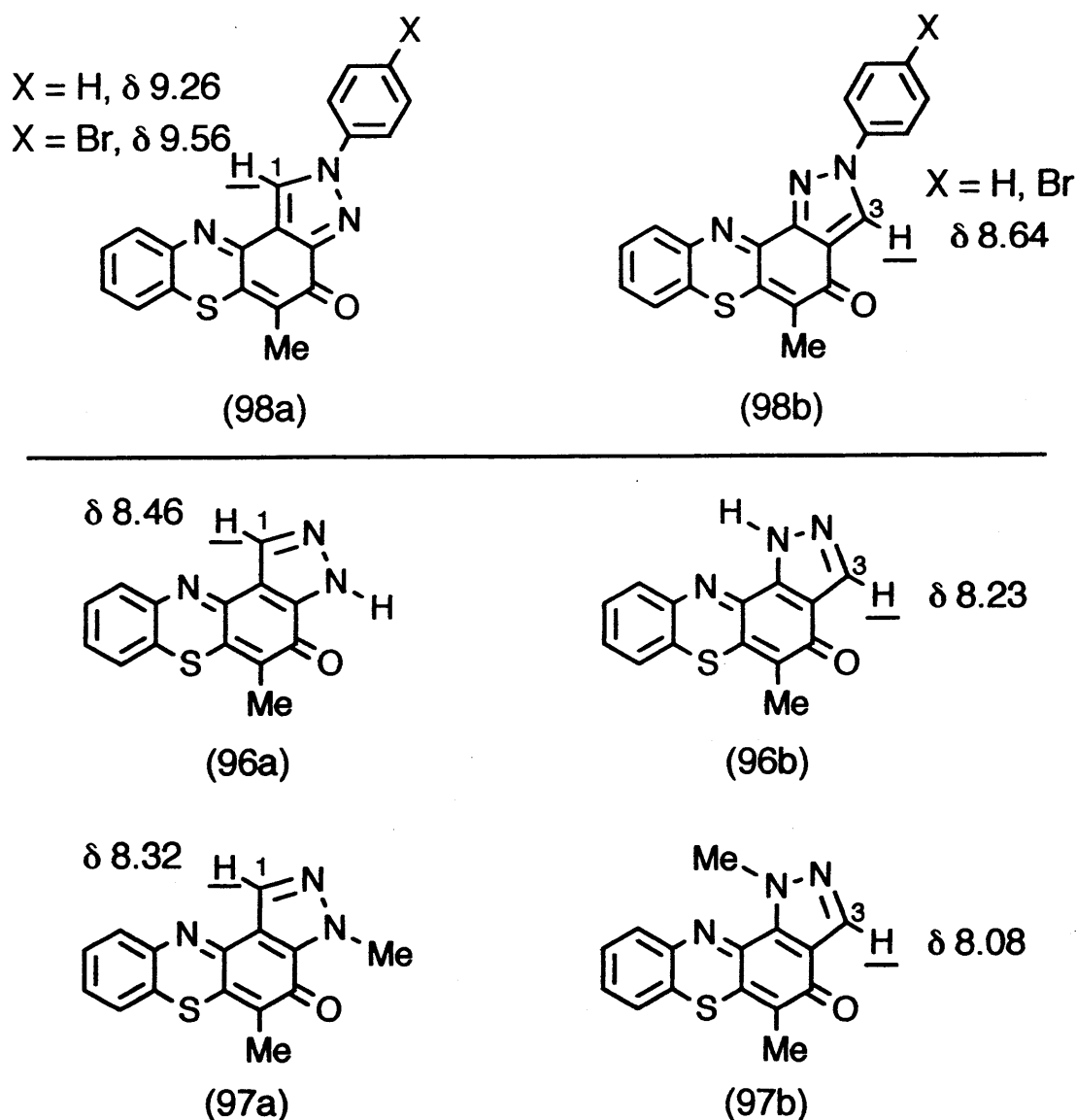


ここで用いた1H-インダゾール-4,7-ジオン(93a, 93b)および(94a, 94b)は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでは分離することができなかつたので異性体混合物のままチアジン環合成反応に使用した。一方、得られたピラゾロフェノチアジン(96a, 96b)および(97a, 97b)は、容易にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することができた。

また、得られた4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オン(96a, 96b)および(97a, 97b)の構造決定は、その生成比(96a:96b=3.9:1.0および97a:97b=2.1:1.0)が原料の1H-インダゾール-4,7-ジオン(93a, 93b)および(94a, 94b)の異性体混合比(93a:93b=4.0:1.0および94a:94b=2.1:1.0)とほぼ一致し、全収率がそれ

それ90%を超えるのでその生成比から決定した。

また、5-メチル-2-フェニル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン⁸⁸⁾(98a)と5-メチル-2-フェニル-4H-ピラゾロ[5,4-a]フェノチアジン-4-オン⁸⁸⁾(98b)は、原料のインダゾール-4,7-ジオン化合物がX線解析などによって調べられ、ピラゾロフェノチアジン自身の構造も決定されている。そのフェノチアジン化合物について¹H NMRを測定したところ、(98a)のピラゾール水素のほうが(98b)のものより高磁場に現れていることがわかった。そこで、得られた4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オン(96a, 96b)および(97a, 97b)も¹H NMRをみると、同様な傾向がみられ、その構造を支持するものと考えられる(図20)。

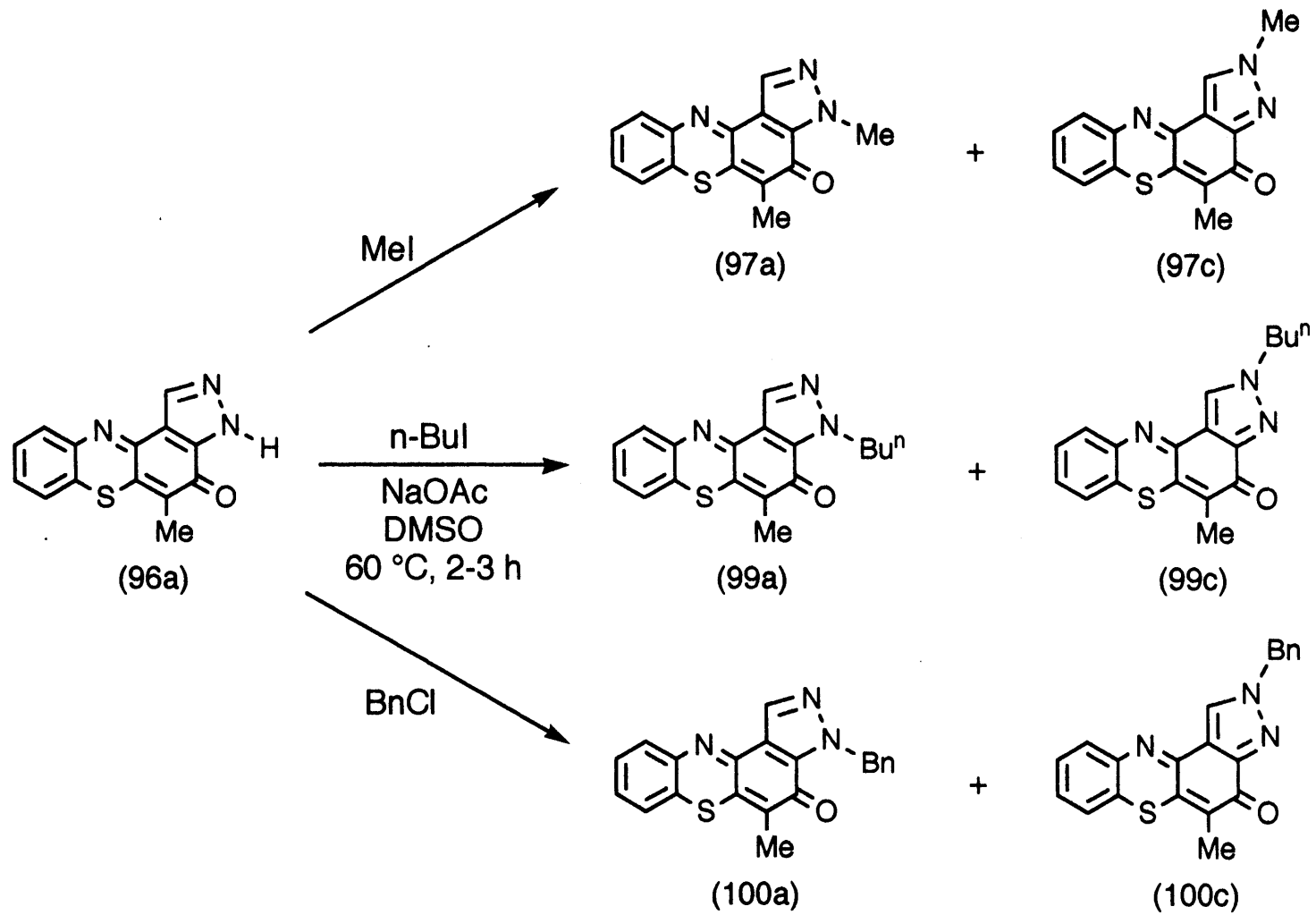


(図 20)

4-5. 5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オンのN-アルキル化反応

前節で得られたピラゾロフェノチアジンのピラゾール環のN-アルキル化反応について検討した。

5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(96a)をジメチルスルホキシド中、酢酸ナトリウム存在下、ヨウ化メチルと60°Cで2時間かくはんしたところ、3,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(97a)と2,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(97c)がそれぞれ57%および25%の収率で得られた。また、同様にしてピラゾロフェノチアジン(96a)をヨウ化ブチルで処理したところ、3-ブチル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(99a)と2-ブチル化体(99c)がそれぞれ44%および27%の収率で得られた。また、3-ベンジル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(100a)と2-ベンジル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン(100c)は、(96a)と塩化ベンジルを上記と同じ条件で処理したところそれぞれ45%および39%の収率で得られた(式64)。



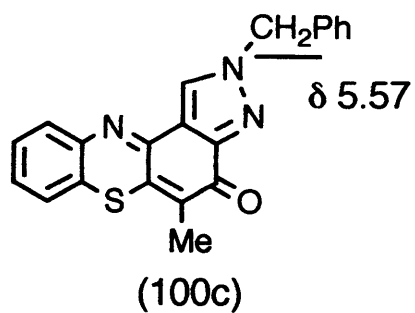
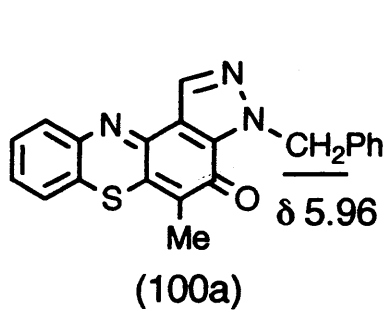
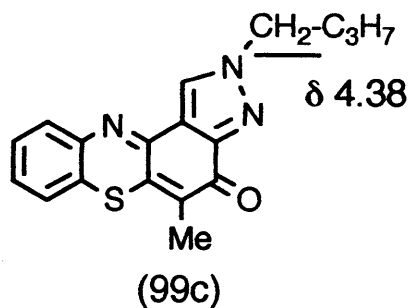
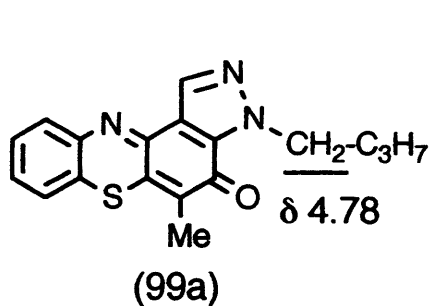
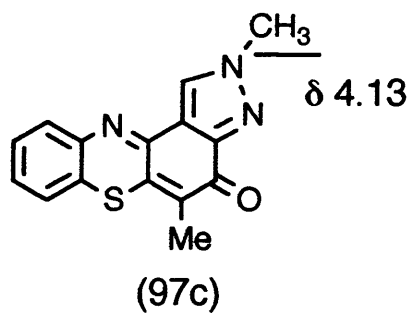
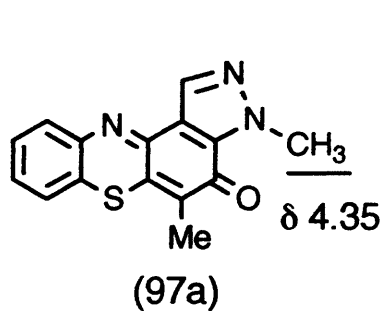
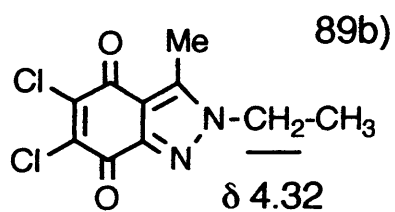
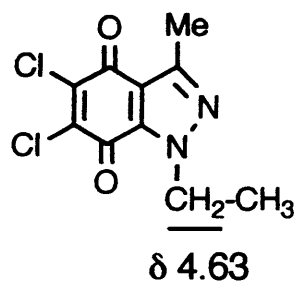
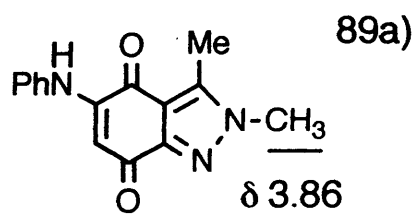
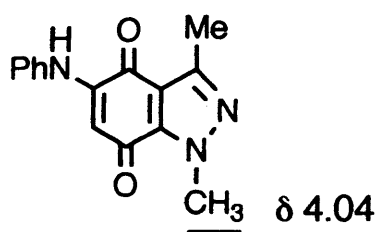
(式 64)

表 17 に示したように c 体に比べて a 体の生成比が N-メチル体、N-ブチル体、N-ベンジル体となるにつれて小さくなっている。

表 17 N-アルキル化の生成比および全収率

| R X | a | c | 収率 (%) |
|----------------------|-----|-----|--------|
| Me I | 2.3 | 1.0 | 82 |
| n-Bu I | 1.6 | 1.0 | 71 |
| PhCH ₂ Cl | 1.2 | 1.0 | 84 |

また、構造が既知であるインダゾール-4,7-ジオンの N-メチレンおよび N-メチルプロトンについて ¹H-NMR のケミカルシフトを調べたところ、3 位についたものより 2 位についたもののほうが高磁場に現れることがわかった⁸⁹⁾。ここで得られた N-アルキル体 (97 a, 97 c, 99 a, 99 c, 100 a, 100 c) も同様の傾向を示したことからその構造を支持しているものと考えられる (図 21)。



4-6. まとめ

ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いたセレノラートイオンの新しい発生法をビス(3-アミノピリジル)ジセレニドにも適用できることをみだし、2-ハロ-1,4-ナフトキノンと反応させることによって新規骨格を有する5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンを得ることができた。また、置換基の位置が分からなかったセレナジン化合物をチアジン化合物に誘導し、構造が既知であるチアジン誘導體とスペクトル的に比較することによってその構造決定を行った。また、セレノ化剤として取扱い易い2-アミノベンゼンセレノラート亜鉛塩を用い、2-ハロ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノン類と二段階で反応させることによって、新規4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンを合成した。また、1H-インダゾール-4,7-ジオンと2-アミノベンゼンチオールとの縮合環化反応により、新規チアジンとして含窒素5員環を有する4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンの合成を行った。

第5章 機能性色素としての応用

序

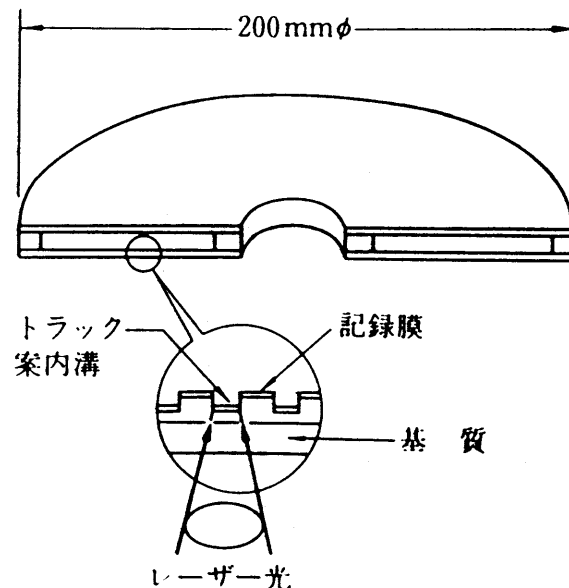
古代から色素は、染料あるいは顔料という形で人間社会を彩り、生活に潤いを与え続けてきた。合成染料の化学には約130年の歴史があり、1856年、W. H. Perkinによって世界初の合成染料”モーブ”が発明されて以来、膨大な数の染料が合成および評価されてきた。従来は色素の光吸収特性を染色の面からのみ注目していたことから、染顔料の開発は、一般的にはより良い染色、着色機能を持つ堅牢な色素に重点がおかれており、指示薬を除けば堅牢性に劣る色素にはあまり関心もたれなかった。ところが、エレクトロニクスに関連する技術の進歩に伴ってわずかな外部エネルギーによって物性変化をもたらす色素材料が重要になってきた。このような背景から色素開発における発想の転換が図られ、色素の新しい機能性（酸発色性、昇華転写性、光電導性、半導体レーザー感光性、帯電性、二色性、クロミック性、非線形光学特性など）の探索へと進んだ。そして、先端技術（小型発熱素子、電子写真技術、レーザー技術、液晶素子など）からのニーズとして情報記録用色素、情報表示用色素、エネルギー変換用色素などが開発され、機能性色素として展開されてきた^{780, 90)}。

本章では、前章までに得られてきた複素環化合物やキノイド化合物の機能性色素としての応用について検討した。すなわち、セレナジン、チアジン化合物に対しては光ディスクメモリの記録媒体として用いられる半導体レーザー感光性色素について、また、セレネピノン、セレニノンおよびセレノキノン化合物に対しては液晶表示用二色性色素について検討した。

5-1. 光ディスクメモリ用半導体レーザー感光性色素

近年の情報の多用化および膨大化に伴い、高密度大容量の記録方式として光ディスクメモリが注目されている⁹⁰⁰⁾。光ディスクメモリの特徴として、高密度大容量の他に、記録後、現像などの処理なしで即座に再生可能であること、大容量の情報から任意の情報を即座に再生できること、情報の転送が高速ででき、ビデオ信号を実時間で記録再生できること、記録再生が非接触で行われキズやほこりによる影響を受けにくく長寿命が期待されることなどが挙げられる。そこで用いられる光学記録媒体としてテルル系無機材料が市販されているが、有機色素は無機系材料に比べて低コスト、低毒性、耐酸化性、高密度性などの利点があり、その開発が急がれている⁹⁰⁰⁾。

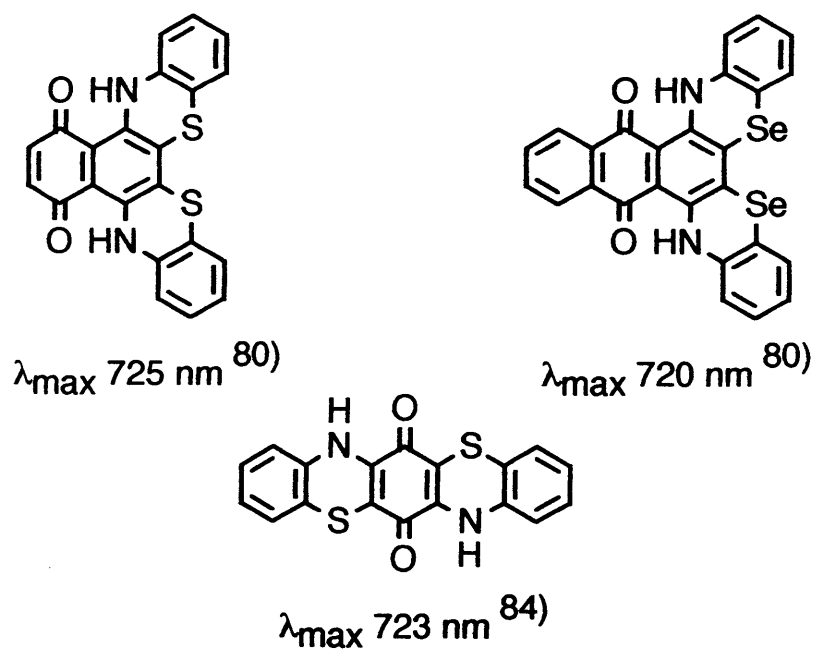
光ディスクメモリの記録-再生原理は以下のものである。すなわち、基盤上の記録媒体(記録層)に半導体レーザー光を集光照射して熱エネルギーに換え、その熱によって記録媒体に形状変化を与えて記録する。この記録層を変化させない程度に十分弱められた光で走査し、その反射光の変化を検知して読みだし再生するというものである(図 22)。



(図 22)

ここで利用される半導体レーザーとして800-830 nmの波長の光を発振するガリウム-ヒ素系レーザーが実用的に用いられているので、色素は700-900 nm付近の赤外光を吸収し、その熱エネルギーによって熔融、昇華、分解などの形状変化を伴う必要がある。また、真空蒸着や各種有機溶媒によるコーティングによって基盤上に薄膜を形成できることが製造上必要なことである。

以上述べてきたように、半導体レーザー感光性色素としてはまず第一に近赤外領域に吸収極大を持つ必要があり、従来の染料に比べてかなり長波長側にシフトさせる必要がある。一般に、硫黄やセレンを含む複素環系色素は、対応するベンゼン系色素に比べて深色性を示すことから近赤外吸収色素として注目され、特に、チアジン、セレナジン化合物は、北尾ら⁸⁰⁾、西ら⁸⁴⁾により合成ターゲットとして取り上げられてきた(図 23)。



(図 23)

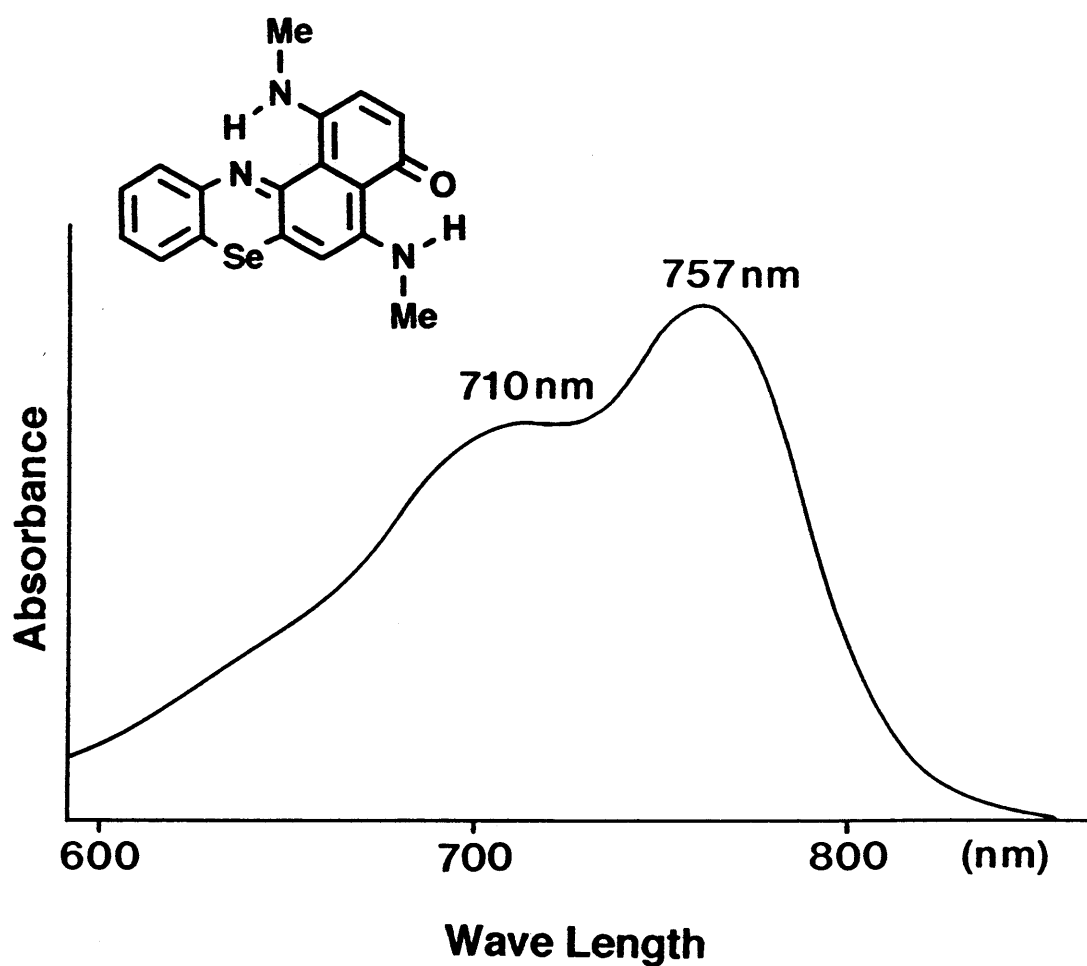
また、セレナジン、チアジン化合物を色素の面からみるとキノンイミン発色系に分類され、キノンイミン部分がアクセプターとして、また、2、2'位を架橋しているセレンや硫黄原子がドナーとして働くことにより吸収極大 λ_{\max} が深色移動することが知られている。

ここでは、本研究で合成されたセレナジン、チアジン化合物の近赤外吸収色素への応用について検討した。

(1) 4H-ベンゾ[a]フェノセレンナジン-4-オンについて

前述のように、ある色素が半導体レーザー感光性色素として機能するには、その吸収極大 λ_{\max} が近赤外領域に存在する必要がある。ここではおもに、可視および近赤外領域の吸収スペクトルを測定してその評価を行った。

まず、4-3. で述べた1,5-ビス(メチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノチアジン-4-オン(89aA)のクロロホルム中における吸収スペクトルと吸収極大 λ_{\max} を示す(図24)。



(図 24)

吸収スペクトルをみると、757 nmに大きな吸収極大 λ_1 と710 nmに若干小さな吸収極大 λ_2 が現れており、その吸収パターンは原料の4,8-ビス(メチルアミノ)

-1,5-ナフトキノン (87A) のものとほぼ同じであった。1,5-ナフトキノン (87A) の吸収極大波長は657 nmと606 nmであるのでセレナジン環を形成したことにより約100 nmの深色移動がみられた。

また、その他の4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン (89) および (90) の吸収極大波長 λ_{\max} を示す (表 18)。

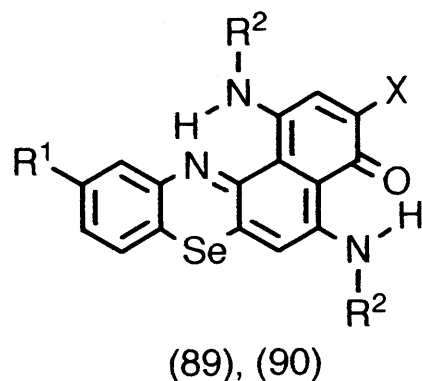


表 18 4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンの吸収スペクトル

| Selenazines | R ¹ | R ² | X | $\lambda_{\max}/\text{nm} (\epsilon \times 10^{-4})^a$ | |
|-------------|----------------|----------------|----|--|-------------|
| | | | | λ_1 | λ_2 |
| (89aA) | H | Me | H | 757 (1.17), | 710 (0.90) |
| (89bA) | Cl | Me | H | 752 (2.55), | 692 (1.69) |
| (89cA) | OMe | Me | H | 760 (1.97), | 714 (1.47) |
| (89aB) | H | Et | H | 757 (1.06), | 707 (0.80) |
| (89bB) | Cl | Et | H | 751 (1.78), | 690 (1.18) |
| (89aC) | H | i-Pr | H | 752 (1.55), | 703 (1.16) |
| (90a) | H | i-Pr | Br | 775 (2.76), | 718 (2.12) |
| (89bC) | Cl | i-Pr | H | 748 (1.89), | 684 (1.25) |
| (90b) | Cl | i-Pr | Br | 768 (1.50), | 715 (1.02) |
| (89cC) | OMe | i-Pr | H | 756 (1.98), | 704 (1.42) |

a) In chloroform.

他の4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンのいずれの場合も同様に、近赤外領域(750-780 nm)に吸収極大 λ_1 をもち、また、その約50 nmほど短波長側(680-720 nm)に λ_2 を持つのが特徴である。また、フェノセレナジン骨格の10位(R^1)に電子吸引基である塩素原子を導入すると吸収極大 λ_1 は4-7 nm浅色移動し、その逆に電子供与基であるメトキシ基を導入すると λ_1 は3-4 nm深色移動した。また、3位(x)に電子求引基である臭素原子を導入した場合、吸収極大は深色側へ20 nm以上移動しており、10位に導入した場合よりも大きな置換基効果を示した。しかし、アミノ基に結合したアルキル基(R^2)の違いによる影響はみられなかった。

以上の結果から、得られた4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンは、吸収波長において半導体レーザー感光性色素としての条件を満たしていることがわかった。

(2) フェニルセレノ-1,5-ナフトキノンについて

合成したフェニルセレノ-1,5-ナフトキノン(19a-c)は、ペリ位にアルキルアミノ基を有しており、また一般に深色効果を有するセレン原子も導入されていることから、これらについても吸収スペクトルの測定を行った(表19)。

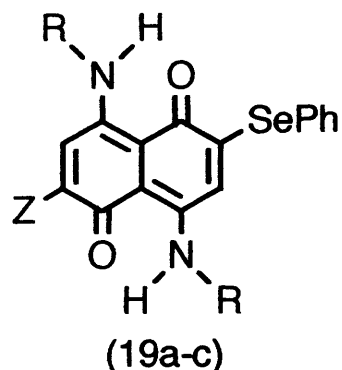


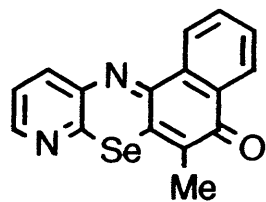
表 19 セレノ-1,5-ナフトキノンの吸収スペクトル

| | R | Z | λ_{\max}/nm ($\epsilon \times 10^{-4}$) |
|-------|------|------|--|
| (19a) | i-Pr | SePh | 666 (5.09) |
| (19b) | i-Pr | H | 664 (2.61) |
| (19c) | Me | H | 665 (2.88) |

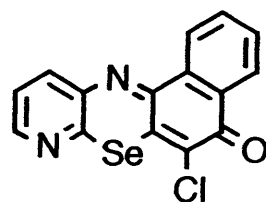
吸収スペクトルの測定結果から、ジセレノナフトキノンおよびモノセレノナフトキノンのいずれの場合においても吸収極大 λ_{\max} は665 nm付近であり、近赤外領域までのシフトはみられなかった。しかし、モル吸光係数 ϵ に注目したところ、モノセレノ化体に比べてジセレノ化体の値はほぼ2倍になっている。このことは、あまり研究のなされていない1,5-ナフトキノン系色素における2位および6位へのヘテロ原子置換基の導入効果として興味深い。

(3) 5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンおよび4H-ピラゾロ[a]フェノ
チアジン-4-オンについて

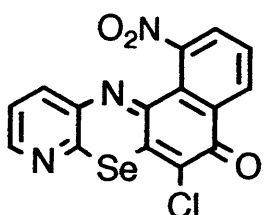
まず、本研究で得られた5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンの吸収ス
ペクトルを以下に示す(図 25)。



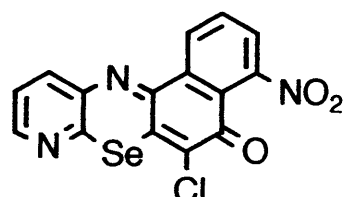
469 nm (2.61)
(69)



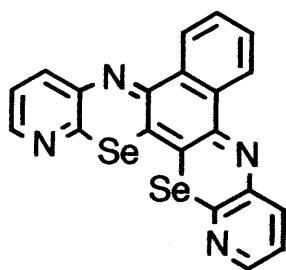
475 nm (1.19)
(70)



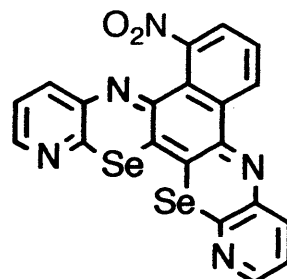
489 nm (1.01)
(73)



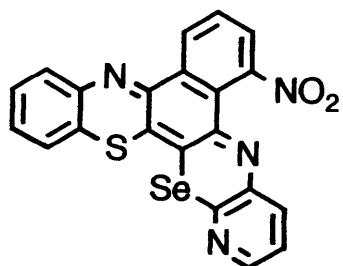
489 nm (2.44)
(74)



559 nm (1.25)
(71)



5.73 nm (1.97)
(75)



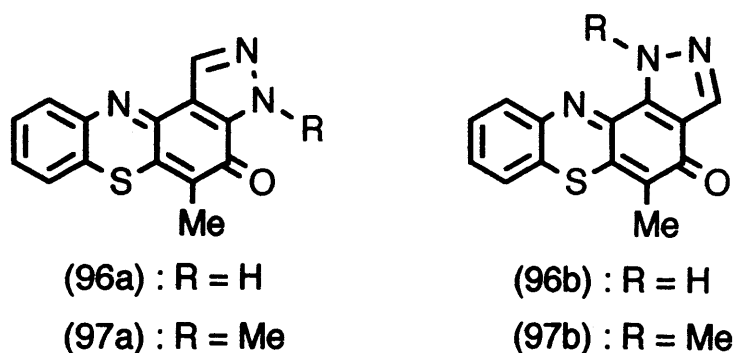
556 nm (1.68)
(80)

(図 25)

以上の結果から、5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オン(69, 70, 73, 74)は吸収極大 λ_{\max} を470-490 nmの領域にもち、6位の置換基を電子供与基であるメチル基から電子吸引基であるクロロ基に代えることにより、6 nmほど長波長側に移動した。また、ニトロ基を1位あるいは4位に導入することにより、さらに14 nmほど深色移動した。また、セレナジン環が2つ縮合したピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e] [1,4]セレナジン(71, 75)およびセレナジン環とチアジン環が縮合したベンゾ[b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e] [1,4]チアジン(80)は λ_{\max} が555-573 nmの領域までシフトした。ピリドピリドセレナジノナフトセレナジン(71および75)については、ニトロ基が導入されることにより14 nmの深色移動がみられた。また、ベンゾピリドセレナジノナフトチアジン(80)について、(75)とは直接比較することはできないが、セレナジン環からチアジン環に変換することによって10 nm以上の浅色移動がみられた。

(4) 4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンについて

4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オン(96)および(97)の吸収スペクトルを示した(図26)。



| R | a | b |
|----|---------------|---------------|
| H | 485 nm (1.16) | 486 nm (0.66) |
| Me | 483 nm (1.02) | 486 nm (0.58) |

(図 26)

得られたピラゾロ[a]フェノチアジンは485 nm付近に吸収極大 λ_{\max} をもつのみであり、深色性はみられなかった。

以上の結果から、5H-ナフト[2,1-b]ピリドセレナジン-5-オンおよび4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンについては近赤外領域に吸収極大 λ_{\max} をもたず、半導体レーザー感光性色素としては十分満足のできるものではなかった。

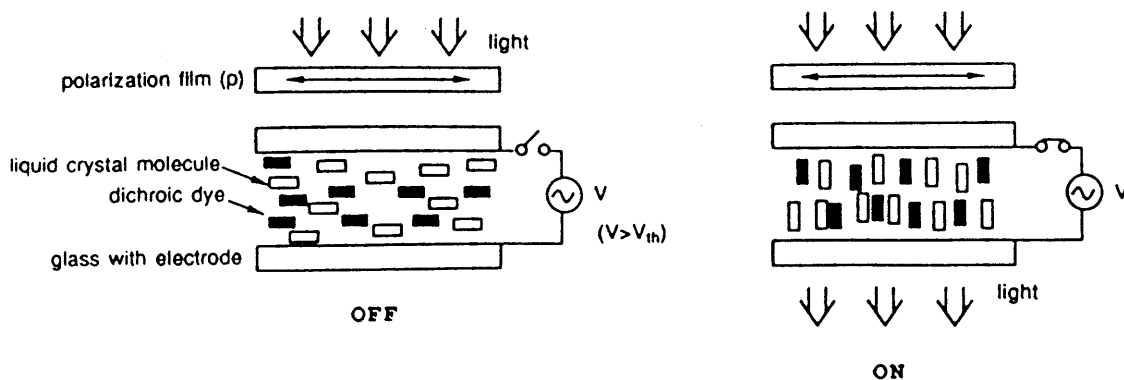
5-2. 液晶表示用二色性色素

液晶表示は今や電卓、時計といった生活必需品に幅広く利用されている。その長所としては、低電圧、低消費電力で駆動できること、平面小型化が可能であること、低価格であることなどが挙げられる。表示の駆動方法はいくつか知られているが、そのなかで色素が必須であり、色素開発の最大のターゲットであるものがゲストホスト (GH) 方式である。これは、ホストである液晶にゲストの二色性色素を溶解し、液晶セル中に封入して電圧を印加すると液晶の配向と同時に色素も配向し、カラースイッチングが行われるといったものである⁹¹⁾。

この方式の特徴として次の点が挙げられる。

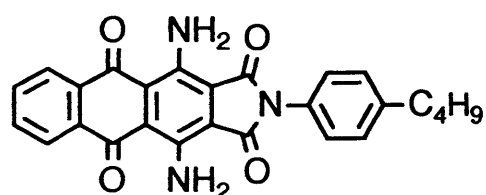
1. 視野角が広い。
2. 偏光板が0-1枚ですむ。
3. 液晶セルの厚ムラが表示にあまり影響しない。
4. 明るい表示が可能になる。
5. 色素の選択により色相コントロールが容易である。

次に、GH方式の原理を図27に示す。

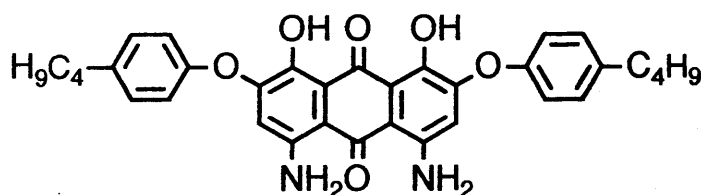


(図 27)

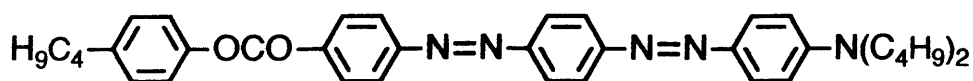
液晶中に溶解した色素は、電圧OFFの場合には配向処理（ラビング処理）により電極面に平行に配列しており、ラビング方向と平行な偏光をよく吸収して透過光は有色光となる。一方、電圧ONの場合には電極面に垂直に配向し、ラビング方向に平行な偏光はほとんど吸収せず透過光は無色となる。ここで用いられる二色性色素とは、分子軸方向により吸収スペクトルが異なる色素をいい、G・H方式表示には色相は同一で吸光度異方性の大きい色素が使われる。二色性色素は、液晶分子と同様に平面性の高い棒状の化合物であるが、色素分子の遷移モーメントと分子長軸とのずれが少ない場合に高い二色性を示す。一般に、黄～赤紫色は二色性、溶解性の優れたアゾ色素が、青色は耐久性、二色性の優れたβ-置換アントラキノン色素が使われている（図28）。



λ_{\max} 687 nm
S = 0.74



λ_{\max} 640 nm
S = 0.77



λ_{\max} 518 nm S = 0.77

(図 28)

GH方式の表示コントラストは、主に二色性色素の特性で決まり、二色性比DあるいはオーダーパラメーターSが用いられ、次式で示される。

$$D = A_{\parallel} / A_{\perp}$$

$$S = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$$

ここで、 A_{\parallel} および A_{\perp} はそれぞれ分子配向軸方向に平行および垂直な偏光の色素による吸光度を示す。S値が正である色素を正の二色性色素と呼び、逆に負の値の場合、負の二色性色素と呼ぶ。S値が前者は1、後者は-0.5に近い化合物ほど高性能であることを示している。

ここでは、本研究で合成されたセレノナフトキノロン類、セレネピノン類およびセレニノン類の液晶表示用二色性色素への応用について検討した。

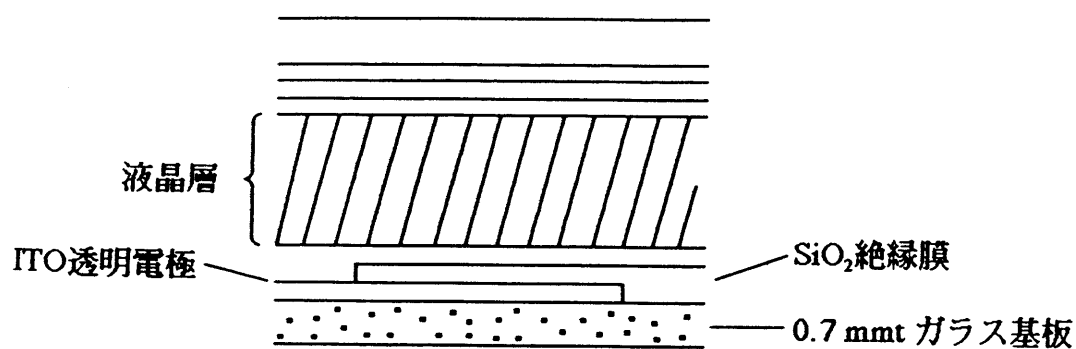
(1) 二色性の測定：

セレノナフトキノロンおよびセレネピノン、セレニノン化合物について、実際に液晶に溶解させ液晶セルに封入して直線偏光を平行および90度回転した状態で当て、透過光の吸収スペクトルを測定した。

測定方法：

測定セルとしては0.7 mmトソーダライム硝子へSiO₂絶縁膜付きITO電極を蒸着したものを用いた。セル内面はポリイミド配向膜を有しており、アンチパラレルラビング処理がなされている(図29)。ホストネマチック液晶はZLI-2008およびZLI-1840を用いた。分光光度計に偏光板を取り付け直線偏光とし、測定セルを直線偏光に対して平行および90度回転した状態でその透過光の吸収スペクトルを測定した。

セル構成



(図 29)

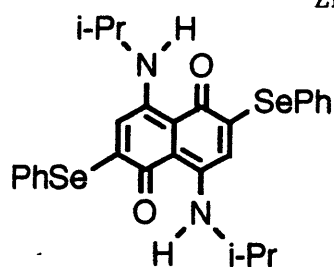
測定結果：

測定結果を表 20 と吸収スペクトルを図 30-34 に示す。

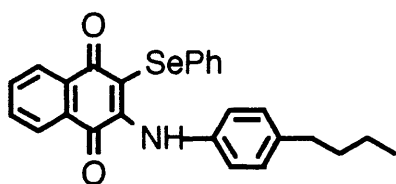
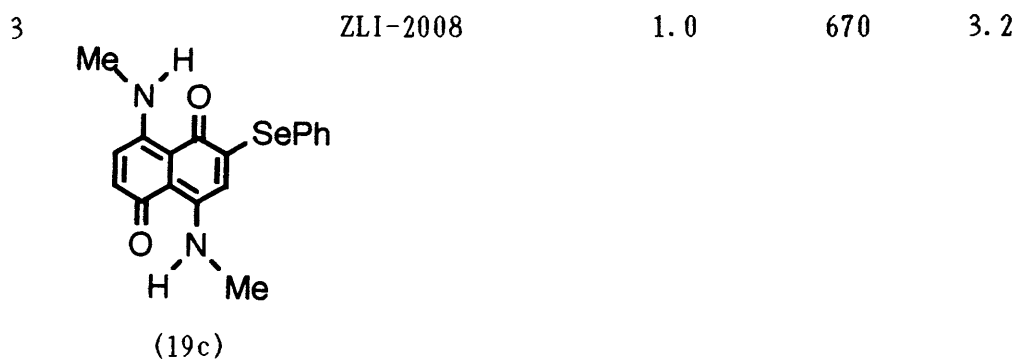
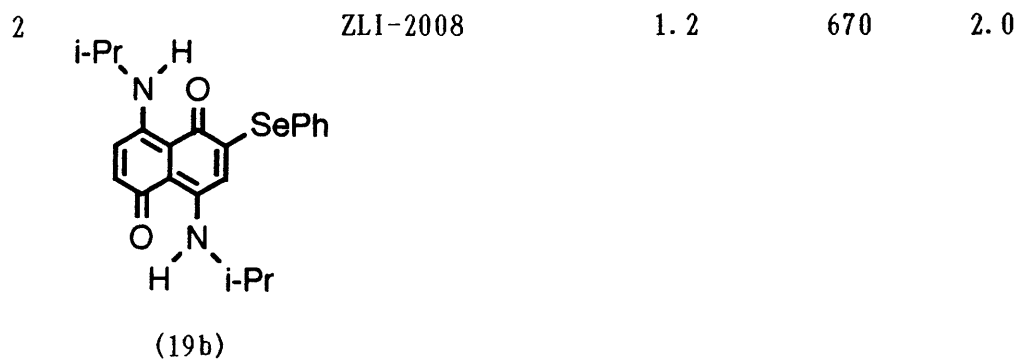
表 20 セレノナフトキノン、セレネピノンおよびセレニノン化合物の
二色性色素評価

| Entry | Dyes | Liquid Crystal | Solubility | λ_{max} | D |
|-------|------|----------------|------------|-----------------|---|
| | | | wt% | nm | |

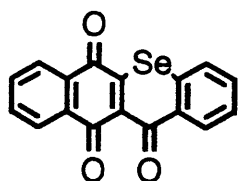
| | | | | | |
|---|--|----------|------|-----|-----|
| 1 | | ZLI-1840 | >0.5 | 670 | 3.3 |
|---|--|----------|------|-----|-----|



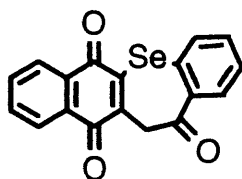
(19a)



(101)



(59)



(39)

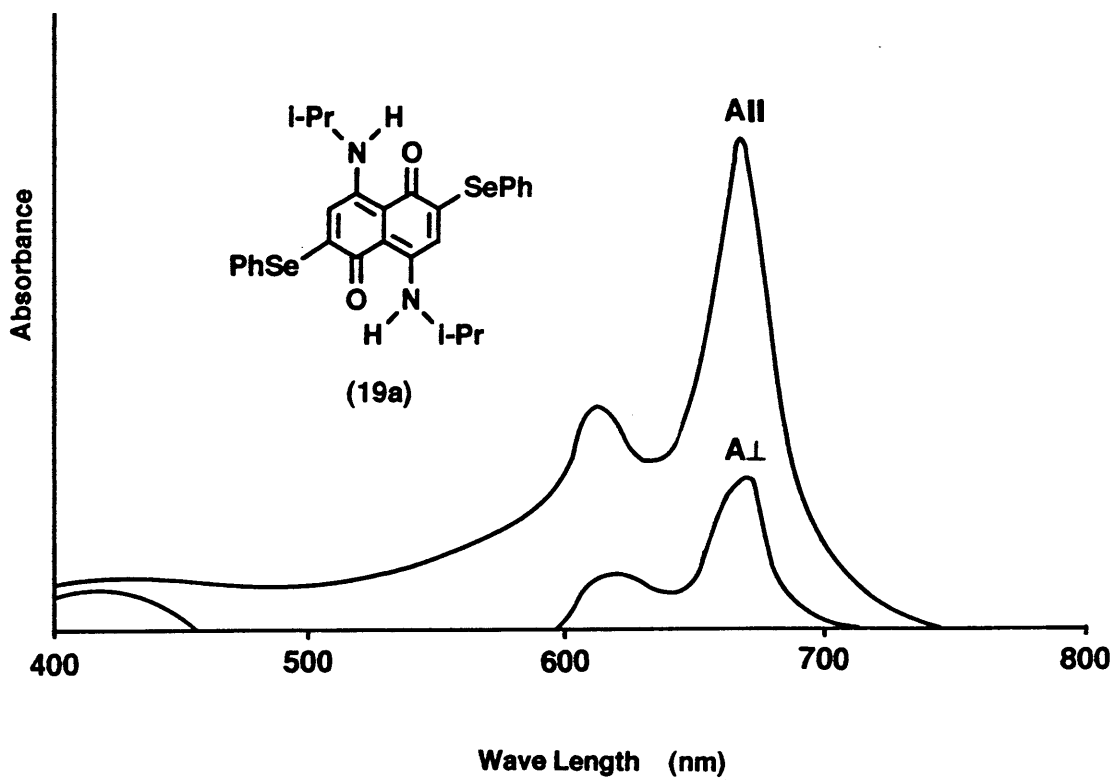
Entry 1-3までのフェニルセレノ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノ(19a-c)については二色性が認められ、吸収極大 λ_{\max} 670 nmにおける二色性比Dはそれぞれ3.3、2.0、3.2であった。

Entry 4では、二色性を高めるために4-ブチルアニリノ基を導入して分子長を長くしたセレノナフトキノを用いた。その結果、直線偏光を平行に当てた場合は吸収極大が425 nmに現れ、90度回転させて当てた場合は553 nmに現れた。すなわち、 A_{\parallel} と A_{\perp} で黄色から赤への色相の変化が認められ、電圧のon-offによるカラースイッチングとして興味深い。

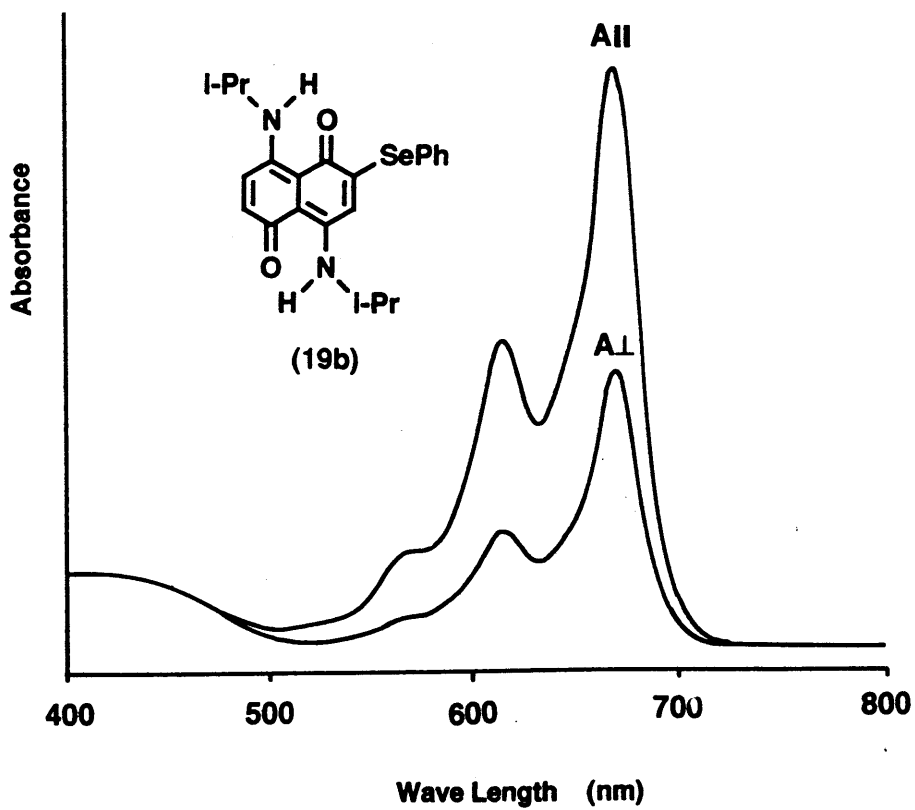
また、12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6,11,12-トリオン(59)について測定を行ったところ、 λ_{\max} 465nmにおける二色性比は1.9であった。しかし、12,13-ジヒドロベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-6,11,13-トリオン(37)はZLI-2008およびZLI-1840に溶解せず、二色性を評価することができなかった。

以上の結果をまとめると、実用的には二色性比Dが10以上は必要であることから、液晶表示用二色性色素として十分満足できる結果ではなかった。しかし、2-(4-ブチルアニリノ)-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノ(101)

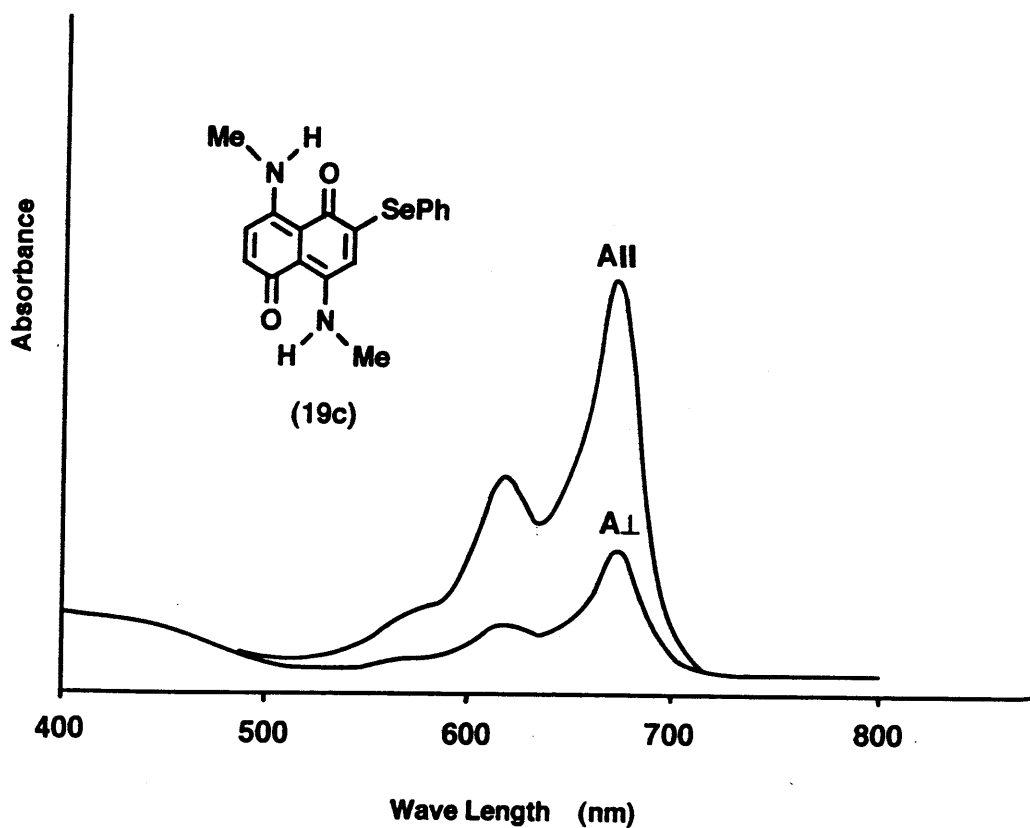
(Entry 4)では色相変化がみとめられ、カラースイッチングとして興味深い色素化合物であることがわかった。



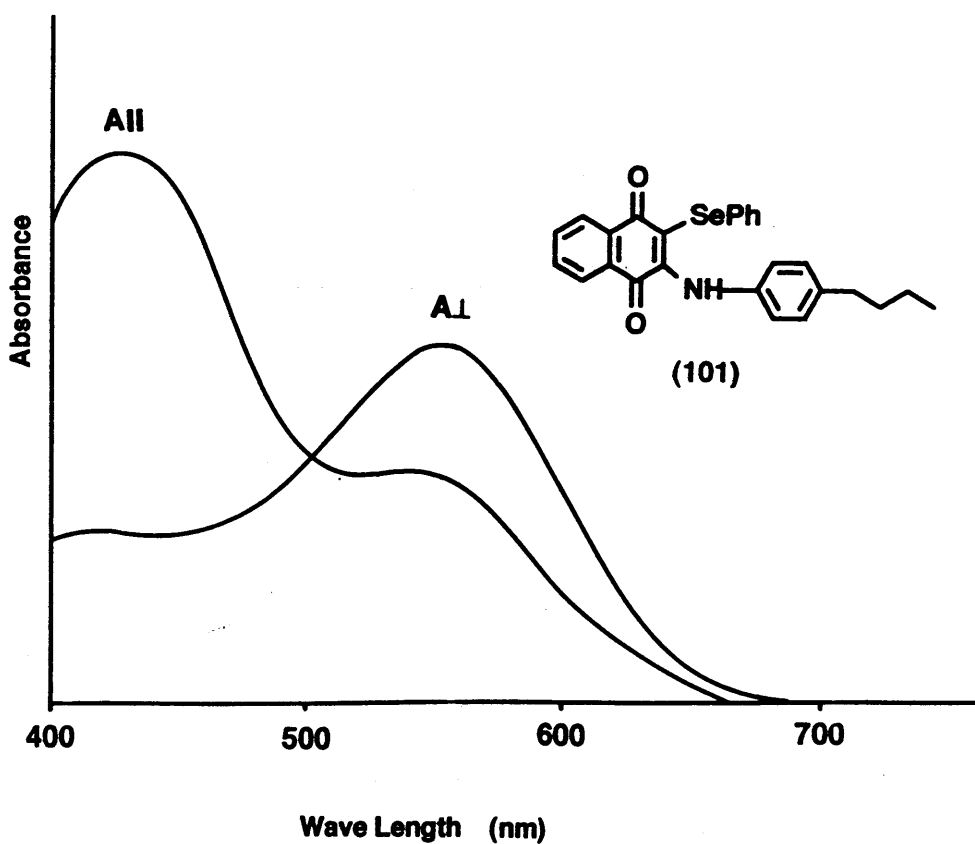
(☒ 30)



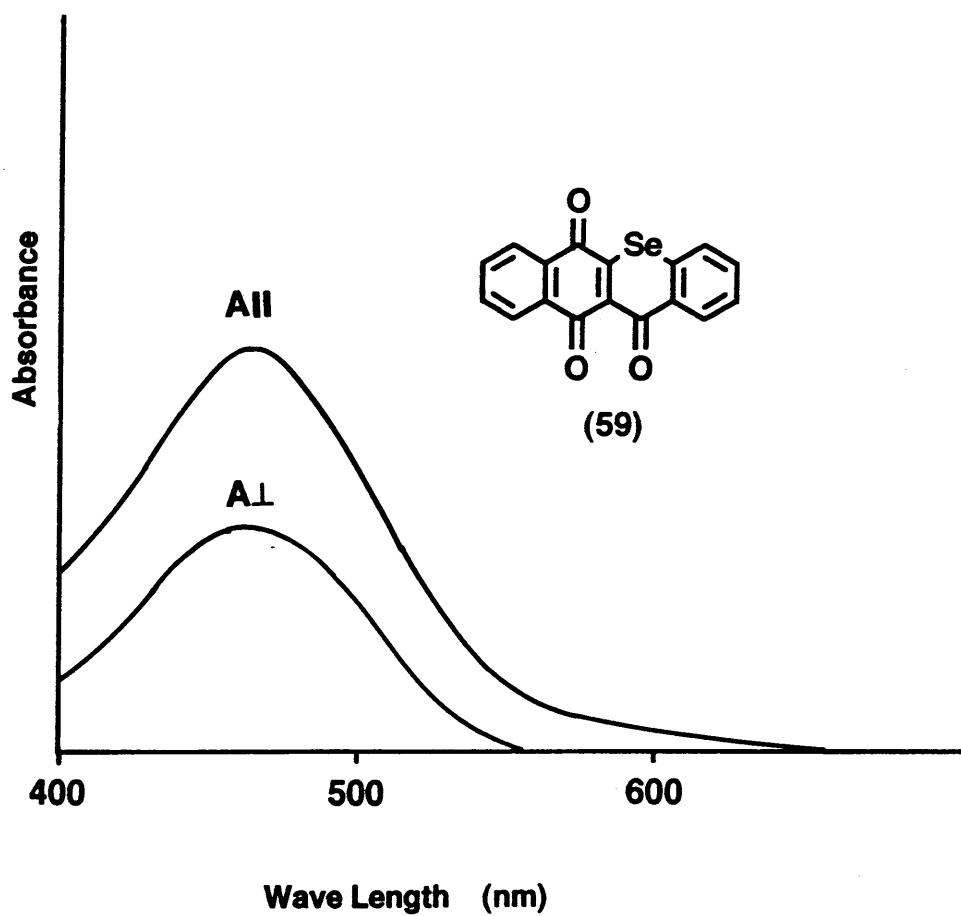
(☒ 31)



(☒ 3 2)



(☒ 3 3)



(34)

(2) 応答特性の評価：

Entry 2と3 の色素について二色性測定に用いたセルへ矩形波を印加して応答特性を求めた。

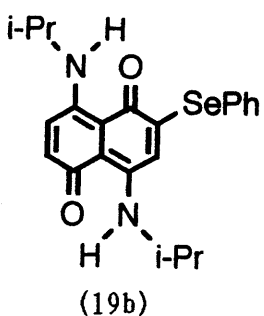
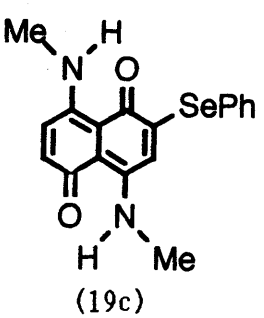
測定方法：

顕微鏡視野にサンプルを設置し、デューティ比50%の単極性矩形波を印加したときの光透過量をフォトマルチプライヤーによって測定した。光源側には偏光子およびR60フィルター（透過限界波長600 nm）を用い、偏光と液晶分子軸は平行とした。

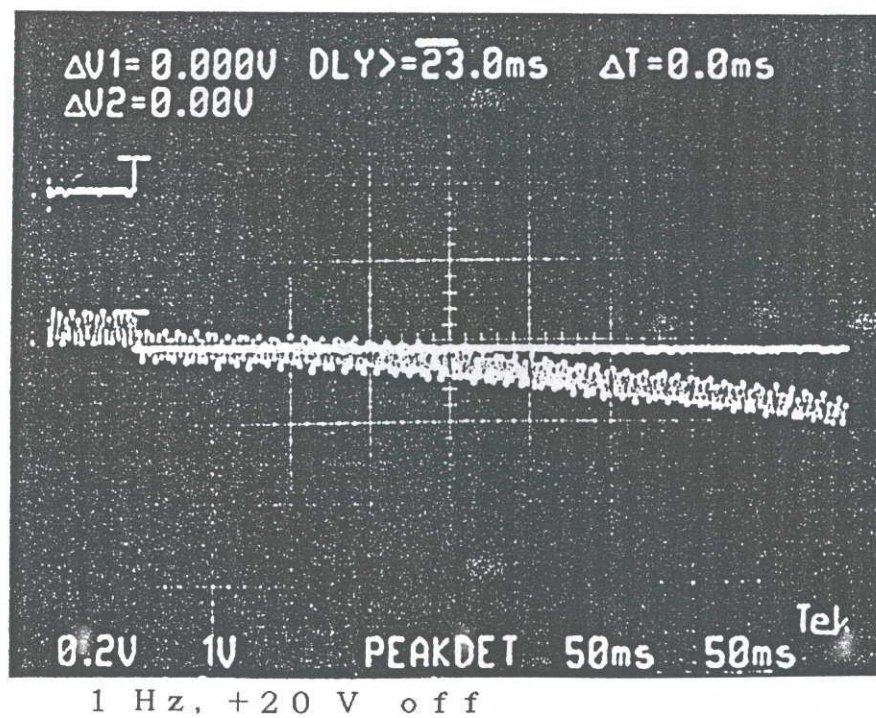
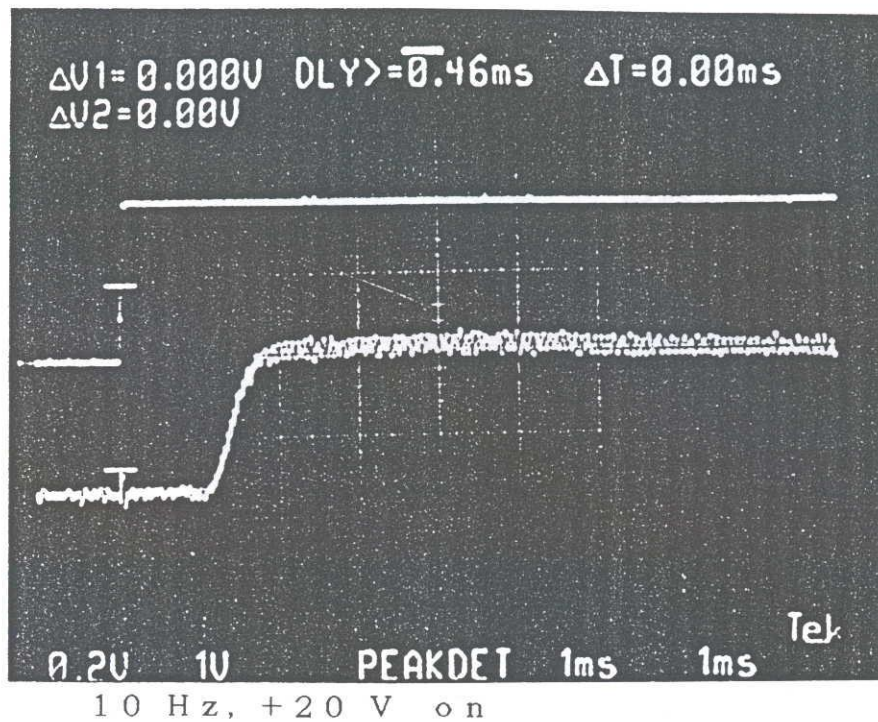
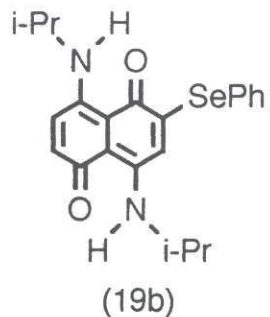
測定結果：

測定オシロスコープ像を図 35-36 に示し、結果を表 21 にまとめた。

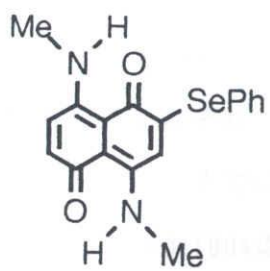
表 21. 応答特性の測定結果

| 色素 | 20V印加→100%応答時間 | 電圧off→50%減衰時間 |
|--|----------------|---------------|
|  (19b) | 2.1 ms | >450 ms |
|  (19c) | 2.3 ms | >450 ms |

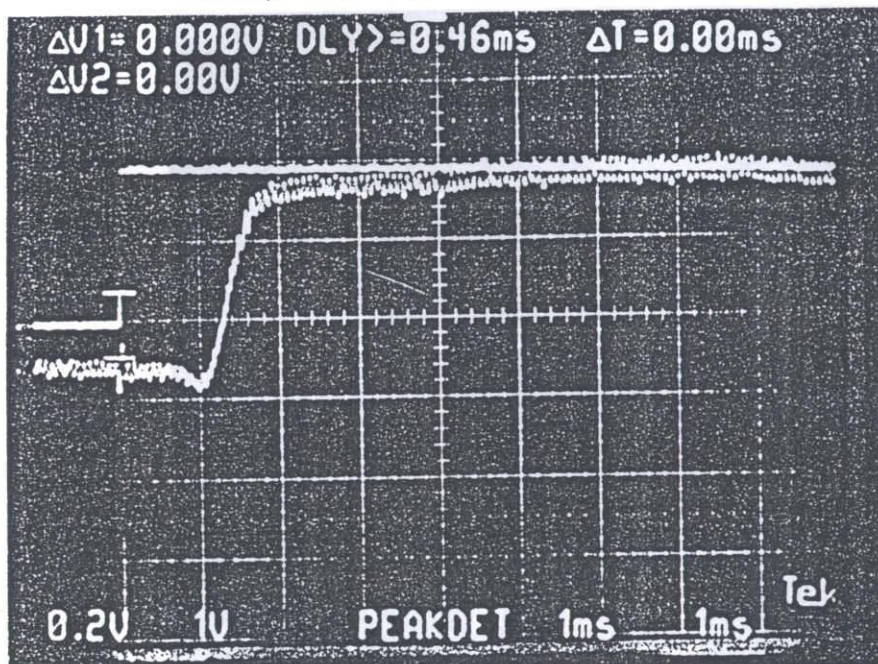
応答性の測定結果から、セレノ-1,5-ナフトキノン類（19 bおよび19 c）の100%応答時間はそれぞれ2.3および2.1 msであり、電圧off時50%減衰時間は450 ms以上であった。すでに二色性色素として実用化されている日本化薬LCD-102の20 V印加100%応答時間および電圧off50%減衰時間はそれぞれ1.9 msと450 msであることから、応答特性においてはそれほど遜色のないことがわかった。



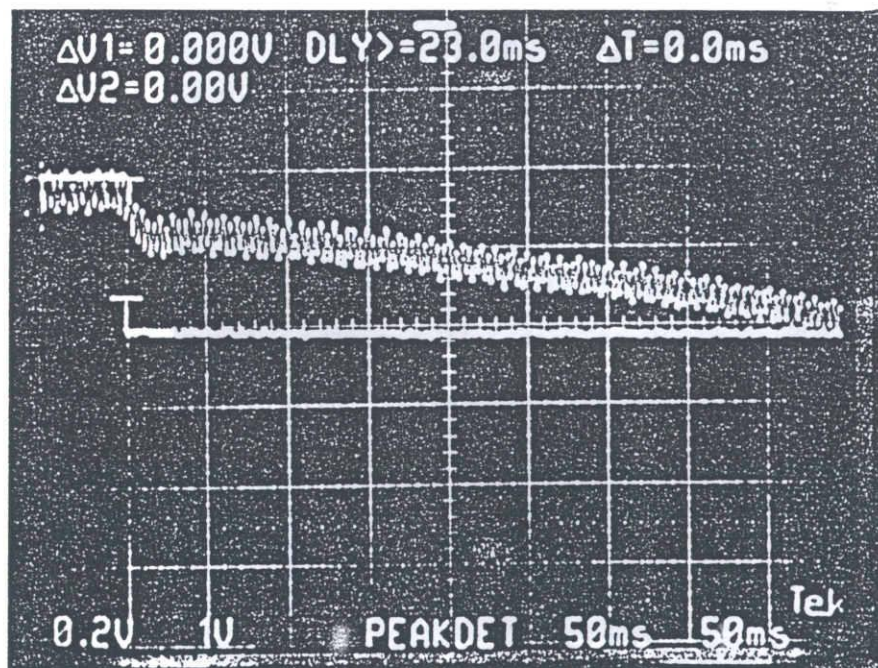
(☒ 35)



(19c)



10 Hz, +20 V on



1 Hz, +20 V off

(☒ 36)

5-3. まとめ

第5章では、本研究で得られたセレノナフトキノン、セレネピノン、セレニン化合物の機能性色素への応用について検討した。

ここでは、機能性色素として近年活発に研究されている光ディスクメモリー用半導体レーザー感光性色素および液晶表示用二色性色素に注目し、得られた色素についてその物性評価を行った。

半導体レーザー感光性色素は用いる半導体レーザーの発振波長の関係から近赤外領域に吸収極大をもつ必要があり、合成したセレナジン、チアジン化合物のなかで4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンは λ_{\max} が750-780 nmにあることから吸収波長においてレーザー色素としての条件を満たしていることが分かった。また、フェニルセレノ-1,5-ナフトキノンおよび12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6,11,12-トリオンは二色性比が実用的ではないが、液晶セル中で二色性が認められた。また、分子長を長くした3-(4-ブチルアニリノ)-2-フェニルセレノ)-1,4-ナフトキノンは液晶セル中で偏光を平行に当てた場合と垂直に当てた場合で黄色から赤への色相変化がみられ、カラースイッチングとして興味深い色素であることが分かった。

第6章 総括

本論文は、有機合成上有用な中間体となるセレン化合物の新しい合成法、それを用いたセレンを含んだ新規複素環化合物の合成、その関連化合物である含硫黄化合物の合成および機能性色素としての性質評価に関するものである。

有機セレン、硫黄化合物は、官能基変換あるいは炭素-炭素結合形成などに有用な合成中間体として、また、生理活性物質として重要な化合物である。一方、セレンや硫黄の電子的な特徴を生かして有機電導体や光記録方式の半導体レーザー感光性色素などの機能材料への応用研究も行われている。本研究では、ジセレニドあるいはシリルセレニドを用いたセレノ基の新しい導入法を開発し、2-セレノナフトキノンおよびモノセレノアセタールの効率的な合成法を見いだした。さらに、新セレノ化反応をキーステップとして新規骨格を有する含セレン複素環化合物の合成をおこなった。得られた複素環化合物は、機能性色素としての応用が期待され、さらにその関連化合物であるセレナジン、チアジン化合物を合成し、その物性を評価検討した。

第1章では、セレノラートイオンの新しい発生法について検討した。有機セレン試薬を用いるセレノ基の導入法にはアニオン種、カチオン種、ラジカル種によるものなど、種々の方法論が開発されている。とりわけジセレニドからセレノラートイオンを発生させ親電子剤と反応させる方法が多数報告されている。セレノ基を利用した合成反応が展開されるにつれて簡便なセレノ基導入法が必要とされている。ここでは、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系による簡便、かつ、効率的なセレノラートイオンの新しい発生法を開発した。ジフェニルジセレニドをトリブチルホスフィン、水酸化ナトリウム水溶液と室温で短時間処理すると容易にベンゼンセレノラートイオンを調製することができ、2-ハロナフトキノンと反応させることによって従来法ではうまく合成できなかったセレノナフトキノンが高収率で得られることを見いだした。また、この反応は、一般的なセレニド合成にも応用でき、ハロゲン化アルキル、 α, β -不飽和ケトン、エポキシドといった各種親電子剤から高収率で相当するセレノ化体が得られることがわかった。このように本セレノ化反応は、極めて応用範囲の広い有用な方法であることを明らかにした。

第2章では、シリルセレニドを用いたアセタールからのモノセレノアセタールの合成について検討した。モノセレノアセタールは、炭素アニオンや炭素ラジカルの前駆体として利用でき炭素骨格の構築などに有用な化合物であるが、その合成法はほとんど知られていない。ここでは、フェニルトリメチルシリルセレニドをトリメチルシリルトリフラート触媒存在下アセタールと処理することにより、相当するモノセレノアセタールが選択的に得られることを見いだした。この方法は、従来法に比べて反応時間、収率および選択性においてより優れており、有用なモノセレノアセタール合成であることを明らかにした。この方法をアセチルグルコシドに適用することにより、グリコシル供与体として有用なセレノグルコシドが高収率で得られることを見いだした。

第3章では、ジセレニド、ホスフィン、アルカリの三成分系を用いる新セレノ化法の複素環合成への応用について検討した。生理活性物質として興味深い骨格であるセレネピノン、セレニノンなどの含セレン複素環化合物を合成した。クロロキノンに、ジフェニルジセレニド、トリブチルホスフィン、NaOH水溶液を作用させることにより効率よくセレノキノンを合成し、キノノイド骨格の保護および酸性下での閉環により新規骨格を有するベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピノンに誘導した。また、このセレノ化法がメトキシカルボニル基を有するジアリールジセレニドにも適用できることを見いだした。すなわち、ビス(メトキシカルボニルフェニル)ジセレニドをクロロジフェニルホスフィンとLiOHで処理し、ハロキノンとの反応からアリールセレノキノンを高収率で合成し、酸性下で閉環させることによりベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニントリオンを効率よく得た。

第4章では、新規セレナジン、チアジン化合物の合成について検討した。セレナジン、チアジン化合物は光メモリディスクに使用される近赤外吸収色素として脚光を浴びている。上記三成分系による新セレノ化法をビス(アミノピリジル)ジセレニドに適用することによってナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジンを合成した。また、関連化合物として、2-アミノベンゼンセレノラート亜鉛塩とハロ-1,5-ナフトキノンの反応により4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンを合成した。また、2-アミノベンゼンチオールと1H-インダゾール-4,7-ジオンから4H-ピラゾロ[a]フェノチアジン-4-オンを合成した。

第5章では、得られた化合物の機能性色素としてのスペクトル的性質の評価を検討した。近年の高度情報化社会にともなう膨大な情報量処理の上で光記録方式が注目されており、使用される記録媒体として近赤外領域で吸収極大を持つ半導体レーザー感光性色素の開発が急がれている。本研究で得られたセレナジン、チアジン化合物の吸光スペクトルを測定したところ、4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オンが吸収極大750-770 nmを示し、半導体レーザー感光性色素としての良好な性質を示した。また、液晶表示は、今や電卓、時計といった生活必需品に幅広く利用されており、液晶表示用二色性色素は色素開発の最大のターゲットとされている。得られたセレノ-1,5-ナフトキノンやセレニノン化合物について検討したところ、液晶セル中での二色性がみとめられた。また、セレノ-1,4-ナフトキノン化合物では色相変化がみられ、カラースイッチングとして興味深い結果が得られた。

以上、本研究により二つの新しいセレノ基導入法、すなわち、ジアリールジセレニドを用いる方法とフェニルトリメチルシリルセレニドを用いる方法が開発され、このセレノ化法は、2-セレノキノンおよびモノセレノアセタールを含むセレノ化物や含セレン複素環合成に極めて高い応用性を示すことを明らかにした。

実験の部

融点は柳本微量融点測定装置によって測定し、未補正のままである。赤外吸収 (IR) スペクトルは日本分光 A-102 分光光度計を用いて測定した。核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは Varian XL-200、Gemini-200 および JOEL JNM-PX 60SI NMR を用いて測定した。また、NMRスペクトルデータはすべてテトラメチルシラン (TMS) を内部標準物質として ppm 単位で示した。可視紫外吸収スペクトルは、日立 150-20 および 日本分光 Ubest-30 分光光度計を用いて測定した。質量 (MS) スペクトルは、電子科学 ESCO EMD-05B を用いて測定した。高分解能質量 (HRMS) スペクトルは、日立 M-2000 を用いて測定した。また、元素分析は、京都大学有機微量元素分析総合施設への依頼、あるいは Perkin-Elmer 240B を用いて測定した。カラムクロマトグラフィーには富士デヴィソン化学 BW-840MH のシリカゲルを用いた。

第1章

ジセレニド、ホスフィン、アルカリを用いた新セレノ化法の開発

2-セレノ-1,4-ナフトキノンの合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノンの合成 (2) の合成

ジフェニルジセレニド (34 mg, 0.11 mmol) とトリブチルホスフィン (24 mg, 0.12 mmol) の THF 溶液 (0.5 ml) をアルゴン雰囲気下、室温で5分間激しく (タッチミキサーあるいは超音波により) かくはんした。この黄色混合物へ10%水酸化ナトリウム水溶液 (8 mg, 0.22 mmol) を加え、さらに、15分間かくはんしたところ、二層に分かれていた黄色混合液が無色の均一溶液に変化した。このようにして調製したベンゼンセレノラートイオンを含む混合液を2-ブromo-1,4-ナフトキノンの¹⁹⁾ (1) (47 mg, 0.20 mmol) の THF 溶液 (0.5 ml)

ヘアルゴン雰囲気下、室温で滴下し、そのまま10分間かくはんした。反応混合物を飽和食塩水 (10 ml) と塩化メチレン (10 ml) の混合物へ注ぎ込み水層をさらに塩化メチレンで抽出した (2 X 5 ml)。集めた有機層を飽和食塩水 (5 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=98: 2) で分離精製し、2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) が46 mg、収率73%で、2,3-ビス (フェニルセレノ) -1,4-ナフトキノン (3) が11 mg、収率12%で得られた。

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) :

mp: 153.5-154.8 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3080, 1662, 1647, 1587, 1558, 1476, 1440, 1335, 1292, 1246,
1118, 1060, 887, 822, 774, 740, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 6.33 (s, 1 H, 3-H), 7.30-7.87 (m, 7 H, arom.),
7.87-8.22 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 314 (M^+ , 100%), 312 (M^+ , 53), 286 (54), 270 (32), 258 (26),
157 (19).

Anal.: Found: C, 61.07; H, 2.98%.

Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Se}$: C, 61.35; H, 3.22%.

2,3-ビス (フェニルセレノ) -1,4-ナフトキノン (3) :

mp: 153.2-155.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3060, 2930, 1650, 1585, 1505, 1477, 1436, 1292, 1267, 1231,
1212, 1123, 1070, 1020, 1000, 838, 792, 745, 705, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 6.97-7.33 (m, 6 H, arom.), 7.33-7.73 (m, 6 H,
arom.), 7.73-8.07 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 470 (M^+ , 91%), 468 (M^+ , 79), 466 (M^+ , 53), 313 (100), 285
(33), 256 (37).

Anal.: Found: C, 56.51; H, 2.80%.

Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}_2$: C, 56.43; H, 3.01%.

2-メチル-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13a) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (91 mg, 0.228 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-ブロモ-3-メチル-1,4-ナフトキノン²⁶⁾ (12a) (52 mg, 0.207 mmol) と室温で10分間反応させることにより2-メチル-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13a) が61 mg、収率90%で得られた。

mp: 104.0-105.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3060, 2920, 1662, 1650, 1587, 1560, 1432, 1368, 1306, 1273, 1177, 1016, 951, 820, 788, 738, 699 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 2.16 (s, 3 H, Me), 7.08-7.34 (m, 3 H, arom.), 7.34-7.79 (m, 4 H, arom.), 7.79-8.10 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 328 (M^+ , 100%), 326 (M^+ , 54), 313 (14), 171 (44), 143 (23), 115 (82).

Anal.: Found: C, 62.25; H, 3.61%.

Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$: C, 62.40; H, 3.70%.

2-メトキシ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13b) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (91 mg, 0.228 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-クロロ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノン²⁷⁾ (12b) (46 mg, 0.207 mmol) と室温で15分間反応させることにより2-メトキシ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13b) が68 mg、収率96%で得られた。

mp: 82.3-83.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3060, 2950, 1652, 1587, 1560, 1430, 1330, 1285, 1246, 1208,

1164, 1120, 1040, 1011, 924, 790, 747, 722, 687 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.73 (s, 3 H, OMe), 7.12-7.40 (m, 3 H, arom.), 7.46-7.82 (m, 4 H, arom.), 7.92-8.20 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 344 (M^+ , 100%), 342 (M^+ , 52), 313 (14), 267 (16), 187 (18), 157 (25).

Anal.: Found: C, 59.32; H, 3.40%.

Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Se}$: C, 59.49; H, 3.52%.

2-エトキシ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13c) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (91 mg, 0.228 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-クロロ-3-エトキシ-1,4-ナフトキノン²⁷⁾ (12c) (49 mg, 0.207 mmol) と室温で15分間反応させることにより2-エトキシ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13c) が69 mg、収率93%で得られた。

mp: 86.7-87.5 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3060, 2980, 1647, 1583, 1558, 1470, 1435, 1387, 1360, 1325, 1280, 1242, 1200, 1143, 1120, 1041, 1016, 988, 850, 795, 784, 738, 718, 686, 653 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.05 (t, 3 H, OCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Hz), 4.21 (q, 2 H, OCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Hz), 7.05-7.34 (m, 3 H, arom.), 7.34-7.76 (m, 4 H, arom.), 7.76-8.11 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 358 (M^+ , 100%), 356 (M^+ , 50), 201 (77), 186 (40), 157 (50).

Anal.: Found: C, 60.56; H, 3.87%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Se}$: C, 60.51; H, 3.95%.

2-ジメチルアミノ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13d) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (92 mg, 0.230 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-クロロ-3-ジメチルアミノ-1,4-ナフトキノン²⁸⁾ (12d) (49 mg, 0.208 mmol) と室温で10分間反応させることにより2-ジメチルアミノ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13d) が73 mg、収率98%で得られた。

IR (film): 3050, 2910, 1655, 1623, 1585, 1528, 1475, 1420, 1367, 1320, 1295, 1262, 1142, 1095, 1060, 1033, 998, 853, 787, 720, 682 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 2.92 (s, 6 H, NMe_2), 7.08-7.50 (m, 5 H, arom.), 7.50-7.78 (m, 2 H, arom.), 7.78-8.17 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 357 (M^+ , 100%), 355 (M^+ , 50), 200 (50).

Anal.: Found: C, 60.49; H, 4.24%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Se}$: C, 60.68; H, 4.24%.

2-(N-メチルアセトアミド)-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13e) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (91 mg, 0.228 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-クロロ-3-(N-メチルアセトアミド)-1,4-ナフトキノン²⁹⁾ (12e) (55 mg, 0.207 mmol) と室温で30分間反応させることにより2-(N-メチルアセトアミド)-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13e) が54 mg、収率68%で得られた。

mp: 145.8-147.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3050, 2980, 2930, 1654, 1585, 1556, 1437, 1360, 1328, 1307,

1280, 1263, 1132, 988, 832, 760, 743, 714, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.72 (s, 3 H, N-Me), 2.77 (s, 3 H, N-Ac), 7.24-7.48 (m, 3 H, arom.), 7.48-7.82 (m, 4 H, arom.), 7.98-8.21 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 385 (M^+ , 1.3%), 383 (M^+ , 0.4), 342 (5), 314 (3), 228 (100), 185 (49), 169 (28), 157 (26), 128 (26).

Anal.: Found: C, 59.23; H, 4.04%.

Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Se}$: C, 59.38; H, 3.93%.

2-エチルチオ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13f) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (92 mg, 0.230 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-ブロモ-3-エチルチオ-1,4-ナフトキノン^{6c)} (12f) (62 mg, 0.209 mmol) と室温で15分間反応させることにより2-エチルチオ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (13f) が71 mg、収率91%で得られた。

mp: 74.8-76.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3055, 2955, 2920, 1715, 1651, 1583, 1465, 1370, 1262, 1070, 1020, 963, 857, 775, 733, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.28 (t, 3 H, SCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Hz), 3.25 (q, 2 H, SCH_2CH_3 , $J = 7.0$ Hz), 7.12-7.39 (m, 3 H, arom.), 7.39-7.83 (m, 4 H, arom.), 7.83-8.12 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 374 (M^+ , 100%), 372 (M^+ , 51), 359 (11), 345 (18), 313 (10), 297 (29), 281 (28), 265 (25), 217 (16), 189 (48), 157 (33).

Anal.: Found: C, 57.99; H, 3.78%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{SSe}$: C, 57.91; H, 3.78%.

2-クロロ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (12g) の合成

ジフェニルジセレニド (47 mg, 0.15 mmol)、トリブチルホスフィン (40 μ l, 0.16 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (120 μ l, 0.33 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン (12h) (68 mg, 0.30 mmol) と室温で4時間反応させたところ、2-クロロ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (12g) は得られたが非常に低収率であった。(6 mg, 6%) この場合、主にジセレノ化体であるビス(フェニルセレノ)ナフトキノン (3) が38 mg、収率27%で得られ、原料のジクロロキノン (12h) が23 mg、34%で回収された。

mp: 131.7-133.5 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3060, 2910, 2850, 1655, 1583, 1513, 1473, 1262, 1130, 1018, 998, 852, 778, 740, 697 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.24-7.41 (m, 3 H, arom.), 7.41-7.77 (m, 4 H, arom.), 7.86-8.23 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 350 (M^+ , 45%), 348 (M^+ , 100), 346 (M^+ , 49), 313 (69), 285 (18), 193 (5), 165 (22), 137 (11).

Anal.: Found: C, 55.03; H, 2.48%.

Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClO}_2\text{Se}$: C, 55.28; H, 2.61%.

2-ブロモ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (11) の合成

ジフェニルジセレニド (600 mg, 1.92 mmol)、トリブチルホスフィン (510 μ l, 2.04 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (1.38 ml, 3.84 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を3回に分けて2,3-ジブロモ-1,4-ナフトキノン¹⁹⁾ (366 mg, 1.16 mmol) に加え、室温で3時間反応させたが2-ブロモ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (11) は73 mg、収率20%しか得られなかった。この場合は原料のジブロモキノンは消失したが、ビス(フェニルセレノ)ナフトキノン (3) が405 mg、収率74%で得られてきた。

mp: 159.2-161.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 1657, 1578, 1503, 1253, 1120, 759, 738, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.20-7.47 (m, 3 H, arom.), 7.47-7.82 (m, 4 H, arom.), 7.82-8.03 (m, 1 H, arom.), 8.03-8.23 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 394 (M^+ , 80%), 392 (M^+ , 100), 390 (M^+ , 57), 313 (70), 285 (30), 237 (20), 209 (30), 181 (43).

Anal.: Found: C, 48.94; H, 2.19%.

Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{Se}$: C, 49.01; H, 2.31%.

2-ブロモ-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (11) のセレノ化反応

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (34 mg, 0.11 mmol)、トリブチルホスフィン (24 mg, 0.12 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (88 mg, 0.22 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-ブロモ-3-(フェニルセレノ)-1,4-ナフトキノン (11) (78 mg, 0.20 mmol) と室温で10分間反応させることにより2,3-ビス(フェニルセレノ)-1,4-ナフトキノン (3) が83 mg、収率89%で得られた。

2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン (12h) のセレノ化反応

2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン (12h) に対して1.10モル等量のジフェニルジセレニド (68 mg, 0.22 mmol)、1.20モル等量のトリブチルホスフィン (48 mg, 0.24 mmol) および2.20モル等量の10%水酸化ナトリウム水溶液 (176 mg, 0.44 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン (12h) (46 mg, 0.20 mmol) と室温で15分間反応させたところ、2,3-ビス(フェニルセレノ)-1,4-ナフトキノン (3) が78 mg、収率83%で得られた。

セレノキノリンキノンの合成

6-フェニルセレノキノリン-5,8-ジオン (15a) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (91 mg, 0.228 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を6-クロロキノリン-5,8-ジオン³⁰⁾ (14a) (40 mg, 0.207 mmol) と室温で15分間反応させることにより6-フェニルセレノキノリン-5,8-ジオン (15a) が31 mg、収率47%で得られた。

mp: 197.8-199.1 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3070, 1657, 1572, 1548, 1438, 1306, 1243, 1112, 1027, 888, 832, 801, 740, 691, 682 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 6.52 (s, 1 H, 7-H), 7.28-7.78 (m, 6 H, arom.), 8.30-8.54 (m, 1 H, arom.), 8.88-9.10 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 315 (M⁺, 84%), 313 (M⁺, 50), 286 (28), 258 (69), 238 (9), 182 (16), 157 (17), 130 (9), 102 (100).

Anal.: Found: C, 57.26; H, 2.75%.

Calcd. for C₁₅H₉NO₂Se: C, 57.34; H, 2.89%.

7-フェニルセレノキノリン-5,8-ジオン (15b) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (36 mg, 0.115 mmol)、トリブチルホスフィン (25 mg, 0.124 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (91 mg, 0.228 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を7-クロロキノリン-5,8-ジオン³⁰⁾ (14b) (40 mg, 0.207 mmol) と室温で20分間反応させることにより7-フェニルセレノキノリン-5,8-ジオン (15b) が25 mg、収率38%で得られた。

mp: 158.9-161.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3060, 2970, 1667, 1647, 1574, 1557, 1438, 1308, 1252, 1132,

1095, 1068, 1020, 1002, 885, 830, 820, 742, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 6.38 (s, 1 H, 6-H), 7.24-7.73 (m, 6 H, arom.), 8.17
-8.39 (m, 1 H, arom.), 8.84-9.06 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 315 (M^+ , 76%), 313 (M^+ , 40), 286 (22), 258 (51), 238 (6), 182
(8), 157 (14), 130 (16), 102 (100).

Anal.: Found: C, 57.07; H, 2.68%.

Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_2\text{Se}$: C, 57.34; H, 2.89%.

2-セレノ-1,5-ナフトキノンの合成

2,6-ジクロロ-および2-クロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノ ン(17aおよび18a)の合成

4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノ³¹⁾(16a)(400 mg,
1.47 mmol)を27%塩酸(30 ml)に溶解し、得られた溶液に臭素(0.30 ml,
5.82 mmol)の27%塩酸溶液(10 ml)を0 °Cで2時間かけてゆっくりと滴下した。
反応混合物をそのまま30分間かくはんした後、5%の炭酸水素ナトリウム水溶液
で中和した。その際、溶液はこげちゃ色から青色に変化した。その混合物をク
ロロホルムで抽出し(3 X 15 ml)、集めた有機層を水(2 X 5 ml)と飽和食塩
水(2 X 5 ml)で洗浄した。次いで、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒
を減圧留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ク
ロロホルム:酢酸エチル=9:1)で分離精製して2,6-ジクロロ-4,8-ビス(2
-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノ(17a)が226 mg、収率45%で、2-クロ
ロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノ(18a)が117 mg、収
率26%で得られた。

2,6-ジクロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノ(17a):

mp: 200-201 °C (decomp.) (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 2970, 1593, 1558, 1405, 1240, 1148, 1112, 1037, 990, 903,
863, 848, 760 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.40 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \times 2$, $J = 6.0$ Hz), 3.71-4.40 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \times 2$), 7.46 (s, 2 H, 3-H, 7-H), 12.78-13.14 (m, 2 H, N-H $\times 2$).

MS: m/e 342 (M^+ , 47%), 340 (M^+ , 63), 338 (M^+ , 11), 327 (61), 325 (100), 323 (33).

Anal.: Found: C, 56.12; H, 5.08%.

Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 56.32; H, 5.32%.

2-クロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノン(18a):

mp: 145-150 °C (decomp.) (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 2970, 2880, 1598, 1542, 1422, 1368, 1265, 1245, 1145, 1103, 973, 900, 840, 820, 765 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.40 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \times 2$, $J = 6.0$ Hz), 3.88-4.42 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \times 2$), 7.00 (d, 1 H, 7-H, $J = 10.0$ Hz), 7.24 (d, 1 H, 6-H, $J = 10.0$ Hz), 7.45 (s, 1 H, 3-H), 12.45-13.46 (m, 2 H, N-H $\times 2$).

MS: m/e 307 (M^+ , 28%), 305 (M^+ , 62), 291 (42), 289 (100).

Anal.: Found: C, 62.65; H, 6.32%.

Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_2$: C, 62.64; H, 6.24%.

2,6-ジクロロ-および2-クロロ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン(17bおよび18b)の合成

(17aおよび18a)の場合と同様にして、4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン³¹⁾(16b)(300 mg, 1.39 mmol)を臭素(0.20 ml, 3.88 mmol)の27%塩酸溶液(10 ml)と0 °Cで反応させたところ、2,6-ジクロロ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン(17b)が87 mg、収率22%で、2-クロロ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン(18b)が125 mg、収率36%で得られた。

2,6-ジクロロ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン(17b):

mp: 220-230 °C (decomp.) (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 1600, 1545, 1405, 1235, 995, 888, 765 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.24 (d, 6 H, N-Me X 2, $J = 6.0$ Hz), 7.51 (s, 2 H, 3-H, 7-H), 12.63-12.86 (m, 2 H, N-H X 2).

MS: m/e 286 (M^+ , 41%), 284 (M^+ , 87), 282 (M^+ , 58), 207 (100).

Anal.: Found: C, 50.14; H, 3.47%.

Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 50.55; H, 3.54%.

2-クロロ-4,8-ビス(メチルアミノ)-1,5-ナフトキノン(18b):

mp: 190-200 °C (decomp.) (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 2910, 1595, 1532, 1410, 1360, 1240, 1195, 1165, 1100, 1063, 970, 870, 837, 773 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.17 (d, 3 H, N-Me, $J = 6.0$ Hz), 3.24 (d, 3 H, N-Me, $J = 6.0$ Hz), 6.92 (d, 1 H, 7-H, $J = 10.0$ Hz), 7.18 (d, 1 H, 6-H, $J = 10.0$ Hz), 7.37 (s, 1 H, 3-H), 12.07-13.30 (m, 2 H, N-H X 2).

MS: m/e 252 (M^+ , 37%), 250 (M^+ , 100), 235 (17), 233 (42).

Anal.: Found: C, 57.39; H, 4.28%.

Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$: C, 57.50; H, 4.42%.

4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-2,6-ビス(フェニルセレノ)-1,5-ナフトキノン(19a)の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(68 mg, 0.22 mmol)、トリブチルホスフィン(60 μl , 0.24 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(160 μl , 0.44 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF溶液を2,6-ジクロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノン(17a)(68 mg, 0.20 mmol)と室温で15分間反応させた。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ

— (ヘキサン：酢酸エチル = 7 : 3) によって分離精製し、4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-2,6-ビス(フェニルセレノ)-1,5-ナフトキノン(19a)が102 mg、収率88%で得られた。

mp: 220-223 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3050, 2970, 2930, 1585, 1532, 1415, 1368, 1322, 1230, 1148, 1112, 1033, 1020, 973, 902, 860, 827, 788, 737, 700, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.12 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \times 2$, $J = 6.0$ Hz), 3.09-3.74 (m, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \times 2$), 6.39 (s, 2 H, 3-H, 7-H), 7.21-7.83 (m, 10 H, arom.), 12.33-12.60 (m, 2 H, N-H $\times 2$).

MS: m/e 584 (M^+ , 35%), 582 (M^+ , 33%), 580 (M^+ , 15%), 427 (94), 425 (45), 411 (100), 409 (53).

Anal.: Found: C, 58.02; H, 4.76%.

Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}_2$: C, 57.74; H, 4.85%.

4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-2-フェニルセレノ-1,5-ナフトキノン(19b)の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(34 mg, 0.11 mmol)、トリブチルホスフィン(30 μl , 0.12 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(80 μl , 0.22 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF溶液を2-クロロ-4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-1,5-ナフトキノン(18a)(61 mg, 0.20 mmol)と室温で15分間反応させたところ、4,8-ビス(2-プロピルアミノ)-2-フェニルセレノ-1,5-ナフトキノン(19b)が80 mg、収率94%で得られた。

mp: 141-143 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3040, 2960, 1588, 1540, 1420, 1367, 1268, 1249, 1193, 1140, 1108, 956, 898, 828, 738, 688 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.12 (d, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.0$ Hz), 1.38 (d, 6 H,

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 3.05-3.77 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
3.77-4.30 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.46 (s, 1 H, 3-H),
6.98-7.33 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.33-7.78 (m, 5 H,
arom.), 12.37-12.98 (m, 2 H, N-H X 2).

MS: m/e 428 (M^+ , 100%), 426 (M^+ , 56), 411 (43), 409 (20), 272 (34),
270 (15).

Anal.: Found: C, 61.80; H, 5.71%.

Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$: C, 61.82; H, 5.67%.

4,8-ビス(メチルアミノ)-2-フェニルセレノ-1,5-ナフトキノン(19c)の
合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニル
ジセレニド(34 mg, 0.11 mmol)、トリブチルホスフィン(30 μl , 0.12
mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(80 μl , 0.22 mmol)から調製した
ベンゼンセレノラートイオンを含むTHF溶液を2-クロロ-4,8-ビス(メチルア
ミノ)-1,5-ナフトキノン(18b)(50 mg, 0.20 mmol)と室温で20分間反応
させたところ、4,8-ビス(メチルアミノ)-2-フェニルセレノ-1,5-ナフトキノ
ン(19c)が66 mg、収率89%で得られた。

mp: 185-187 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 1583, 1544, 1410, 1263, 1234, 1192, 1162, 1065, 955, 867,
832, 793, 738 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.63 (d, 3 H, N-Me, $J = 5.4 \text{ Hz}$), 3.30 (d, 3 H,
N-Me, $J = 5.4 \text{ Hz}$), 6.51 (s, 1 H, 3-H), 7.01-7.35
(m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.35-7.82 (m, 5 H, arom.), 12.27-
12.93 (m, 2 H, N-H X 2).

MS: m/e 370 (M^+ , 100%), 370 (M^+ , 56).

Anal.: Found: C, 57.98; H, 4.20%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$: C, 58.23; H, 4.34%.

ハロゲン化アルキルからのアルキルセレニドの合成

ベンジルフェニルセレニド³²⁾ (21a) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(1.72 g, 5.5 mmol)、トリブチルホスフィン(1.50 ml, 6.0 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(3.96 ml, 11 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液を塩化ベンジル(20a)(1.15 ml, 10 mmol)と室温で15分間反応させた。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)によって分離精製し、ベンジルフェニルセレニド³²⁾(21a)が2.36 g、収率96%で得られた。

また、塩化ベンジルの代わりに臭化ベンジル(20b)(100 mg, 0.57 mmol)を用いてセレノ化反応を行ったところ、同じくベンジルセレニド(21a)が121 mg、収率85%で得られた。

mp: 31.1-31.7 °C (from hexane-methylene dichloride) (Lit.³²⁾ 31-32 °C).

IR (KBr): 3000, 2925, 1560, 1440, 1186, 1060, 720, 680 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 4.00 (s, 2 H, PhCH₂), 7.00-7.52 (m, 10 H, arom.).

ヘプチルフェニルセレニド³³⁾ (21c) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(102 mg, 0.33 mmol)、トリブチルホスフィン(89 μl, 0.36 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(235 μl, 0.65 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液を塩化ヘプチル(20c)(91 μl, 0.59 mmol)と室温で45分間反応させたところ、ヘプチルフェニルセレニド³³⁾(21c)が114 mg、収率76%で得られた。

IR (film): 2920, 2848, 1576, 1476, 1432, 728, 686 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 0.87 (t, 3 H, (CH₂)₆CH₃, J = 5.0 Hz), 1.13-1.83 (m, 10 H, SeCH₂(CH₂)₅CH₃), 2.83 (t, 2H, PhSeCH₂, J = 7.0 Hz), 7.03-7.55 (m, 5 H, arom.).

デシルフェニルセレニド³²⁾ (21 d) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(56 mg, 0.17 mmol)、トリブチルホスフィン(45 μ l, 0.18 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(119 μ l, 0.33 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液を臭化デシル(20 d)(66 mg, 0.30 mmol)と室温で35分間反応させたところ、デシルフェニルセレニド³²⁾(21 d)が77 mg、収率87%で得られた。

また、臭化デシルの代わりにヨウ化デシル(20 e)(54 mg, 0.20 mmol)を用いてセレノ化反応を行ったところ、同じくデシルセレニド(21 a)が55 mg、収率93%で得られた。

IR (film): 2900, 2850, 1580, 1460, 720 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 0.87 (t, 3 H, $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$, $J = 6.0$ Hz), 1.07-1.98 (m, 16 H, $\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$), 2.83 (t, 2H, PhSeCH_2 , $J = 6.0$ Hz), 6.93-7.60 (m, 5 H, arom.).

3-フェニルセレノペンタン(21 f) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(100 mg, 0.32 mmol)、トリブチルホスフィン(87 μ l, 0.35 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(230 μ l, 0.64 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液を3-臭化ペンチル(20 f)(70 μ l, 0.58 mmol)と室温で1.75時間反応させたところ、3-フェニルセレノペンタン(21 f)が107 mg、収率81%で得られた。

IR (film): 2960, 2830, 1574, 1474, 1450, 1432, 730, 684 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 0.82-1.23 (m, 6 H), 1.40-2.93 (m, 4 H), 2.75-3.20 (m, 1 H, PhSeCH), 7.07-7.67 (m, 5 H, arom.).

Anal.: Found: C, 58.39; H, 7.20%.

Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Se}$: C, 58.15; H, 7.11%.

フェニルセレノシクロヘキサン (21 g) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (41 mg, 0.13 mmol)、トリブチルホスフィン (36 μ l, 0.14 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (105 μ l, 0.26 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液をヨウ化シクロヘキサン (20 g) (50 mg, 0.24 mmol) と室温で4.5時間反応させたところ、フェニルセレノシクロヘキサン (21 g) が31 mg、収率55%で得られた。

IR (film): 3048, 2850, 2825, 1570, 1470, 1430, 1330, 1250, 730, 680 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 1.03-2.19 (m, 10 H), 2.97-3.50 (m, 1 H, PhSeCH), 7.01-7.39 (m, 3 H, arom.), 7.40-7.71 (m, 2 H, arom.).

フェニルセレノ酢酸エチル³²⁾ (21 j) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (47 mg, 0.15 mmol)、トリブチルホスフィン (41 μ l, 0.16 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (120 μ l, 0.33 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液をプロモ酢酸エチル (20 j) (50 mg, 0.30 mmol) と室温で20分間反応させたところ、フェニルセレノシクロヘキサン³²⁾ (21 g) が56 mg、収率77%で得られた。

IR (film): 2950, 1720, 1250, 1100, 720 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 1.20 (t, 3 H, OCH_2CH_3 , $J = 6.0$ Hz), 3.43 (br s, 2 H, PhSeCH₂), 4.10 (q, 2 H, OCH_2CH_3 , $J = 6.0$ Hz), 7.00-7.75 (m, 5 H, arom.).

ブチルフェニルセレニド³⁴⁾ (21 k) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (60 mg, 0.19 mmol)、トリブチルホスフィン (52 μ l, 0.21

mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (139 μ l, 0.39 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだ混合液をブチルトシラート (20 k) (80 mg, 0.35 mmol) と室温で1.75時間反応させたところ、ブチルフェニルセレニド³⁴⁾ (21 k) が57 mg、収率79%で得られた。

IR (film): 3060, 2972, 2880, 1578, 1480, 732, 688 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 0.88 (t, 3 H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, J = 6.0 Hz), 1.17-1.83 (m, 4 H, $\text{SeCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.83 (t, 2 H, PhSeCH_2 , J = 6.0 Hz), 7.05-7.53 (m, 5 H, arom.).

3 α -プロモコレスタン³⁵⁾ (201) の合成

3 β -コレスタノール (800 mg, 2.06 mmol) とトリフェニルホスフィン (1.08 g, 4.12 mmol) の塩化メチレン溶液 (5 ml) に、アルゴン雰囲気下、室温で四臭化炭素 (1.37 g, 4.12 mmol) とトリエチルアミン (1.15 ml, 8.24 mmol) の塩化メチレン溶液 (5 ml) を滴下し、そのまま15時間かくはんした。反応混合物を水 (20 ml) とエーテル (30 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をさらにエーテルで抽出した (4 X 15 ml)。集めた有機層を飽和食塩水 (2 X 5 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=95:5) で分離精製し、3 α -プロモコレスタン³⁵⁾ (201) が918 mg、収率99%で得られた。

mp: 102.5-103.8 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.⁹²⁾ 103-104 °C).

$[\alpha]^{25}_D = +28.6^\circ$ (c = 1.0, CHCl_3),

(Lit.⁹²⁾ $[\alpha]^{25}_D = +28.67^\circ$ (CHCl_3)).

IR: 2930, 1442, 1364, 1272, 1244, 1200, 1168, 1150, 1024, 692 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 0.64-2.20 (m, 46 H), 4.72-4.90 (m, 1 H, BrCH).

3β-フェニルセレンコレスタン³⁷⁾ (211) の合成

2-フェニルセレン-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (228 mg, 0.73 mmol)、トリブチルホスフィン (182 μl, 0.73 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (526 μl, 1.46 mmol) から調製したベンゼンセレンラートイオンを含んだTHF-ジオキサン混合溶液 (1:1) (0.4 ml) を3α-ブロモコレスタン (201) (300 mg, 0.66 mmol) のTHF-ジオキサンの混合溶液 (0.2 ml) に加えて3時間加熱還流した。減圧下で溶媒を留去し、塩化アンモニウム水溶液 (5 ml) で中和した後、エーテルで抽出した (6 X 8 ml)。集めた有機層を飽和食塩水 (2 X 10 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=95:5) で分離精製し、3β-フェニルセレンコレスタン³⁷⁾ (211) が320 mg、収率91%で得られた。

$[\alpha]^{13}_D = +14.0^\circ$ (c = 1.04, CHCl₃)

IR (film): 2930, 2850, 1576, 1458, 1372, 730, 688 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.98-2.04 (m, 46 H), 3.10-3.28 (m, 1 H, PhSeCH),
7.25-7.36 (m, 3 H, arom.), 7.50-7.64 (m, 2 H, arom.).

3β-メタンスルホン酸コレスタン³⁶⁾ (22)

3β-コレスタノール (1.50 g, 3.86 mmol) の塩化メチレン溶液 (11 ml) にアルゴン雰囲気下、ピリジン (11 ml) を加え、次いで、0 °Cで塩化メチルスルホン (0.54 ml, 6.95 mmol) を滴下した。混合物を0 °Cのまま3日間かくはんした後、水 (10 ml) とエーテル (15 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した (6 X 15 ml)。集めた有機層を飽和食塩水 (2 X 10 ml) で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=9:1) で分離精製し、3β-メタンスルホン酸コレスタン³⁶⁾ (22) が1.623 g、収率90%で得られた。

IR (film): 2900, 1440, 1330, 1166, 930, 862, 840, 758 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 0.67-2.18 (m, 46 H), 2.83 (s, 3 H, MeSO₃), 4.13-4.67

(m, 1 H, MeSO₃CH).

3 α -フェニルセレノコレスタン³⁶⁾ (23) の合成

ジフェニルジセレニド (209 mg, 0.67 mmol) のTHF溶液 (4 ml) に水素化ホウ素ナトリウム (56 mg, 1.47 mmol) を少しづつ加えさらに30分間かくはんした。そこへ、3 β -メタンスルホン酸コレスタン (500 mg, 1.07 mmol) のTHF-HMPA (10:1) 溶液 (2 ml) を滴下し、3時間加熱還流を行った。反応混合物から溶媒を減圧留去し、塩化アンモニウム水溶液 (3 ml) で中和した後、エーテルで抽出した (5 X 10 ml)。集めた有機層を飽和食塩水 (3 X 5 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=95:5) で分離精製し、3 α -フェニルセレノコレスタン³⁶⁾ (23) が433 mg、収率77%で得られた。

mp: 109.0-110.2 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.³⁶⁾ 109.0-110.5 °C).

IR (KBr): 3398, 2930, 1568, 1480, 1460, 1442, 1378, 1250, 1162, 1020,
970, 946, 838, 728, 684 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.60-2.10 (m, 46 H), 3.81 (br s, 1 H, PhSeCH), 7.20-7.39 (m, 3 H, arom.), 7.48-7.64 (m, 2 H, arom.).

α, β -不飽和ケトンに対するフェニルセレノ化反応

3-クロロ-2-シクロヘキセノン³⁸⁾ (24 a) の合成

1,3-シクロヘキサジオン (4.1 g, 36.6 mmol) とトリフェニルホスフィン (14.4 g, 54.9 mmol) の四塩化炭素懸濁溶液 (30 ml) をアルゴン雰囲気下、50-55 °Cで2時間かくはんした。反応途中で生じたホスフィンオキシドをろ過で取り除き、溶媒を減圧留去した。残留物に石油エーテルを加えて溶解していたホスフィンオキシドをさらに析出させ、再度ろ過により取り除き、石油エーテルを減圧留去した。残留物から減圧蒸留により3-クロロ-2-シクロヘキセノン³⁸⁾ (24 a) を3.198 g、収率67%で得た。

bp: 77.5-78.5 °C / 10.5 mmHg

IR (film): 2940, 1670, 1600, 1445, 1415, 1340, 1320, 1285, 1225, 1180, 1130, 1055, 990, 968, 875, 835, 805, 740 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 1.87-2.27 (m, 6 H), 6.08 (t, 1 H, 2-H, J = 2.0 Hz).

3-フェニルセレノ-2-シクロヘキセノン⁴⁰⁾ (25 a) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様に、ジフェニルジセレニド (131 mg, 0.42 mmol)、トリブチルホスフィン (93 mg, 0.46 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (340 mg, 0.85 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF混合溶液を3-クロロ-2-シクロヘキセノン (24 a) (100 mg, 0.77 mmol) と室温で10分間反応させた。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=95:5) により分離精製し、3-フェニルセレノ-2-シクロヘキセノン⁴⁰⁾ (25 a) が169 mg、収率88%で得られた。

mp: 45.8-46.5 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 2930, 1650, 1570, 1280, 1235, 980, 738 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 1.70-2.65 (m, 6 H), 5.62 (br s, 1 H, 2-H), 7.18-7.68 (m, 5 H, arom.).

3-クロロ-2-シクロペンテノン³⁹⁾ (24b) の合成

1,3-シクロペンタンジオン (561 mg, 5.73 mmol) のクロロホルム懸濁溶液 (10 ml) に窒素気流下、室温でオキサリクロリド (1.0 ml, 11.5 mmol) を滴下し、そのまま10分間かくはんしてから40分間加熱還流を行った。溶媒を減圧留去した後、残留物をシリカゲルカラムクラマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=9:1) で分離精製し、3-クロロ-2-シクロペンテノン³⁹⁾ (24b) が430 mg、収率64%で得られた。

IR (film): 1700, 1580, 1420, 1250, 1220, 1150, 1025, 840, 815 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 2.27-2.60 (m, 2 H), 2.68-2.96 (m, 2 H), 6.13 (t, 1 H, 2-H, $J = 2.0$ Hz).

3-フェニルセレノ-2-シクロペンテノン⁴⁰⁾ (25b) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様に、ジフェニルジセレニド (147 mg, 0.47 mmol)、トリブチルホスフィン (104 mg, 0.52 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (378 mg, 0.95 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF混合溶液を3-クロロ-2-シクロペンテノン (24b) (100 mg, 0.86 mmol) と室温で10分間反応させたところ、3-(フェニルセレノ)-2-シクロペンテノン⁴⁰⁾ (25b) が171 mg、収率84%で得られた。

mp: 53.8-54.3 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.⁴⁰⁾ 51.0-52.0 °C)

IR (KBr): 1670, 1540, 1250, 1163, 735 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 2.16-2.50 (m, 2 H), 2.56-2.85 (m, 2 H), 5.76 (br s, 1 H, 2-H), 7.16-7.76 (m, 5 H, arom.).

3-フェニルセレノ-2-シクロヘキサノン⁴¹⁾ (25c) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様に、ジフェニルジセレニド (179 mg, 0.57 mmol)、トリブチルホスフィン (116 mg, 0.57 mmol)

および10%水酸化ナトリウム水溶液 (458 mg, 1.14 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF混合溶液を2-シクロヘキサノン (24 c) (50 mg, 0.52 mmol) と室温で10分間反応させたところ、3-フェニルセレノ-2-シクロヘキサノン⁴¹⁾ (25 c) が113 mg、収率86%で得られた。

IR (film): 2930, 1700, 1212, 730 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl₄): δ 1.29-2.87 (m, 8 H), 3.11-3.70 (m, 1 H, 3-H), 7.07-7.70 (m, 5 H, arom.).

エポキシド開環反応によるβ-ヒドロキシセレニドの合成

trans-2-フェニルセレノシクロヘキサノール⁴²⁾ (27a) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様に、ジフェニルジセレニド(175 mg, 0.56 mmol)、トリブチルホスフィン(152 μl, 0.61 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(449 mg, 0.65 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF混合溶液をシクロヘキセンオキシド(26a)(100 mg, 1.02 mmol)と室温で1.25時間反応させた。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=9:1)により分離精製し、trans-2-フェニルセレノシクロヘキサノール⁴²⁾(27a)が228 mg、収率87%で得られた。

IR (film): 3390, 2920, 1580, 1470, 1433, 1060, 730, 685 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.12-1.48 (m, 4 H), 1.58-1.84 (m, 2 H), 2.08-2.27 (m, 2 H), 2.91 (ddd, 1 H, PhSeCH, J = 12.0, 10.0, 4.0 Hz), 3.04 (br s, 1 H, OH), 3.35 (dt, 1 H, CHOH, J = 10.0, 4.0 Hz), 7.24-7.44 (m, 3 H, arom.), 7.58-7.72 (m, 2 H, arom.).

trans-2-フェニルセレノシクロオクタノール⁴²⁾ (27b) の合成

ベンゼンセレノラートイオンの調製およびセレノ化反応は手順は同じであるが、溶媒をTHFに換えてDMFで行った。すなわち、ジフェニルジセレニド(141 mg, 0.44 mmol)、トリブチルホスフィン(118 μl, 0.48 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(349 mg, 0.87 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むDMF混合溶液をシクロオクテンオキシド(26b)(100 mg, 0.79 mmol)と10時間加熱還流を行ったところ、trans-2-フェニルセレノシクロオクタノール⁴²⁾(27b)が185 mg、収率82%で得られた。

IR (film): 3450, 2920, 1432, 1038, 732 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 1.22-2.48 (m, 12 H), 2.57 (br s, 1 H, OH), 3.20 (ddd,

1 H, PhSeCH, J = 10.0, 7.4, 3.0 Hz), 3.58 (dt, 1 H, CHOH, J = 10.0, 4.0 Hz), 7.10-7.23 (m, 3 H, arom.), 7.24-7.77 (m, 2 H, arom.).

trans-5-フェニルセレノオクタン-4-オール⁴³⁾ (27d) の合成

ベンゼンセレノラートイオンの調製およびセレノ化反応は手順は同じであるが、溶媒をTHFに換えてジオキサンで行った。すなわち、ジフェニルジセレニド (138 mg, 0.43 mmol)、トリブチルホスフィン (117 μ l, 0.47 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (344 mg, 0.86 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むジオキサン混合溶液をtrans-4-オクテンオキシド (26d) (100 mg, 0.78 mmol) と2.3時間加熱還流を行ったところ、trans-5-フェニルセレノオクタン-4-オール⁴³⁾ (27d) が191 mg、収率86%で得られた。

IR (film): 3450, 2950, 1460, 1058, 1018, 730, 682 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 0.84-1.04 (m, 6 H), 1.39-1.81 (m, 8 H), 2.30 (br s, 1 H, OH), 3.26-3.42 (m, 1 H, PhSeCH), 3.60-3.78 (m, 1 H, CHOH), 7.20-7.42 (m, 3 H, arom.), 7.55-7.74 (m, 2 H, arom.).

1-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール¹¹⁾ (27e) および2-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール⁴⁴⁾ (27f) の合成

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン (2) の場合と同様に、ジフェニルジセレニド (143 mg, 0.46 mmol)、トリブチルホスフィン (124 μ l, 0.50 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (366 mg, 0.92 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含むTHF混合溶液をスチレンオキシド (26e) (100 mg, 0.83 mmol) と室温で1.6時間反応させるところ、1-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール¹¹⁾ (27e) および2-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール⁴⁴⁾ (27f) がそれぞれ132 mg、収率57%および60 mg、収率26%で

得られた。

1-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール¹¹⁾ (27e) :

IR (film): 3400, 1570, 1475, 1182, 1040, 730, 690 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 2.83 (s, 1 H, OH), 3.11 (dd, 1 H, 2-H, $J = 12.0$, 8.4 Hz), 3.29 (dd, 1 H, 2'-H, $J = 12.0$, 4.0 Hz), 4.74 (dd, 1 H, 1-H, $J = 8.4$, 4.0 Hz), 7.18-7.42 (m, 8 H, arom.), 7.48-7.64 (m, 2 H, arom.).

2-フェニル-2-フェニルセレノ-1-エタノール⁴⁴⁾ (27f) :

IR (film): 3380, 1574, 1474, 1048, 1016, 736, 684 cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl_3): δ 2.06 (s, 1 H, OH), 3.86 (dd, 1 H, 1-H, $J = 11.6$, 7.8 Hz), 4.03 (dd, 1 H, 1'-H, $J = 11.6$, 7.8 Hz), 4.40 (t, 1 H, 2-H, $J = 7.8$ Hz), 7.18-7.40 (m, 8 H, arom.), 7.48-7.60 (m, 2 H, arom.).

第2章

シリルセレニドを用いたモノセレノアセタールの合成

フェニルトリメチルシリルセレニド⁵¹⁾ (28) の合成

フェニルトリメチルシリルセレニド (28) は園田らの方法⁵¹⁾を参考にして合成した。

ジフェニルジセレニド (2.67 g, 8.55 mmol) と金属ナトリウム (パラフィン中に50wt%分散したもの) (786 mg, 17.1 mmol) および少量のベンゾフェノン を THF 中、アルゴン雰囲気下、室温で30分間超音波かくはんし、得られたクリーム色の懸濁液にゆっくりとクロロトリメチルシラン (2.60 ml, 20.5 mmol) を滴下した。反応混合物を室温で1時間かくはんし、さらに3時間加熱還流した。反応混合物から減圧蒸留によりフェニルトリメチルシリルセレニド⁵¹⁾ (28) を 2.778 g、収率71%で得た。

bp: 93-95 °C / 13 mmHg.

(Lit. ⁵¹⁾ 92-93 °C / 5 torr)

IR (film): 1250, 840, 740 cm^{-1} .

¹H NMR (CCl_4): δ 0.33 (s, 9 H, SiMe_3), 7.00-7.33 (m, 3 H, arom.), 7.33-7.53 (m, 2 H, arom.).

モノセレノアセタールの合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサンの合成

ヘキサナールジメチルアセタール (29a) (115 μl , 0.67 mmol) とフェニルトリメチルシリルセレニド (169 mg, 0.74 mmol) の塩化メチレン溶液 (0.7 ml) にアルゴン雰囲気下、-25 °Cでトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート (3 μl , 0.015 mmol) を加え、そのまま15分間かくはんした。反応混合物に-25 °Cのまま5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (2 ml) とエーテル

(2 ml) と注ぎ込み、その混合物を水 (20 ml) に注ぎ込んだ。水層をエーテルで抽出し (3 X 15 ml)、合わせた有機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄後、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: ベンゼン=9: 1) で分離精製し、1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30 a) が166 mg、収率91%で得られた。

IR (film): 2940, 2860, 1460, 1415, 1185, 1125, 1090, 1070, 1025, 740, 695 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 0.53-2.05 (m, 11H), 3.35 (s, 3 H, OMe), 4.76 (t, 1 H, PhSe(MeO)CH, $J = 6.0$ Hz), 7.06-7.27 (m, 3 H, arom.), 7.35-7.58 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 272 (M^+ , 3.3%), 270 (M^+ , 1.6), 241 (1.1), 157 (33), 115 (100).

Anal.: Found: C, 57.35; H, 7.61%.

Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OSe}$: C, 57.55; H, 7.45%.

2-メトキシ-2-フェニルセレノプロパン⁴⁸⁾ (30 b) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30 a) の場合と同様にして、2,2-ジメトキシプロパン (29 b) (60 μl , 0.49 mmol) を PhSeSiMe_3 (122 mg, 0.53 mmol) および Me_3SiOTf (2 μl , 0.01 mmol) と -25°C で15分間反応させることにより、2-メトキシ-2-フェニルセレノプロパン⁴⁸⁾ (30 b) が89 mg、収率80%で得られた。

IR (film): 3050, 2970, 2925, 1460, 1430, 1365, 1190, 1110, 1070, 775, 735, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 1.56 (s, 6 H, Me X 2), 3.38 (s, 3 H, OMe), 7.06-7.31 (m, 3 H, arom.), 7.31-7.53 (m, 2 H, arom.).

1-メトキシ-1-フェニルセレノシクロヘキサン⁴⁸⁾ (30 c) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30 a) の場合と同様にして、シク

ロヘキサノンジメチルアセタール (29c) (100 μ l, 0.66 mmol) を
PhSeSiMe₃ (169 mg, 0.74 mmol) および Me₃SiOTf (2 μ l, 0.01 mmol) と -25
°C で15分間反応させることにより、1-メトキシ-1-フェニルセレノシクロヘキサ
ン⁴⁸⁾ (30c) が172 mg、収率97%で得られた。

IR (film): 2930, 2850, 1472, 1430, 1243, 1178, 1145, 1075, 1020, 1005,
790, 785, 735, 690, 670 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 1.20-1.97 (m, 10 H), 3.35 (s, 3 H, OMe), 6.98-7.28
(m, 3 H, arom.), 7.28-7.51 (m, 2 H, arom.).

2-フェニルセレノテトラヒドロピラン⁴⁸⁾ (30d) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、2-メ
トキシテトラヒドロピラン (29d) (110 μ l, 0.91 mmol) を PhSeSiMe₃
(230 mg, 1.00 mmol) および Me₃SiOTf (4 μ l, 0.02 mmol) と -25 °C で20分間
反応させることにより、2-フェニルセレノテトラヒドロピラン⁴⁸⁾ (30d) が
212 mg、収率97%で得られた。

IR (film): 2930, 2840, 1572, 1476, 1430, 1254, 1178, 1098, 1068, 1030,
1004, 864, 732, 682, 668 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 1.40-2.18 (m, 6 H), 3.36-3.81 (m, 1 H), 3.81-4.33 (m,
1 H), 6.95-7.25 (m, 3 H, arom.), 7.25-7.58 (m, 2 H,
arom.).

α -メトキシ- α -フェニルセレノトルエン⁴⁸⁾ (32a) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、ベン
ズアルデヒドジメチルアセタール (31a) (85 μ l, 0.57 mmol) を
PhSeSiMe₃ (143 mg, 0.62 mmol) および Me₃SiOTf (2.2 μ l, 0.011 mmol) と
-25 °C で1時間反応させることにより、 α -メトキシ- α -フェニルセレノトルエ
ン⁴⁸⁾ (32a) が135 mg、収率86%で得られた。

IR (film): 3060, 3000, 2930, 2900, 2830, 1477, 1450, 1435, 1215, 1190,

1170, 1090, 1070, 1025, 1005, 965, 740, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 3.48 (s, 3 H, OMe), 5.91 (s, 1 H, PhSe(MeO)CH), 6.97-7.37 (m, 10 H, arom.).

1-ベンジルオキシ-2-エトキシ-2-フェニルセレノエタン (32b) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、ベンジルオキシアセトアルデヒドジエチルアセタール (31b) (115 μl , 0.51 mmol) を PhSeSiMe₃ (131 mg, 0.57 mmol) および Me₃SiOTf (2 μl , 0.01 mmol) と 0 °C で 1 時間反応させた。常法により後処理後、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン: ベンゼン = 9: 1、トリエチルアミン 0.1% 含む) によって分離精製し、1-ベンジルオキシ-2-エトキシ-2-フェニルセレノエタン (32b) が 144 mg、収率 84% で得られた。

IR (film): 3070, 3040, 2980, 2870, 1475, 1450, 1437, 1380, 1360, 1325, 1260, 1200, 1100, 1065, 1025, 1000, 737, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 1.23 (t, 3 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 3.25-4.10 (m, 4 H, CH₂CH(OEt)SePh, OCH₂CH₃), 4.47 (s, 2 H, PhCH₂O), 4.97 (dd, 1 H, CH(OEt)SePh, J = 6.4, 5.0 Hz), 7.06-7.35 (m, 8 H, arom.), 7.35-7.58 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 336 (M⁺, 1.9%), 334 (M⁺, 0.9), 179 (100), 157 (29).

Anal.: Found: C, 60.88; H, 5.98%.

Calcd. for C₁₆H₁₈OSe: C, 60.89; H, 6.02%.

1-ブロモ-4-メトキシ-4-フェニルセレノブタン (32c) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、1-ブロモ-4,4-ジメトキシブタン (31c) (101 μl , 0.51 mmol) を PhSeSiMe₃ (129 mg, 0.56 mmol) および Me₃SiOTf (2 μl , 0.01 mmol) と -25 °C で 30 分間反応させたところ、1-ブロモ-4-メトキシ-4-フェニルセレノブタン (32c) が 102 mg、収率 62% で得られた。

IR (film): 2920, 2810, 1473, 1430, 1280, 1250, 1190, 1130, 1000, 1060,
1020, 735, 685, 660 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 1.18-2.11 (m, 4 H), 3.12-3.37 (m, 2 H, CH_2Br), 3.40
(s, 3 H, OMe), 4.63-4.90 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{OMe})\text{SePh}$), 7.01-
7.32 (m, 3 H, arom.), 7.32-7.52 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 324 (M^+ , 0.8%), 322 (M^+ , 1.1), 320 (M^+ , 0.5), 167 (100), 157
(75).

Anal.: Found: C, 41.19; H, 4.52%.

Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrOSe}$: C, 41.01; H, 4.70%.

3-メトキシ-3-フェニルセレノプロピオン酸メチル (32d) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、3,3-ジメトキシプロピオン酸メチル (31d) (60 μl , 0.42 mmol) を PhSeSiMe_3 (106 mg, 0.46 mmol) および Me_3SiOTf (1.6 μl , 0.008 mmol) と 0°C で3時間反応させたところ、3-メトキシ-3-フェニルセレノプロピオン酸メチル (32d) が109 mg、収率95%で得られた。

IR (film): 3000, 2930, 1730, 1475, 1435, 1360, 1315, 1300, 1220, 1180,
1145, 1110, 1055, 1010, 985, 738, 690 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CCl_4): δ 2.75 (d, 2 H, $J = 6.4$ Hz), 3.38 (s, 3 H, OMe), 3.62
(s, 3 H, OMe), 5.08 (t, 1 H, $\text{CH}(\text{OMe})\text{SePh}$, $J = 6.4$ Hz),
7.07-7.28 (m, 3 H, arom.), 7.35-7.57 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 274 (M^+ , 10%), 272 (M^+ , 4), 243 (5), 183 (6), 157 (39),
117 (100).

Anal.: Found: C, 48.25; H, 5.16%.

Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Se}$: C, 48.35; H, 5.18%.

メトキシ (フェニルセレノ) メタン⁴⁸⁾ (34a) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、メチ

ラール (33a) (60 μ l, 0.68 mmol) を PhSeSiMe₃ (171 mg, 0.75 mmol) および Me₃SiOTf (2.5 μ l, 0.013 mmol) と室温で2時間反応させたところ、メトキシ (フェニルセレノ) メタン⁴⁸⁾ (34a) が122 mg、収率90%で得られた。

IR (film): 3050, 2980, 2910, 2820, 1473, 1435, 1267, 1177, 1080, 1070, 1020, 925, 730, 690 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 3.32 (s, 3 H, OMe), 5.11 (s, 2 H, OCH₂SePh), 7.02-7.25 (m, 3 H, arom.), 7.32-7.55 (m, 2 H, arom.).

ジアリルオキシメタン (33b) の合成

パラホルムアルデヒド (2.00 g) とアリルアルコールのベンゼン溶液 (20 ml) に p-トルエンスルホン酸 (一水和物) (0.08 g, 0.4 mmol) を加えて加熱還流を行った。その際、系中から生じる水を取り除きながらアリルアルコール (9.05 ml, 133 mmol) を4回に分けて加え、合計で7.5時間加熱還流を行った。反応混合物に水酸化ナトリウムのペレットを4粒入れ、減圧蒸留によってジアリルオキシメタン (33b) を6.26 g、収率73%で得た。

bp: 71 °C / 80 mmHg,

(Lit. ⁹³⁾ 42-43 °C / 15 mmHg).

IR (film): 3070, 2870, 1400, 1170, 1110, 1040, 990, 920 cm⁻¹.

¹H NMR (CCl₄): δ 3.86-4.13 (m, 4 H, CH₂=CHCH₂O X 2), 4.56 (s, 2 H, OCH₂O), 4.93-5.26 (m, 4 H, CH₂=CHCH₂O X 2), 5.80-6.23 (m, 2 H, CH₂=CHCH₂O X 2).

アリルオキシ (フェニルセレノ) メタン (34b) の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン (30a) の場合と同様にして、ジアリルオキシメタン (33b) (87 mg, 0.68 mmol) を PhSeSiMe₃ (171 μ g, 0.75 mmol) および Me₃SiOTf (2.6 μ l, 0.014 mmol) と室温で22時間反応させたところ、アリルオキシ (フェニルセレノ) メタン (34b) が132 mg、収率87%で得られた。

IR (film): 3050, 3000, 2900, 1580, 1480, 1435, 1265, 1065, 1020, 1000,
925, 735, 690 cm^{-1} .

^1H NMR (CCl_4): δ 4.03-4.22 (m, 2 H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$), 5.00-5.50 (m, 4 H,
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$, OCH_2SePh), 5.50-6.13 (m, 1 H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$),
7.06-7.33 (m, 3 H, arom.), 7.33-7.66 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 228 (M^+ , 62%), 226 (M^+ , 30), 198 (46), 183 (14), 171 (16), 157
(96), 117 (100).

Anal.: Found: C, 52.79; H, 5.42%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OSe}$: C, 52.88; H, 5.32%.

エトキシビス(フェニルセレノ)メタン(34d)の合成

1-メトキシ-1-フェニルセレノヘキサン(30a)の場合と同様にして、オル
トギ酸エチル(33d)(100 μl , 0.60 mmol)を PhSeSiMe_3 (305 mg, 1.33
mmol)および Me_3SiOTf (2.5 μl , 0.013 mmol)と -25°C で1時間反応させた
ところ、エトキシビス(フェニルセレノ)メタン(34d)が201 mg、収率90%で
得られた。

IR (film): 3050, 2970, 2920, 2860, 1470, 1430, 1055, 1017, 730, 685
 cm^{-1} .

^1H NMR (CCl_4): δ 1.12 (t, 3 H, OCH_2CH_3 , $J = 7.4$ Hz), 3.75 (q, 2 H,
 OCH_2CH_3 , $J = 7.4$ Hz), 6.53 (s, 1 H, $(\text{PhSe})_2\text{CHOEt}$),
7.02-7.34 (m, 6 H, arom.), 7.34-7.66 (m, 4 H, arom.).

MS: m/e 327 (0.4%), 314 (8.6), 215 (100), 187 (41), 157 (53).

Anal.: Found: C, 48.89; H, 4.25%.

Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{OSe}$: C, 48.66; H, 4.36%.

セレノグリコシドの合成

フェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコピラノシド^{54a)} (36 a)
およびフェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル- α -D-グルコピラノシド⁵⁶⁾
(36 b) の合成

O-ペンタアセチル- β -D-グルコース (35) (273 mg, 0.70 mmol) と
PhSeSiMe₃ (177 mg, 0.77 mmol) の塩化メチレン溶液 (0.7 ml) にアルゴン雰
囲気下、室温でMe₃SiOTf (14 μ l, 0.07 mmol) を加え、室温のままで2日間か
くはんした。反応混合物を0 °Cに冷却し、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (2 ml)
とエーテル (2 ml) を加え、その混合物を水 (15 ml) に注ぎ込んだ。水層をエ
ーテルで抽出し (2 X 3 ml)、合わせた有機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水
(2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。
残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=7:3)
で分離精製し、フェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコピラノシド
^{54a)} (36 a) およびフェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル- α -D-グルコピラ
ノシド⁵⁶⁾ (36 b) がそれぞれ263 mg、収率77%および48 mg、収率14%で得ら
れた。

フェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル- β -D-グルコピラノシド^{54a)}
(36 a) :

mp: 101.0-102.0 °C (from hexane-ether),

(Lit.^{54a)} 99.5-100 °C).

$[\alpha]^{22}_D = -27.3^\circ$ (c = 1.00, CHCl₃),

(Lit.^{54a)} $[\alpha]^{25}_D = -27.3^\circ$ (c = 1.652, CHCl₃)).

IR (KBr): 1735, 1220, 1038, 735 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.98 (s, 3 H, OAc), 2.01 (s, 3 H, OAc), 2.07 (s,
6 H, OAc X 2), 3.69 (ddd, 1 H, 5-H, J = 9.6 4.2,
3.2 Hz), 4.18 (dd, 1 H, 6-H, J = 12.4, 3.2 Hz), 4.19
(dd, 1 H, 6'-H, J = 12.4, 4.2 Hz), 4.85-5.07 (m, 3 H,
4-H, 3-H, 2-H), 5.14-5.24 (m, 1 H, 1-H), 7.24-7.40

(m, 3 H, arom.), 7.57-7.65 (m, 2 H, arom.).

フェニル 1-セレノ-テトラ-O-アセチル- α -D-グルコピラノシド⁵⁶⁾

(36b) :

mp: 94.0-95.0 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.⁵⁶⁾ 84-85 °C (from EtOH)).

$[\alpha]^{22}_D = +192.2^\circ$ (c = 0.58, CHCl₃),

(Lit.⁵⁶⁾ $[\alpha]^{20}_D = +198^\circ$ (c = 0.5, CHCl₃)).

IR (KBr): 2950, 1740, 1480, 1428, 1365, 1320, 1235, 1220, 1060, 1035,
905, 730 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.02 (s, 3 H, OAc), 2.05 (s, 3 H, OAc), 2.06 (s,
3 H, OAc), 2.10 (s, 3 H, OAc), 3.98 (dd, 1 H, 6-H, J
= 12.3, 2.2 Hz), 4.29 (dd, 1 H, 6-H, J = 12.3, 4.9
Hz), 4.52 (ddd, 1 H, 5-H, J = 10.1, 4.9, 2.2 Hz),
5.06 (dd, 1 H, 2-H, J = 10.1, 5.6 Hz), 5.10 (t, 1 H,
4-H, 10.1 Hz), 6.21 (d, 1H, 1-H, J = 5.6 Hz), 7.21-
7.33 (m, 3 H, arom.), 7.48-7.58 (m, 2 H, arom.).

第3章

新規セレネピノン、セレニノン化合物の合成

ベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピントリオンの合成

ジエチル(3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル)マロナート⁶²⁾(39)の合成

水素化ナトリウム(ミネラルオイル中に60wt%分散したもの)(3.00 g, 125 mmol)のDMF懸濁溶液(30 ml)に窒素気流下、0 °Cでジエチルマロナート(20.0 ml, 125 mmol)を4時間かけて滴下した。その反応混合物を2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ(38)(11.35 g, 50.0 mmol)のDMF溶液(20 ml)に窒素気流下、0 °Cで1時間かけて滴下し、そのまま3時間かくはんした。反応混合物を氷冷した水(1 l)に注ぎ込み、1N塩酸で中和した。その混合物を酢酸エチルで抽出し(5 X 150 ml)、合わせた有機層を水(2 X 80 ml)と飽和食塩水(2 X 80 ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:エーテル=7:3)で分離精製し、ジエチル(3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル)マロナート⁶²⁾(39)を4.14 g、収率47%で得た。

mp: 85.5-86.8 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.⁶²⁾ 96.5 °C (from EtOH))

IR (KBr): 1750, 1723, 1665, 1585, 1312, 1280, 1240, 1198, 1180, 1085, 1022, 1016, 960, 865, 728, 700 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.28 (t, 6 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0 Hz), 4.26 (q, 4 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0 Hz), 5.11 (s, 1 H, CH(CO₂Et)₂), 7.54-8.00 (m, 2 H, arom.), 8.00-8.41 (m, 2 H, arom.).

エチル (3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (40) の合成

ジエチル (3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル) マロナート⁶²⁾ (39) (4.14 g, 11.8 mmol) と塩化ナトリウム (759 mg, 13.0 mmol) と水 (0.43 ml, 23.9 mmol) を DMSO (3 ml) 中、110 °C で3時間加熱した。反応混合物を飽和食塩水 (300 ml) とエーテル (50 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した (3 X 50 ml)。合わせた有機層を水 (2 X 10 ml) と飽和食塩水 (2 x 10 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: ベンゼン = 2:8) で分離精製し、エチル (3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (40) が 2.66 mg、収率 81% で得られた。

mp: 103.8-105.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 253 (ε 18200), 278 (20000), 341 nm (3400).

IR (KBr): 1708, 1670, 1650, 1600, 1260 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.25 (t, 3 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 4.90 (s, 2 H, CH₂CO₂Et), 5.19 (q, 2 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 7.57-7.96 (m, 2 H, arom.), 7.96-8.37 (m, 2 H, arom.).

Anal.: Found: C, 60.44; H, 4.17%.

Calcd. for C₁₄H₁₁ClO₄: C, 60.33; H, 3.99%.

エチル (3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (41) の合成

ジフェニルジセレニド (152 mg, 0.486 mmol) とトリブチルホスフィン (132 μl, 0.530 mmol) の THF 溶液 (0.5 ml) をアルゴン雰囲気下、室温で5分間激しくかくはんした。この黄色混合物に10%水酸化ナトリウム水溶液 (350 μl, 0.972 mmol) を加え、さらに、15分間かくはんしたところ、二層に分かれていた黄色混合物が無色の均一溶液に変化した。このようにして調製したベンゼンセレノラートイオンを含む混合液をエチル (3-クロロ-1,4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (40) (247 mg, 0.884 mmol) の THF 溶液 (0.5

m1) ヘアルゴン雰囲気下、室温で滴下し、そのまま1時間かくはんした。反応混合物を飽和食塩水 (20 ml) とエーテル (10 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した (2 X 10 ml)。合わせたエーテル層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 95: 5) で分離精製し、エチル (3-フェニルセレノ-1, 4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (41) が 336 mg、収率 95% で得られた。

mp: 79.1-80.2 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 256 (ε 30200), 337 (5200), 446 nm (2800).

IR (KBr): 1737, 1655, 1588, 1572, 1271 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.22 (t, 3 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 3.92 (s, 2 H, CH₂CO₂Et), 4.10 (q, 2 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 6.93-7.42 (m, 3 H, arom.), 7.42-7.82 (m, 4 H, arom.), 7.82-8.22 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 400 (M⁺, 60%), 398 (M⁺, 31), 355 (12), 326 (18), 243 (65), 215 (100), 187 (75), 157 (22), 142 (11), 114 (55).

Anal.: Found: C, 59.87; H, 3.99%.

Calcd. for C₂₈H₁₆O₄Se: C, 60.15; H, 4.05%.

エチル (1, 4-ジメトキシ-3-フェニルセレノ-2-ナフチル) アセタート (42) の合成

エチル (3-フェニルセレノ-1, 4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (41) (262 mg, 0.657 mmol) の塩化メチレン (10 ml) 赤色溶液とヒドロサルファイトナトリウム (試薬純度 85%) (2.016 g, 9.85 mmol) の水溶液 (20 ml) を分液ロートに入れ、有機層が無色になるまで振り混ぜた。水層を塩化メチレンで抽出し、(2 X 10 ml) 溶媒を減圧留去した。このようにして得られたヒドロキノンの粗生成物にアルゴン雰囲気下、室温で水酸化バリウム八水和物 (228 mg, 0.723 mmol) と DMF (2 ml) を加え、5 分間かくはんした後、ジメチル硫酸 (190 μl, 2.01 mmol) を加え室温で一晩かくはんした。反応混合物を飽和

食塩水 (20 ml) とエーテル (10 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した (2 X 10 ml)。合わせた有機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: エーテル=9:1) で分離精製し、エチル (1,4-ジメトキシ-3-フェニルセレノ-2-ナフチル) アセタート (42) が 223 mg、収率 79% で得られた。

UV (CHCl₃): λ_{\max} 333 nm (ϵ 2600).

IR (film): 1727, 1572, 1348 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.20 (t, 3 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 3.90 (s, 3 H, OMe), 3.94 (s, 3 H, OMe), 4.10 (q, 2 H, OCH₂CH₃, J = 7.0 Hz), 4.13 (s, 2 H, CH₂CO₂Et), 7.02-7.30 (m, 5 H, arom.), 7.42-7.70 (m, 2 H, arom.), 7.98-8.28 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 430 (M⁺, 100%), 428 (M⁺, 53), 415 (10), 385 (5.0), 355 (9.5), 327 (16), 273 (28), 213 (34), 173 (18).

Anal.: Found: C, 61.45; H, 5.17%.

Calcd. for C₂₂H₂₂O₄Se: C, 61.54; H, 5.16%.

6.11-ジメトキシベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-13(12H)-オン (43) の合成

エチル (1,4-ジメトキシ-3-フェニルセレノ-2-ナフチル) アセタート (42) (65 mg, 0.15 mmol) のエタノール溶液 (2 ml) に水酸化リチウム一水和物 (32 mg, 0.75 mmol) の水溶液 (2 ml) を加え、その混合物を 60 °C で 4.5 時間かくはんした。氷冷した反応混合物に 1N 塩酸を加えて酸性とし、エーテルで抽出した (4 x 15 ml)。合わせた有機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。このようにして得られたカルボン酸の粗生成物に無水トリフルオロ酢酸 (0.58 ml) とトリフルオロ酢酸 (1.16 ml) の混合液を加えて 60 °C で 5 時間かくはんした。反応混合物を氷冷した水 (10 ml) に注ぎ込み、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液で

中和した後、エーテルで抽出した (3 X 10 ml)。合わせた有機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 98: 2) で分離精製し、6,11-ジメトキシベンゾ [b] ナフト [2,3-f] セレネピン-13(12H)-オン (43) が 31 mg、収率 54% で得られた。

mp: 167.3-168.5 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 280 (ε 5200), 324 nm (2400).

IR (KBr): 1663, 1567, 1352 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 3.96 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 3 H, OMe), 4.63 (s, 2 H, CH₂CO), 7.27-7.72 (m, 4 H, arom.), 7.72-8.34 (m, 4 H, arom.).

MS: m/e 384 (M⁺, 100%), 382 (M⁺, 56), 369 (10), 353 (56), 304 (88), 289 (96), 271 (24), 104 (35).

Anal.: Found: C, 62.74; H, 4.07%.

Calcd. for C₂₈H₁₆O₃Se: C, 62.67; H, 4.21%.

ベンゾ [b] ナフト [2,3-f] セレネピン-6,11,13(12H)-トリオン (37) の合成

6,11-ジメトキシベンゾ [b] ナフト [2,3-f] セレネピン-13(12H)-オン (43) (30 mg, 0.078 mmol) のアセトニトリル溶液 (2 ml) に硝酸第二セリウムアンモニウム (258 mg, 0.470 mmol) の水溶液 (1 ml) を室温で滴下し、そのまま 3 時間かくはんした。反応混合物を飽和食塩水 (10 ml) と塩化メチレン (10 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した (2 X 10 ml)。合わせた有機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン) で分離精製し、ベンゾ [b] ナフト [2,3-f] セレネピン-6,11,13(12H)-トリオン (37) が 16 mg、収率 58% で得られた。

mp: 209.0-211.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 251 (ε 31600), 304 (8100), 329 nm (8100).

IR (KBr): 1658, 1582, 1570, 1560, 1279, 1267 cm⁻¹.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 4.63 (s, 2 H, CH_2CO), 7.25-7.58 (m, 2 H, arom.),
7.58-7.93 (m, 3 H, arom.), 7.93-8.35 (m, 3 H, arom.).

MS: m/e 354 (M^+ , 62%), 352 (M^+ , 34), 274 (100), 246 (57), 218 (33),
104 (59).

Anal.: Found: C, 61.28; H, 2.99%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Se}$: C, 61.21; H, 2.85%.

ジメトキシベンゾ [1, 2-b:5, 4-b']ビス [1]ベンゾセレネピンジオンの合成

テトラエチル (3, 5-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノ-2, 6-ジイル) ジマロナート
(45) の合成

ジエチル (3-クロロ-1, 4-ナフトキノ-2-イル) マロナート (39) の場合と同様にして、水素化ナトリウム (ミネラルオイル中に60wt%分散させたもの) (9.76 g, 407 mmol) とジエチルマロナート (61.7 ml, 407 mmol) から調製したマロン酸ジエチルアニオンを含むDMF懸濁溶液を2, 3, 5, 6-テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノ (44) (20.0 g, 81.3 mmol) と室温で1時間反応したところ、テトラエチル (3, 5-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノ-2, 6-ジイル) ジマロナート (45)、テトラエチル (3, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノ-2, 5-ジイル) ジマロナート⁶⁸⁾ (46) およびヘキサエチル (6-クロロ-1, 4-ベンゾキノ-2, 3, 5-トリイル) トリマロナート (47) がそれぞれ16.8 g (42%)、6.07 g (15%) および7.02g (14%) 得られた。

テトラエチル (3, 5-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノ-2, 6-ジイル) ジマロナート
(45) :

UV (CHCl₃): λ_{\max} 281 nm (ϵ 12600).

IR (film): 1720, 1690, 1660, 1370, 1307, 1240, 1180, 1157, 1040 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.33 (t, 12 H, OCH₂CH₃ X 4, J = 7.0 Hz), 4.26 (q, 8 H, OCH₂CH₃ X 4, J = 7.0 Hz), 5.00 (s, 2 H, CH(CO₂Et)₂ X 2).

Anal.: Found: C, 48.48; H, 4.38%.

Calcd. for C₂₈H₂₂Cl₂O₁₀: C, 48.69; H, 4.50%.

テトラエチル (3, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノ-2, 5-ジイル) ジマロナート
⁶⁸⁾ (46) :

mp: 136.0-137.0 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.⁶⁸) 132 °C).

UV (CHCl₃): λ_{max} 279 nm (ε 12000).

IR (KBr): 1720, 1675, 1320, 1290, 1222, 1190, 1027 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.31 (t, 12 H, OCH₂CH₃ X 4, J = 7.0 Hz), 4.28 (q, 8 H, OCH₂CH₃ X 4, J = 7.0 Hz), 5.01 (s, 2 H, CH(CO₂Et)₂ X 2).

Anal.: Found: C, 48.57; H, 4.54%.

Calcd. for C₂₈H₂₂Cl₂O₁₀: C, 48.69; H, 4.50%.

ヘキサエチル (6-クロロ-1,4-ベンゾキノ-2,3,5-トリイル) トリマロナート (47):

UV (CHCl₃): λ_{max} 276 nm (ε 11000).

IR (film): 2960, 1725, 1665, 1360, 1310, 1240, 1170, 1150, 1012, 726 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.27 (t, 18 H, OCH₂CH₃ X 6, J = 7.0 Hz), 4.24 (q, 12 H, OCH₂CH₃ X 6, J = 7.0 Hz), 5.05 (s, 3 H, CH(CO₂Et)₂ X 3).

Anal.: Found: C, 52.52; H, 5.41%.

Calcd. for C₂₇H₃₃ClO₁₄: C, 52.55; H, 5.40%.

テトラエチル [3,5-ビス (フェニルセレノ) -1,4-ベンゾキノ-2,6-ジイル] ジマロナート (48) の合成

エチル (3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノ-2-イル) アセタート (41) の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド (128 mg, 0.411 mmol)、トリブチルホスフィン (115 μl, 0.46 mmol) および10%水酸化ナトリウム水溶液 (0.30 μl, 0.83 mmol) から調製したベンゼンセレノラートイオンを含んだT HF 溶液をテトラエチル (3,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノ-2,6-ジイル) ジマロナート (45) と室温で1時間反応させたところ、テトラエチル [3,5-ビス (フェニルセレノ) -1,4-ベンゾキノ-2,6-ジイル] ジマロナート (48) が

209 mg、収率76%で得られた。

UV (CHCl₃): λ_{max} 266 (ε 33900), 452 nm (1900).

IR (film): 1740, 1703, 1680, 1580, 1320, 1306, 1255, 1247, 1210, 1180,
1155, 1030 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.02 (t, 6 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0 Hz), 1.25 (t,
6 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0 Hz), 4.07 (q, 4 H, OCH₂CH₃
X 2, J = 7.0 Hz), 4.14 (q, 4 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0
Hz), 5.10 (s, 2 H, CH(CO₂Et)₂ X 2), 6.78-7.54 (m,
10 H, arom.).

Anal.: Found: C, 52.07; H, 4.26%.

Calcd. for C₃₂H₃₂O₁₀Se₂: C, 52.32; H, 4.40%.

テトラエチル [2,5-ジメトキシ-4,6-ビス(フェニルセレノ)-1,3-フェニレン]
ジマロナート(49)の合成

エチル(1,4-ジメトキシ-3-フェニルセレノ-2-ナフチル)アセタート(42)
の場合と同様にして、テトラエチル[3,5-ビス(フェニルセレノ)-1,4-ベンゾ
キノン-2,6-ジイル]ジマロナート(48)(862 mg, 1.17 mmol)をハイドロ
サルファイトナトリウム(試薬純度85%)(3.60 g, 17.6 mmol)で還元してヒ
ドロキノンとし、次いで水酸化バリウム八水和物(407 mg, 1.29 mmol)とジメ
チル硫酸(330 μl, 3.48 mmol)で室温で10時間処理したところ、テトラエチ
ル[2,5-ジメトキシ-4,6-ビス(フェニルセレノ)-1,3-フェニレン]ジマロナ
ート(49)が713 mg、収率79%で得られた。

mp: 111.5-112.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 255 (ε 15500), 311 nm (7100).

IR (film): 1720, 1575, 1380, 1312, 1300, 1262, 1240, 1162, 1027, 1010,
cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.23 (t, 12 H, OCH₂CH₃ X 4, J = 7.0 Hz), 3.77 (s,
6 H, OMe X 2), 4.07 (q, 4 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0
Hz), 4.13 (q, 4 H, OCH₂CH₃ X 2, J = 7.0 Hz), 5.47 (s,

2 H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})_2 \times 2$), 6.90-7.25 (m, 10 H, arom.).

Anal.: Found: C, 53.52; H, 4.94%.

Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{Se}_2$: C, 53.40; H, 5.02%.

ジエチル [2,5-ジメトキシ-4,6-ビス(フェニルセレノ)-1,3-フェニレン] ジアセタート (50) の合成

テトラエチル [2,5-ジメトキシ-4,6-ビス(フェニルセレノ)-1,3-フェニレン] ジマロナート (49) (1.739 g, 2.27 mmol) と塩化リチウム (0.482 g, 11.37 mmol) を HMPA (10 ml) と水 (330 μl , 18.3 mmol) の混合液に溶解し、100 °Cで3時間かくはんした。反応混合物を飽和食塩水 (300 ml) とエーテル (50 ml) の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した (3 X 50 ml)。合わせた有機層を水 (2 X 10 ml) と飽和食塩水 (2 X 10 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=9:1) で分離精製し、ジエチル [2,5-ジメトキシ-4,6-ビス(フェニルセレノ)-1,3-フェニレン] ジアセタート (50) が731 mg、収率52%で得られた。

UV (CHCl_3): λ_{max} 255 (ϵ 14500), 306 nm (5400).

IR (film): 1725, 1575, 1438, 1380, 1365, 1321, 1220, 1170, 1030, 1018 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 1.20 (t, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3 \times 2$, $J = 7.0$ Hz), 3.67 (s, 3 H, OMe), 3.75 (s, 3 H, OMe), 4.02 (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et} \times 2$), 4.07 (q, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3 \times 2$, $J = 7.0$ Hz), 6.93-7.40 (m, 10 H, arom.).

MS: m/e 622 (M^+ , 100%), 620 (M^+ , 93), 618 (M^+ , 56), 465 (32).

Anal.: Found: C, 53.98; H, 4.87%.

Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Se}_2$: C, 54.20; H, 4.88%.

6,14-ジメトキシベンゾ[1,2-b:5,4-b']ビス[1]ベンゾセレネピン-12,16(13H, 15H)-ジオン(51)の合成

6,11-ジメトキシベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-13(12H)-オン(43)の場合と同様にして、ジエチル[2,5-ジメトキシ-4,6-ビス(フェニルセレノ)-1,3-フェニレン]ジアセタート(50)(620 mg, 1.00 mmol)を水酸化リチウム一水和物(420 mg, 10.0 mmol)と水-エタノール系で加水分解してカルボン酸とし、次いで、無水トリフルオロ酢酸(4.2 ml)とトリフルオロ酢酸(2.1 ml)で60 °C、12時間反応させたところ、6,14-ジメトキシベンゾ[1,2-b:5,4-b']ビス[1]ベンゾセレネピン-12,16(13H, 15H)-ジオン(51)が438 mg、収率83%で得られた。

mp: 257.5-259.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 309 (ε 16200), 341 nm (8700).

IR (film): 1668, 1580, 1387, 1280, 1209 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 3.85 (s, 3 H, OMe), 3.98 (s, 3 H, OMe), 4.47 (s, 2 H, CH₂ X 2), 7.01-7.59 (m, 4 H, arom.), 7.59-7.95 (m, 2 H, arom.), 8.07-8.51 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 530 (M⁺, 100%), 528 (M⁺, 91), 526 (M⁺, 55), 499 (43), 497 (40).

Anal.: Found: C, 54.61; H, 3.14%.

Calcd. for C₂₄H₁₈O₄Se₂: C, 54.56; H, 3.43%.

ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニトリオンの合成

ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)の合成

o-アミノ安息香酸(3.00g, 21.9 mmol)に水(12 ml)と濃塩酸(4.4 ml)を加えて懸濁液とし、2-3 °Cに冷却した。その混合物に亜硝酸ナトリウム(1.54 g, 21.9 mmol)の水溶液(6 ml)をゆっくりと滴下し、ジアゾニウム塩を調製した。別に水酸化ナトリウム(9.66 g, 241.5 mmol)とホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム二水和物(2.1 g, 13.6 mmol)の水溶液(13.2 ml)に室温でセレン粉末(1.92 g, 24.3 mmol)を少しずつ加えて30分間かくはんし二セレン化ナトリウムを調製した。二セレン化ナトリウムを含んだ混合液に5 °Cでジアゾニウム塩を含んだ混合液をゆっくりと滴下し、そのまま3時間かくはんした。氷冷した茶色の反応混合物に水酸化ナトリウム(1.32 g, 33 mmol)の水溶液(9 ml)を加えると反応途中で析出した茶色固体は溶解して赤色均一溶液となり、その水溶液をベンゼン(3 X 20 ml)で洗浄後、氷温で1N塩酸を加えて酸性にしたところ、赤茶色の析出物が生じた。固体をろ過して集め、減圧下で乾燥することにより、ジセレノビス安息香酸(52)が4.17 g、粗収率95%で得られた。

IR (KBr): 3400, 3050, 2950, 1660, 1580, 1450, 1405, 1255, 1140, 1020, 885, 730 cm^{-1} .

ジセレノビス安息香酸(52)(700 mg, 1.75 mmol)のエーテル溶液にニトロソメチル尿素から発生させた過剰量のジアゾメタンエーテル溶液を氷冷下で滴下した。その後、ときどき手で振り混ぜながら4時間放置した。反応混合物に酢酸を加えて余分なジアゾメタンを分解した後、水(3 X 10 ml)で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥して溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=96:4)で分離精製し、ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)が560 mg、収率75%で得られた。

mp: 147.1-147.6 °C (from hexane-methylene dichloride).

IR (KBr): 3250, 2940, 1687, 1582, 1561, 1430, 1255, 1190, 1138, 1102,
1050, 1025, 967, 732, 681 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.99 (s, 6 H, OMe), 7.00-7.54 (m, 4 H, arom.), 7.65-
8.16 (m, 4 H, arom.).

MS: m/e 430 (M^+ , 12%), 428 (M^+ , 11), 426 (M^+ , 6.0), 215 (100), 213
(50), 184 (17), 182 (8.0), 156 (16), 154 (8.0).

Anal.: Found: C, 45.02; H, 3.27%.

Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Se}_2$: C, 44.86; H, 3.27%.

2-[(2-メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノン(54)の
合成

ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)(1.230 g,
2.87 mmol)と新たに蒸留したクロロジフェニルホスフィン(560 μl , 3.12
mmol)をTHF(5 ml)とメタノール(2 ml)の混合溶液に溶解し、アルゴン
雰囲気下、室温で5分間かくはんした。この混合物に水酸化リチウム一水和物
(241 mg, 5.74 mmol)を加え、さらに15分間した。このようにして調製したア
レーンセレノラートイオンを含むTHF溶液を2-ブロモ-1,4-ナフトキノン¹⁹⁾
(1)(619 mg, 2.60 ml)のTHF溶液(2 ml)にアルゴン雰囲気下、室温で
滴下しそのまま30分間かくはんした。反応混合物を飽和食塩水(20 ml)とエー
テル(15 ml)の混合物に注ぎ込み、水層をエーテルで抽出した(2 X 15 ml)。
合わせた有機層を水(2 X 5 ml)と飽和食塩水(2 X 5 ml)で洗浄し、無水硫
酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラム
クロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=97:3)で分離精製し、2-[(2-
メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノン(54)が787 mg、
収率81%で得られた。

mp: 108.4-109.0 $^{\circ}\text{C}$ (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl_3): λ_{max} 262 (ϵ 15900), 319 (5800), 446 nm (2300).

IR (KBr): 1713, 1653, 1633, 1578, 1550, 1295, 1248 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.86 (s, 3 H, OMe), 6.51 (s, 1 H, 3'-H), 7.34-8.18

(m, 8 H, arom.).

MS: m/e 372 (M⁺, 100%), 370 (M⁺, 51), 313 (30), 295 (16), 215 (26),
184 (34), 157 (29), 156 (21), 129 (49).

Anal.: Found: C, 58.30; H, 3.13%.

Calcd. for C₁₈H₁₂O₄Se: C, 58.24; H, 3.26%.

メチル2-(1,4-ジメトキシ-2-ナフチルセレノ)ベンゾアート(60)の合成

エチル(1,4-ジメトキシ-3-フェニルセレノ-2-ナフチル)アセタート(42)の場合と同様にして、2-[(2-メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノン(54)(150 mg, 0.404 mmol)をヒドロサルファイトナトリウム(試薬純度85%)(1.240 g, 6.05 mmol)で還元してヒドロキノンとし、次いで水酸化バリウム八水和物(139 mg, 0.440 mmol)およびジメチル硫酸(115 μ l, 1.22 mmol)と室温で1時間反応させた。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=98:2)で分離精製し、メチル2-(1,4-ジメトキシ-2-ナフチルセレノ)ベンゾアート(60)が127 mg、収率78%で得られた。

mp: 110.7-111.5 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{\max} 294 (ϵ 8000), 322 (10500), 335 nm (10500).

IR (KBr): 1698, 1580, 1272, 1253 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 3.90 (s, 6 H, OMe X 2), 3.98 (s, 3 H, OMe), 6.90-7.18 (m, 4 H, arom.), 7.42-7.70 (m, 2 H, arom.), 7.93-8.38 (m, 3 H, arom.).

MS: m/e 402 (M⁺, 45%), 400 (M⁺, 25), 387 (23), 203 (73), 175 (100).

Anal.: Found: C, 59.81; H, 4.55%.

Calcd. for C₂₀H₁₈O₄Se: C, 59.85; H, 4.27%.

6,11-ジメトキシ-12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-12-オン(61)の合成

6,11-ジメトキシベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-13(12H)-オン(43)の場合と同様にして、メチル2-(1,4-ジメトキシ-2-ナフチルセレノ)ベンゾアート(60)(54 mg, 0.13 mmol)を水酸化リチウム一水和物(28 mg, 0.67 mmol)と水-メタノール系で加水分解してカルボン酸とし、次いで、無水トリフルオロ酢酸(0.5 ml)とトリフルオロ酢酸(1.0 ml)の混合溶液中、室温で15分間放置した。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=95:5)で分離精製し、6,11-ジメトキシ-12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-12-オン(61)および12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6,11,12-トリオン(59)がそれぞれ42 mg、収率88%および1 mg、2%で得られた。

6,11-ジメトキシ-12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-12-オン(61):

mp: 139.0-141.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 279 (ε 34400), 330 (7200), 434 nm (2800).

IR (KBr): 1640, 1613, 1587, 1544, 1352, 1283 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 4.06 (s, 3 H, OMe), 4.31 (s, 3 H, OMe), 7.38-7.75 (m, 5 H, arom.), 7.92-8.11 (m, 1 H, arom.), 8.28-8.51 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 370 (M⁺, 78%), 368 (M⁺, 43), 355 (100), 312 (18), 104 (20).

Anal.: Found: C, 61.77; H, 3.83%.

Calcd. for C₁₉H₁₄O₃Se: C, 61.80; H, 3.82%.

12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6,11,12-トリオン(59)の合成

ベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-6,11,13(12H)-トリオン(37)の場合と同様にして、6,11-ジメトキシ-12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-12-オン(61)(23 mg, 0.057 mmol)を硝酸第二セリウムアンモニウム(125 mg,

0.228 mmol) と室温で30分間反応させた。常法により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル=9：1）で分離精製し、12H-ベンゾ[b]ナフト[2,3-e]セレニン-6,11,12-トリオン（59）が15 mg、収率77%で得られた。

mp: 281.0-281.4 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 286 (ε 12200), 322 (11600), 466 nm (5300).

IR (KBr): 1663, 1650, 1647, 1580, 1277, 1260 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.30-7.91 (m, 5 H, arom.), 7.91-8.37 (m, 2 H, arom.), 8.37-8.58 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 340 (M⁺, 100%), 338 (M⁺, 43), 312 (46), 284 (39), 256 (31), 104 (36).

Anal.: Found: C, 60.11; H, 2.32%.

Calcd. for C₁₇H₈O₃Se: C, 60.20; H, 2.38%.

ジメトキシジメチルジベンゾ[b,e]セレニノンの合成

6-ブロモ-2,3-ジメチル-1,4-ベンゾキノン (62) の合成

臭素 (0.845 ml, 16.4 mmol) の酢酸溶液 (8.5 ml) に2,3-ジメチルフェノール (1.05 g, 8.62 mmol) の酢酸溶液 (1.7 ml) を室温で10分間かけて滴下し、そのまま1時間かくはんした。反応混合物を水 (18 ml) に注ぎ込み、析出した白色の固体を吸引ろ過によって集めた。固体を水 (10 ml) で洗浄し、減圧下で乾燥後、ヘキサン-塩化メチレン混合溶媒からの再結晶により精製し、4,6-ジブロモ-2,3-ジメチルフェノールが2.15 g、収率94%で得られた。

IR (KBr): 3400, 1630, 1420, 1295, 1225, 1160, 1075, 885, 660 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.27 (s, 3 H, Me), 2.31 (s, 3 H, Me), 5.43 (s, 1 H, OH), 7.47 (s, 1 H, arom.).

4,6-ジブロモ-2,3-ジメチルフェノール (1.00 g, 3.57 mmol) に酢酸 (25.8 ml)、アセトニトリル (5.1 ml) および水 (5.1 ml) を加えて溶解させ、70-75 °Cに加熱かくはんしたところへ酸化クロム(VI) (357 mg, 3.57 mmol) を30分間かけて加えた。70-75 °Cのまま1時間かくはんし、室温まで冷却した後、反応混合物を水 (100 ml) に注ぎ込み、クロロホルムで抽出した。(3 X 20 ml) 合わせた有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (5 X 5 ml) と水 (3 X 5 ml) で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:ベンゼン=5:5) で分離精製し、6-ブロモ-2,3-ジメチル-1,4-ベンゾキノン (62) が565 mg、収率74%で得られた。

mp: 37-38 °C (from hexane-methylene dichloride),

(Lit.⁹⁴⁾ 42-43 °C).

IR (KBr): 3050, 2920, 1660, 1592, 1375, 1290, 1230, 1110, 880, 840, 785, 678 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.97-2.20 (m, 6 H, Me X 2), 7.12 (s, 1 H, 5-H).

メチル2-[(4,5-ジメチル-3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエニル)セレノ]ベンゾアート(63)の合成

2-[(2-メトキシカルボニルフェニル)セレノ]-1,4-ナフトキノン(54)の場合と同様にして、ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)ジセレニド(53)(191 mg, 0.446 mmol)、クロロジフェニルホスフィン(80 μ l, 0.45 mmol)および水酸化リチウム一水和物(38 mg, 0.91 mmol)から調製したアレーンセレノラートイオンを含んだTHF-MeOH混合溶液を6-ブロモ-2,3-ジメチル-1,4-ベンゾキノン(62)(191 mg, 0.446 mmol)と室温で1時間反応させたところ、メチル2-[(4,5-ジメチル-3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエニル)セレノ]ベンゾアート(63)が95 mg、収率91%で得られた。

UV (CHCl₃): λ_{\max} 315 (ϵ 5200), 466 nm (1600).

IR (KBr): 1720, 1710, 1640, 1630, 1575, 1290, 1255, 1235 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.00 (br s, 6 H, Me X 2), 3.87 (s, 3 H, OMe), 6.29 (s, 1 H, 2'-H), 7.18-8.13 (m, 4 H, arom.).

MS: m/e 350 (M⁺, 100), 348 (M⁺, 52).

Anal.: Found: C, 55.30; H, 4.19%.

Calcd. for C₁₆H₁₄O₄Se: C, 55.02; H, 4.05%.

メチル2-[(2,5-ジメトキシ-3,4-ジメチルフェニル)セレノ]ベンゾアート(64)の合成

エチル(1,4-ジメトキシ-3-フェニルセレノ-2-ナフチル)アセタート(42)の場合と同様にして、メチル2-[(4,5-ジメチル-3,6-ジオキソ-1,4-シクロヘキサジエニル)セレノ]ベンゾアート(63)(93 mg, 0.27 mmol)をヒドロサルファイトナトリウム(試薬純度85%)(823 mg, 4.02 mmol)で還元してヒドロキノンとし、次いで、水酸化バリウム八水和物(93 mg 0.29 mmol)およびジメチル硫酸と室温で30分間反応させたところ、メチル2-[(2,5-ジメトキシ-3,4-ジメチルフェニル)セレノ]ベンゾアート(64)が73 mg、収率71%で得られた。

mp: 115.4-115.7 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 264 (ε 9200), 289 (6900), 332 nm (5800).

IR (KBr): 1660, 1580, 1255 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.25 (s, 3 H, Me), 2.33 (s, 3 H, Me), 3.72 (s, 3 H, OMe), 3.78 (s, 3 H, OMe), 3.97 (s, 3 H, OMe), 6.88-7.30 (m, 4 H, arom.), 7.89-8.16 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 380 (M⁺, 100), 378 (M⁺, 55), 365 (17), 306 (21), 215 (23).

Anal.: Found: C, 56.87; H, 5.28%.

Calcd. for C₁₈H₂₀O₄Se: C, 56.99; H, 5.33%.

1,4-ジメトキシ-2,3-ジメチル-10H-ジベンゾ[b,e]セレニン-10-オン (65) の合成

6,11-ジメトキシベンゾ[b]ナフト[2,3-f]セレネピン-13(12H)-オン (43) の場合と同様にして、メチル2-[(2,5-ジメトキシ-3,4-ジメチルフェニル)セレノ]ベンゾアート (64) (86 mg, 0.23 mmol) を水酸化リチウム-水和物 (48 mg, 1.14 mmol) と水-エタノール系で加水分解してカルボン酸とし、次いで、無水トリフルオロ酢酸 (0.9 ml) とトリフルオロ酢酸 (1.8 ml) の混合液中、室温で10分間放置したところ、1,4-ジメトキシ-2,3-ジメチル-10H-ジベンゾ[b,e]セレニン-10-オン (65) が67 mg、収率83%で得られた。

mp: 101.2-102.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 269 (ε 25600), 308 (5900), 392 nm (4200).

IR (KBr): 1630, 1580, 1570, 1300 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.33 (s, 3 H, Me), 2.36 (s, 3 H, Me), 3.87 (s, 6 H, OMe X 2), 7.23-7.73 (m, 3 H, arom.), 8.28-8.60 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 348 (M⁺, 100), 346 (M⁺, 51), 333 (66), 305 (38).

Anal.: Found: C, 58.57; H, 4.55%.

Calcd. for C₁₇H₁₆O₃Se: C, 58.79; H, 4.65%.

第4章

新規セレナジン、チアジン化合物の合成

ナフト[2,1-b]ピリドセレナジノンの合成

ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)の合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン(66)(5.0 g, 31.5 mmol)とセレノシアン酸カリウム(7.5 g, 52.2 mmol)のDMF溶液(40 ml)を120 °Cで8時間かくはんした。この反応混合物に10%水酸化ナトリウム水溶液(100 ml, 277.5 mmol)を加えてさらに室温で2時間かくはんした。反応混合物を水(300 ml)に注ぎ込み、生じた固体を吸引ろ過によって集めて減圧下で乾燥し、ビス(3-ニトロ-2-ピリジル)ジセレニド(67)を粗収率71%で得た。

IR (KBr): 3080, 1580, 1550, 1488, 1394, 1326 cm^{-1} .

MS: m/e 406 (M^+ , 100), 404 (M^+ , 93), 402 (M^+ , 56).

得られたビス(3-ニトロ-2-ピリジル)ジセレニド(67)を酢酸(250 ml)に溶解し、その混合液を60 °Cに加熱したところへ亜鉛粉末(10.0 g, 153 mmol)を少しずつ加えてそのまま40分間かくはんした。次に、20%塩酸(80 ml)を加えさらに10分間かくはんした後、反応混合物をろ過し、ろ液を5%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和したところ、黄色の固体が生じた。固体を吸引ろ過で集めて水で洗浄後、減圧下で乾燥した。粗結晶をエタノールから再結晶し、ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)が2.88 g、(66)から収率53%で得られた。

mp: 193-195 °C (from CHCl_3).

IR (KBr): 3420, 3260, 3120, 1610, 1570, 1450, 1412, 1255, 1130, 790 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.60-5.85 (m, 4 H, $\text{NH}_2 \times 2$), 6.83-7.20 (m, 4 H, arom.), 7.60-7.83 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 346 (M⁺, 100), 344 (M⁺, 91), 342 (M⁺, 50).

Anal.: Found: C, 34.81; H, 2.74; N, 16.46%.

Clcd. for C₁₀H₁₀N₄Se₂: C, 34.90; H, 2.93; N, 16.28%.

6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(69)の合成

[A法]: ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)(25 mg, 0.07 mmol)とトリフェニルホスフィン(40 mg, 0.15 mmol)のアセトニトリル溶液(3 ml)をアルゴン雰囲気下、室温で5分間超音波かくはんし、次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液(100 μl, 0.13 mmol)を加えてさらに15分間かくはんした。このようにして調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液に2-ブロモ-3-メチル-1,4-ナフトキノ(12a)(30 mg, 0.12 mmol)を室温に加え、そのまま40分間かくはんした。反応混合物を水(20 ml)に注ぎ込み、生じた固体を吸引ろ過で集め、水(10 ml)で洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=8:2)で分離精製し、6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(69)が36 mg、収率91%で得られた。

[B法]: ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)(25 mg, 0.07 mmol)、トリブチルホスフィン(38 μl, 0.15 mmol)および5%水酸化ナトリウム水溶液(100 μl, 0.13 mmol)から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液を2-ブロモ-3-メチル-1,4-ナフトキノ(12a)(30 mg, 0.12 mmol)と室温で15分間反応させたところ、6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(69)が37 mg、収率93%で得られた。

mp: 237-238 °C (from benzene).

IR (KBr): 2910, 1620, 1500, 1580, 1296 cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO-d₆, 90 °C): δ 2.10 (s, 3 H, Me), 7.54-7.66 (m, 1 H, arom.), 7.76-7.92 (m, 2 H, arom.), 8.14-8.30 (m, 2 H, arom.), 8.51-8.60 (m, 1 H, arom.),

8.72-8.82 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 326 (M⁺, 100), 324 (M⁺, 56).

Anal.: Found: C, 59.34; H, 3.10; N, 8.51%.

Clcd. for C₁₆H₁₀N₂OSe: C, 59.09; H, 3.10; N, 8.61%.

6-クロロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(70)およびピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン(71)の合成

[A法]: 6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(69)の場合と同様にして、ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68)(30 mg, 0.09 mmol)、トリフェニルホスフィン(50 mg, 0.19 mmol)および5%水酸化ナトリウム水溶液(112 μl, 0.15 mmol)から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液を2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン(12 h)(30 mg, 0.13 mmol)と室温で1時間反応させたところ、6-クロロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(70)およびピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン(71)がそれぞれ28 mg、収率61%および11 mg、収率18%で得られた。

[B法]: ジセレニド(68)(30 mg, 0.09 mmol)、トリブチルホスフィン(48 μl, 0.19 mmol)および5%水酸化ナトリウム水溶液(112 μl, 0.15 mmol)から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液をジクロロナフトキノン(12 h)(30 mg, 0.13 mmol)と室温で20分間反応させたところ、クロロナフトピリドセレナジン(70)およびピリドピリドセレナジノナフトセレナジン(71)がそれぞれ9 mg、収率20%および33 mg、収率54%で得られた。

6-クロロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(70):
mp: 282-285 °C (from benzene).

IR (KBr): 3050, 2900, 1628, 1588, 1500, 1280, 1151 cm⁻¹.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6 , 90°C): δ 7.64-7.72 (m, 1 H, arom.), 7.87-7.99 (m, 2 H, arom.), 8.22-8.33 (m, 1 H, arom.), 8.36-8.45 (m, 1 H, arom.), 8.62-8.68 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 348 (M^+ , 42), 346 (M^+ , 100), 344 (M^+ , 50).

Anal.: Found: C, 52.40; H, 1.99; N, 8.18%.

Clcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{OSe}$: C, 52.12; H, 2.04; N, 8.10%.

ピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト
[1,2-e][1,4]セレナジン (71):

mp: 280-281 $^\circ\text{C}$ (from ethanol).

IR (KBr): 3060, 2950, 2920, 2850, 1720, 1562, 1280 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.36-7.46 (m, 2 H, arom.), 7.74-7.82 (m, 2 H, arom.), 8.04-8.14 (m, 2 H, arom.), 8.43-8.50 (m, 2 H, arom.), 8.88-8.99 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 466 (M^+ , 100), 464 (M^+ , 96), 462 (M^+ , 52).

Anal.: Found: C, 51.80; H, 2.08; N, 11.85%.

Clcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Se}_2$: C, 51.74; H, 2.17; N, 12.07%.

6-クロロ-1-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン (73)、6-クロロ-4-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン (74) および6-ニトロピリド[2,3-b]ピリド[3'',2'':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン (75) の合成

[A法]: 6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン (69) の場合と同様にして、ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド (68) (50 mg, 0.15 mmol)、トリフェニルホスフィン (84 mg, 0.32 mmol) および5%水酸化ナトリウム水溶液 (190 μl , 0.25 mmol) から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液を2,3-ジクロロ-5-ニトロ-1,4-ナフトキノ⁸¹⁾ (72) (60 mg, 0.22 mmol) と室温で40分間反応させたと

ころ、6-クロロ-1-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(73)、6-クロロ-4-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(74)および6-ニトロピリド[2,3-b]ピリド[3",2":5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン(75)がそれぞれ40 mg(収率47%)、16 mg(収率19%)、19 mg(収率17%)得られた。

[B法]: ジセレニド(68)(50 mg, 0.15 mmol)、トリブチルホスフィン(80 μ l, 0.32 mmol)および5%水酸化ナトリウム水溶液(190 μ l, 0.25 mmol)から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液をジクロロニトロナフトキノン(72)(60 mg, 0.22 mmol)と室温で40分間反応させたところ、クロロニトロナフトピリドセレナジンオン(73)、クロロニトロナフトピリドセレナジンオン(74)およびニトロピリドピリドセレナジノナフトセレナジン(75)がそれぞれ26 mg(収率30%)、15 mg(収率18%)および45 mg(収率40%)得られた。

6-クロロ-1-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(73):

mp: 277 °C (from ethanol).

IR (KBr): 3070, 2900, 1635, 1583, 1523, 1508, 1372, 1308, 1279, 1154, 1140 cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.56-7.68 (m, 1 H, arom.), 7.84-8.11 (m, 3 H, arom.), 8.36-8.44 (m, 1 H, arom.), 8.50-8.66 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 393 (M^+ , 40), 391 (M^+ , 100), 389 (M^+ , 47).

Anal.: Found: C, 46.28; H, 1.51; N, 10.82%.

Clcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_3\text{Se}$: C, 46.12; H, 1.55; N, 10.76%.

6-クロロ-4-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(74):

mp: 313 °C (from ethanol).

IR (KBr): 3040, 2880, 1620, 1579, 1522, 1490, 1362, 1302, 1269, 1149,

1130 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6 , 90°C): δ 7.70-7.80 (m, 1 H, arom.), 8.09-8.16 (m, 2 H, arom.), 8.44-8.52 (m, 1 H, arom.), 8.68-8.74 (m, 1 H, arom.), 9.08-9.16 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 393 (M^+ , 45), 391 (M^+ , 100), 389 (M^+ , 47).

Anal.: Found: C, 46.09; H, 1.48; N, 10.71%.

Clcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_3\text{Se}$: C, 46.12; H, 1.55; N, 10.76%.

6-ニトロピリド[2,3-b]ピリド[3'',2':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]セレナジン(75):

mp: 332°C (from benzene).

IR (KBr): 3000, 2880, 1558, 1514, 1352, 1321, 1278 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6 , 90°C): δ 7.39-7.53 (m, 1 H, arom.), 7.74-7.82 (m, 1 H, arom.), 7.86-8.00 (m, 2 H, arom.), 8.08-8.18 (m, 1 H, arom.), 8.42-8.52 (m, 2 H, arom.), 9.02-9.10 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 511 (M^+ , 100), 509 (M^+ , 89), 507 (M^+ , 52).

Anal.: Found: C, 47.18; H, 1.70; N, 13.50%.

Clcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{Se}_2$: C, 47.17; H, 1.78; N, 13.75%.

6-ニトロベンゾ[b]ピリド[3'',2':5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e][1,4]チアジン(80)の合成

2-アミノベンゼンチオール(82) (16 mg, 0.13 mmol)と炭酸ナトリウム (28 mg, 0.26 mmol) および6-クロロ-1-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e][1,4]セレナジン-5-オン(73) (40 mg, 0.10 mmol)のDMF (1 ml)とトルエン (1 ml)の混合溶液を 120°C で6時間かくはんした。反応混合物を水 (20 ml)に注ぎ込み、生じた固体を吸引ろ過により集め、水 (10 ml)で洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた粗結晶をシリカゲルカラムクラマトグラフィー (

トルエン：酢酸エチル＝8：2)で分離精製し、6-ニトロベンゾ[b]ピリド[3", 2":5', 6'] [1, 4]セレナジノ[2', 3':3, 4]ナフト[1, 2-e] [1, 4]チアジン(80)が26 mg、収率57%で得られた。

mp: 308-309 °C (from benzene).

IR (KBr): 1530, 1377, 1345, 1290, 763 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.40-7.54 (m, 3 H, arom.), 7.68-7.90 (m, 5 H, arom.), 8.33-8.44 (m, 1 H, arom.), 9.10-9.19 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 462 (M^+ , 79), 460 (M^+ , 43), 430 (100), 428 (55).

Anal.: Found: C, 54.84; H, 2.11; N, 11.91%.

Clcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{SSe}$: C, 54.67; H, 2.18; N, 12.14%.

6-クロロ-4-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾ (76)と3-アミノ-2-ピリジンセレノラートイオンとの反応

6-メチル-5H-ナフト[2, 1-b]ピリド[3, 2-e] [1, 4]セレナジン-5-オン(69)の場合と同様にして、ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68) (20 mg, 0.06 mmol)、トリブチルホスフィン(30 μl , 0.12 mmol)および5%水酸化ナトリウム水溶液(76 μl , 0.10 mmol)から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液へ6-クロロ-4-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾ (76) (30 mg, 0.09 mmol)のDMSO溶液(1 ml)を加え、160 °Cで4時間かくはんした。反応混合物を水(20 ml)に注ぎ込み、生じた固体を吸引ろ過により集め、水(10 ml)で洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製し、6-ニトロベンゾピリドセレナジノナフトチアジン(80)が13 mg、収率32%で得られた。

9-ニトロベンゾ[b]ピリド[3", 2":5', 6'] [1, 4]セレナジノ[2', 3':3, 4]ナフト[1, 2-e] [1, 4]チアジン(81)の合成

6-ニトロベンゾ[b]ピリド[3",2":5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e] [1,4]チアジン(80)の場合と同様にして、6-クロロ-4-ニトロ-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e] [1,4]セレナジン-5-オン(74) (15 mg, 0.04 mmol) をアミノベンゼンチオール(82) (6 mg, 0.05 mmol) および炭酸ナトリウム(11 mg, 0.10 mmol) と120 °Cで6時間反応したところ、9-ニトロベンゾ[b]ピリド[3",2":5',6'] [1,4]セレナジノ[2',3':3,4]ナフト[1,2-e] [1,4]チアジン(81) が15 mg、81%で得られた。

mp: 337-339 °C (from benzene).

IR (KBr): 2930, 1532, 1375, 807, 763 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.37-7.47 (m, 2 H, arom.), 7.52-7.60 (m, 2 H, arom.), 7.69-7.79 (m, 3 H, arom.), 7.96-8.03 (m, 1 H, arom.), 8.39-8.43 (m, 1 H, arom.), 9.09-9.16 (m, 1 H, arom.).

MS: m/e 462 (M^+ , 100), 460 (M^+ , 52), 430 (53), 428 (25).

Anal.: Found: C, 54.41; H, 2.58; N, 11.71%.

Clcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{SSe}$: C, 54.67; H, 2.18; N, 12.14%.

6-クロロ-1-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾ (77) と3-アミノ-2-ピリジンセレノラートイオンとの反応

6-メチル-5H-ナフト[2,1-b]ピリド[3,2-e] [1,4]セレナジン-5-オン(69)の場合と同様にして、ビス(3-アミノ-2-ピリジル)ジセレニド(68) (20 mg, 0.06 mmol)、トリブチルホスフィン(30 μl , 0.12 mmol) および5%水酸化ナトリウム水溶液(76 μl , 0.10 mmol) から調製したアレーンセレノラートイオンを含むアセトニトリル溶液へ 6-クロロ-1-ニトロ-5H-ベンゾ[a]フェノチアジン-5-オン⁸²⁾ (77) (30 mg, 0.09 mmol) のDMSO溶液(1 ml)を加え、160 °Cで4時間かくはんしたところ、9-ニトロベンゾピリドセレナジノナフトチアジン(81) が22 mg、収率52%で得られた。

ベンゾ[a]フェノセレナゾンの合成

4-クロロ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩 (86b) の合成

4-クロロ-2-ニトロアニリン (83b) (3.0 g, 17.4 mmol) を18%塩酸 (50 ml) に溶解し、0-5 °Cに冷却する。その混合液に亜硝酸ナトリウム (1.2 g, 17.4 mmol) の水溶液 (10 ml) を40分間かけて滴下し、さらに15分間かくはんした。次に、セレノシアン酸カリウム (2.5 g, 17.4 mmol) の水溶液 (10 ml) に酢酸ナトリウム (1.1 g, 13.4 mmol) を加えてpH 8とし、上で調製したジアゾニウム塩を含む水溶液に0-5 °Cでゆっくり滴下した。30分間かくはんした後、生じた固体を吸引ろ過により集め、水 (20 ml) で洗浄後、減圧下で乾燥したところ、4-クロロ-2-ニトロベンゼンセレノシアニド (84b) が3.0 g、粗収率67%で得られた。

MS: m/e 264 (M⁺, 42%), 262 (M⁺, 100), 260 (M⁺, 43).

得られたクロロニトロベンゼンセレノシアニド (84b) (2.0 g, 7.65 mmol) のメタノール溶液 (6 ml) に10%水酸化ナトリウム水溶液 (2 ml) を加え、120 °Cで20分間加熱還流を行った。析出した固体を吸引ろ過により集め、水 (10 ml) で洗浄後、減圧下で乾燥したところ、ビス(2-ニトロフェニル)ジセレニド (85b) が1.73 g、粗収率96%で得られた。

MS: m/e 474 (M⁺, 66%), 472 (M⁺, 100), 470 (M⁺, 71).

得られたビス(ニトロフェニル)ジセレニド (85b) (1.0 g, 2.12 mmol) の水酢酸溶液 (30 ml) に50 °Cで亜鉛粉末 (3.0 g, 45.9 mmol) を少しずつ加え、130 °Cで30分間加熱還流した。90 °Cまで冷却して18%塩酸 (25 ml) を加え、さらに10分間かくはんした後、未反応の亜鉛粉末をろ過により取り除いた。ろ液を酢酸ナトリウム水溶液で中和して析出した固体を吸引ろ過により集め、熱湯 (20 ml) およびエタノール (10 ml) で洗浄後、減圧下で乾燥したところ、4-クロロ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩 (86b) が0.92 g、収率91%で得られた。

4-メトキシ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩 (86c) の合成

4-クロロ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩 (86b) の場合と同様にして合成した。

4-メトキシ-2-ニトロアニリン (83c) (3.0 g, 17.9 mmol) を塩酸中、亜硝酸ナトリウム (1.3 g, 18.8 mmol) で処理してジアゾニウム塩を調製し、セレノシアン酸カリウム (2.6 g, 18.1 mmol) と反応させたところ、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンセレノシアニド (84c) が4.32 g、粗収率94%で得られた。MS: m/e 258 (M⁺, 100), 256 (M⁺, 50)。

得られたメトキシニトロベンゼンセレノシアニド (84c) (2.0 g, 7.78 mmol) を水性メタノール中、10%水酸化ナトリウム水溶液 (10 ml) と室温で12時間反応したところ、ビス(4-メトキシ-2-ニトロフェニル)ジセレニド (85c) が1.58 g、粗収率88%で得られた。

MS: m/e 464 (M⁺, 100), 462 (M⁺, 92), 460 (M⁺, 51)。

得られたビス(メトキシニトロフェニル)ジセレニド (85c) (1.0 g, 2.16 mmol) の氷酢酸溶液 (30 ml) に室温で亜鉛粉末 (3.0 g, 45.9 mmol) を少しずつ加え、そのまま15分間かくはんした。反応混合物に18%塩酸 (25 ml) を加え、さらに10分間かくはんした後、未反応の亜鉛粉末をろ過によって取り除きながらろ液を脱気した酢酸ナトリウム水溶液中に直接注ぎ込んだ。析出した固体をすばやく吸引ろ過により集め、熱湯およびエタノールで洗浄後、減圧下で乾燥したところ、4-メトキシ-2-アミノベンゼンセレノール亜鉛塩 (86c) が0.656 g、収率65%で得られた。

1,5-ビス(アルキルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン (89) および (90) の一般的合成手順

[A法] ハロ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノン (87) あるいは (88) (1.0 mmol) とアミノベンゼンセレノラート亜鉛塩 (86) (1.5

mmol)のエタノール懸濁溶液(10 ml)にアルゴン雰囲気下、室温で6N塩酸(2.5 ml)を加え、そのまま72時間かくはんした。反応混合物を水(50 ml)に注ぎ込み、氷温まで冷却してから5%炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。混合物をクロロホルムで抽出し(3 X 15 ml)、合わせた有機層を水(2 X 5 ml)と飽和食塩水(2 X 5 ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:酢酸エチル=4:1)で分離精製し、1,5-ビス(アルキルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン(89)および(90)を取率20-34%で得た。

[B法] ハロ-4,8-ビス(アルキルアミノ)-1,5-ナフトキノン(87)あるいは(88)(1.0 mmol)のDMF懸濁溶液(10 ml)にアミノベンゼンセレート亜鉛塩(86)(1.5 mmol)をアルゴン雰囲気下、室温に加え、そのまま24時間かくはんした。反応混合物を水(100 ml)に注ぎ込み、生じた固体を吸引ろ過により集めた。集めた固体をエタノール(20 ml)に溶解し、6N塩酸(5 ml)を加えてそのまま24時間室温でかくはんした。反応混合物を水(50 ml)に注ぎ込み、5%炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和し、クロロホルムで抽出した(3 X 15 ml)。合わせた有機層を水(2 X 5 ml)と飽和食塩水(2 X 5 ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:酢酸エチル=4:1)で分離精製し、1,5-ビス(アルキルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン(89)および(90)を取率49-78%で得た。

1,5-ビス(メチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン
(89aA):

mp: 191.2-193.5 °C (from chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{max} 406 (ε 4100), 505 (2500), 550 (2100), 710 (9000),
757 nm (11700).

IR (KBr): 3060, 2960, 2930, 2860, 1620, 1598, 1580, 1543, 1526, 1444,
1423, 1410, 1352, 1272, 1196, 1162, 1116, 1073, 1032, 972,

886, 852, 828 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.00 (d, 3 H, Me, $J = 5$ Hz), 3.32 (d, 3 H, Me, $J = 2$ Hz), 6.77 (s, 1 H, 6-H), 6.85 (d, 1 H, 3-H, $J = 10$ Hz), 7.19 (d, 1 H, 2-H, $J = 10$ Hz), 6.85-7.30 (m, 4 H, arom.), 12.17-12.57 (br, 1 H, N-H), 14.07-14.35 (br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 369.0360 (M^+) (Calcd. 369.0380)

Anal.: Found: C, 58.86; H, 4.07; N, 11.27%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OSe}$: C, 58.70; H, 4.11; N, 11.41%.

10-クロロ-1,5-ビス(メチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン
(89bA):

mp: 235.1-243.3 $^{\circ}\text{C}$ (decomp.) (from chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{max} 410 (ϵ 7800), 514 (4300), 559 (4400), 692 (16900),
752 nm (25500).

IR (KBr): 2910-2860, 1625, 1595, 1550, 1502, 1440, 1415, 1377, 1354,
1275, 1194, 1160, 1111, 1084, 1048, 1018, 978, 900, 850,
828 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.08 (d, 3 H, Me, $J = 5$ Hz), 3.48 (d, 3 H, Me, $J = 2$ Hz), 6.75 (d, 1 H, 3-H, $J = 10$ Hz), 6.95 (s, 1 H, 6-H), 7.08 (d, 1 H, 2-H, $J = 10$ Hz), 6.81-7.76 (m, 3 H, arom.), 12.00-12.18 (br, 1 H, N-H), 14.37-14.43 (br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 402.9967 (M^+) (Calcd. 402.9991)

Anal.: Found: C, 53.60; H, 3.45; N, 10.32%.

Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{OSe}$: C, 53.68; H, 3.50; N, 10.43%.

10-メトキシ-1,5-ビス(メチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン
(89cA):

mp: 186.2-190.5 $^{\circ}\text{C}$ (decomp.) (from chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{\max} 406 (ϵ 6100), 526 (4000), 572 (4100), 714 (14700),
760 nm (19700).

IR (KBr): 3050-2825, 1620, 1590, 1543, 1470, 1415, 1380, 1352, 1305,
1260, 1228, 1195, 1160, 1112, 1065, 1028, 984, 926, 868,
868, 850, 826, 800 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 3.02 (d, 3 H, Me, J = 5 Hz), 3.37 (d, 3 H, Me, J =
2 Hz), 3.76 (s, 3 H, OMe), 6.55 (s, 1 H, 6-H), 6.80
(d, 1 H, 3-H, J = 10 Hz), 7.18 (d, 1 H, 2-H, J = 10
Hz), 6.29-7.33 (m, 3 H, arom.), 12.05-12.35 (br, 1 H,
N-H), 14.03-14.43 (br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 399.0485 (M⁺) (Calcd. 399.0486)

Anal.: Found: C, 57.67; H, 4.38; N, 10.34%.

Calcd. for C₁₉H₁₇N₃O₂Se: C, 57.29; H, 4.30; N, 10.55%.

1,5-ビス(エチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン
(89aB):

mp: 164.5-165.2 °C (from chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{\max} 406 (ϵ 3800), 506 (2300), 550 (2000), 707 (8000),
757 nm (10600).

IR (KBr): 3080, 3010, 2960, 2900, 1625, 1600, 1584, 1560, 1475, 1467,
1440, 1420, 1388, 1372, 1294, 1210, 1174, 1100, 1075, 1028,
1016, 920, 886, 860, 804 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.35 (t, 3 H, NCH₂CH₃, J = 7 Hz), 1.52 (t, 3 H,
NCH₂CH₃, J = 7 Hz), 3.37 (dq, 2 H, NCH₂CH₃, J = 5, 7
Hz), 3.65 (dq, 2 H, NCH₂CH₃, J = 2, 7 Hz), 6.80 (s,
1 H, 6-H), 6.82 (d, 1 H, 3-H, J = 10 Hz), 7.16 (d,
1 H, 2-H, J = 10 Hz), 6.77-7.20 (m, 4 H, arom.),
12.28-12.63 (br, 1 H, N-H), 14.38-14.60 (br, 1 H,
N-H).

HRMS m/e 397.0764 (M⁺) (Calcd. 397.0693)

Anal.: Found: C, 60.69; H, 4.76; N, 10.33%.

Calcd. for $C_{20}H_{19}N_3OSe$: C, 60.61; H, 4.83; N, 10.60%.

10-クロロ-1,5-ビス(エチルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレンジン-4-オン
(89bB):

mp: 145.5-147.8 °C (from chloroform)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 410 (ϵ 5600), 514 (3200), 558 (3200), 690 (11800),
751 nm (17800).

IR (KBr): 2950, 2920, 2840, 1620, 1596, 1540, 1494, 1458, 1408, 1375,
1271, 1260, 1193, 1123, 1083, 1024, 978, 890, 854, 832, 800
 cm^{-1} .

1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.33 (t, 3 H, NCH_2CH_3 , $J = 7$ Hz), 1.46 (t, 3 H,
 NCH_2CH_3 , $J = 7$ Hz), 3.29 (dq, 2 H, NCH_2CH_3 , $J = 5, 7$
Hz), 3.57 (dq, 2 H, NCH_2CH_3 , $J = 2, 7$ Hz), 6.75 (d,
1 H, 3-H, $J = 10$ Hz), 6.80 (s, 1 H, 6-H), 7.11 (d,
1 H, 2-H, $J = 10$ Hz), 6.73-7.26 (m, 3 H, arom.),
11.84-12.25 (br, 1 H, N-H), 14.33-14.50 (br, 1 H,
N-H).

HRMS m/e 431.0306 (M^+) (Calcd. 431.0304)

Anal.: Found: C, 55.96; H, 4.20; N, 9.48%.

Calcd. for $C_{20}H_{18}ClN_3OSe$: C, 55.76; H, 4.21; N, 9.75%.

1,5-ビス(2-プロピルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレンジン-4-オン
(89aC):

mp: 163.4-164.2 °C (from chloroform)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 404 (ϵ 5700), 504 (3300), 547 (2800), 703 (11600),
752 nm (15500).

IR (KBr): 3050, 2950, 2920, 2850, 1627, 1581, 1562, 1528, 1499, 1466,
1451, 1426, 1398, 1375, 1358, 1337, 1279, 1194, 1171, 1157,
1140, 1103, 1029, 1018, 970, 956, 920, 898, 834 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.34 (d, 6 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$, $J = 6$ Hz), 1.44 (d, 6 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$, $J = 6$ Hz), 3.70-4.43 (m, 2 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ X 2), 6.93 (s, 1 H, 6-H), 6.83 (d, 1 H, 3-H, $J = 10$ Hz), 6.70-7.40 (m, 4 H, arom.), 7.31 (d, 1 H, 2-H, $J = 10$ Hz), 12.27-12.67 (br, 1 H, N-H), 14.50-14.63 (br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 425.0926 (M^+) (Calcd. 425.1006)

Anal.: Found: C, 62.45; H, 5.54; N, 9.78%.

Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OSe}$: C, 62.26; H, 5.46; N, 9.90%.

3-ブロモ-1,5-ビス(2-プロピルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン(90a):

mp: 95.0-102.2 °C (decomp.) (from chloroform)

UV (CHCl_3): λ_{max} 413 (ϵ 11200), 508 (7000), 548 (5500), 718 (21200), 775 nm (27600).

IR (KBr): 3020, 2930, 2890, 2830, 1600, 1590, 1580, 1564, 1546, 1494, 1454, 1419, 1398, 1372, 1354, 1341, 1305, 1266, 1234, 1202, 1140, 1105, 1020, 968, 920, 894, 858, 812 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.35 (d, 6 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_2})_2$, $J = 6$ Hz), 1.44 (d, 6 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_2})_2$, $J = 6$ Hz), 3.60-4.40 (m, 2 H, $\text{NCH}(\underline{\text{CH}_2})_2$ X 2), 6.97 (s, 1 H, 6-H), 6.57-7.30 (m, 4 H, arom.), 7.68 (s, 1 H, 2-H), 13.47-13.60 (br, 1 H, N-H), 14.03-14.23 (br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 503.0107 (M^+) (Calcd. 503.0112)

Anal.: Found: C, 52.43; H, 4.31; N, 8.18%.

Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{OSe}$: C, 52.50; H, 4.41; N, 8.35%.

10-クロロ-1,5-ビス(2-プロピルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレナジン-4-オン(89bC):

mp: 182.0-185.5 °C (from chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{max} 408 (ε 6100), 510 (3200), 556 (3300), 684 (12500),
748 nm (18900).

IR (KBr): 2960, 2910, 2850, 1630, 1591, 1559, 1530, 1493, 1463, 1452,
1400, 1379, 1358, 1337, 1320, 1274, 1196, 1175, 1154, 1140,
1104, 1092, 1048, 1018, 980, 954, 940, 920, 904, 880, 842,
832 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.32 (d, 6 H, NCH(CH₃)₂, J = 6 Hz), 1.44 (d, 6 H,
NCH(CH₃)₂, J = 6 Hz), 3.60-4.37 (m, 2 H, NCH(CH₃)₂ X
2), 6.78 (d, 1 H, 3-H, J = 10 Hz), 6.86 (s, 1 H,
6-H), 6.73-7.20 (m, 3 H, arom.), 7.25 (d, 1 H, 2-H,
J = 10 Hz), 11.97-12.21 (br, 1 H, N-H), 14.67-14.78
(br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 459.0677 (M⁺) (Calcd. 459.0617)

Anal.: Found: C, 57.69; H, 4.85; N, 9.20%.

Calcd. for C₂₂H₂₂ClN₃OSe: C, 57.59; H, 4.83; N, 9.16%.

3-ブロモ-10-クロロ-1,5-ビス(2-プロピルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレン
ナジン-4-オン(90b):

mp: 162.5-166.8 °C (decomp.) (from chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{max} 414 (ε 5200), 516 (3200), 558 (2700), 715 (10200),
768 nm (15000).

IR (KBr): 2960, 2920, 2850, 1607, 1590, 1566, 1494, 1460, 1450, 1405,
1375, 1358, 1312, 1236, 1200, 1148, 1110, 1082, 1026, 984,
908 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 1.37 (d, 6 H, NCH(CH₃)₂, J = 6 Hz), 1.47 (d, 6 H,
NCH(CH₃)₂, J = 6 Hz), 3.40-4.34 (m, 2 H, NCH(CH₃)₂ X
2), 6.95 (s, 1 H, 6-F), 6.68-7.26 (m, 3 H, arom.),
7.73 (s, 1 H, 2-H), 13.06-13.28 (br, 1 H, N-H), 14.07
-14.40 (br, 1 H, N-H).

HRMS m/e 536.9689 (M⁺) (Calcd. 536.9709)

Anal.: Found: C, 49.45; H, 4.18; N, 7.74%.

Calcd. for $C_{22}H_{21}BrClN_3OSe$: C, 49.14; H, 3.94; N, 7.81%.

10-メトキシ-1,5-ビス(2-プロピルアミノ)-4H-ベンゾ[a]フェノセレン-4-オン(89°C):

mp: 174.8-178.2 °C (decomp.) (from chloroform)

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 402 (ϵ 6100), 522 (4100), 568 (4100), 704 (14200),
756 nm (19800).

IR (KBr): 3040, 2960, 2920, 2860, 2820, 1626, 1594, 1580, 1559, 1534,
1500, 1478, 1455, 1432, 1402, 1382, 1360, 1340, 1323, 1266,
1200, 1173, 1142, 1104, 1060, 1025, 982, 955, 928, 892, 832,
820 cm^{-1} .

1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.33 (d, 6 H, $NCH(\underline{CH_2})_2$, $J = 6$ Hz), 1.43 (d, 6 H,
 $NCH(\underline{CH_3})_2$, $J = 6$ Hz), 3.76 (s, 3 H, OMe), 3.57-4.30
(m, 2 H, $NCH(\underline{CH_3})_2 \times 2$), 6.58 (s, 1 H, 6-H), 6.82 (d,
1 H, 3-H, $J = 10$ Hz), 6.37-7.33 (m, 3 H, arom.),
12.13-12.43 (br, 1 H, N-H), 14.53-14.85 (br, 1 H,
N-H).

HRMS m/e 455.1063 (M^+) (Calcd. 455.1112)

Anal.: Found: C, 60.89; H, 5.36; N, 9.06%.

Calcd. for $C_{23}H_{25}N_3O_2Se$: C, 60.79; H, 5.55; N, 9.25%.

ピラゾロ[a]フェニチアゾンの合成

6-および5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (93 a, 93 b) の合成

N-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド (14 g, 65.3 mmol) をエーテル-水混合物中、水酸化カリウムで処理することによりジアゾメタン (14.2 mmol) を含んだエーテル溶液 (200 ml) を調製し、2,5-トルキノン (92) (1.66 g, 13.6 mmol) のエーテル懸濁溶液 (150 ml) に0 °Cで加え、そのまま2時間、さらに、室温に戻してから一晩かくはんした。かくはん途中で析出した固体を吸引ろ過により集め、固体をエーテルで洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) で分離精製し、6-および5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (93 a, 93 b) (4.0: 1.0) が1.63 g、収率74%で得られた。

mp: 208-210 °C (decomp.),

(Lit.⁸⁷⁾ 215 °C (decomp.)).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 2.06 (s, 3 H, Me-a), 2.07 (s, 3 H, Me-b), 3.27 (br s, 1 H, NH), 6.72 (s, 1 H, quinonoid-a), 6.76 (s, 1 H, quinonoid-b), 8.51 (s, 1 H, pyrazole-a), 8.55 (s, 1 H, pyrazole-b).

MS: m/e 162 (M⁺, 100%).

1,6-および1,5-ジメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (94 a, 94 b) の合成

上記で得られた6-および5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン (93 a, 93 b) (284 mg, 1.75 mmol) のメタノール溶液 (100 ml) にN-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミドから調製した過剰のジアゾメタンを含むエーテル溶液 (200 ml) を10 °Cで加えてそのまま1時間かくはんし、さらに室温で2日間かくはんした。かくはん途中で析出した固体を吸引ろ過により集め、エーテルで洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマト

グラフィー（クロロホルム）で分離精製し、1,6-および1,5-ジメチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン（94 a, 94 b）（2.1: 1.0）が187 mg、収率62%で得られた。

mp: 125.0-129.0 °C (from methanol),

(Lit.⁸⁷) 125-129.5 °C)

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 2.05 (s, 3 H, Me-a), 2.06 (s, 3 H, Me-b), 4.13 (d, 3 H, NMe-b, J = 1.6 Hz), 4.14 (d, 3 H, NMe-a, J = 1.6 Hz), 6.68 (q, 1 H, quinonoid-a, J = 1.6 Hz), 6.72 (q, 1 H, quinonoid-b, J = 1.6 Hz), 7.96 (s, 1 H, pyrazole-a), 7.99 (s, 1 H, pyrazole-b).

MS: m/e 176 (M⁺, 100%).

5-ブロモ-6-メチルおよび6-ブロモ-5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン（95 a, 95 b）の合成

上記で得られた6-および5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン（93 a, 93 b）（50 mg, 0.31 mmol）の水酢酸溶液（1 ml）に臭素（0.03 ml, 0.58 mmol）を室温に加え、暗所にそのまま3時間放置した。次に、その混合物に酢酸ナトリウム三水和物（136 mg, 1.0 mmol）を加えてさらに暗所で72時間放置した。反応混合物を水（50 ml）に注ぎ込み、生じた固体を吸引ろ過により集め、水（30 ml）で洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：酢酸エチル=8:1）で分離精製し、5-ブロモ-6-メチルおよび6-ブロモ-5-メチル-1H-インダゾール-4,7-ジオン（95 a, 95 b）が56 mg、収率74%で得られた。

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 2.22 (s, 3 H, Me), 3.04-3.45 (br, 1 H, N-H), 8.25-8.56 (br, 1 H, pyrazole).

MS: m/e 242 (M⁺, 100%), 240 (M⁺, 98), 161 (69).

4H-ピラゾロフェノチアジン-4-オン (96) および (97) の一般的合成手順

1H-インダゾール-4,7-ジオン (93-95) (0.10 mmol) のエタノール溶液 (2 ml) に2-アミノベンゼンチオール (82) (0.12 mmol) を室温に加え、そのまま2時間かくはんした。かくはん途中で析出した固体を吸引ろ過により集め、エタノール (2 ml) で洗浄後、減圧下で乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクラマトグラフィー (トルエン: 酢酸エチル=10:1) で分離精製し、4H-ピラゾロフェノチアジン-4-オン (96) および (97) を得た。

5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (96a) :

mp: 265.5-267.3 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3130, 3040, 2910, 1632, 1488, 1428, 1318, 1218, 940, 755
cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO-d₆, 90 °C): δ 2.13 (s, 3 H, Me), 7.48-7.94 (m, 4 H, arom.), 8.46 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 267 (M⁺, 100%).

HRMS: m/e 267.0458 (M⁺) (Calcd. for C₁₄H₉N₃OS: 267.0465).

Yield: 72%.

5-メチル-4H-ピラゾロ[5,4-a]フェノチアジン-4-オン (96b) :

mp: 276.5-278.0 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3110, 2910, 2840, 1633, 1490, 1460, 1370, 1250, 1225, 1108,
948, 755 cm⁻¹.

¹H NMR (DMSO-d₆, 90 °C): δ 2.15 (s, 3 H, Me), 7.52-7.95 (m, 4 H, arom.), 8.23 (s, 1 H, 3-H).

MS: m/e 267 (M⁺, 100%).

HRMS: m/e 267.0451 (M⁺) (Calcd. for C₁₄H₉N₃OS: 267.0465).

Yield: 19%.

3,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (97 a) :

mp: 202.0-203.9 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3130, 2900, 1608, 1297, 1110, 978, 760 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.17 (s, 3 H, 5-Me), 4.37 (s, 3 H, NMe), 7.43-8.03
(m, 4 H, arom.), 8.32 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 281 (M⁺, 100%).

HRMS: m/e 281.0631 (M⁺) (Calcd. for C₁₅H₁₁N₃O₂: 281.0621).

Yield: 65%.

1,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[5,4-a]フェノチアジン-4-オン (97 b) :

mp: 225.2-227.0 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3190, 2900, 1613, 1413, 1348, 1482, 1460, 1070, 1030, 755
cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.17 (s, 3 H, 5-Me), 4.37 (s, 3 H, NMe), 7.43-8.03
(m, 4 H, arom.), 8.32 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 281 (M⁺, 100%).

HRMS: m/e 281.0654 (M⁺) (Calcd. for C₁₅H₁₁N₃O₂: 281.0621).

Yield: 65%.

5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (96 a) のN-アルキル
化反応の一般的手順

5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (96 a) (0.04
mmol) のDMSO溶液 (2 ml) にハロゲン化アルキル (0.20 mmol) と酢酸ナト
リウム (0.12 mmol) を加え、60 °Cで2,3時間かくはんした。反応混合物を飽和
食塩水 (20 ml) に注ぎ込み、ベンゼンで抽出した (3 X 10 ml)。合わせた有
機層を水 (2 X 3 ml) と飽和食塩水 (2 X 3 ml) で洗浄し、無水硫酸マグネシ
ウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグ
ラフィー (トルエン: 酢酸エチル=8:1) で分離精製し、N-アルキルピラゾロ
フェノチアゾン (97)、(99) および (100) を得た。

2,5-ジメチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (97c) :

mp: 288.0-289.5 °C (from ethanol)

IR (KBr): 2930, 2860, 1640, 1525, 1463, 1295, 1212, 1152, 1118, 970,
753, 703 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.18 (s, 3 H, 5-Me), 4.12 (s, 3 H, NMe), 7.39-7.89
(m, 4 H, arom.), 8.19 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 281 (M^+ , 100%).

HRMS: m/e 281.0631 (M^+) (Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$: 281.0621).

Yield: 25%.

3-ブチル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (99a) :

mp: 152.0-153.1 °C (from ethanol)

IR (KBr): 2960, 2870, 1618, 1510, 1450, 1312, 1305, 1218, 945, 755,
705 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.72-1.12 (m, 7 H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.19 (s, 3 H,
5-Me), 4.78 (t, 2 H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 7.47-
8.12 (m, 4 H, arom.), 8.37 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 323 (M^+ , 100%).

HRMS: m/e 323.1065 (M^+) (Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$: 323.1089).

Yield: 44%.

2-ブチル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン (99c) :

mp: 141.3-143.1 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3050, 2930, 2870, 1628, 1515, 1485, 1463, 1428, 1368, 1312,
1233, 1152, 973, 775 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 0.66-1.14 (m, 7 H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.20 (s, 3 H,
5-Me), 4.38 (t, 2 H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $J = 7$ Hz), 7.39-
7.93 (m, 4 H, arom.), 8.27 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 323 (M^+ , 100%).

HRMS: m/e 323.1115 (M^+) (Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$: 323.1089).

Yield: 27%.

3-ベンジル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン

(100a):

mp: 214.0-215.0 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3050, 2930, 2850, 1618, 1510, 1495, 1318, 1220, 950, 770,
730, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.18 (s, 3 H, 5-Me), 5.96 (s, 2 H, NCH_2Ph), 7.22-
8.06 (m, 9 H, arom.), 8.41 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 357 (M^+ , 100%).

HRMS: m/e 357.0906 (M^+) (Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$: 357.0938).

Yield: 45%.

2-ベンジル-5-メチル-4H-ピラゾロ[4,5-a]フェノチアジン-4-オン

(100c):

mp: 252.9-254.6 °C (from ethanol)

IR (KBr): 3090, 3000, 2925, 2850, 1620, 1520, 1465, 1405, 1370, 1312,
1215, 1148, 980, 760, 718 cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.21 (s, 3 H, 5-Me), 5.57 (s, 2 H, NCH_2Ph), 7.30-
7.80 (m, 9 H, arom.), 8.24 (s, 1 H, 1-H).

MS: m/e 357 (M^+ , 100%).

HRMS: m/e 357.0912 (M^+) (Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$: 357.0938).

Yield: 39%.

第5章

2-(4-ブチルアニリノ)-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(101)の合成

2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン(12h)(500 mg, 2.20 mmol)のエタノール溶液(1 ml)に室温でp-ブチルアニリン(0.70 ml, 4.40 mmol)を加え、10分間かくはんした。反応混合物を水(20 ml)とクロロホルム(10 ml)に注ぎ込み、水層をさらにクロロホルムで抽出した(2 X 10 ml)。合わせた有機層を水(2 X 3 ml)と飽和食塩水(2 X 3 ml)で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:クロロホルム=1:1)で分離精製し、2-(4-ブチルアニリノ)-3-クロロ-1,4-ナフトキノンが450 mg、収率60%で得られた。

mp: 138.0-139.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 280 (ε 23400), 333 (30200), 488 nm (3200).

IR (KBr): 3222, 2935, 2854, 1669, 1628, 1589, 1559, 1491, 1327, 1284, 1252, 1237, 713, 680, 662 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.67-1.07 (m, 3 H, NHC₆H₄CH₂(CH₂)₂CH₂), 1.10-1.88 (m, 4 H, NHC₆H₄CH₂(CH₂)₂CH₃), 2.30-2.78 (m, 2 H, NHC₆H₄CH₂(CH₂)₂CH₃), 6.78-7.13 (m, 4 H, arom.), 7.38-7.81 (m, 3 H, N-H, arom.), 7.90-8.27 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 341 (M⁺, 18%), 339 (M⁺, 47%), 296 (100), 167 (16), 149 (61).

Anal.: Found: C, 70.48; H, 5.20; N, 4.10%.

Calcd. for C₂₈H₁₈ClNO₂: C, 70.68; H, 5.35; N, 4.12%.

2-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(2)の場合と同様にして、ジフェニルジセレニド(51 mg, 0.165 mmol)、トリブチルホスフィン(41 μl, 0.165 mmol)および10%水酸化ナトリウム水溶液(119 μl, 0.330 mmol)から調製したベンゼンセレノラートイオンの混合液を2-(4-ブチルアニリノ)-3-クロロ-1,4-ナフトキノン(56 mg, 0.165 mmol)と室温で1.25時間かくはんした。常法

により後処理後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：クロロホルム=1:1）で分離精製し、2-(4-ブチルアニリノ)-3-フェニルセレノ-1,4-ナフトキノン(101)が72 mg、収率95%で得られた。

mp: 132.0-134.0 °C (from hexane-methylene dichloride).

UV (CHCl₃): λ_{max} 287 (ε 18200), 448 (2300), 548 nm (2400).

IR (KBr): 3302, 2976, 2853, 1661, 1635, 1583, 1554, 1520, 1506, 1479, 1439, 1417, 1376, 1332, 1290, 1239, 1175, 1128, 1074, 1047, 1017, 798, 738, 724, 688 cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.72-1.14 (m, 3 H, NHC₆H₄CH₂(CH₂)₂CH₃), 1.16-1.87 (m, 4 H, NHC₆H₄CH₂(CH₂)₂CH₃), 2.37-2.80 (m, 2 H, NHC₆H₄CH₂(CH₂)₂CH₃), 6.40-6.68 (m, 2 H, arom.), 6.73-7.10 (m, 8 H, N-H, arom.), 7.47-7.87 (m, 2 H, arom.), 7.89-8.17 (m, 2 H, arom.).

MS: m/e 461 (M⁺, 76%), 459 (M⁺, 40), 340 (13), 305 (61), 292 (21), 167 (22), 149 (87).

Anal.: Found: C, 67.82; H, 5.12; N, 2.85%.

Calcd. for C₂₆H₂₃NO₂Se: C, 67.82; H, 5.05; N, 3.04%.

参考文献

- 1) a) "Biochemistry of Quinones", R. A. Morton, Ed., Academic Press, New York, 1965, b) "Naturally Occurring Quinones", 2nd edn., R. H. Thomson, Ed., Academic Press, New York, 1981, c) "Naturally Occurring Quinones", 3rd edn., R. H. Thomson, Ed., Academic Press, New York, 1987.
- 2) a) Y. Naruta and K. Maruyama, Chem. Lett., 881 (1979), b) Y. Naruta and K. Maruyama, Chem. Lett., 885 (1979), c) Y. Naruta, J. Am. Chem. Soc., 102, 3774 (1980), d) Y. Naruta, J. Org. Chem., 45, 4097 (1980), e) K. Maruyama and Y. Naruta, J. Org. Chem., 43, 3796 (1978).
- 3) K. T. Finley, "The Addition and Substitution Chemistry of Quinones" in "The Chemistry of the Quinonoid Compounds", vol. 1, S. Patai, Ed., Wiley, New York, 1974, pp 887-1144.
- 4) a) J. E. Little, T. J. Sproston, and M. W. Foote, J. Am. Chem. Soc., 71, 1124 (1949), b) K. Miyaki and N. Ikeda, Yakugaku Zasshi, 74, 655 (1954), c) N. Ikeda, ibid., 75, 645 (1955), d) J. M. Desmarchelier, T. R. Fukuto, J. Econ. Entomol., 67, 153 (1974), e) N. G. Clark, Pestic. Sci., 15, 25 (1984), f) H. Saito, T. Hirata, M. Kasai, K. Fujimoto, T. Ashizawa, M. Morimoto, and A. Sato, J. Med. Chem., 34, 1959 (1991)
- 5) a) M. W. Foote, J. E. Little, and T. J. Sproston, J. Biol. Chem., 181, 481 (1949), b) J. C. Cadandra and E. C. Adams, Jr., J. Am. Chem. Soc., 72, 4804 (1950), c) K. Miyaki, N. Ikeda, Y. Ito, and D. Mizuno, Yakugaku Zasshi, 71, 643 (1951), d) N. Ikeda, ibid., 75, 649 (1955) e) N. G. Clark, Pestic. Sci., 16, 25 (1985).
- 6) a) W.-B. Kang, S. Nan'ya, T. Toru, and Y. Ueno, Chem. Lett., 1415 (1988), b) W.-B. Kang, T. Sekiya, T. Toru, and Y. Ueno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3752 (1989), c) W.-B. Kang, T. Sekiya, T.

- Toru, and Y. Ueno, J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 441 (1990).
- 7) a) "Selenium in Natural Products Synthesis", K. C. Nicolaou and N. A. Petasis, Ed., CIS, Philadelphia, 1984, b) "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds", S. Patai and Z. Rappoport, Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1986, vol. 1 and 2, c) "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis", C. Paulmier, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1986, d) "Organoselenium Chemistry", D. Liotta, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1987, e) "Organoselenium Chemistry I", A. Krief and L. Hevesi, Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- 8) a) K. B. Sharpless and R. F. Lauer, J. Am. Chem. Soc., 95, 2697 (1973), b) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, and A. Y. Teranishi, ibid., 95, 6137 (1973).
- 9) a) D. Liotta, W. Markiewicz, and H. Santiesteban, Tetrahedron Lett., 4365 (1977), b) D. Liotta and H. Santiesteban, ibid., 4369 (1977).
- 10) S. V. Ley, I. A. O'Neil, and C. M. R. Low, Tetrahedron, 42, 5363 (1986).
- 11) J. V. Comasseto, J. T. B. Ferreira, C. A. Brandt, and N. Petragnani, J. Chem. Res. (S), 212 (1982).
- 12) a) W. H. H. Gunther, J. Org. Chem., 31, 1202 (1966), b) W. G. Salmond, M. A. Barta, A. M. Cain, and M. C. Sobala, Tetrahedron Lett., 1683 (1977).
- 13) S. H. Chu, W. H. H. Gunther, and H. G. Mautner, Biochem. Prep., 10, 153 (1963).
- 14) H. J. Reich, F. Chow, and S. K. Shah, J. Am. Chem. Soc., 101, 6638 (1979).
- 15) L. Brandsma and H. E. Wijers, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 82, 68 (1963).
- 16) P. Dowd and P. Kennedy, Synthetic Communications, 11, 935 (1981).

- 17) L. Syper and J. Mlochowski, Synthesis, 439 (1984).
- 18) J. Bergman and L. Engman, Synthesis, 569 (1980).
- 19) S. M. Mcelvain and E. L. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 66, 1077 (1944).
- 20) P. A. Grieco, S. Gilman, and M. Nishizawa, J. Org. Chem., 41, 1485 (1976).
- 21) P. A. Grieco and K. C. Nicolaou, J. Org. Chem., 46, 1215 (1981).
- 22) M. Sekine and T. Hata, Chem. Lett., 801 (1979).
- 23) "Methoden der Organischen Chemie", R. Houben and H. Weyl, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, vol. 9, p 961.
- 24) L. E. Overman, D. Matzinger, E. M. O'Connor, and J. D. Overman, J. Am. Chem. Soc., 96, 6081 (1974).
- 25) D. W. Cameron, P. J. Chalmer, and G. I. Feutrill, Tetrahedron Lett., 25, 6031 (1984).
- 26) R. Adams, R. A. Geissman, B. R. Baker, and H. M. Teeter, J. Am. Chem. Soc., 63, 528 (1941).
- 27) W. L. Mosby and M. L. Silva, J. Chem. Soc., 3990 (1964).
- 28) N. P. Gritsan and N. M. Bazhim, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim., 1275 (1980).
- 29) P. Truitt, D. Hayes, and L. T. Creagh, J. Med. Chem., 7, 362 (1964).
- 30) Y. T. Pratt and N. L. Drake, J. Am. Chem. Soc., 82, 1155 (1960)
- 31) S. M. Bloom and G. O. Dudek, Tetrahedron, 26, 1267 (1970)
- 32) J. V. Weber, P. Faller, G. Kirsch, and M. Schneider, Synthesis, 1044 (1984).
- 33) P. A. Grieco and J. Y. Jaw, J. Org. Chem., 46, 1215 (1981).
- 34) Y. Okamoto and T. Yano, J. Organomet. Chem., 29, 99 (1971).
- 35) G. Bringmann and S. Schneider, Synthesis, 139 (1983).
- 36) D. L. J. Clive, G. J. Chittattu, V. Farina, W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wong, and N. J. Curtis,

- J. Am. Chem. Soc., 102, 4438 (1980).
- 37) A. Krief and M. Svrvin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 657 (1980).
- 38) R. D. Clark and C. H. Heathcock, J. Org. Chem., 41, 636 (1976).
- 39) L. Gruber, I. Tomoskozi, and L. Radics, Synthesis, 708 (1975).
- 40) M. Shimizu, R. Ando, and I. Kuwajima, J. Org. Chem., 49, 1230 (1984).
- 41) R. Dieden and L. Hevesi, Synthesis, 616 (1988).
- 42) A. Toshimitsu, T. Aoi, H. Owada, S. Uemura, and M. Okano, Tetrahedron, 41, 5301 (1985).
- 43) D. L. J. Clive and V. N. Kale, J. Org. Chem., 46, 231 (1981).
- 44) A. Cravador and A. Krief, Tetrahedron Lett., 22, 2491 (1981).
- 45) H. J. Reich, F. Chow, and S. K. Shah, J. Am. Chem. Soc., 101, 6638 (1979).
- 46) 山本、西山、石井、日本化学会第63春季年会予稿集II p1460 (1992).
- 47) D. L. J. Clive and S. M. Menchen, J. Org. Chem., 44, 1883 (1979).
- 48) Y. Nishiyama, S. Nakata, and S. Hamanaka, Chem. Lett., 1775 (1991).
- 49) Y. Nishiyama, S. Aoyama, and S. Hamanaka, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 67, 267 (1992).
- 50) a) T. Tsunoda, M. Suzuki, and R. Noyori, Tetrahedron Lett., 21, 1357 (1980), b) R. Noyori, S. Murata, and M. Suzuki, Tetrahedron, 37, 3899 (1981).
- 51) N. Miyoshi, H. Ishii, K. Kondo, S. Murai, and N. Sonoda, Synthesis, 300 (1979).
- 52) a) R. M. Adlington, J. E. Baldwin, A. Basak, and R. P. Kozyrod, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 944 (1983), b) Y. Araki, T. Endo, M. Tanji, J. Nagasawa, and Y. Ishido, Tetrahedron Lett., 28, 5853 (1983), c) J. Dupuis, B. Giese, D. Rügge, H. Fischer, H. Korth, and R. Sustmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23, 896 (1984).
- 53) S. Mehta and B. M. Pinto, Tetrahedron Lett., 32, 4435 (1991).

- 54) a) W. A. Bonner and A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 72, 354 (1950), b) G. Wagner and G. Lehmann, Pharm. Zentralhalle, 100, 160 (1961), c) G. Wagner and P. Nuhn, Z. Chem., 3, 64 (1963), d) G. Wagner and P. Nuhn, Arch. Pharm., 296, 374 (1963).
- 55) T. Sato, Y. Fujita, J. Otera, and H. Nozaki, Tetrahedron Lett., 33, 239 (1992).
- 56) H. Frenzel, P. Nuhn, and G. Wagner, Arch. Pharm., 302, 62 (1969).
- 57) a) J. O. Jílek, E. Svatek, J. Metyšova, J. Pomykáček, and M. Protiva, Collect. Czech. Chem. Commun., 32, 3186 (1967), b) J. O. Jílek, J. Metyšova, J. Pomykáček, and M. Protiva, ibid., 33, 1831 (1968), c) K. Šindelář, J. Metyšova, and M. Protiva, ibid., 34, 3801 (1969).
- 58) J. O. Jílek, M. Rajšner, J. Pomykáček, M. Protiva, Ceskoslov. farm., 14, 294 (1965).
- 59) P. V. Petersen, I. M. Nielsen, "Psychopharmacological Agents" in "Medicinal Chemistry", Academic Press, New York, 1964, p 301.
- 60) K. Šindelář, E. Svatek, J. Metyšova, J. Metys, and M. Protiva, Collect. Czech. Chem. Commun., 34, 3792 (1969).
- 61) L. I. Smith and F. L. Austin, J. Am. Chem. Soc., 64, 528 (1942).
- 62) M. Akatsuka, Yakugaku Zasshi, 90, 160 (1970).
- 63) A. P. Krapcho and A. J. Lovey, Tetrahedron Lett., 957 (1973).
- 64) Y. Naruta and K. Maruyama, "Recent advances in the synthesis of quinonoid compounds, VI. Protection of quinones and Hydroquinones" in "The Chemistry of the Quinonoid Compounds", vol. 2, S. Patai, Ed., Wiley, New York, 1988, pp 334-336.
- 65) G. G. Kublak and P. N. Confalone, Tetrahedron Lett., 31, 3845 (1990).
- 66) H. Gerlach, Helv. Chim. Acta., 60, 3039 (1977).
- 67) P. Jacob, III, P. S. Callery, A. T. Shulgin, and N. Castagnoli, Jr., J. Org. Chem., 41, 3627 (1976).

- 68) J. Stieglitz, Am. Chem. J., 13, 38 (1891).
- 69) a) T. R. Kelly, C. T. Jagoe, and Q. Li, J. Am. Chem. Soc., 111, 4522 (1989) and their references cited, b) B. Simoneau and P. Brassard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1507 (1984).
- 70) A. Ruwet and M. Renson, Bull. Chem. Soc. Belges., 75, 157 (1966).
- 71) J. I. G. Cadogan and R. K. Mackie, Chem. Soc. Rev., 3, 87 (1974).
- 72) A. Bernthsen, Ber. Deut. Chem. Ges., 16, 2896 (1883).
- 73) a) E. Usdin, H. Eckert, and I. S. Forrest, "Phenothiazines and Structurally Related Drugs: Basic and Clinical Studies", Elsevier, North-Holland (1980), b) K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. II, Academic Press, New York, p 791 (1952), c) C. O. Okafor, Int. J. Sulfur Chem., B, 237 (1971), d) C. O. Okafor, J. Org. Chem., 32, 2006 (1967), e) C. O. Okafor, J. Chem. Eng. Data, 16, 244 (1971).
- 74) a) H. M. Stiner, Proc. Annu. Meet. N. Y. State Hortic. Soc., 199 195 (1945), b) J. O. Thomas, J. Pharmacol. Exp. Ther., 64, 280 (1938).
- 75) a) J. Hervikva and V. Kello, Chem. Zvesti., 127, 249 (1973), b) H. M. Gordon, M. J. Lipson, Counc. Sci. Ind. Res. (S. A.), 13, 173 (1940).
- 76) Charpentier et al, C. R. Hebd Seances Akad. Sci., 235, 59 (1952).
- 77) U. S. Pat. 2607773, 1952 (Rhone-Poulenc).
- 78) a) 梅原正彬、安倍通治、大庭秀章、有合化、43, 334 (1985), b) 安倍通治、光ディスク用有機記録材料、ぶんしん、(1989), c) 松岡賢、光記録技術と材料、p.176、シーエムシー、(1985), d) M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum (1990), e) 池森忠三郎、住谷光圀、特殊機能色素、p. 26, シーエムシー (1986), f) 藤本昌樹、佐藤義一、色材協会誌、61, 215 (1988).
- 79) T. Takagi, M. Matsuoka, Y. Kubo, and T. Kitao, Dyes and Pigments, 6, 75 (1985).

- 80) S. H. Kim, M. Matsuoka, and T. Kitao, Chem. Lett., 1351 (1985).
- 81) T. Kasai, R. Kurabayashi, Y. Suzuki, A. Yoshida, and S. Tsuruoka, Yuki Gousei Kagaku Kyoukai Shi, 27, 162 (1969); Chem. Abstr., 70, 96406x (1969).
- 82) S. Nan'ya, E. Maekawa, W.-B. Kang, and Y. Ueno, J. Heterocyclic Chem., 23, 589 (1986).
- 83) W. A. Remers, P. N. James, and M. J. Weiss, J. Org. Chem., 28, 1169 (1963).
- 84) a) M. Matsuoka, S. H. Kim, and T. Kitao, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1195 (1985), b) S. H. Kim, M. Matsuoka, and T. Kitao, Dyes and Pigments, 7, 93 (1986), c) H. Nishi et al, Nippon Kagaku Kyoukai Shi, 552 (1984); 485 (1986); 1329 (1986).
- 85) H. Bauer, Chem. Ber., 46, 92 (1912).
- 86) H. Nishi, T. Mitamura, K. Kitahara, T. Furukawa, and K. Shinjo, Nippon Kagakukai Shi, 1506 (1985).
- 87) G. A. Conway and L. J. Loeffler, J. Heterocyclic Chem., 20, 1315 (1983)
- 88) a) S. Nan'ya, K. Katsuraya, E. Maekawa, K. Kondo, and S. Eguchi, J. Heterocyclic Chem., 24, 971 (1987), b) S. Nan'ya, K. Katsuraya, Y. Ueno, and E. Maekawa, J. Heterocyclic Chem., 25, 109 (1988).
- 89) a) B. Eistert, K. Pflieger, T. J. Arackal, and G. Holzer, Chem. Ber., 108, 693 (1975), b) N. L. Agarwal, H. Bohnstengel, and W. Scafer, J. Heterocyclic Chem., 21, 825 (1984).
- 90) a) 大河原信、黒木宣彦、北尾梯次郎、機能性色素の化学、シーエムシー (1981), b) 大河原信、北尾梯次郎、平嶋恒亮、松岡 賢、色素ハンドブック、講談社 (1986), c) 大河原信、松岡 賢、平嶋恒亮、北尾梯次郎、機能性色素、講談社サイエンティフィック (1992)
- 91) a) 松永代作、染料と薬品、32, 19 (1987), b) 詫摩啓輔、色材協会誌、61, 227 (1988), c) 詫摩啓輔、入里義広、クロミック材料と応用、シーエムシー、p197 (1989), d) 詫摩啓輔、入里義広、有合化、49, 403

(1991).

92) T. Kawasaki, J. Pharm. Soc. Jpn., 58, 598 (1938).

93) R. F. Weeb, A. J. Duke, and L. S. A. Smith, J. Chem. Soc., 4307
(1962).

94) K. J. M. Andrews, D. H. Marrian, and D. R. Maxwell, J. Chem. Soc.,
1844 (1956).

投稿論文リスト

本論文における

所在

1.

第4, 5章

Synthesis of 4H-Benzo[a]phenoselenazin-4-ones
as Near-IR Dyes.

T. Ishida, M. Sakakibara, Y. Ueno, and K. Hasegawa

J. Heterocyclic Chem., 26, 785-788 (1989).

2.

第4, 5章

Syntheses of 4H-pyrazolo[a]phenothiazin-4-one Derivatives
and their N-alkylations.

M. Sakakibara, W. Nagai, K. Hasegawa, and Y. Ueno

Pharmazie, 46, 28-30 (1991).

3.

第1章

New Selenenylation Method. Synthesis of Selenonaphtho-
quinones and Selenoquinolinequinones Mediated by Phenyl
Selenide ion.

M. Sakakibara, Y. Watanabe, T. Toru, and Y. Ueno

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1231-1234 (1991).

4.

第1, 4章

Selenation of 1,5-Naphthoquinones: Novel Synthesis of
Naphthopyridoselenazines.

M. Sakakibara, T. Ishida, Y. Watanabe, T. Toru, and Y. Ueno

Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2242-2248 (1991).

5.

第1章

A Convenient Procedure for the Preparation of Organic Selenides.

M. Sakakibara, K. Katsumata, Y. Watanabe, T. Toru, and Y. Ueno

Synthesis, 377-379 (1992).

6.

第3, 5章

Efficient Selenation of Quinones: Synthesis of Novel Benzo[b]naphtho[2,3-e]seleninotriene and Dibenzo[b,e]-seleninone.

M. Sakakibara, T. Toru, T. Imai, Y. Watanabe, and Y. Ueno

Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1291-1294 (1992).

7.

第3章

Synthesis of Novel Polycyclic Selenepinone Compounds.

M. Sakakibara, T. Mizumoto, Y. Watanabe, T. Toru, and Y. Ueno

Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1794-1798 (1992).

8.

第2章

Convenient Synthesis of Monoselenoacetals from Acetals with Phenyl Trimethylsilyl Selenide.

M. Sakakibara, K. Katsumata, Y. Watanabe, T. Toru, and Y. Ueno

Syn. Lett., 965-966 (1992).

参考論文

1.

Synthesis and tautomerism of 1,5-Bis(alkylamino)-4H-benzo[a]pheno-
thiazin-4-ones.

K. Hasegawa, M. Sakakibara, T. Ishida, and Y. Ueno

Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1467-1477 (1990).

謝辞

本研究を行うに当たり、終始ご指導賜りました植野禎夫教授、融 健教授、渡部良彦助手に心から御礼申し上げます。

本論文の作成に際し、ご指導賜りました佛願保男教授、川井正雄教授に深く感謝致します。

本研究を進めるに当たり、ご指導賜りました化学教室永井 八教授、名古屋芸術大学長谷川勘一教授に心より感謝致します。

本研究を進めるに当たり、ご協力賜りました本研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

X線結晶解析の測定に労をとって頂いた世古卓哉氏（小野薬品工業株式会社）に深く感謝致します。最後に二色性色素の評価試験をして頂いた三井東圧染料株式会社およびキャノン株式会社に深く感謝致します。