有機セレン試薬を用いた 1, 5-ジエン化合物の分子内環化反応

（高知大農林海洋科学 [1]・高知大院総合 [2]）○小川 渉太郎 [1]・上村 真 [1]・森田 華菜 [1]・金野 大助 [1,2]

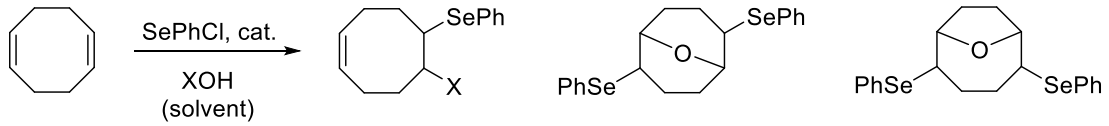
Intramolecular Cyclisation of 1,5-Diene Compounds with Organoselenium Reagents ([1]*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University,* [2]*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Shotaro Ogawa,[1] Uemura Makoto,[1] Kana Morita,[1] Daisuke Kaneno[1,2]

It is known that the action of inorganic reagents on 1,5-cyclooctadiene (COD) in alcohol solution produces several products, including simple 1,2-adducts, oxygen-bridged forms and bicyclic compounds by C-C bond formation. We investigated that similar reactions occur with COD and organoselenium reagents and revealed that the ratio of products depend on the solvent species. The reaction of COD with phenylselenium chloride in acetic acid solution produced only the 1,2-adduct, but not exclusively in alcohol solution, oxygen-bridged 9-oxabicyclo[3.3.1]nonane and 9-oxabicyclo[4.2.1]nonane were also formed. Reaction mechanisms of these reactions were also investigated by MO calculations.

Keywords : Intramolecular Cyclization Reaction; Organoselenium Reagents; 1,5-Diene Compounds

1,5-シクロオクタジエンにハロゲンをはじめとする無機試薬を用いると、1,2-付加体の他に、酸素架橋体や炭素-炭素結合形成による二環式化合物が得られることが知られており、それらの生成物は用いる溶媒や試薬によって大きく異なることが知られている [1)]。本研究では、1,5-シクロオクタジエンに有機セレン試薬を用いて、様々な溶媒で実験を行うことで生成比がどのように変化するかを観察するとともに、分子軌道計算を用いることによって、この反応における生成物それぞれについての反応機構解析を試みた。

1,5-シクロオクタジエンに塩化フェニルセレンを作用させたところ、溶媒に酢酸を用いた場合では 1,2-付加体が唯一の生成物として収率 69%で得られた一方で、溶媒にメタノールやエタノールを用いた場合では、1,2-付加体、酸素架橋体がそれぞれ中程度から低収率で得られ、溶媒にイソプロピルアルコールを用いた場合では酸素架橋体が 38%の収率で得られた。また、得られた酸素架橋体は、[3,3,1]および[4,2,1]の酸素架橋体の混合物であり、それらの生成比も用いる溶媒や触媒によって異なることが確認された。



1) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, *J. Org. Chem.,* **1983**, *48*, 270.

© The Chemical Society of Japan