

一ノートー

イオウ原子置換シクロプロペニルカチオンの合成*1

堀 卓也*2, 安田伍朗*2, 井上真一*2, 築野辰三*2

Synthesis of Cyclopropenyl Cations involving Sulfur Atoms.

Takuya HORI, Goro YASUDA, shinichi INOUE and Tatsuzo TSUNO

ハロゲン化物 (テトラクロロシクロプロペン) と種々のチオール (p-t-ブチルチオフェノール, m-トルエンチオール, o-トルエンチオール) の反応によるイオウ原子置換シクロプロペニルカチオンの合成について報告する。

1 緒言

Hückel 則に基づく最も小員環化合物であるシクロプロペニルカチオンについて種々の実験と検討が行なわれ¹⁾, われわれも, シクロプロペニルカチオンのフェニル置換誘導体, 窒素置換誘導体について報告してきた。²⁾

最近, 窒素以外にイオウ, リンなどのヘテロ原子置換体の合成がなされており, 非常に興味深い知見が得られている。そこでわれわれは, 特にイオウ置換体に注目して, ハロゲン化物の反応性を利用して, テトラクロロシクロプロペンと種々のチオール (p-t-ブチルチオフェノール, m-トルエンチオール, o-トルエンチオール) から, イオウ原子置換シクロプロペニルカチオンの合成を試み, 種々の条件下で収率の向上をも検討した。

(p-t-ブチルチオフェノール, m-トルエンチオール, o-トルエンチオール) を10時間還流攪拌し, 一昼夜放置し, 過塩素酸塩またはホウフッ化水素酸塩として合成した。

合成物としては (I a) トリス-p-t-ブチルフェニルチオシクロプロペニル, (II a) トリス-m-メチルフェニルチオシクロプロペニル, (III a) トリス-o-メチルフェニルチオシクロプロペニル過塩素酸塩と (I b) トリス-p-t-ブチルフェニルチオシクロプロペニルホウフッ化水素酸塩である。これらの化合物の確認は, mp, UV, IR, NMR, MS を用いた。

3 結果と考察

化合物の物理的, 化学的性質については, 表 I, II に

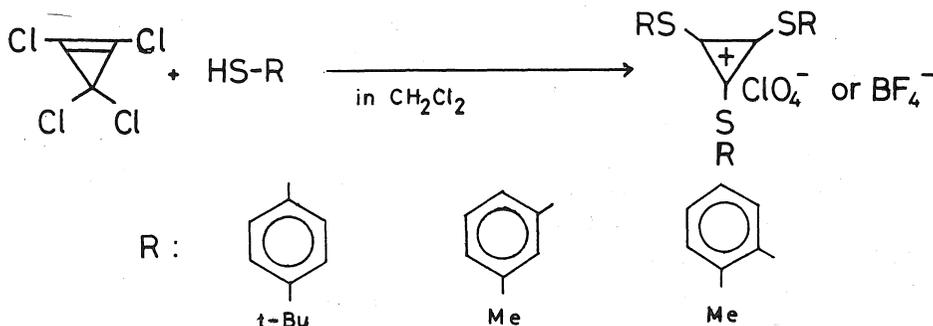


図1 合成経路

2 合成法

イオウ原子置換シクロプロペニルカチオンは, 塩化メチレン中, テトラクロロシクロプロペンとチオール

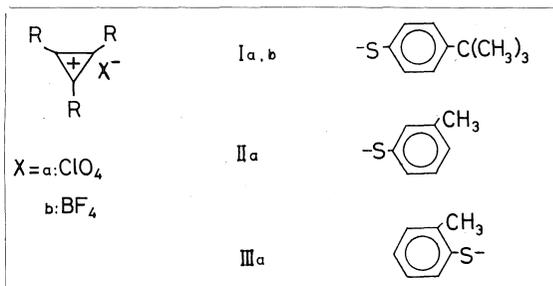


図2 化合物の置換基: R

*1 本報をシクロプロペニル系化合物に関する研究 (第8報) とする。

*2 応用化学教室。

示した。

表 I 化合物 (I) ~ (III) の物理的データと形状

Compound	yield (%)	mp (°C)	Cryst.form
Ia	63.4	180	White Powder
b	10.8	89-90	White Powder
IIa	37.3	175-177	Brown Powder
IIIa	35.1	168-170	Brown Powder

mpは160~180°C付近であり、熱安定性は比較的高いと思われる。このイオウ置換体は極性有機溶媒にわけ、空气中に放置しても変化せず、さらに水中でも非常に安定に存在する。

表 II 化合物 (I) ~ (III) のUV, IR, NMR と MS

Compound	UV ¹⁾		IR ²⁾ (cm ⁻¹)	NMR ³⁾ (τ)	MS (m/e) M ⁺
	λ_{max} nm (log ϵ)				
Ia	232.5 (4.51)		1242	2.15(m) 6H 2.35(m) 6H 8.35(s) 36H	6H (534) 435 (522)
	290 (4.30)				
b	233 (3.87)		1250		
	284 (3.98)				
IIa	260 (4.35)		1250	2.50(m) 12H 7.90 (s) 9H	309
	312 (4.13)				
IIIa	276 (3.98)		1247		
	312 (3.78)				

1) Solvent : CH₃ CN

2) KBr disk

3) Solvent : acetone-D₆ ; * : s=Singlet,
m = Multiplet

UVスペクトルは250と290nm付近に吸収を示し、IRではC=Sの伸縮振動と重複していると考えられるシクロプロペニルカチオンの特性吸収を1250cm⁻¹付近と窒素置換体より、約300cm⁻¹短波長シフトしており、イオウ置換の構造的影響を示唆している。NMRは(I_a, b)では τ 2.15, 2.35にフェニル基, τ 8.35に置換基(p-*t*-ブチル基), (II_a), (III_a)では τ 2.50付近にフェニル基, τ 7.90に置換基(メチル基)のC-Hの吸収をそれぞれ示し、その水素数(水素比)は化合物とよい一致を示している。質量スペクトルは予想どおりカチオン自体がベースピークかそれに準ずるピークとして表われ、高い安定性を示唆している。またIR, NMRなどにS-Hの吸収帯が見うけられない点からも、化合物(ヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオン)への反応が生じていると考えられる。

カチオン合成においては、原料であるチオールの低い反応性のために反応の温度と時間、溶剤に問題点があり、収率向上についてはさらに検討の必要がある。

4 実験

4.1 トリス-p-*t*-ブチルフェニルチオシクロプロペニル過塩素酸塩 (I_a)

テトラクロロシクロプロペン (1.34g, 0.08mol), 塩化メチレン 10ml, p-*t*-ブチルチオフェノール (5g, 0.030mol) の混合液を10時間還流攪拌し、室温で一昼夜放置した。70%過塩素酸を加え、有機層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒除去後、エーテル抽出し、白色粉末結晶, mp 180°Cの(I_a)を3.0g (63.4%) 得た。

4.2 トリス-p-*t*-ブチルフェニルチオシクロプロピルホウフッ化水素酸塩 (I_b)

4.1と同量の試薬と42%ホウフッ化水素酸を使用し、4.1の操作にしたがった。白色粉末結晶, mp 89~90°Cの(I_b)を0.5g (10.8%) 得た。

4.3 トリス-m-メチルフェニルチオシクロプロペニル過塩素酸塩 (II_a)

テトラクロロシクロプロペン(1.79g, 0.010 mol), 塩化メレン5ml, m-トルエンチオール (5g, 0.040mol) を使用し、4.1の操作にしたがい、シリカゲルカラムクロマトグラフィーと再結晶から、茶色粉末結晶, mp 175~177°Cの(II_a)を1.6g (37.3%) 得た。

4.4 トリス-o-メチルフェニルチオシクロプロペニル過塩素酸塩 (III_a)

4.3と同量の試薬とo-トルエンチオール (5g, 0.040 mol) を使用し、4.3の操作にしたがった。茶色粉末結晶, mp 168~170°Cの(III_a)を1.8g (35.1%) 得た。

5 文献

- 1) Z.Yoshida, Y.Tawara, *J.Am.Chem.Soc.*, **93**, 2573 (1971).
- 2) 堀 卓也, 安田伍朗, 井上真一, 愛知工大研報; **10**, 253 (1975).
- 3) a.) 吉田善一, 米田茂夫, 三木定雄; 日化第26春季年会講演予稿集(III), 1533 (1971).
b.) R.Gompper, U.Jersak, *Tetrahedron Lett.*, 3709 (1973).
- 4) 吉田善一, 米田茂夫, 三木定雄, 日比野健一; 日化第28春季年会講演予稿集(III), 1162 (1973).