

シクロプロペニウムイオン系化合物の合成 第4報

堀 卓 也 ・ 井 上 真 一

Synthesis of Cyclopropenium Ion Derivatives.

Takuya HORI, Shinichi INOUE

要 旨

第1報¹⁾・第2報²⁾・第3報³⁾で、シクロプロペニル系化合物のP-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンの合成とそのスペクトル特性について報告した。

本報では、引き続きアリールカルベンとアリールアセチレンの反応 (Breslow・Changによる提案)⁴⁾を利用し m-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオン (一置換体) の合成を試みたので、その結果を報告する。合成物は、m-ブロム、m-クロル、m-メトキシトリフェニルシクロプロペニルプロマイドである。

1. 緒 言

Hückel 則に従って各種の三員環芳香族化合物が合成されたが、母体シクロプロペニウムイオン自体の合成も成功した。シクロプロペニウムイオン系の合成法^{5) 6) 7)}としては、1)ジフェニルアセチレンにフェニルジアゾアセトニトリル続いて三フッ化ホウ素の作用、2)二置換アセチレンにジアゾ酢酸エステルを作用、1, 2-置換シクロプロペンカルボン酸とし脱炭酸する方法、3)トリ置換シクロプロペンの脱水素陰イオン反応、4)テトラクロルシクロプロペンからハロ陰イオンの引抜き、5)シクロプロペノからの反応、等が知られている。

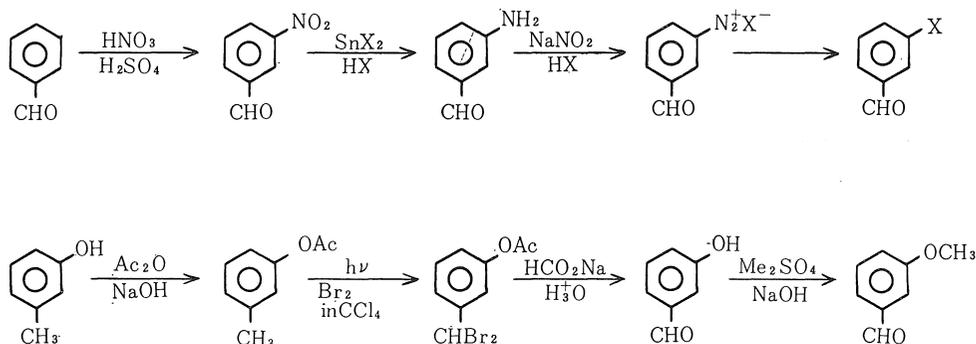
三員環合成法の一般的方法は1)に示される様にアリールカルベンとアリールアセチレンの反応で、これは多くの文献に示されている。第2報では、このアリールカルベンとアリールアセチレンの反応を利用して m-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオン (非局在化エネルギーの増大により安定化されると考えられる) の合成を行

い、その存在と構造を確認した。ここでも同様の考えから m-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンが安定に存在すると推定し、その合成を試み色々なカルベン (ブロム、クロルのハロゲン置換、メトキシ置換の三種類) を使用し合成を行なったものである。また第2報から推察された過剰カルベンの反応による収率向上をも検討し、その他実験条件の検討も行なった。

2. 合 成 法

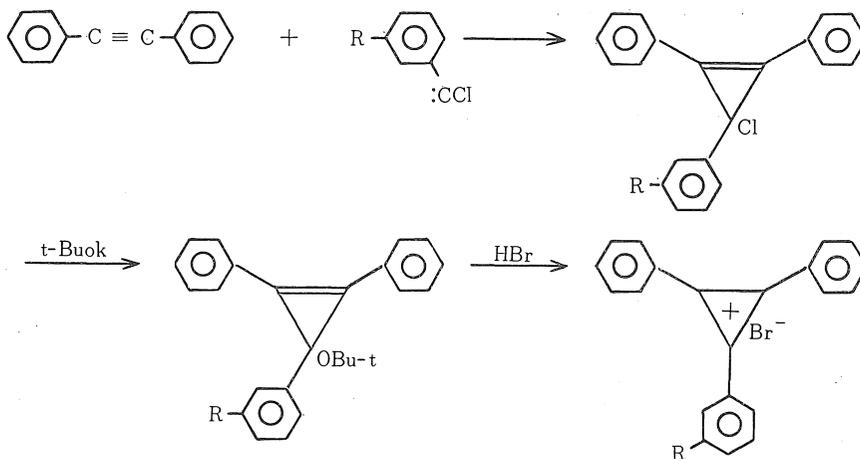
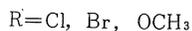
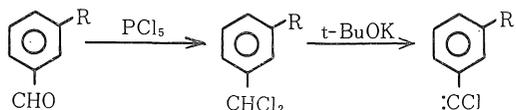
Breslow, Chang はアリールカルベンとアリールアセチレンの付加反応を使用した⁴⁾が、ここではアセチレンをジフェニルアセチレンに限定し、カルベンに種々のものを使用した。

カルベン発生については次表に示す様に、ハロゲン置換物はベンズアルデヒド、メトキシ置換は m-クレゾールを出発物とし各々の置換ベンズアルデヒドへ、次いで、それに五塩化リンを作用させハロゲン化し m-置換ベルザルクロライドを合成する。



三員環合成は第2報に示した様に塩化 *m*-置換ベンゼルのベンゼン溶液にカリウム三級ブトキシドを作用させ、クロルアリールカルベンを発生させる。このカルベンをジフェニルアセチレンに付加させ、*m*-置換トリフェニルシクロプロペニウム塩化物をつくり、さらに塩素を三級ブトキシドに変え、乾燥臭化水素ガスを通して

目的の *m*-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンを合成した。合成物としては、*m*-ブロム、*m*-クロル、*m*-メトキシトリフェニルシクロプロペニルブロマイドである。これらの化合物は m.p., U·V, I·R の測定により構造を推定した。



3. 合成物の確認

	comp. R	m. p. °C	yield %	U. V. $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ (ϵ_{\max})	I. R. cm^{-1}	abs
	H	268~271	3.0	304 (4.52)	1420 (—)	S.
1	Br	217~218	3.7	304 (5.13)	1420 (1395)	S.
2	Cl	206~208	3.8	302 (4.21)	1420 (1395)	S.
3	OCH ₃	191~193	3.2	317 (4.13)	1430 (1400)	S.

表 III

S: strong

	comp. R	m. p. °C	yield %	U. V. $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ (ϵ_{\max})	I. R. cm^{-1}	abs
1	Br	241~245	2.8	310 (4.63)	1420	S,
2	Cl	233~237	7.8	310 (4.50)	1420	S.
3	OCH ₃	173~175	15.0	328 (4.23)	1425	S.

表 IV

S: strong

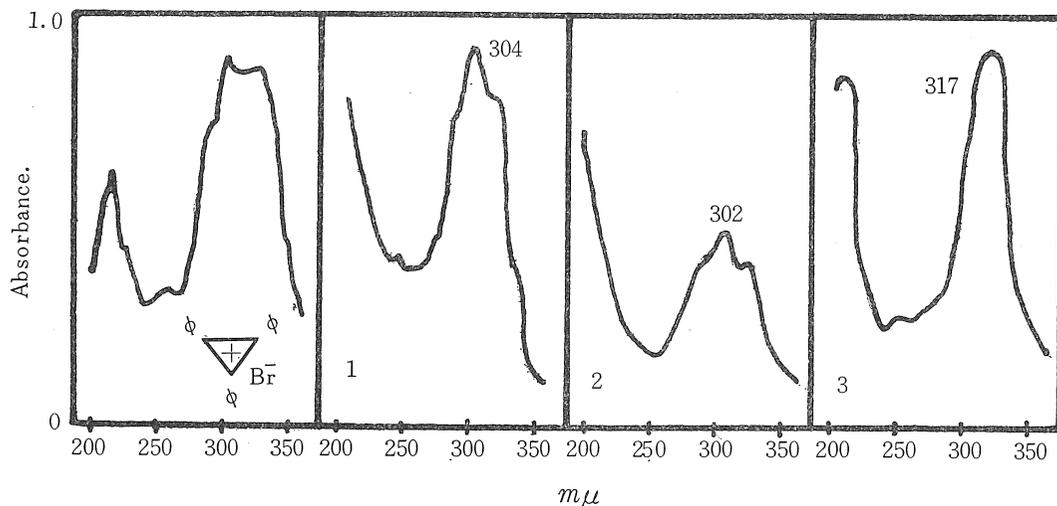


図 I 三員環のU・Vスペクトル

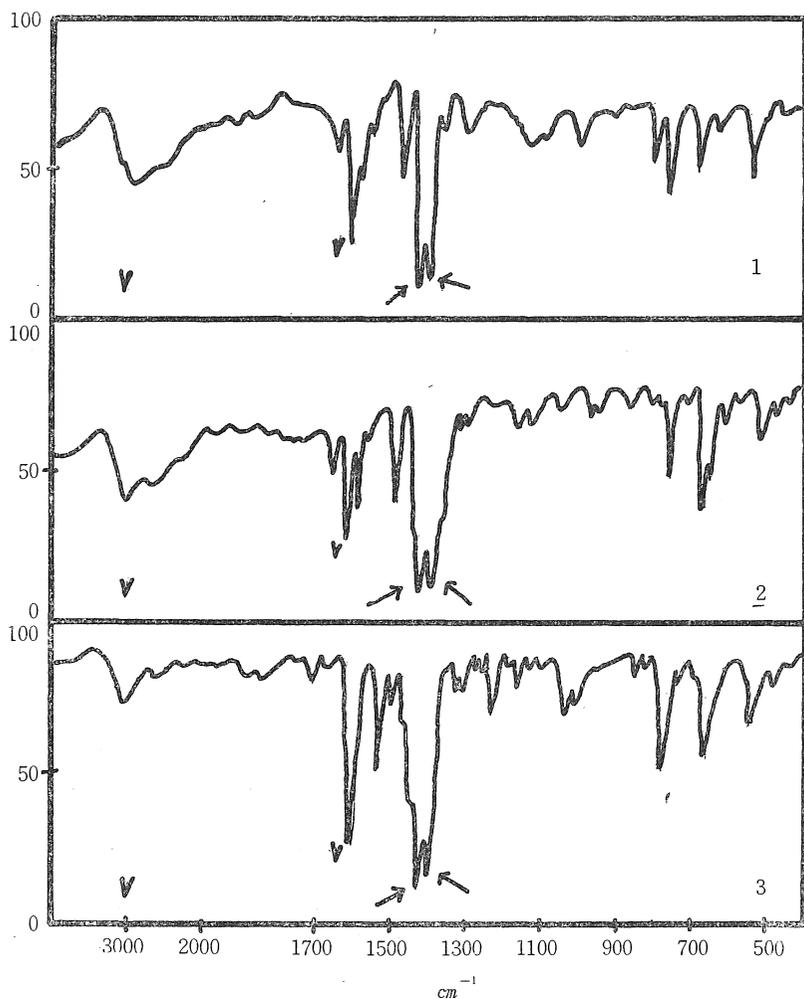


図 II 三員環のI・Rスペクトル

合成物の確認は, m.p., U・V, I・Rで行ない表IIIに, *p*-置換体との比較も表IVに示した。

m.p.は *p*-置換体と同様に高温で分解をするので分解点であると考えられる。また安定さは室温にて数週間放置してもその分解点は変化しなかったことから確認できる。図Iに示したU・Vスペクトルにおいてもやはり第2報で述べたごとく置換基によるシフトは予期された事を満足し, 三員環吸収とみなされる 300~320 $m\mu$ に吸収帯を示した。しかし, *p*-置換体と比較するとその置換基効果は少し弱い。次にI・Rスペクトルであるが, シクロプロベニウムイオンの特性吸収帯と考えられる1400~1430 cm^{-1} の吸収も存在し, 他の吸収も明らかにトリフェニルシクロプロベニウムイオンであることを示している。I・Rスペクトルは図IIに示す。

図IIから, J. Chatt & R. G. Guyの示した 1400~1430 cm^{-1} の肩として, また完全に分離して表われる1390 cm^{-1} 付近の吸収帯が m -置換体では完全に分離して表われる。これは置換位置の相違からくる置換基効果と考えられるが, 実証するためにはさらに多くの事実(データ-)が必要とされるので, 次の機会にスペクトル特性に關しての報告に詳しく述べる。

3. 実 験

3-1 m -ブロムベンザルクロライドの合成

五塩化リン7 g (0.336 $mole$)を, 反応容器に投入し m -ブロムベンズアルデヒド4.7 g (0.335 $mole$)を滴下ロートから滴下する。反応温度は室温以下に保ち必要なら氷水で冷却する。滴下後, 2~3時間(五塩化リンが完全に反応するまで)放置し, 減圧蒸溜する。最初オキシ塩化リンが留出し次いで主留分が留出する。125~127 $^{\circ}\text{C}/17\text{mmHg}$, 収率42.4%, 淡黄色透明溶液。

3-2 m -クロルベンザルクロライドの合成

五塩化リン7 g (0.336 $mole$), m -クロルベンズアルデヒド4.7 g (0.335 $mole$)を用い, 3-1の操作に従い合成する。

123~125 $^{\circ}\text{C}/26\text{mmHg}$, 収率46.7%, 淡黄色透明溶液。

3-3 m -メトキシベンザルクロライドの合成

五塩化リン7 g (0.336 $mole$), m -メトキシベンズアルデヒド4.6 g (0.335 $mole$)を用い, 3-1の操作に従い合成する。

135~137 $^{\circ}\text{C}/17\text{mmHg}$, 収率52.3%, 無色透明溶液。

3-4 m -ブロムトリフェニルシクロプロペニルブロマイドの合成

還流冷却器, 攪拌器, 窒素ガス導入口の付いた200 ml 三ツ口フラスコにジフェニルアセチレン3.01 g (0.017 $mole$), カリウム三級ブトキサイド2.77 g (0.024 $mole$), m -ブロムベンザルクロライド4.06 g (0.017 $mole$), 精製ベンゼン57 ml を加え窒素ガスを通しよく攪拌する。窒素ガスを通しながら3時間加熱攪拌する。反応終了後, 水を加え無機塩を溶解し, 水層を分離し2回エーテル抽出し抽出液はベンゼン層と共にし, 無水硫酸マグネシウムで乾燥さす。乾燥臭化水素ガスを飽和さすと組成の m -ブロムトリフェニルシクロプロペニルブロマイドが析出する。アセトニトリルから再結晶。m.p. 217~218 $^{\circ}\text{C}$, 収量0.267 g , 収率3.7%, 黄色針状結晶。

$$U \cdot V \overset{\text{MeCN}}{\lambda_{\text{max}}} 304 \mu \epsilon_{\text{max}} 5.128$$

$$I \cdot R \quad 1420\text{cm}^{-1} \quad 1395\text{cm}^{-1}$$

3-5 m -クロルトリフェニルシクロプロペニルブロマイドの合成

ジフェニルアセチレン3.01 g (0.017 $mole$), カリウム三級ブトキサイド2.77 g (0.024 $mole$), m -クロルベンザルクロライド4.06 g (0.021 $mole$), 精製ベンゼン57 ml を使用し, 3-4の操作に従って合成を行う。アセトニトリルから再結晶。m.p. 206~208 $^{\circ}\text{C}$, 収量0.248 g , 収率3.8%, 淡黄色粒状結晶。

$$U \cdot V \overset{\text{MeCN}}{\lambda_{\text{max}}} 302 \mu \epsilon_{\text{max}} 4.208$$

$$I \cdot R \quad 1420\text{cm}^{-1} \quad 1395\text{cm}^{-1}$$

3-6 m -メトキシトリフェニルシクロプロペニルブロマイドの合成

ジフェニルアセチレン8.5 g (0.048 $mole$), カリウム三級ブトキサイド7.9 g (0.068 $mole$), m -メトキシベンザルクロライド9.2 g (0.0482 $mole$), 精製ベンゼン160 ml を使用し, 3-4の操作に従って合成を行う。アセトニトリルから再結晶。m.p. 191~193 $^{\circ}\text{C}$, 収量0.576 g , 収率3.2%, 褐色針状結晶。

$$U \cdot V \overset{\text{MeCN}}{\lambda_{\text{max}}} 317 \mu \epsilon_{\text{max}} 4.130$$

$$I \cdot R \quad 1430\text{cm}^{-1} \quad 1,400\text{cm}^{-1}$$

4. ま と め

m -置換体も予想通りに安定な化合物で, アリールカルベンとアリールアセチレンの付加反応を合成に利用できることがわかった。

p -置換体の合成の際に少し試みた過剰カリウム三級ブトキサイドの投入による収率向上について m -置換体でも試みた。その結果, やはり p -置換体と同様に過剰のカリウム三級ブトキサイドを加える事により収率は向上した。従って三員環合成にあたり実験条件を改良する事によりさらに収率の向上ができると指定され, 今後の課題の1つとなるものである。

最後に, 本研究に協力された高崎浩一君に謝意を表します。

文 献

- 堀卓也, 居付敬三 愛知工大研報, 3 129 (1967) .
- 堀卓也, 安田伍朗, 井上真一
愛知工大研報, 6 91 (1971) .
- 堀卓也, 安田伍朗, 井上真一
愛知工大研報, 7 59 (1972) .
- R. Breslow & H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2367 (1961) .
- A. S. Kende, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1882 (1963) .
- R. Breslow, J. Lockhart, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2375 (1961) .
- S. W. Toley, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1459 (1964); A. W. Krebs, *Angew. Chem.*, **77**, 12 (1965) .