

両端に硫黄(VI)–窒素三重結合を有するスルファンニトリルと 14属ハロゲン化合物との反応による八員多元素環状化合物の合成

日大生産工(院) ○横山 侑司

日大生産工 藤井 孝宜, 平田 光男

【緒言】

硫黄–窒素結合は、硫黄原子の配位数、酸化数の違いにより単結合、二重結合および三重結合を形成するという性質をもっており、特に硫黄–窒素三重結合を有する化合物は、その高い反応性からビルディングブロック剤として利用され、様々な鎖状、環状化合物の合成が行われている¹⁾。最近我々は、この硫黄–窒素三重結合を両端に有し、母体骨格が硫黄(VI)–窒素結合のみで構成される $\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}\equiv\text{N})_2$ **1** の合成に成功した²⁾。この化合物**1**の両末端窒素原子は求核性を有することから、現在までに、末端窒素のアルキル化およびスルホン化反応に成功している。

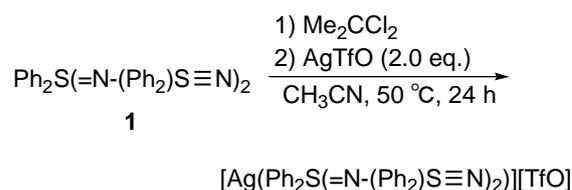
本発表では、この化合物**1**と14属ハロゲン化合物との反応により、種々の8員多元素環状化合物の合成を試みたので、その結果について報告する。

【結果および考察】

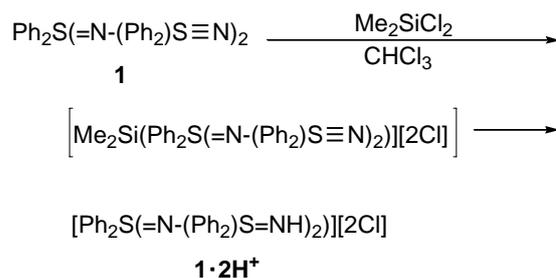
化合物**1**と2,2-ジクロロプロパンとを無水アセトニトリル中、50 °Cで24時間反応させたが反応は進行せず、反応促進剤として2当量の銀トリフレートを追加したところ白色の固体が得られた。この固体を無水ジクロロメタン/無水エーテルを用いた再結晶により精製後、¹H NMRスペクトル測定、質量分析を行った結果、化合物**1**の銀錯体であることが示唆された(Sc-

heme 1)。

次に、化合物**1**に対し、ジメチルシランジクロリドを1当量反応させた結果、反応直後に分解反応が進行し、化合物**1**の塩酸塩(**1**·2H⁺)⁺が得られた(Scheme 2)。



Scheme 1



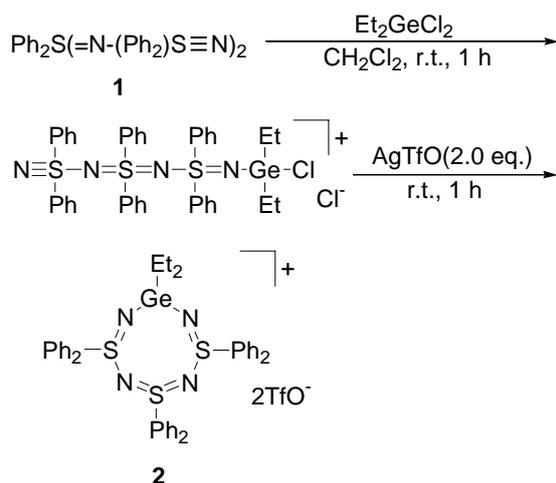
Scheme 2

さらに、化合物**1**に対しジエチルゲルマニウムジクロリドを無水ジクロロメタン中、室温で1時間反応させた。その結果、¹H NMRスペクトル測定において、目的生成物と示唆されるピークが確認された。しかし、時間経過とともにそのピークが減少し、48時間後には完全に化合物**1**·2H⁺が主生成物となった。そこで、化合物**1**とジエチルゲルマニウムジクロリドとの反

Preparation of Eight-Membered Multi-Element Cyclic Compounds from the Reaction of Sulfanenitrile Bearing Sulfur(VI)-Nitrogen Triple Bonds at Both Ends with R₂ECl₂ (E = C, Si, Ge, Sn) Containing 14 Group Elements

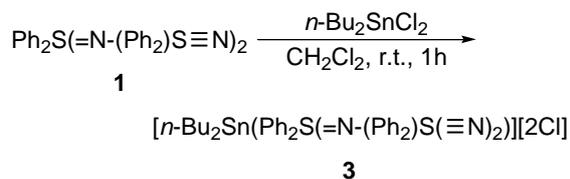
Yuji YOKOYAMA, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

応後、2 等量のトリフルオロメタンスルホン酸銀を加えた。得られた生成物をジクロロメタン/*n*-ヘキサンを用いた再結晶により精製後、¹H NMRスペクトル測定を行ったところ、ゲルマニウム原子を含む対応する 8 員多元素環状化合物 [Et₂Ge(Ph₂S(=N-(Ph₂)S≡N)₂)] [2TfO] **2** が得られた (Scheme 3)。



Scheme 3

また、化合物**1**とジ-*n*-ブチルスズジクロリドとを無水ジクロロメタン中、室温で1時間反応させたところ、スズ原子を含む対応する新規環状化合物 [*n*-Bu₂Sn(Ph₂S(=N-(Ph₂)S≡N)₂)] [2Cl] **3** を安定な状態で得ることに成功した (収率: 93%、Scheme 4)。化合物**3**の同定は、各種スペクトル測定および元素分析により行い、さらに分子構造をX線構造解析により明らかにした (Figure 1)。化合物**3**は歪んだ 8 員環構造を有しており、スズ原子を中心とした立体化学は、塩素と窒素原子がアピカル位を占めた三方両錐型構造であった。また、環を構成する硫黄(VI)–窒素結合長は、その結合位置により三種の結合長 (av. 1.474, 1.572, 1.644 Å) を有することが分かった。



Scheme 4

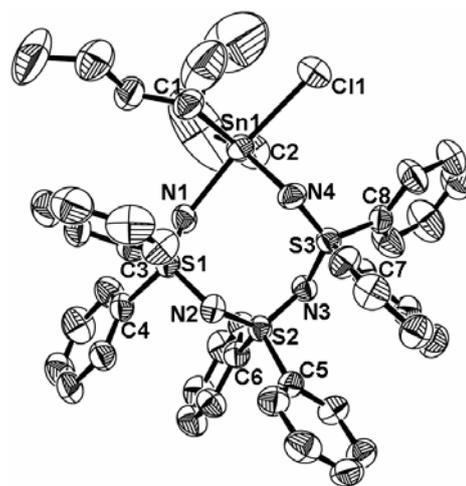


Figure 1. ORTEP drawing of **3** (Hydrogen atoms, Cl⁻ anion, trihydrate, and solvent molecule of CH₂Cl₂ are omitted for clarity.)

【まとめ】

化合物**1**と2,2-ジクロロプロパンとの反応においては、目的とする反応が全く進行せず、ジメチルシランジクロリドとの反応では反応直後、生成物が非常に不安定であることからすぐに分解反応が occurring ことが確認された。一方、ジエチルゲルマニウムジクロリドおよび、ジ-*n*-ブチルスズジクロリドと化合物**1**との反応においては、目的生成物が安定に単離された。以上のような反応の傾向より、生成物の安定性は、化合物**1**が取り得る構造と各元素の原子半径との関係、およびゲルマニウム、スズ原子のハイパーバレントによる安定性が係わっているのではないかと考えられる。

【参考文献】

- (a) O. Glemser and R. Mews, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **19**, 883 (1980). (b) T. Fujii, T. Fujimori, S. Miyoshi, S. Murotani, M. Ohkubo, and T. Yoshimura, *Heteroat. Chem.*, **12**, 263 (2001). (c) T. Yoshimura, T. Fujii, S. Murotani, S. Miyoshi, T. Fujimori, M. Ohkubo S. Ono, and H. Morita, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 272 (2000).
- T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **44**, 8653 (2005).