

# 14-16族元素を有する6員環多元素環状化合物の合成

日大生産工(院)                      ○岩田明佳  
日大生産工                              藤井孝宜・平田光男

## 【緒言】

最近、ヘテロ原子を中心とした化合物の研究が多くなされている。環状骨格にヘテロ原子を複数有する多元素環状化合物は、特異な構造や電子系を有することから、新規な物性や機能の発現が期待されている<sup>1)</sup>。我々は、独自の合成方法により、珍しい硫黄-窒素三重結合をもつ $\lambda^6$ -スルファンニトリル類の合成・単離に成功し、その化学的・物理的性質についての知見を集積している。なかでも、硫黄-窒素三重結合とイミノイリド結合を有する(HN)Ph<sub>2</sub>S=CH-SPh<sub>2</sub>( $\equiv$ N)

(**1**) は、両端窒素原子の求核性および中心炭素の酸性度を利用することにより、新規なN=S<sup>VI</sup>=C=S<sup>VI</sup>=N結合をもつ、ヘテロクムレン化合物を合成・単離することに成功している<sup>2)</sup>。さらに化合物**1**とジフェニルスズジクロリドとの反応を行ったところ、スズ原子を含む新規多元素環状化合物**2**の合成に成功し、その分子構造をX線構造解析により明らかにしている。今回、環内にスルフィニル基およびスルホニル基の導入を試みた。さらに、電気陰性度差を利用したトランスメタル化反応に着目し、スズ原子(1.72)よりも硫黄原子(2.44)との電気陰性度差が大きいチタン原子(1.54)を含んだ、チタノセンジクロリド(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)と化合物**1**との反応を行い、塩化スルフィニル(SOCl<sub>2</sub>)を用いて、スルフィニル基を有する新規環状化合物の合成を行った。さらに、スルホニル基を有する1,2-ジメチル-3-(2-メチルイミダゾール-1-ス

ルホニル)-3*H*-イミダゾール-1-イウムトリフレート**6**<sup>3)</sup>の合成を行い、化合物**1**との反応を行ったのでその結果を報告する。

## 【実験】

### 化合物**2**と塩化スルフィニルとの反応

-78℃の化合物**2**(100 mg, 0.14 mmol)の塩化メチレン溶液(3 ml)に塩化スルフィニル/塩化メチレン溶液(0.25 ml, 0.25 mmol)を加え、温度条件を変えて反応を行った。

### 化合物**1**とチタノセンジクロリドとの反応

-20℃の化合物**1**(93.2 mg, 0.23 mmol)のテトラヒドロフラン(THF)溶液(10 ml)にリチウムジイソプロピルアミド(LDA, 0.12 ml, 0.24 mmol)をゆっくりと加え、1時間反応させた後、チタノセンジクロリド(56.9 mg, 0.29 mmol)のTHF溶液(2 ml)を加え、温度条件を変えて反応を行った。

### 化合物**1**とチタノセンジクロリドおよび塩化スルフィニルとの反応

-20℃の化合物**1**(78.3 mg, 0.19 mmol)のテトラヒドロフラン溶液(10 ml)にリチウムジイソプロピルアミド(0.12 ml, 0.24 mmol)をゆっくりと加え、1時間反応させた後、チタノセンジクロリド(56.4 mg, 0.23 mmol)のTHF溶液(10 ml)を加えた。さらに1時間後、塩化スルフィニル/塩化メチレン溶液(0.2 ml, 0.2 mmol)を加え、温度条件を変えて反応を行った。*N,N'*-スルホニル-ビス-2-メチルイミダゾール**5**の合成<sup>3)</sup>

---

Synthesis of Six-Membered Multi-Element Cyclic Compounds  
Containing Group 14-16 Elements.

Sayaka IWATA, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

0 °Cの2-メチルイミダゾール (2.5 g, 30 mmol) の塩化メチレン溶液 (12.5 ml) に塩化スルホニル/塩化メチレン溶液 (15 ml, 15 mmol) をゆっくりと加え、室温までゆっくり昇温し、一晩反応させた。その後、濃縮し、エーテル洗浄を行い、イソプロピルアルコールで再結晶し、白色粉末を得た。

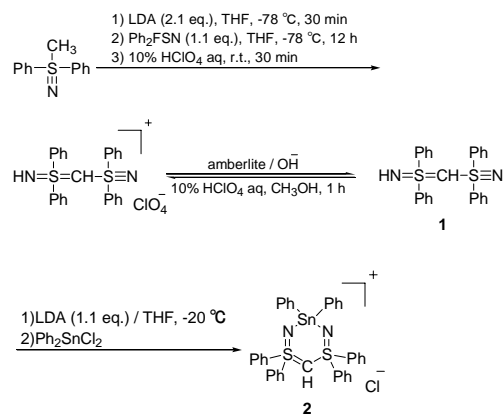
### 1,2-ジメチル-3-(2-メチルイミダゾール-1-スルホニル)-3H-イミダゾール-1-イウムトリフレート6の合成<sup>3)</sup>

0 °Cに冷却した化合物A 90 mg (0.40 mmol) の塩化メチレン溶液 (2 ml) に、MeOTf (53 ml, 0.45 mmol) をゆっくり加え、3時間反応させた。その後、濾過または濃縮を行い白色粉末を得た。  
化合物1と化合物6との反応

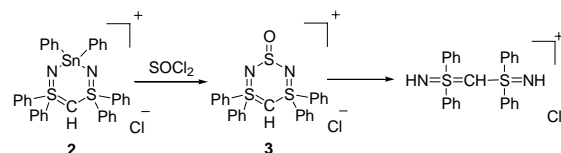
0 °Cに冷却した化合物A 88.3 mg (0.39 mmol) の塩化メチレン溶液 (2 ml) に、MeOTf (53 ml, 0.46 mmol) をゆっくり加え、3時間反応させた。その後、化合物1 (103 mg, 0.25 mmol) の塩化メチレン溶液 (2 ml) を加え室温まで昇温させた。濃縮し、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。

#### 【結果および考察】

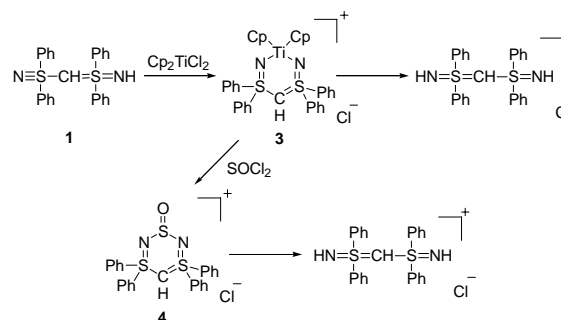
化合物1は、メチル(ジフェニル)-λ<sup>6</sup>-スルファンニトリル (Ph<sub>2</sub>MeS≡N) とフルオロ(ジフェニル)-λ<sup>6</sup>-スルファンニトリル (Ph<sub>2</sub>FS≡N) とを反応させ、過塩素酸処理し塩基性イオン交換樹脂で処理することにより合成した (Scheme 1)。化合物2の同定は、<sup>1</sup>H-NMR、IR、TOF-Massスペクトルおよび元素分析により行い、その分子構造については、単結晶X線構造解析により明らかにした。化合物1および化合物2とチタノセンジクロリドとの反応は、低温では進行せず、室温では分解することがわかった。これは、少量の水分でかなり不安定な可能性があると考えられた。さらに、塩化スルフィニルと反応させた結果、反応は進行しなかった。化合物6を単離せずに化合物1と0 °Cから室温まで反応させた結果、化合物1の塩酸塩が生成していた。この反応でも水の影響があると考えられた。



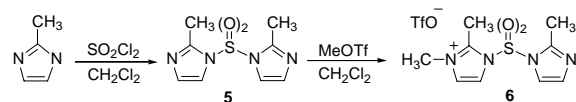
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

#### 【参考文献】

- 1) T. Chivers in *A Guide to chalcogen-nitrogen chemistry*, World Science, New Jersey, 2005.
- 2) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002)
- 3) Serge Beaudoin, Kenneth E Kinsey, and James F. Burns, *J. Org. Chem.*, **68**, 115-119 (2003)