

ジフェニル(ジフェニルスルホンジイミノ)- λ^6 -スルファンニトリルと 塩化スルフリルとの反応による新規 S—N 環状化合物の合成と構造

日大生産工 (院) ○福田健介
日大生産工 藤井孝宜, 平田光男

1 緒言

我々はS(VI)—N単結合、二重結合、三重結合を母体骨格に持ち、特異な電子系を有するHN=S(Ph₂)=N—S(Ph₂)≡N (**1**) の合成・単離に成功し、その分子構造および電子構造を明らかにしている¹⁾。

この化合物 **1** の特性である末端窒素原子の求核性を利用し、トリエチルアミン存在下でスルフリルクロリド (SO₂Cl₂) との反応を試みたところ、S—N結合のみで主骨格を形成する新規環状化合物[SO₂(NS(Ph₂)NS(Ph₂)N)][X] (**2**) の合成に成功し、さらにその分子構造をX線構造解析により明らかにした。また、化合物 **2** の反応性についても検討したので報告する。

2 実験

化合物 **2** の合成

すでに確立された方法によって合成した化合物 **1** とSO₂Cl₂とをトリエチルアミン存在下、THF中、-40 °Cから室温で 24 時間反応させ、溶媒濃縮後、アセトニトリル/ジエチルエーテルで再結晶することで、白色粉末状の化合物 **2** を得た。

2: white powder, mp. 296-297 °C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 7.81 (t, *J*=8.00 Hz, 8H), 7.99 (t, *J*=8.00 Hz, 4H), 8.19 (d, *J*=8.00 Hz, 8H); ¹³C NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 129.2, 132.3, 135.2, 139.0; IR (ATR) 1339 cm⁻¹ (SO₂), 1120 cm⁻¹ (SO₂); FABMS (*m/z*) 478 (M⁺)

3 結果と考察

化合物 **1** とSO₂Cl₂とを反応させたところ、新規環状化合物 **2** が得られた (Scheme 1)。化合物 **2** の同定は、¹H、¹³C NMR、IR、FABMSの各種スペクトル測定により行い、さらにその分子構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。主な結合長と結合角をTable 1、2に示した。得られた化合物 **2** の分子構造はchair form (Figure 1) とboat form (Figure 2) を有していることが明らかになった。さらに、どちらの配座においても各S—N結合長は単結合のものより短くなっていた。またchair formにおいてはスルホン基が関与している二つの結合長 (S3—N1, S3—N3) が比較的長いことに比べ、boat formにおいては一方のS3—N4 結合が短くなっていることが分かった。また、各立体配座におけるDFT計算 (B3LYP/6-311+G(d,p)) を行ったところ、chair formがboat formより 5.78 kcal/mol 安定であった。この結果から、エネルギー的にはchair formが有利であるが、その差は小さくなっていることから、双方の配座が存在していることが推定できる。次に、化合物 **2** の反応性を調べる目的で、酸性および塩基性条件下での加水分解反応について検討した。その結果、5% HCl水溶液-MeOHを用いた系では加水分解反応が進行せず、原料である化合物 **2** がほぼ定量的に回収された。

Synthesis and structure of novel S—N cyclic compound by the reaction of diphenyl(diphenylsulfodiimino)- λ^6 -sulfanenitrile with sulfuryl chloride.

Kensuke FUKUDA, Takayoshi FUJII, Mitsuo HIRATA

しかし、10% NaOH水溶液-MeOHを用いた反応では、分解反応が進行した。得られた化合物の ^1H 、 ^{13}C NMR、IR、およびFABMS測定を行った結果、ヒドロキシアニオンがスルホン基を攻撃したと考えられる化合物 **3** がほぼ定量的に得られた (Scheme 2)。今後、化合物 **2** の反応性を利用し、求核性を有する化合物 **1** を用いることでScheme 3 に示すような大分子の合成を試みる。

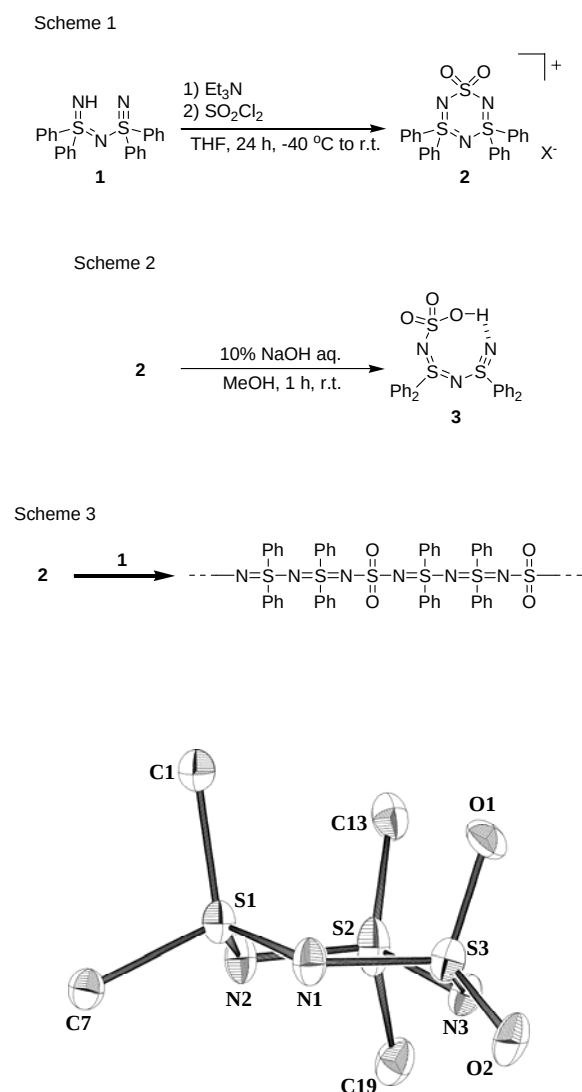


Figure 1. Molecular structure of **2** (chair form). For clarity, $(\text{SO}_3)_2\text{O}$ anion, H atoms, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and water molecule are omitted

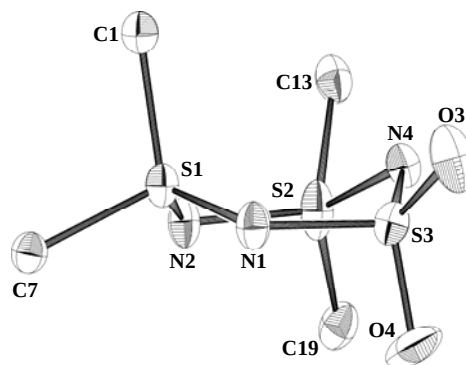


Figure 2. Molecular structure of **2** (boat form). For clarity, $(\text{SO}_3)_2\text{O}$ anion, H atoms, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and water molecule are omitted

Table 1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **2** (chair form)

lengs (Å)			
S1-N1	1.533(4)	S2-C13	1.752(6)
S1-N2	1.585(4)	S2-C19	1.739(6)
S1-C1	1.764(5)	S3-N1	1.631(4)
S1-C7	1.748(5)	S3-N3	1.627(9)
S2-N2	1.594(4)	S3-O1	1.465(9)
S2-N3	1.589(8)	S3-O2	1.396(8)
Angles (°)			
N1-S1-N2	116.7(2)	N3-S2-C13	124.3(4)
N1-S1-C1	111.6(2)	N3-S2-C19	93.3(4)
N1-S1-C7	107.8(2)	C13-S2-C19	108.2(2)
N2-S1-C1	109.0(2)	N1-S3-N3	109.9(3)
N2-S1-C7	103.5(2)	N1-S3-O1	106.8(3)
C1-S1-C7	107.5(2)	N1-S3-O2	111.5(3)
N1-S2-N3	114.3(3)	N3-S3-O1	106.5(6)
N2-S2-C13	109.0(2)	N3-S3-O2	107.0(5)
N2-S2-C19	104.5(2)	O1-S3-O2	115.0(7)

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **2** (boat form)

lengs (Å)	
S2-N4	1.631(11)
S3-N4	1.571(9)
S3-O3	1.379(12)
S3-O4	1.438(16)
Angles (°)	
N2-S2-N4	113.3(3)
N4-S2-C13	92.3(4)
N4-S2-C19	127.9(4)
N1-S3-N4	107.6(3)
N1-S3-O3	109.8(5)
N1-S3-O4	99.2(5)
N4-S3-O3	110.1(7)
N4-S3-O4	112.3(7)
O3-S3-O4	117.0(8)

4 参考文献

- 1) T. Fujii, T. Fujimori, S. Miyoshi, S. Murotani, M. Ohkubo, and T. Yoshimura, *Heteroat. Chem.* **12**, 263 (2001)