

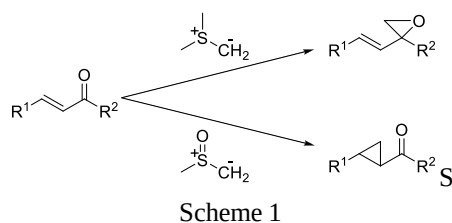
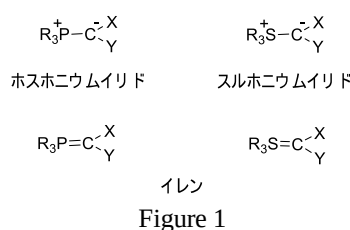
新規硫黄イリド (MeN)Ph₂S=CH-SPh₂(N) の合成

日大生産工 (院) ○坂 拓省

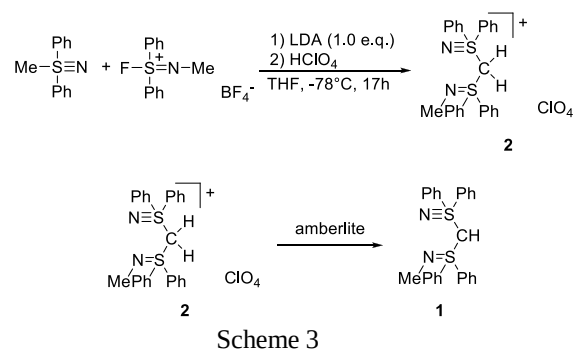
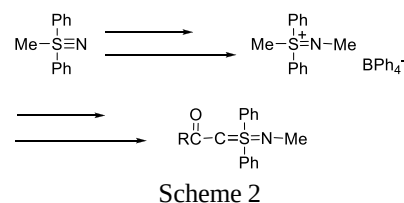
日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

イリドとは, 正に帯電したヘテロ原子と負に帯電した炭素原子が共有結合で隣接した化学的に中性な化合物の総称である。リンイリド (ホスホニウムイリド) と硫黄イリド (スルホニウムイリド) は有名であり, 共鳴構造として, 炭素-ヘテロ原子の結合を二重結合となるイレンが知られている (Figure 1)。硫黄イリドを反応に応用した例として, Corey-Chaykovsky反応がある¹⁾。この反応は, 硫黄イリドとカルボニル化合物を反応させ, エポキシドを合成する手法であり, 硫黄イリドを用いた増炭反応を可能とした (Scheme 1)。



当研究室では, S=N結合 (スルファンニトリル) について研究しており, 2001年にはフッ化スルファンニトリルから2段階を経た後, 脱プロトン化することで, 初めてのイミノスルホニウムイリドの発生に成功している (Scheme 2)²⁾。本研究では, イリド炭素がスルファンニトリルと, イミノスルファン (S=N-Me) の2つの硫黄原子と結合している新規硫黄イリド1の合成を試みたので報告する (Scheme 3)。



2 実験

2-1 [(MeN)Ph₂S=CH₂-SPh₂(N)](ClO₄) (2) の合成

S-フルオロ-N-メチル-S,S-ジフェニルイミノスルホニウムテトラフルオロボレート 321 mg (1.00 mmol) とメチル(ジフェニル)-λ⁶スルファンニトリル 215 mg (1.00 mmol) を加え, アルゴン置換を行った。その後, THF 5 ml を加え, -80 °C まで冷却し, 冷却後, 2.0 M-リチウムジイソプロピルアミド (LDA) /THF/ 0.500 ml (1.00 mmol) をゆっくりと加え, 昇温させながら 17 時間反応させた。純水を加えて反応を停止させ, 反応溶液が酸性になるまで過塩素酸を加え, ろ過することで白色固体を得た (収量 234 mg, 収率 55%)。

2; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.57 (s, 3H), 7.55-7.69 (m, 12H), 7.81-7.94 (m, 4H), 8.04 (d, J = 7.5, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 30.0, 76.8, 77.0, 77.3, 127.9, 128.5, 130.4, 131.0, 133.3, 134.1, 134.6, 135.5; ¹³C_{dept135} NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 30.0, 127.9, 128.5, 130.4, 131.1, 134.1, 134.6 ppm, the signal of central carbon was not observed

2-2 (MeN)Ph₂S=CH-SPh₂(N) (**1**)

前駆体**2**をメタノールに溶解させ、塩基性イオン交換樹脂amberliteで処理を行い、減圧濃縮することで白色固体を得た。

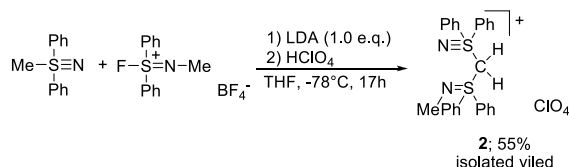
1; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 2.80 (s, 3H), 7.42-7.48 (m, 12H), 7.63-7.68 (m, 4H), 8.05-8.10 (m, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 29.6, 124.9, 128.0, 129.0, 129.4, 131.0, 132.8, 142.5, 145.8; 29.5, 124.8, 127.9, 129.0, 129.4, 131.5, 131.8 ppm, the signal of central carbon was not observed.

2-3 イリド**1**と前駆体**2**の可逆性の調査

イリド**1**を少量のメタノールに溶解させ、過塩素酸を反応溶液が酸性になるまで加えた。その後、メタノールと同量程度の水を加え、ジクロロメタンによる抽出を行い、有機層を減圧濃縮することで白色油状物質を得た。また、同様の操作を反応温度が-20 °Cで行ったところ、水を加えた際に白色沈殿が生じたため、ろ過することで、白色固体を得た。

3 結果と考察

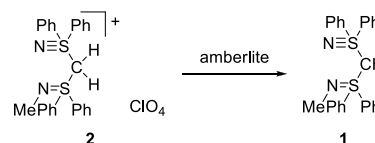
硫黄イリド前駆体**2**は、メチル(ジフェニル)-λ⁶スルファンニトリルと*S*-フルオロ-*N*-メチル-*S,S*-ジフェニルイミノスルホニウムテトラフルオロボレート⁶を、LDA存在下、-78 °Cから昇温させながら17時間反応させ、過塩素酸で処理することで、白色固体として得られた (Scheme 4)。¹H NMR及び¹³C NMR, ¹³C_{DEPT} NMRによる同定しようと試みたところ、目的骨格の形成が示唆されたが、中心炭素のピークが見られなかったため、同定には至らなかった。



Scheme 4

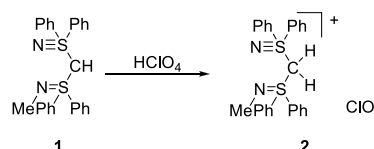
イリド**1**は、前駆体**2**を塩基性イオン交換樹脂amberliteで処理することで、白色個体として得られた (Scheme 5)。¹H NMR及び¹³C NMR, ¹³C_{DEPT} NMRによる同定をここ見たところ、前駆体**4**同様、

目的骨格の形成は示唆されたが、イリド炭素のピークが見られなかったため、同定には至らなかった。



Scheme 5

前駆体**2**からイリド**1**への反応が可逆的であるかを調査するために、前駆体**2**と塩素酸の反応を試みた (Scheme 6)。室温での反応では、イリド**1**の分解が見られたため、-20 °Cでの反応を試みたところ、前駆体**2**の生成が見られた。このことから、**1**から**2**への反応は可逆的であるが、イリド**1**は酸性条件下で不安定であることが明らかとなった。



Scheme 6

3 まとめ

硫黄イリド**1**の合成を行い、¹H NMR及び¹³C NMR, ¹³C_{DEPT} NMRによる同定を試みた。目的骨格の形成は見られたが、中心炭素のピークが確認できなかったため、同定には至らなかった。

前駆体**2**からイリド**1**の形成は可逆的であり、また、イリド**1**は酸性条件下で不安定であることが示唆された。

4 今後の予定

イリド前駆体**2**およびイリド**1**を同定するために、それぞれの単結晶化を試み、単結晶X線構造解析による結晶構造の決定を行う。

5 参考文献

- 1) C. R. Jhonson, *Acc. Chem. Soc.*, 713 (1973).
- 2) T. Fujii, T. Sato, E. Hom, and T. Yoshimura, *Tetrahedron Letters*, **42**, 6151 (2001).