

綜 説

堀 幹夫: チアベンゼン—新環状共役系—について

Mikio Hori: Thiabenzenes —A New Cyclic Conjugated Ring System.

目 次

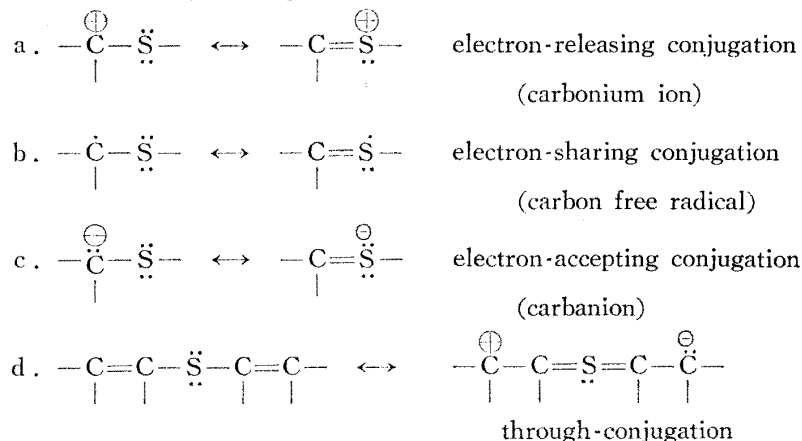
1. 緒 言
2. 2, 4, 6-Triphenylthiopyrylium salt とグリニャー試薬との反応
3. 1, 2, 4, 6-Tetraphenylthiabenzene
4. 1-および2-Thianaphthalenes
5. 10-Thiaanthracenes

1. 緒 言

ここに Department of Chemistry, University of Pennsylvania において Prof. Dr. Charles C. Price を中心に、著者らが参与したチアベンゼンに関する研究結果を、主として研究の経過に焦点をおいて、現況まで紹介し度いと思う。

周期率表中、第2列元素の化合物や反応は、種類によっては、3d軌道を考えなければ説明のできない点で第1列元素と異なる例は数多く知られている。例えば、ある種のイオウを含む有機化合物は光励起とか、反応の遷移状態において、結合にあずかっている3sや3p軌道とエネルギー的に大差のない空位の3d軌道に電子を追いやり、いわゆる殻拡大 (valence shell expansion) を生ずる。その結果、通常の8偶子以上の10偶子或は12偶子の状態になり得る訳である。¹⁾

現在、sulfide におけるイオウが、下記に示すような electron-deficient center (例えば, carbonium ion), carbon free radical (odd unshared-electron) および electron-rich center (carbanion) の共鳴安定化に関与することは化学—物理的証拠により、明快に支持されている。²⁾ なお、ring system においては electron acceptance-release, いわゆる through-conjugation の可能性も報告されている。³⁾

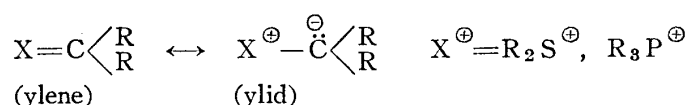


以上から明かな如く、対応する酸素化合物にはd軌道がないため、この様な carbon free radical や carbanion の安定化に関して、イオウ化合物と大きな相異を示すことが理解できる。

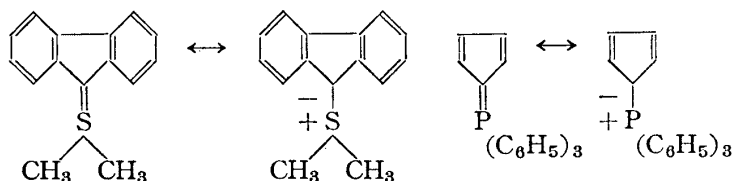
スルホキシドやスルホン類のイオウ-酸素結合およびこれと類似のリン-酸素結合については共有二重結合か、半極性一重結合かの両論があったが、現在では後者の方がこの様な結合を有する分子の性質を一層正確に表すことが知られている。^{2a)}



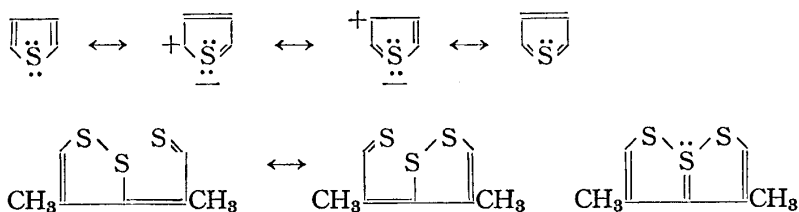
更にオニウム化合物について考察すれば、同様な問題は ylene-ylid 構造においても起る訳で、 $\text{X}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3$ の塩基触媒による D-H 交換速度は ylene 型をとり得ないアンモニウム化合物に比してスルホニウム化合物やホスホニウム化合物の方が、はるかに大きいことが認められた。これはイオウやリンの 3d 軌道を用いた ylene-ylid 共鳴を支持するものとされている。⁴⁾



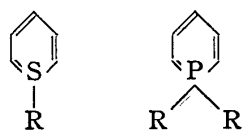
また、ylene-ylid に関する研究において、従来までの研究、即ち 9-fluorenylidene dimethylsulfane ($\mu=6.2\text{D.}$)⁵⁾ や cyclopentadienylylidene triphenyl phosphorane ($\mu=7.0\text{D.}$)⁶⁾ などの大きな双極子能率は ylid がその構造へ非常に大きなイオン性寄与を示している。



L. Pauling らは 1939 年に thiophene の canonical structures の 1 つに through-conjugation 関与式の存在を考察し、^{3a)} ついで 1949 年同構造の重要性は H. C. Longuet-Higgins により分子軌道の計算からも研究された。^{3b)}

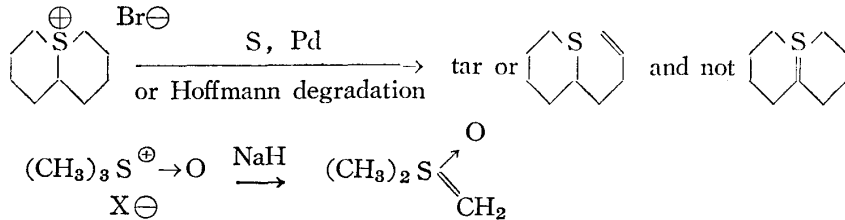


更に近年には diacetylacetone と P_2S_5 より合成される thio-thiophthen に対しても、2 つの共鳴式の他に d 軌道の関与する bridgehead sulfur 式の存在が、X-ray による S-S distances (2.46\AA) から啓示された。^{3c)} 従ってもしかかるイオウ化合物において共有二重結合構造が可能ならば、適当な環状共役系では、当然その芳香族性への寄与が考察され得ることから、下式の如く、それまでに類をみない S や P を含む環状系化合物の合成とこれに伴う新しい領域の研究が計画された。



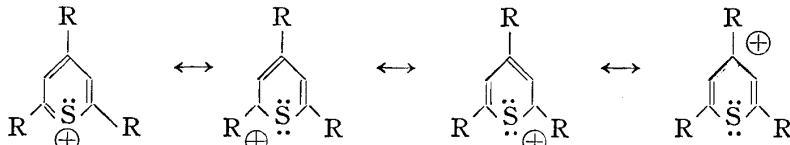
しかしながら bicyclo [4.4.0] decane-1-thianium bromide に対するかかる試みは開環体、butenyl-2-tetrahydrothiopyran を与え、⁷⁾ また極く最近報告された trimethylsulfoxonium halide と NaH の反応成績体

も化学的データから ylid 体であることが認められた。前述の 9-fluorenylidenedimethylsulfane などの研究と相俟って、neutral tetravalent sulfur compounds への研究は、唯一の例外である SF₄ を除いて、相当の難渋が予想された。

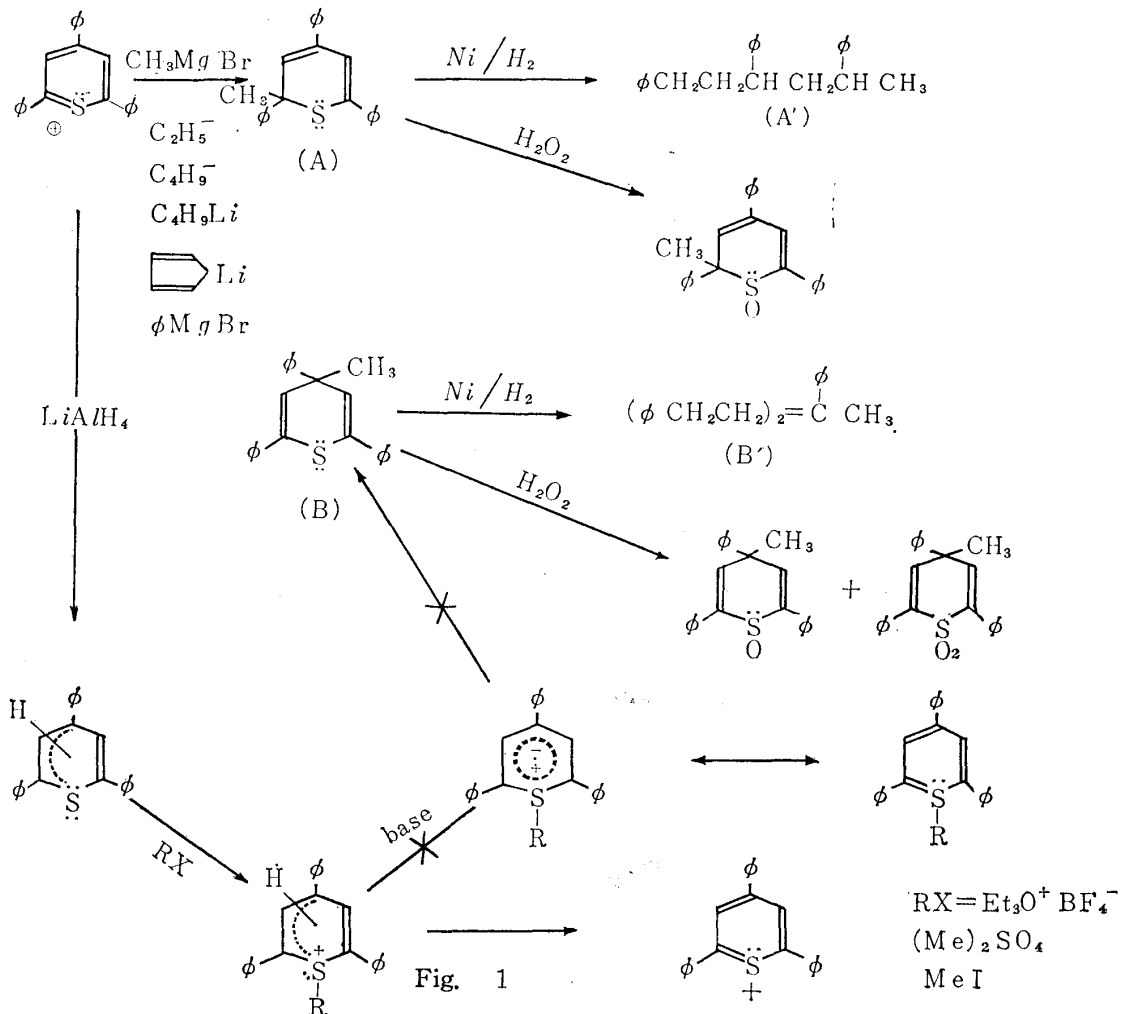


2. 2, 4, 6-Triphenylthiopyrylium salts に対するグリニャー試薬の作用

Thiopyrylium derivatives に対する有機金属化合物の反応からは目的とする thiabenzene 体の生成あるいは原料である塩の構造が carbonium ion の性質として反応すれば、当然2つの isomeric thiopyrans が成績体として推定できる。



実際、Fig. 1 に示される如く、2, 4, 6-triphenylthiopyrylium iodide と methyl carbanion との反応からは



2-methylthiopyran 体(A), mp. 118°, UV: λ_{\max} . 257, 347 ($\log \epsilon$ 4.32, 3.75) $m\mu$ と 4-methylthiopyran 体(B), mp 96°, UV: λ_{\max} . 235 ($\log \epsilon$ 4.45) $m\mu$ (両者はカラムクロマトグラフィーにより分離された) を与え, これらの構造は各々 Raney Ni による脱硫化合物の証明 (Fig. 2 に示される別途合成) 並びに H_2O_2 による酸化物により確認された. なお同反応は magenta color を経過することから, 1-alkylthiabenzene 体の分離に対して 4H-thiopyran 体 (UV より 4 H を確認) と RX 間の反応が試みられたが, 予期に反して thiopyrylium salts が得られた.

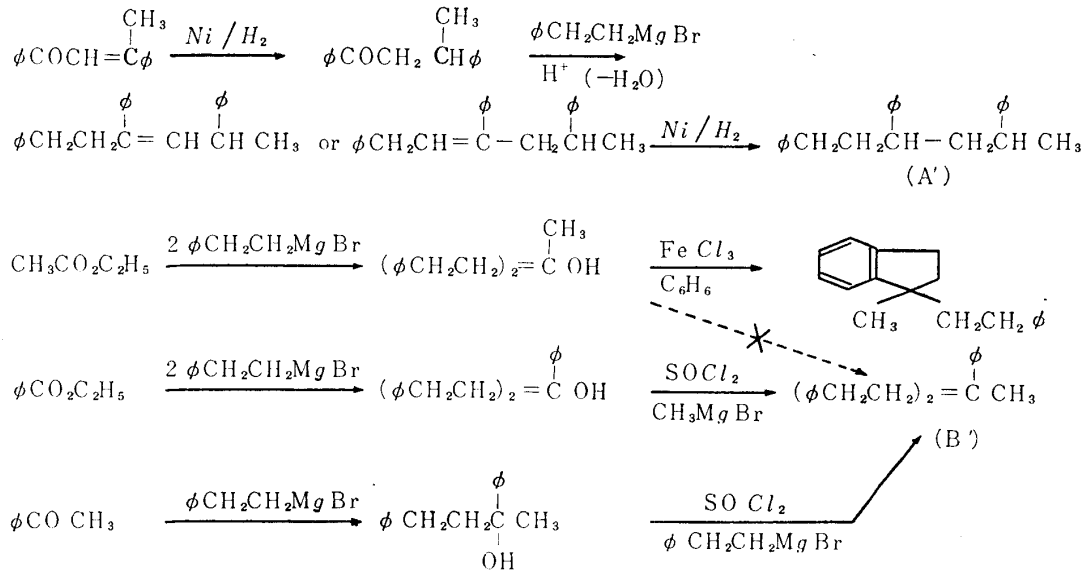


Fig. 2

3. 1, 2, 4, 6-Tetraphenylthiabenzene

以上に反し, 2, 4, 6-triphenylthiopyrylium perchlorate と C_6H_5Li からは 1, 2, 4, 6-tetraphenylthiabenzene (I), 紫色の無晶形 (X-ray にて), mp. 65° (decomp.), UV: λ_{\max} . 526 $m\mu$, n.m.r: 2.66 τ , $\mu=$

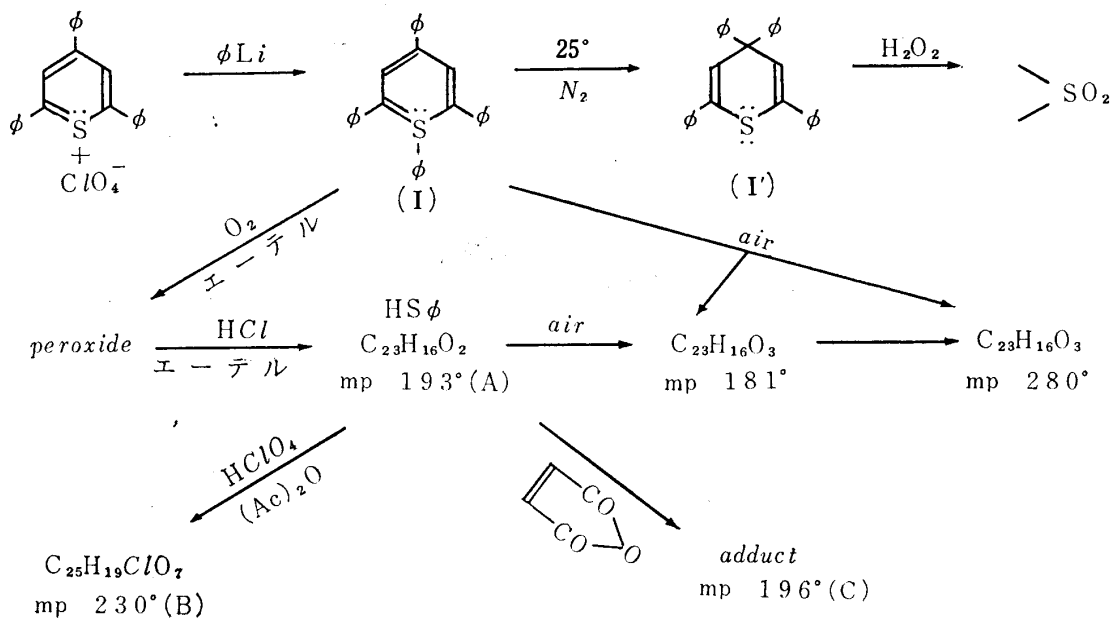
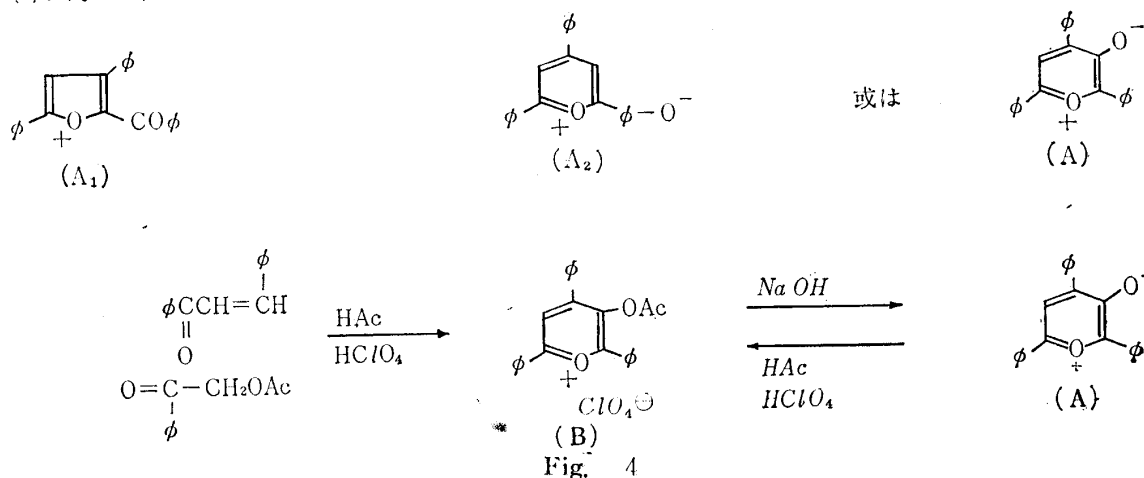


Fig. 3

1.88D が得られる。これは N_2 中、徐々に転移し (0° , 40日間), 2, 4, 4, 6-tetraphenyl thiopyran (I'), mp. 159° , 白色針晶, UV: λ_{max} , 235 ($\log \epsilon 4.29$) $m\mu$, n. m. r. 2.87 τ , 4.00 τ (intensity ratio 10 : 1) を与える。また (I) はエーテル中、酸素にて red oil (IR にて peroxide?) を沈澱し、これを塩酸ガスにて分解すれば、 HSC_6H_5 (D. N. F. にて証明) とともに赤色結晶 $C_{23}H_{16}O_2$, mp. 193° の (A) を与える。物質 (A) は $(Ac)_2O$, $HClO_4$ にて (B) に、また maleic anhydride により (C) に移行する。さらに (A) は酸化にて $C_{23}H_{16}O_3$, mp. 181° を経て、mp. 280° に到るが両者間の構造は現在なお明かでない。

上記反応の mechanism は物質 (A) の構造決定が鍵となるため、その分子式と性質から下記の化合物が検索され、そのうち (A₁)⁹⁾, (A₂)¹⁰⁾ は否定された。3-hydroxypyrylium salt とその anhydrobase に関する文献は

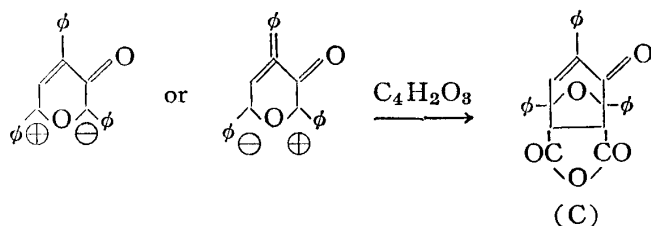
(A) に対して、



¹¹⁾ P. Karrer らによる 4, 5, 7-trimethoxy-3-hydroxyflavylium salt を除いて皆無であり、かかる見地から (A) の構造式が推定された。その結果、phenacylacetate と benzalacetophenone の縮合により (B)、ついで (A) の構造が決定された。

従ってその mechanism は、Fig. 5 に示されるように先ず周知の如く、酸素分子が free radical として 2 位を攻撃し、その 1,4-addition の結果、比較的安定な transannular peroxide に移行し、H にて heterolytic fission を起して不安定な thioxetane ring を経、thiophenol の脱離を伴って oxypyran 誘導体に進むものと推定された。

また oxypyran は dipolar structures として maleic anhydride と反応し、tricyclic oxygen ring adduct (C) を与えることは IR により認められた。



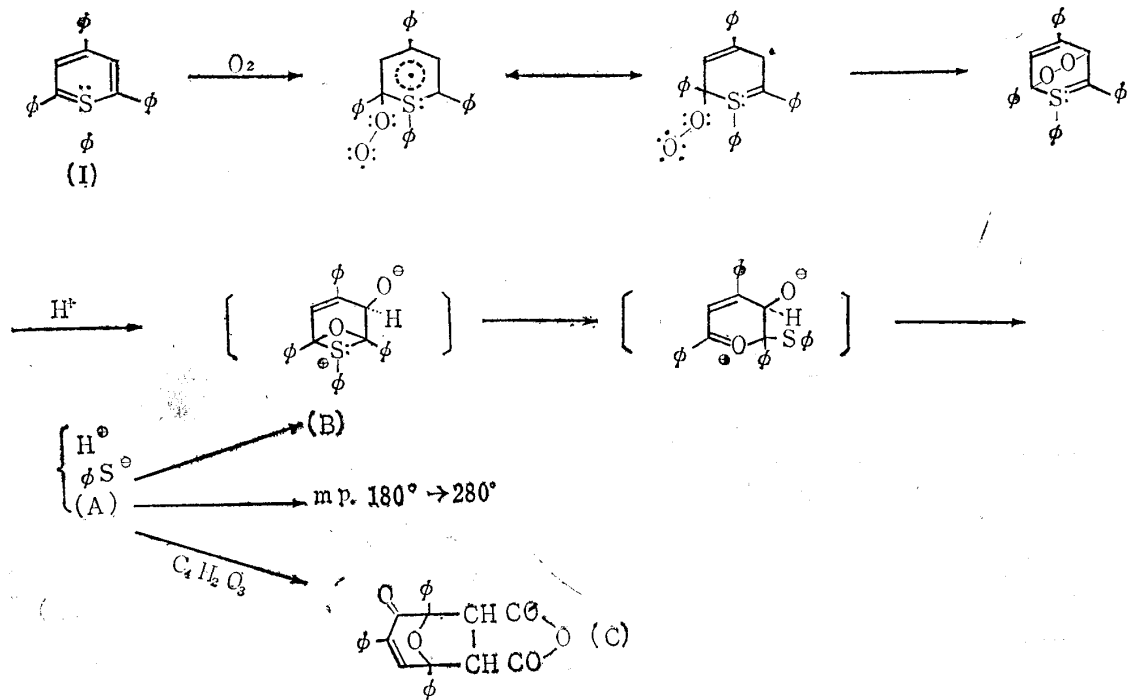


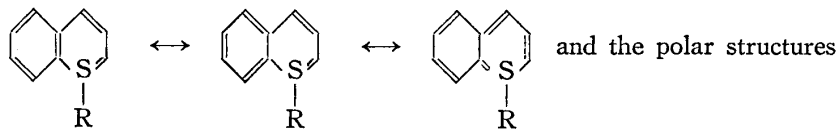
Fig. 5

4. 1- および 2-Thianaphthalenes

(I) の双極子能率と n.m.r. の値から、チアベンゼン環には環状共役 π 軌道の存在 ((I') と対照的) が示唆されたが、その不安定性 (芳香族性を持つとは云えない) から更に安定なこの種化合物の合成に対し、2つの方法が考察された。

(a) : (I) の置換基の変化, 例えばチアベンゼン環の grand state に polar structures が重要ならば, 2, 4, 6-triphenyl 基を 2, 4, 6-trinitrophenyl 基に置き換えて extending conjugation を授ける (electron releasing groups の導入は逆の効果を示すことになる)。

(b) : (a) の如く単に polar structures のみに置換基の効果を考える以上に, 1ヶまたは2ヶの extra benzene ring を配合させ, 多くの polar structures に加えて, extending cyclic conjugation の可能性からチアベンゼン環の安定性を推理する。



以上からFig. 6 に示される如く, 1- および 2-thianaphthalenium perchlorates ¹²⁾ に対する同様な反応から, 対応する 2-phenyl-2-thianaphthalene (II), mp. 121~5°, UV: λ_{max} . 207, 300 ($\log \epsilon$ 4.62, 4.08) $m\mu$, n.m.r. 3.0 τ , $\mu=1.63D$. および 1-phenyl-1-thianaphthalene(III), mp. 106~111°, UV: 208, 230 ($\log \epsilon$. 5.46, 5.15) $m\mu$, n.m.r. 2.4~3.0 τ , $\mu=1.69D$. がともに赤褐色の安定な固体として得られ, 更に (II) の脱硫反応は *o*-ethyltoluene (ガスクロマトグラフィーにて確認) を与えることならびに (I) の場合よりはるかに長時間を要するが, 酸素と H^+ による分解から phenylmercaptane の得られることは $\text{S}-\phi$ 結合の積極的証明と云える. なお原料 isothiochromene は mp 32°, UV: λ_{max} . 207, 235, 315 ($\log \epsilon$ 4.08, 3.85, 3.68)

$m\mu$, n.m.r. 2.87 τ , 3.2 τ , 3.7 τ , 6.2 τ (intensity ratio: 4 : 1 : 1 : 2) を示す。

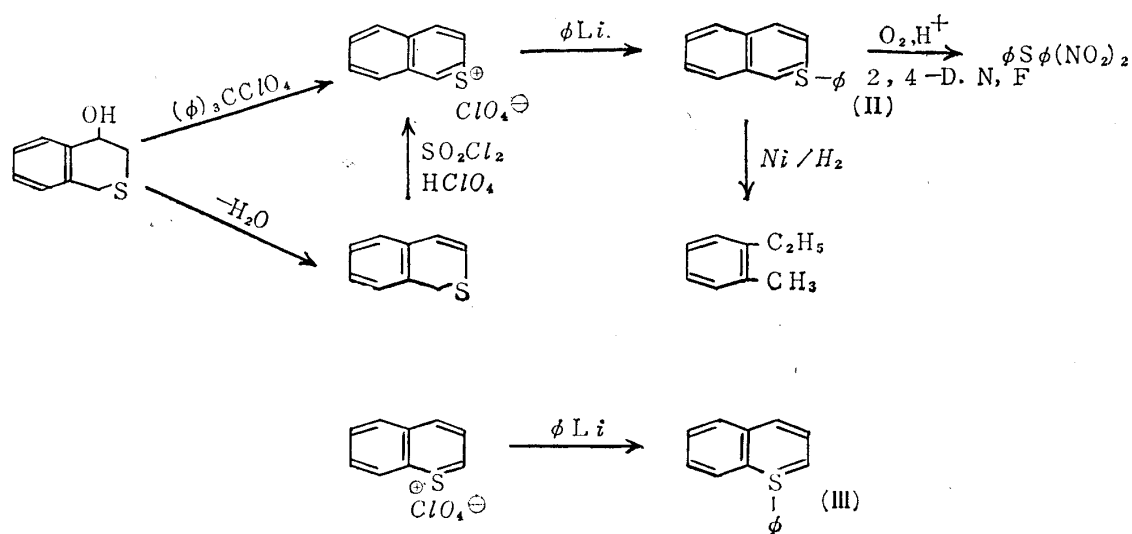


Fig. 6

5. 10-Thiaanthracenes

10-Phenyl-10-thiaanthracene (IV), mp. 124~9°, UV: λ_{\max} . 211, 260 ($\log \epsilon$ 4.39, 4.04) $m\mu$, n.m.r. 2.88~3.04 τ , $\mu=1.58$ D. および 9, 10-diphenyl-10-thiaanthracene (V), mp. 143~6°, UV: λ_{\max} 212, 271 ($\log \epsilon$ 4.48, 4.07) $m\mu$, n.m.r. 2.98~3.42 τ , $\mu=1.50$ D. の合成ならびにその構造証明を Fig. 7 に一掲

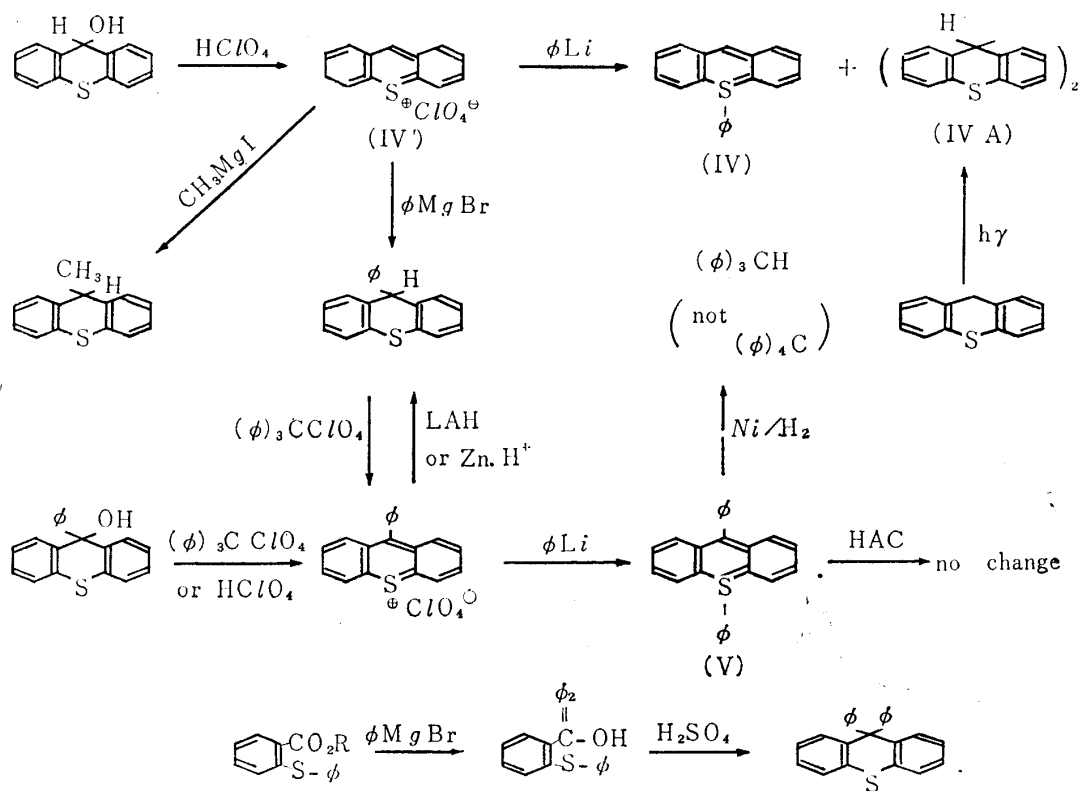


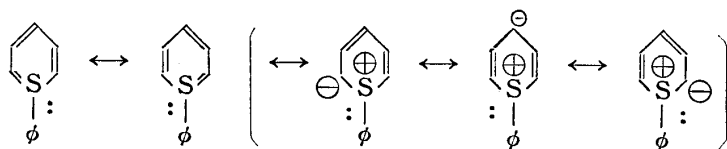
Fig. 7

する。なお比較のため原料の物理恒数を付記すれば、9-phenylthioxanthene, mp. 99°, UV: λ_{\max} . 209, 267 (log ϵ 4.40, 4.02) $m\mu$, n.m.r. 2.87 τ , 3.00 τ , 4.90 τ , intensity ratio 8 : 5 : 1, 9-methylthioxanthene, mp. 84.5°, UV: λ_{\max} . 208, 266 (log ϵ 4.24, 4.26) $m\mu$, n.m.r. 2.93 τ . quadruplet (5.92 τ , 6.05 τ , 6.16 τ , 6.29 τ), doublet (8.58 τ , 8.67 τ) intensity ratio 8 : 1 : 3, 9,9-diphenylthioxanthene, mp. 218°, UV: λ_{\max} . 2.14, 274 (log ϵ 4.22, 3.74) $m\mu$, n.m.r. 2.92 τ , 3.17 τ ~3.3 τ (smaller bands). また (I)~(V) の分子量は monomer (cryosc, benzene) に相当し, 双極子能率は $30 \pm 0.02^\circ$, benzene 中にて測定され, $\mu = 0.01281 [(P-RD)T]^{1/2}$ より求められた。

ここに (V) が沸騰酢酸中不変であり, Raney Ni の脱硫反応に相当の抵抗を示す (tetraphenylmethane mp 283° でなく triphenylmethane mp 93°, IR により純品と一致一を与える) ことは, その大きな安定化がチアベンゼン環における環共役を通じて生ずることを支持するものであり, グリニャー試薬は (IV') の $\gg C^\oplus$ と反応するのに反し, ϕLi は $\gg S^\oplus$ に対して攻撃の起ることが判明した。そしてこの場合に限って, 同時に thioxanthyl (IVA) が副生 (thioxanthylene は IR から否定) することはチアベンゼン生成直後, e. s. r. が positive (hyperfine structure) を示すこと (これは水で処理するかまたは精製後には認められない) と何らかの関係を有するかも知れない。

3d 軌道が環状芳香族共役に寄与するかどうかについては異論もあるので, チアベンゼン類のイオウ原子における電子配列について考察すれば, $\diagdown S-C_6H_5$ がチアベンゼン環と平面をとるために, 通常 σ -結合に対して p^3 の電子配列を有する sulfonium salts がこの場合 sp^2 に再混成を起す。従って (I) ではそのかさ高い 2,6-diphenyl 基の障害によって, かかる電子配列が困難となるため, (II)~(V) に比して極めて不安定となる。かくして (I) では 3ヶの σ -結合に対して p^3 軌道, 非共有電子対に 3s 軌道が残り, cyclic conjugation に 1ヶ (或は 2ヶ) の 3d 軌道が当てられる。また (II)~(V) においては σ -結合に sp^2 軌道, cyclic conjugation に 3px 軌道が入り, 隣接炭素と 2p-3p π 結合を生じる。そして非共有電子対が 1ヶまたはそれ以上の 3d 軌道へ昇位した電子配列が可能であろうと解釈され得る。勿論これは目下精製されつつある simple thiabenzene¹³⁾ の性質判明が大きな鍵となろう。またこれまでに報告された, リンやスルホニウムイオウを含む化合物¹³⁾ では, チアベンゼンと対照的にこれらのヘテロ原子に非共有電子対がなく, その共役は多分 2p-3d π 結合によるものと考えられる。

ここに理論的に創製された thiabenzenes の小さい双極子能率およびその水素の芳香族性は右下式の極性構造に対する強い反証と考えられ, かかる環状系では共有結合による共鳴構造の方が妥当と推論される。その合成上にも大きな工夫が施されたことを付記するとともに, これらの結果は理論有機化学ならびに有機化学の領域に大きな意義を提示するものと推察できる。



以上の研究の現状からみて, なお多くの興味ある問題は未解決であり, また $\diagdown S$ -結合を含むチアベンゼン類似体の合成とその性質, 化学反応および薬学などへの応用面に関する研究についても, 目下日米間で続行中である。これらの研究は C. C. Price 教授を中心に, G. Suld, M. Hori, T. Parasaran, M. Polk によって実施された¹⁴⁾

本稿を閉じるに際し、長期間在来研究の御便宜を与えられた、本学学長、宮道悦男博士ならびに教授会に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) (a) C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed, Clarendon Press, Oxford, 1961. (b) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. 3rd ed., 1960.
- 2) (a) C. C. Rice, S. Oae, "Sulfur Bonding", Ronald Press Co., N. Y., 1962. (d) G. Cilento, *Chem. Revs.*, **60**, 147 (1960). (c) W. A. Pryor, "Mechanisms of Sulfur Reactions", McGraw-Hill, Inc., N. Y., 1962. (d) D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 322; D. P. Craig, E. A. Magnusson, *ibid.* **1956**, 4895; D. P. Craig, "Aromatic Character" in "Theoretical Organic Chemistry", Butterworths Scientific Publications, London. 1959.
- 3) (a) V. Schomaker, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1769 (1939). (b) H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 173 (1949). (c) S. Bezzi, M. Mammi, C. Garbuglio, *Nature*, **182**, 247 (1958).
- 4) W. v. E. Doering, K. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 514 (1955); W. v. E. Doering, A. K. Hoffman, *ibid.* 521 (1955).
- 5) G. K. Ingold, J. A. Jessop, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 713; E. D. Hughes, K. I. Kuriyan, *ibid.*, **1935**, 1609; G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, *ibid.*, **1945**, 146.
- 6) F. Ramirez. S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 67 (1957),
- 7) R. H. Eastman, G. Kritchevsky, *J. Org. Chem.*, **24**, 1428 (1959),
- 8) E. J. Corey, M. Chaykowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 867 (1962).
- 9) E. P. Kohler, W. N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1262 (1919).
- 10) W. Dilthey, G. Fröde, H. Koenen, *J. Prakt. Chem.* [2], **114**, 153 (1926).
- 11) P. Karrer, R. Widmer, A. Helfenstein, W. Hürliman, O. Nievergelt, P. Monsarrat-Thomas, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 729 (1927).
- 12) (a) A. Lüttringhaus, N. Engelhard, *Ber.*, **93**, 1525 (1960); A. Lüttringhaus, N. Engelhard, A. Kolb, *Ann.*, **654**, 189 (1962). (b) W. Bonthron, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.*, **1959** 2774; *Chem. Ind. (London)*, 1192 (1960).
- 13) M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2423; M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5682 (1960); D. P. Craig, N. Paddock, *Nature*, **181**, 1052 (1958); Breslow, E. Mohacsi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 684 (1962)
- 14) G. Suld, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1770 (1961); *ibid.*, **84**, 2094 (1962); C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran, M. Polk, *ibid.*, **85**, 2278 (1963).