

# カルボニル安定化スルフィリミン (S-Nイリド) の塩基性と反応性

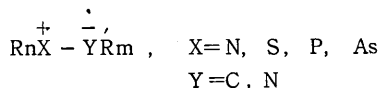
Basicity and Reactivity of Carbonyl-stabilized Sulfilimines (S-N Ylides)

木 瀬 秀 夫\*・杉 山 由 己 男\*・妹 尾 学\*

Hideo KISE, Yukio SUGIYAMA and Manabu SENŌ

## 1. はじめに

イリド結合を構成するアニオン原子による求核反応は、有機合成において重要なアルキリデントランスファー、すなわちオレフィンおよびカルボニル化合物からのシクロプロパンおよびエポキシ化合物の合成や Wittig 反応によるオレフィン合成において明らかなように、応用範囲の広い反応である。この求核反応性は、第一にアニオ



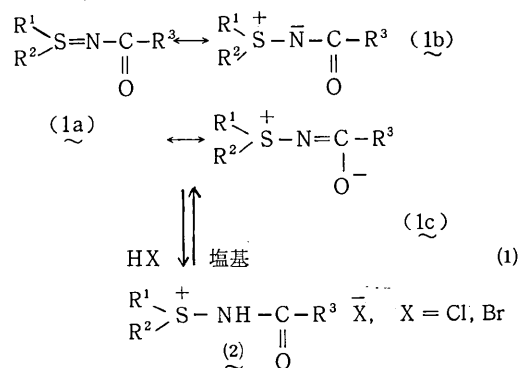
ン上の置換基 R' の構造に依存し、フェニル、カルボニル、スルホニルなどの共役置換基は求核性を著しく減少させる。また、カオチン上の置換基 R の構造によっても影響されると考えられるが、これまでほとんど研究されていない。

これらイリドの求核性は、イリドの塩基性あるいはその共役酸の平衡酸性度 pKa と関連してよく論じられている。P-Cイリド(ホスホラン)の場合には、求核性と塩基性との間には比較的良好な相関関係があり、いわゆる自由エネルギーの直線関係が成立するが、<sup>1</sup>S-Cイリド(スルホラン)では明確な傾向が見出されていない。われわれはカルボニル安定化S-Nイリド(スルフィリミン)の合成と反応性を検討してきたが、塩基性と求核性に対する置換基効果についての実験結果を以下にのべる。

## 2. 実 験

SおよびN原子上に各種の置換基を有するスルフィリミンの一般的合成法および精製法はまだ十分確立されていないので、ここではいくつかの文献に報告された方法およびその改良法によりN-カルボニルスルフィリミン(1)およびその塩酸または臭化水素酸塩(2)を合成した。すなわち、無水酢酸によるスルホキシドとアミドからの脱水反応(方法A)<sup>2)</sup>、N-プロモアセトアミドとスルフィ

ドの反応によるスルホニウムプロミドの合成と塩基によるスルフィリミンへの変換(方法B)<sup>3)</sup>、および次亜塩素酸 t-ブチルの存在下におけるスルフィドとアミドの酸化的結合(方法C)<sup>4)</sup>である。R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>、およびR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>



—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—の場合について、各種置換基を変えた合成結果と生成物の分光学的データを表1と表2にまとめた。イリドの共役酸の酸性度(pKa)は、1/10N NaOHによる滴定曲線から求めた。また、塩化ベンゾイルとスルフィリミンの反応は、NMR管中で大過剰の塩化ベンゾイル存在下で行い、イリドの減少度をNMRにより追跡し、擬一次速度定数を求め、塩基性との関連を検討した。

## 3. 結果と考察

カルボニル安定化スルフィリミンは(1a)~(1c)の共鳴構造を有し、負電荷がN-C-O上に非局在化してカルボキシラートと等電子的関係にある。これから予想されるように、C-O伸縮振動に基づくIR吸収は通常のアミドやケトンと比較して大きく低波数側にシフトし、カルボキシラートに近い吸収を示す(表1, 2)。一方、酸によるプロトン化はN原子上におこり、スルホニウム塩(2)を与える。アルカリ滴定で求めたpKa値を、比較のため他の関連化合物とともに表3にまとめた。滴定溶媒が必ずしも同じではないが、N-カルボニルスルフィリミンはスルホキシドやN-スルホニルスルフィリミンよりもかなり大きい塩基性を有し、相当するカルボ

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

表1 N-アシル-S, S-ジメチルスルフィリイミン  
Me<sub>2</sub>S=NCOR (上段) とその塩酸塩 (下段)

R	合成法	MP (°C)	$\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta_{CH_3}$ (ppm)	pKa
CCl <sub>3</sub>	C	87 ~ 88 -	1,610 -	2.83 -	1.82
CHCl <sub>2</sub>	C	98 ~ 100 86 ~ 87	1,636 1,709	2.81 2.94	1.95
CH <sub>2</sub> Cl	C	89 ~ 90 114 ~ 115	1,575 1,707	2.75 3.16	2.13
H	C	< 25 129 ~ 130	1,574 1,720	2.75 3.23	2.40
CH <sub>3</sub>	B	67 ~ 68 111 ~ 113a	1,565 1,695	2.70 3.26	3.15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C	105 ~ 106 185 ~ 189	1,540 1,695	2.73 3.32	2.50

a, 臭化水素塩酸

表2 N-アシル-S, S-テトラメチレンスルフィリイミン  
(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>S=NCOR (上段) とその塩酸塩 (下段)

R	合成法	Mp (°C)	$\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\delta_{CH_2S}$ (ppm)	pKa
CCl <sub>3</sub>	A	116 ~ 117 -	1,615 -	3.34 -	1.81
CHCl <sub>2</sub>	A	149 ~ 151 -	1,592 -	3.30 -	1.97
CH <sub>2</sub> Cl	C	91 ~ 92 -	1,735 -	3.66 3.26	2.22
H	C	99 ~ 100 66 ~ 68	1,690 1,540	3.66 3.12	2.55
CH <sub>3</sub>	B	116 ~ 118 -	1,700 -	3.76 -	3.45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	112 ~ 114 116 ~ 117	1,686 1,526	3.67 3.25	3.26
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C	100 ~ 102 72 ~ 75	1,674 1,530	3.82 3.22	2.62
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C	110 ~ 112 99 ~ 100	1,650 1,540	3.76 3.25	2.82
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C	119 ~ 120 106 ~ 108	1,645 1,535	3.76 3.25	2.72
<i>p</i> -Cl C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C	96 ~ 97	1,683	3.75	-

表3 イリドおよび関連化合物のpKa

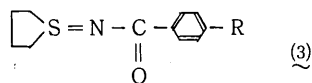
化合物	溶媒	pKa
CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=NTs	Ac <sub>2</sub> O	0.57
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=O	Ac <sub>2</sub> O	0.91
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=NCOCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	3.15
<sup>-</sup> OCOCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	4.76
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=CHCOPh	H <sub>2</sub> O	8.10
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P=CHCOPh	H <sub>2</sub> O-MeOH	9.20

キシラートに近いことがわかる。しかし、P-C, S-C, N-Cイリドに比較すると、その塩基性はかなり小さ

い。このことは、カルボニル化合物に対するスルフィリイミンの求核性が、上記のイリドよりかなり低いことに対応している。実際、(1)は通常の条件下では、ベンズアルデヒドやアクリロニトリルに対しても不活性であることが確かめられた。

(1)における置換基R<sup>3</sup>のpKaに与える効果をまとめたのが図1である。ここで横軸はTaftの置換基定数である。図から明らかのように、直線性は部分的にしか成り立たず、特に電子吸引性の大きいハロゲン化メチル基の場合に直線性からの逸脱が大きい。これは恐らくS-N原子間のdπ-pπ相互作用の寄与が無視できない程度に

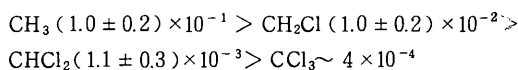
大きいためである。すなわち、(1a)の共鳴構造の寄与が原因と考えられる。一方、S, S-テトラメチレン-N-置換ベンゾイルスルフィリミン(3)のHammettプロットは $\rho = 0.8$ を与え、これも隣接スルホニウム基が



置換基効果を弱める効果を示している。

一方、(1)におけるS上のアルキル置換基の鎖長と構造の効果をまとめたのが図2である。横軸の $\alpha$ はハロアルカンRXの二分子求核置換反応(SN<sub>2</sub>反応)におけるアルキル反応性比である。<sup>5)</sup> 図に明らかなように、直鎖アルキル基については酸性度と求核反応性との間に比較的良好な直線関係が成立し、S-N結合を通してのアルキル基の誘起効果が認められるが、*i*-Prおよび*t*-Bu基の場合は直線上からはずれてより低いpKa値を与える。 $\alpha$ には電子的効果と立体効果が含まれ、SN<sub>2</sub>反応の場合に立体効果のため*i*-Prおよび*t*-Buの $\alpha$ 値は小さくなるのに対し、(1)のプロトン脱着においては立体効果がほとんどきかないと考えられ、これが図2の直線からの逸脱を説明する。

N-アシル-S, S-ジメチルスルフィリミン(1, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>)と塩化ベンゾイルの反応の擬一次速度定数*k'*は次のようであった(R<sup>3</sup>と*k'*の値, min<sup>-1</sup>)



クロロ置換メチル基については、*k'*はpKa値(表1, 2)と比較的良好な相関関係にあるが、ベンゾイル置換の(1)については明確な傾向が見出されなかった。

(1976年2月22日受理)

#### 参考文献

- 1) S. Fliziar, R. F. Hudson and G. Salvadori, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1580 (1963)
- 2) D. S. Tarbell and C. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2939 (1941)
- 3) H. Kise, G. F. Whitfield and D. Swern,

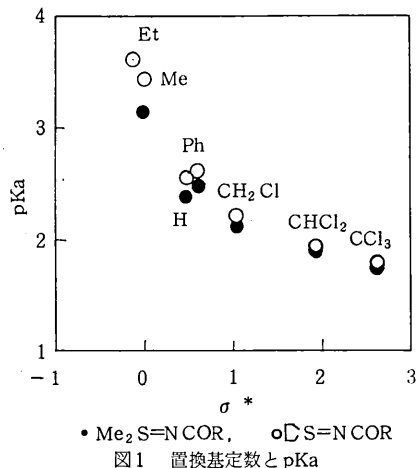


図1 置換基定数とpKa

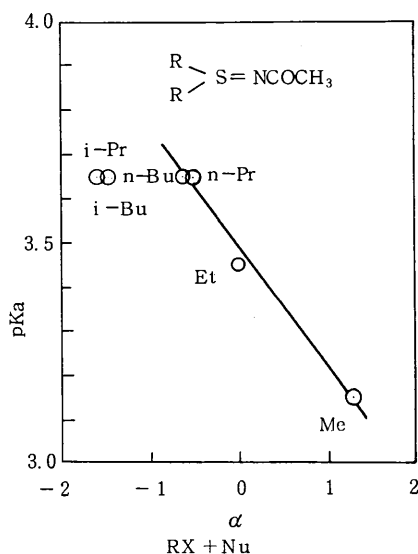


図2 親核反応性比とpKa

- 4) D. Swern, I. Ikeda and G. F. Whitfield, *Tetrahedron Lett.*, 2635 (1972)
- 5) 岡本邦男, 「講座 有機反応機構3, 求核置換反応」東京化学同人 (1969)