

—ノ—ト—

ヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオンの合成*1

堀 卓也*2, 安田 伍朗*2, 井上 真一*2

Synthesis of Cyclopropenyl Cations involving Heteroatoms.

Takuya HORI, Goro YASUDA and Shinichi INOUE

ハロゲン化物(テトラクロルシクロプロペン)と2級アミン(ヘテロ環状化合物:ピロリジン, ピペリジン, ヘキサメチレンイミン)の反応¹⁾によるヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオンの合成について報告する。

1. 緒言

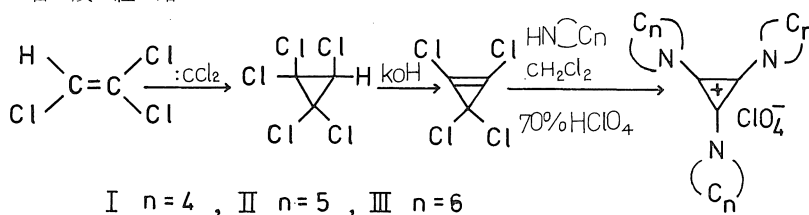
Hückel 則に対する種々の実験と検討が行なわれ, この法則はほぼ確認された。われわれも, フェニル置換誘導体のシクロプロペニルカチオンについて報告してきた。

最近, 窒素・イオウ・リンおよび他のヘテロ原子置換体に興味をもたれ, これらのシクロプロペニルカチオンの合成に成功したとの報告^{1) 2) 3)}がある。しかし, その

2. 合成法

ヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオンは, トリクロルエチレンを原料とし, カルベン付加反応でペンタクロルシクロプロパンへ, 次いで, 脱塩化水素してテトラクロルシクロプロペンを合成し, ヘテロ環状化合物(ピロリジン, ピペリジン, ヘキサメチレンイミン)を反応さ

合成経路



3. 結果と考察

mpは同時に分解点となっており, その分子構造から考えられる様に, 100~160°C付近と低いものであり, 熱安定性は低いと思われる。しかし, 空気中はもちろん水中でも安定に存在し, 熱水中でもいくらかは安定に存在する。IIはすでに京大で合成されているもので, その性

数は多くなく完全なものとはいえない。そこで本研究は, 特に窒素置換体に注目して, ハロゲン化物とアミンとの反応を利用し, テトラクロルシクロプロペンとヘテロ環状化合物(ピロリジン, ピペリジン, ヘキサメチレンイミン)からヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオンの合成を試み, 種々の条件下で収率の向上をも検討した。

せ, 過塩素酸塩として合成した。

合成物としては, (I) トリスピロリジノシクロプロペニル, (II) トリスピペリジノシクロプロペニル, (III) トリスヘキサメチレンイミノシクロプロペニル過塩素酸塩である。これら化合物の確認は, mp, UV, IR, NMRを用いた。

状はよい一致を示した。

UVスペクトルは240m μ 付近に1つの吸収極大を示し, IRではフェニル置換あるいはその誘導体シクロプロペニルカチオンより, 100cm⁻¹ほど長波長シフトしており, 1540cm⁻¹付近に特性吸収を示し, N置換の構造的影響を示唆している。また, 2900cm⁻¹付近の吸からヘテロ収環

*1 本報を(シクロプロペニルカチオン系化合物に関する研究(第7報)とする。

*2 応用化学教室

表1 ヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオンの諸性質

comp Pd	m.p. °C	yield %	u.v λ_{\max} $m\mu$ (log ϵ)	i.r cm^{-1}	n.m.r τ (ratio H)
I	167—168	49	239.5 (4.60)	1550 (s) ⁺	6.45 M ⁺ (12) 7.90 M (12)
II	145—147	29	236 (4.42)	1540 (s)	6.45 M (12) 8.28 M (18)
III	123—126	36.6	239 (4.18)	1525 (s)	6.48 M (12) 8.30 M (24)

+ strong, +1 multiplet

状化合物をそれぞれ確認できた。NMRは τ 6.50と8.00付近にヘテロ原子置換基(ヘテロ環状化合物)のC—Hの吸収を示し、その水素数(水素比)は化合物とよい一

致を示している。またN—Hの吸収帯の存在しない点からも、化合物(ヘテロ原子置換シクロプロペニルカチオン)は合成されたと考えられる。

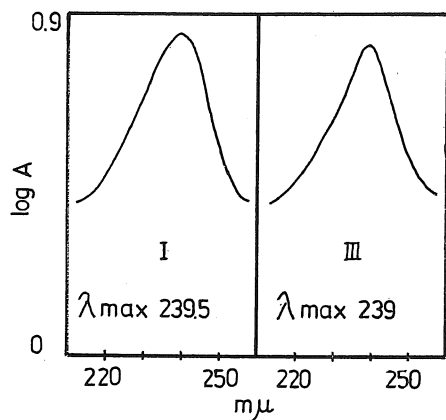


図1 I, IIIのUVスペクトル

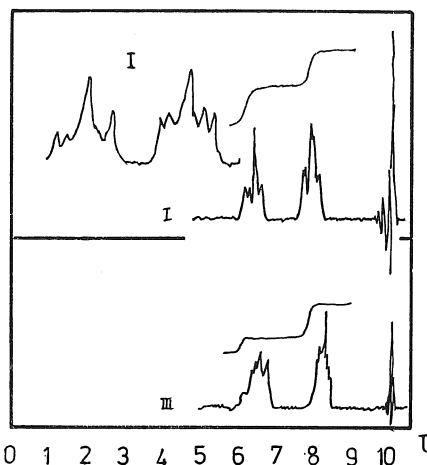


図3 I, IIIのNMRスペクトル

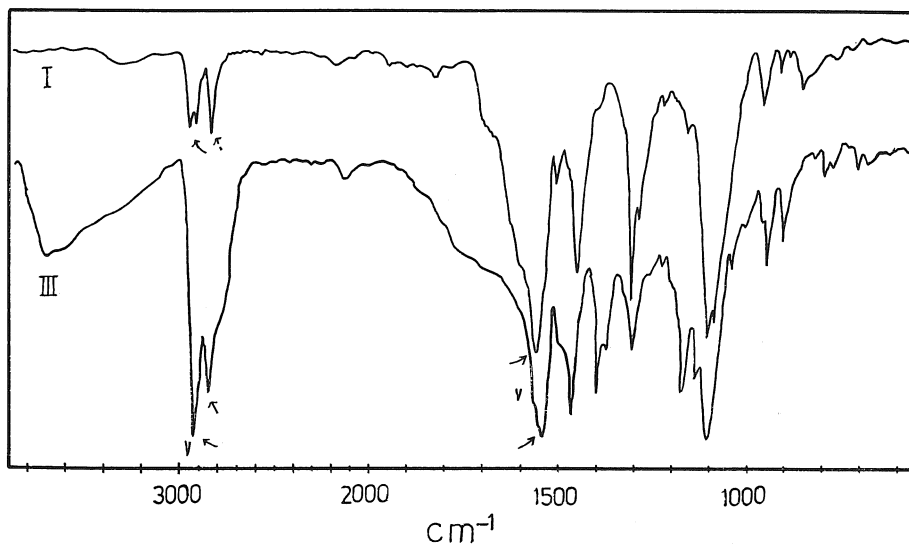


図2 I, IIIのIRスペクトル

カチオン合成においては溶剤のジクロルメタンの量に問題点がある。極く少量(5 ml以下)では非常に急激に反応を起して温度制御が困難となり、多量(50 ml以上)では反応時間が長くなり過ぎてしまう。今回の実験では、20 mlを使用した。温度制御の能力によっては反応時間と溶剤量の減少は可能であろう。また、アミンはテトラクロルシクロプロベンの約6倍モルを使用した。より過剰量を使用するとよいと思われる。

以上の3つの点から収率の向上については、さらに検討が必要である。

4. 実験

4.1 ペンタクロルシクロプロパン⁴⁾

トリクロルエチレン(400 ml, 4.43 mol)と94%トリクロル酢酸ナトリウム(250 g, 1.27 mol)の懸濁液を2時間還流し、それに乾燥1・2-ジメトキシエタン120 mlを加えた。温度を80°Cに保ち、かきまぜながら、2.5日放置した。放置後、室温まで冷却し、上層をデカンテーションで分離した。下層には640 mlの水を加え油層を分離し、塩化カルシウムで乾燥した。上層液と下層から分離した油層をともに減圧蒸留して、無色透明液体、bp77~80°C(20~23 mmHg)のペンタクロルシクロプロパン71 g(収率25.89%)を得た。

ここに得たペンタクロルシクロプロパンはさらに精製することなくつぎの反応に使用した。

4.2 テトラクロルシクロプロペン⁵⁾

水酸化カリウム0.6 molと水40 mlへペンタクロルシクロプロパン(50 g:95%, 1・2-ジメトキシエタン5%)を加え、反応温度を90°Cに保ち30分かきまぜた。分離した反応混合物を50°Cに冷却し、冷水50 mlを加えた。次いで、濃塩酸25 mlを加えpH2以下にし、下層を分離し、塩化カルシウムで乾燥した。窒素気流下で単蒸留して、bp131~135°Cの無色透明液体のテトラクロルシクロプロペン20.5 g(収率49.4%)を得た。

4.3 トリスピロリジノシクロプロベニル過塩素酸塩(I)

テトラクロルシクロプロペン(5.78 g, 0.033 mol)とジクロルメタン20 mlの溶液を氷-塩浴中でかきまぜ、温度を0°Cに保ちながら、ピロリジン(13.87 g, 0.195 mol)を滴下した。滴下後、さらに5時間かきまぜ、室温で17時間放置した。放置後、3時間還流し、室温まで冷却した。70%過塩素酸を加え、数分かきまぜ、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去し、灰白色結晶、mp167~168°C decの(I)を5.5 g(収率49%)得た。

4.4 トリスピベリジノシクロプロベニル過塩素酸塩(II)

テトラクロルシクロプロペン(5.78 g, 0.033 mol)、ジクロルメタン20 ml、ピペリジン(14.56 g, 0.195 mol)を使用し、4・3の操作にしたがった。黄白色結晶、mp145~147°C decの(II)を3.6 g(収率29%)得た。

4.5 トリスヘキサメチレンイミノシクロプロベニル過塩素酸塩(III)

テトラクロルシクロプロペン(5.78 g, 0.033 mol)、ジクロルメタン20 ml、ヘキサメチレンイミン(19.34 g, 0.195 mol)を使用し、4・3の操作にしたがった。灰褐色結晶、mp123~126°C decの(III)を5.1 g(収率36.6%)得た。

5. 文献

- 1) Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2573 (1971).
- 2) a.) 吉田善一, 米田茂夫, 三木定雄; 日化第26春季年会講演予稿集(III), 1533 (1971).
b.) R. Gompper, U. Jersak, *Tetrahedron Lett.*, 3409 (1973).
- 3) 吉田善一, 米田茂夫, 三木定雄, 日比野健一; 日化第28春季年会講演予稿集(III), 1162 (1973).
- 4) S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2478 (1966).
- 5) S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2481 (1966).