

# 2-ジアルキルアミノ-5-ヒドロキシル-1,3-ジチアン-2-イリウムニパークロレートの反応<sup>1)2)</sup>

藤崎静男\*・西 透\*\*・西田晶子\*・梶返昭二\*

## Reactions of 2-Dialkylamino-5-hydroxyl-1,3-dithian-2-ylum Perchlorates

Shizuo FUJISAKI, Toru NISHI, Akiko NISHIDA and Shoji KAJIGAESHI

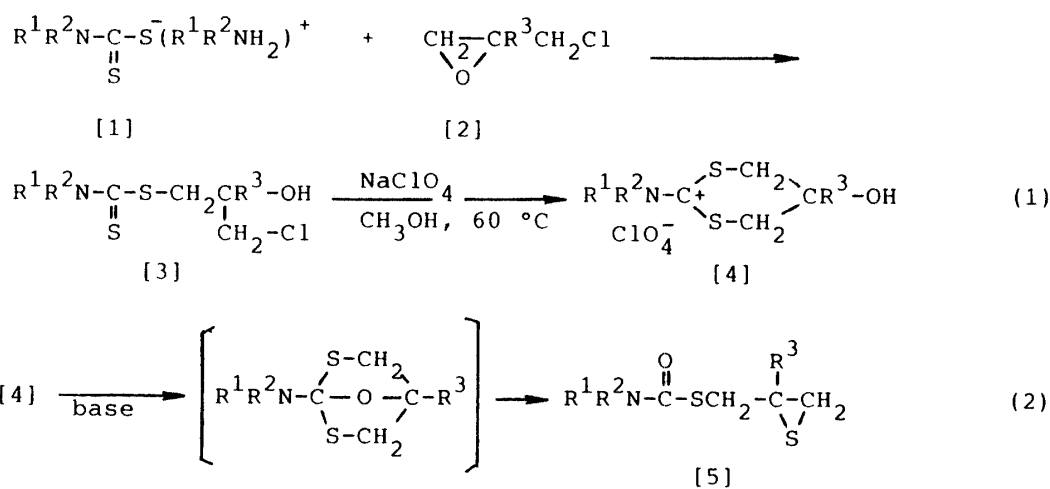
### Abstract

The reactions of six-membered ring's triheterosubstituted carbonium salt, 2-dialkylamino-5-hydroxyl-1,3-dithian-2-ylum perchlorates [4] with several reagents were carried out. In particular, the reaction of [4] with sodium N,N-dimethyldithiocarbamate in methanol gave 2,3-(trithiocarbonate) propyl N,N-dialkylthiolcarbamates [7], and with thionylchloride in the presence of DMF as catalyst gave five-membered ring's trihetero-substituted carbonium ion, 4-chloromethyl-2-dialkylamino-1,3-dithiolan-2-ylum perchlorates [9].

### 1. 緒 言

さきに著者らは、N-アルキルジチオカルバメート[1]と1-ハロゲン-2,3-エポキシプロパン誘導体[2]とから、2-アルキル-3-クロロ-2-ヒドロキシルプロピル-N,N-ジアルキルジチオカルバメート[3]を経て、トリヘテロ

置換カルボニウムイオンである2-ジアルキルアミノ-5-ヒドロキシル-1,3-ジチアン-2-イリウムニパークロレート[4]が得られることを報告した(式1)。さらにまた[4]に塩基を作用させると、ヘテロ架橋ビシクロ化合物の不安定中間体を経て2,3-エピチオプロピルN,N-ジアルキルチオールカルバメート[5]が生成することを示した(式2)<sup>2)</sup>。



\*工業化学科

\*\*大学院工業化学専攻(現・出光興産)

このたびさらに誘導体 [4] の反応をしらべる目的で, [4] に無水酢酸, ナトリウムジチオカルバメート, 水酸化ナトリウム水溶液, 塩化チオニルなどを作用させたところ, 種々の反応生成物が得られたので, 結果を報告する.

## 2. 結果と考察

### 2.1 5-アセトキシル-2-ジアルキルアミノ-2-イリウム=パークロレート [6] の生成

濃硫酸を触媒として, 誘導体 [4] を無水酢酸と約 50°C で 20 分間反応させると, [6] の白色結晶が生成する. 実験結果を表 1 に示す. これらはすべて結晶性の良い化合物である.

### 2.2 2,3-(トリチオカルボナート) プロピル=N,N-ジアルキルチオールカルバメート [7] の生成

誘導体 [4] にメタノール中ナトリウム=N,N-ジメチルジチオカルバメートを室温で作用させると, [7] の黄色結晶が得られる.

[7] はまた, チイラン体 [5] にジエチルアミンの触媒存在下, CS<sub>2</sub> を室温で作用させても得られる(チイラン体 [5] を, トリエチルアミンを触媒として CS<sub>2</sub> と 100~120°C で反応させるとトリチオカルボナート体 [7] が, この場合のように, 触媒として第三級アミンより第二級アミンを用いると, 反応は常温で進行するという利点があることが判明した). 結果を表 2 に示す.

[4] にジチオカルバメートを作用させて [7] が得られるこの反応の機構は, つぎのように説明される. すなわち, 前報<sup>2)</sup>で示したように, [4] が塩基として作用するジチオカルバメートの作用でヘテロ架橋ピシクロ化合物の中間体を経て [5] となり, ついでこの [5] が次式に示すようにジチオカルバメートイオンの求核攻撃を受けて開環し, まき変えて [7] へ導かれたものと推察した.

### 2.3 [4] のポリマー化

[4] に水酸化ナトリウム水溶液を作用させると, チイラン体 [5] と思われる油状物を経て, ゴム状の

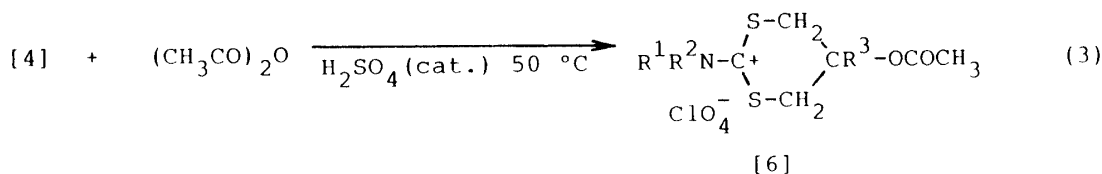


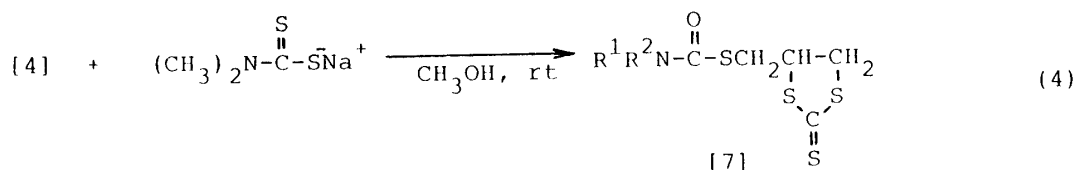


Table 1 Preparation of [6]

Product	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Reaction temp (°C)	Reaction time (h)	Yield (%)	mp (°C)
[6a]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	50	1/3	98	147-148
[6b]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50	1	94	153-155
[6c]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	60	1	51	153.5-155
[6d]			H	50	1	93	125-126
[6e]			CH <sub>3</sub>	50	1.5	63	140-141



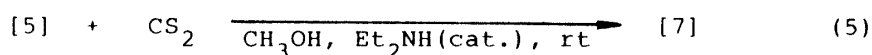
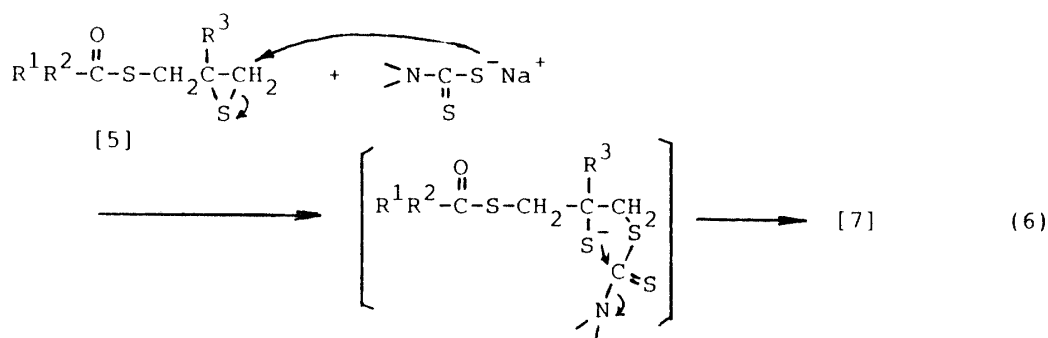


Table 2 Preparation of [7]

Product	Substrate	Reagent	Reaction temp(°C)	Reaction time(h)	Yield (%)	mp (°C)
[7a]	 [4a]	 CH <sub>3</sub> -C(=S)-S <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	25	1	45	97-98
[7a]	 [5a]	CS <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> NH(cat.)	25	4	46	97-98
[7d]	 [5d]	CS <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> NH(cat.)	25	4	54	87-88



ポリマーが得られる。実際に [5] に水酸化ナトリウム水溶液を作用させると、重合して白色ゴム状物質が得られた。また [4] の水溶液を加熱しても、過塩素酸を遊離しつつチラン体 [5] を経て重合する。なお [4] に無機酸水溶液を作用させた場合は、ゴム状とはならず重合度の低い粘性のポリマーとなる。これらのポリマーはIRスペクトルで1640~1670 $\text{cm}^{-1}$ にS-アルキルチオールカルバメート ( $\text{>N-CO-S-}$ ) に特有の吸収を示した。すなわち、このポリマーは、[4] から導かれる [5] のエピチオ基の開環重合によって得られ、その構造は [8] で示されることが判明した。

#### 2.4 4-クロロメチル-2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラン-2-イリウム=パークロレート [9a] の生成

このたび著者らは、[4] の5位のOHをClに置き換えたカルボニウムイオン(2-ジアルキルアミノ-5-クロロ-1,3-ジチアン-2-イリウム=パークロレート)を合成して、その反応性を検討する目的で、[4a] にDMFを触媒と

して $\text{SOCl}_2$ を作用されたところ、この目的物は得られず、6員環から5員環への環のまき変えがおこって誘導体 [9a] が得られた。この場合、この反応の機構としては、まず $\text{Cl}^-$ の攻撃でアリル転位に類似した $\text{S}_{\text{N}}1'$ 機構も考えられるが、DMFを用いることから直接メチレンへ $\text{Cl}^-$ が攻撃する $\text{S}_{\text{N}}2$ 機構が考えられ、つぎにチオールアニオンによるまき変えが起って5員環 [9a] が生成すると推察できる。

[9a]はまた[3a]に濃硫酸を作用させたのち、 $\text{NaClO}_4$ 水溶液で処理しても合成される(7式)

#### 3. 実験

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは日本電子MH-100型を用い、TMSまたはDSSを内部標準として測定した。IRスペクトルは日本分光IR-A型を用いて測定した。融点や沸点はすべて補正していない値である。



室温で水酸化ナトリウム1.0g (0.025mol) の水溶液10 mlを加えた (ただちに油状物が生成するがしだいに粘性を増し樹脂状となる). 20分ののち生成したポリマーを取り出し十分に水洗したのち乾燥し白色粘稠なポリマー [8] 5.4gを得た.

IR (neat)  $\text{cm}^{-1}$ : 1640 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ )

### 3.4.1 4-クロロメチル-2-ジメチルアミノ-1,3-ジチオラン-2-イリウム=パークロレート[9a], [4a]と $\text{SOCl}_2$ とより合成:

[4a] 5.6g (0.02mol) に塩化チオニル7.2g (0.06 mol)を加え, これにジメチルホルムアミド0.2gを加えると反応し少し発熱した. ついで加熱し60~70°Cにガスが発生しなくなるまで5分間保った. 放冷ののち過剰の塩化チオニルをエーテルで抽出除去し, 生成した結晶を20mlの水に移し口過した. これを水から再結晶 (活性炭にて脱色) し, 無色の針状結晶 [9a] 4.7g (収率 80%, mp 198~199°C)を得た.

IR (nujol)  $\text{cm}^{-1}$ : 1600 ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1080 ( $\text{ClO}_4^-$ )  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta\text{ppm}$  from DSS: 3.44 (s, 6H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.91, 3.98 (two s, 2H,  $-\text{CH}_A\text{H}_B\text{Cl}$ ), 4.04 (dd, 1H,  $J_{5,5'}=8\text{Hz}$ ,  $J_{4,5}=1.5\text{Hz}$ , S-H), 4.10 (dd, 1H,  $J_{4,5}=2.5\text{Hz}$ , 5-H), 4.64~4.92 (m, 1H, 4-H)

分析値 C 24.62%, H 3.78%, N 4.80%

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}_2$ としての

計算値 C 24.33%, H 3.74%, N 4.72%

### 3.4.2 [9a], [3a]の濃硫酸処理:

3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル=N,N-ジメチルジチオカルバメート [3a] 4.3g (0.02mol) と濃硫酸4gとを混合し, 80°C以上にならないように5分間加熱攪拌した (反応液一滴を取り少量の水に入れ油状物が分離せず完全に溶けるまで). 放冷ののち過塩素酸ナトリウム5.6g (0.04mol) の水溶液 (20ml) に注加し析出した淡黄白色の結晶を口過水洗した. 以下3.4.1と同様に処理して無色の針状結晶 [9a] 3g (収率 50%, mp 198~199°C)を得た.

終りに本研究にあたり, 元素分析をしていただいた山口大学工業短期大学部, 百衣正昭氏に深く謝意を表します.

### 参考文献

- 1) この報文を“有機硫黄化合物とエポキシドとの反応 (第6報)”とする.
- 2) 前報 (第5報) S. Fujisaki, T. Nishi, A. Nishida, S. Kajigaeshi., Tech. Rep. Yamaguchi Univ., 4, 71 (1987)

(昭和62年10月15日受理)