

2-ジアルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩の合成<sup>1)2)</sup>

藤崎 静男\*・花田 和行\*\*・西田 晶子\*  
梶 返 昭 二\*

## Synthesis of 2-Dialkylamino-1, 3-oxathioran-2-ylum Salts

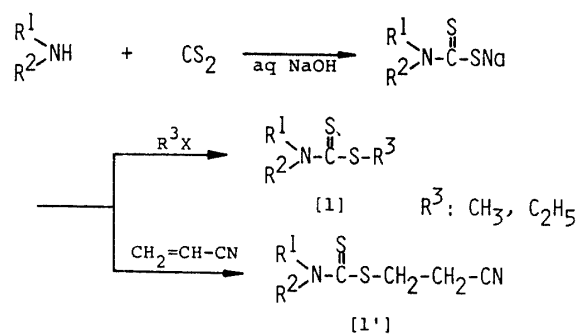
Shizuo FUJISAKI, Kazuyuki HANADA, Akiko NISHIDA  
and Shoji KAJIGAESHI

## Abstract

Five-Membered ring's trihetero-substituted carbonium salt, 2-dialkylamino-1, 3-oxathioran-2-ylum perchlorates [3a-p] were easily prepared from the reaction of *N, N*-dialkyl-dithiocarbamates [1] with epoxides [2] followed by addition of perchloric acid. 2-Imino-1, 3-oxathioran derivatives [4] were obtained by treatment of hygroscopic 2-monoalkylamino-1, 3-oxathioran-2-ylum perchlorates with aqueous alkali solution. And then, the reaction of [4] with alkyl iodides gave 2-dialkylamino-1, 3-oxathioran-2-ylum iodides [3q~t].

## 1. 緒 言

トリヘテロ置換カルボニウムイオンの合成と反応に関しては、すでに中井<sup>3)</sup>や大河原<sup>4)</sup>により、すぐれた総説がなされている。我々もさきに、ジチオカルバメート類とエポキシ化合物との反応から、N, S, S系の安定なトリヘテロ置換カルボニウムイオンが合成されることを示し<sup>5)</sup>、つづいてそれらのいくつかの反応について報告した<sup>6)</sup>。このたびさらに、アルキル *N, N*-ジアルキルジチオカルバメート類 [1] と種々のエポキシ化合物 [2] とから、三つのヘテロ原子がすべて異った N, O, S系の単環状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-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩 [3] を合成したので、結果を報告する。



Scheme 1

## 2. 結果と考察

2.1 アルキル *N, N*-ジアルキルジチオカルバメート [1] の合成

Braun<sup>7)</sup>の方法により、アルカリ存在下アミンと二硫化炭素とから、*N, N*-ジアルキルジチオカルバミン酸のアルカリ金属塩を作り、ついでこれにハロゲン化アルキルを作用させて [1] を、またアクリロニトリルを作用させて [1'] を合成した。

\*工業化学科

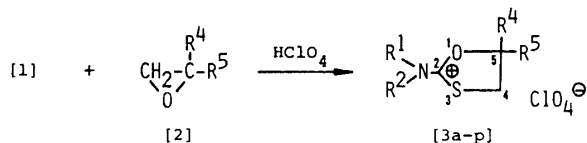
\*\*大学院工業化学専攻 (現, 大日精化工業株)

## 2.2 2-ジアルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩 [3] の合成

### 2.2.1 2-ジアルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=パークロレート [3a-p] の合成

一般に単環状の N, O, S 系トリヘテロ置換カルボニウムイオンは不安定で、その合成例はあまり見当たらない。一例として、このものは、イソシアネート、イソチオシアネートのハロゲン化物にアルデヒドを作用させて得られる2-オキソ-1, 3-チアゾリジン誘導体の前駆体として調製されている<sup>8,9)</sup>。さらにまた、エポキシドとチオシアネートイオンとからエピスルフィドが生成する反応の中間体として、このものが確認されている<sup>10)</sup>。

このたび我々は、[1] とエポキシ化合物 [2] (エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-クロル-2, 3-エポキシプロパン、1-クロル-2-メチル-2, 3-エポキ



Scheme 2

Table 1 Syntheses [3] (perchlorates) from [1] and epoxides followed by treating HClO<sub>4</sub>

Product	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	mp(°C)	Yield(%)
[3a]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	136-137	95
[3b]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	109-110	31
[3c]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	80-82	70
[3d]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	118-120	82
[3e]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	142-143	44
[3f]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	98-99	60
[3g]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		H	CH <sub>3</sub>	142-143	43
[3h]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		H	CH <sub>2</sub> Cl	133-134	58
[3i]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	128-130	73
[3j]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	173-175	35
[3k]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		H	H	123-125	45
[3l]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	92-94	65
[3m]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	165-166	40
[3n]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	CH <sub>2</sub> Cl	106-107	92
[3o]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	87-89	84
[3p]	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	152-154	35

シプロパン、スチレンオキシド等) とを、過塩素酸存在のもとで反応させ、容易に [3] のパークロレート塩が得られることを見出した。結果を Table 1 にまとめ、また生成物 [3] のスペクトルデータを Table 2 に示した。

[3] (パークロレート) の生成の反応機構を図式3に示す。

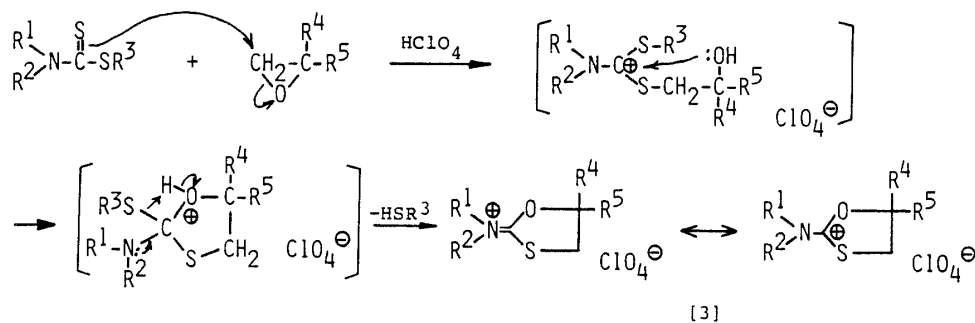
### 2.2.2 2-(N-アルキルイミノ)-1, 3-オキサチオラン誘導体 [4] とヨウ化アルキルより [3] のヨージド塩 [3q~t] の合成

つぎに、モノアミン体 (R'-NH<sub>2</sub>) と二硫化炭素とからのジチオカルバメートにエポキシド、ついで過塩素酸を作用させて得られる1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩は吸湿性が大きいため、結晶として単離することなく、この粗生成物にアルカリ水溶液を作用させて、一旦2-(N-アルキルイミノ)-1, 3-オキサチオラン誘導体 [4] とした。ついでこの [4] にエーテル中室温でヨウ化アルキル (R<sup>2</sup>I) を作用させて、[3] のヨウ化物塩 (淡黄色結晶) を得た。(図式4)

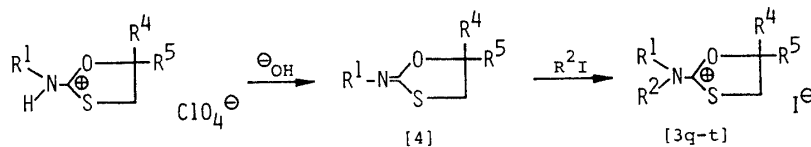
[4] の合成結果、並びにそれらのスペクトルデータをそれぞれ Table 3 および Table 4 に示す。また [3] (ヨージド) の合成結果並びにそれらのスペクトルデータを、それぞれ Table 5 および Table 6 に示す。

Table 2 Spectral data of [3] (perchlorates)

Compd.	IR (cm <sup>-1</sup> )		<sup>1</sup> HNMR	
	$\nu_{C=N^{\oplus}}$		$\delta$ (ppm, in D <sub>2</sub> O or DMSO-D <sub>6</sub> )	
[3a]	1660	3.28 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.80 (2H, t, J=6Hz, SCH <sub>2</sub> ), 4.98 (2H, t, J=6Hz, OCH <sub>2</sub> ).		
[3b]	1660	1.16 (3H, d, J=6Hz, CH <sub>3</sub> ), 3.24 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.53, 3.83 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =9Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 5.37 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).		
[3c]	1660	3.28 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.79, 4.02 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 3.99 (2H, d, J=2Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 5.59 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).		
[3d]	1660	1.79 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.29 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.77, 3.96 (2H, two d, J <sub>AB</sub> =10 Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 3.98 (2H, s, CHCl).		
[3e]	1660	3.24 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.05, 5.15 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =10Hz, J <sub>AC</sub> =J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 5.55 (1H, t, J=6Hz, CH <sub>C</sub> ), 7.18 (5H, m, H <sub>arom</sub> ).		
[3f]	1660	1.28, 1.34 (6H, two t, J=7Hz, 2CH <sub>3</sub> ), 1.80 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.63 (4H, m, 2 CH <sub>2</sub> ), 3.82, 4.02 (2H, two d, J <sub>AB</sub> =12Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.04 (2H, s, CH <sub>2</sub> Cl).		
[3g]	1640	1.59 (3H, d, J=6Hz, CH <sub>3</sub> ), 3.59, 3.95 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 3.78 (8H, m, 4CH <sub>2</sub> ), 5.42 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).		
[3h]	1650	3.76 (8H, m, 4CH <sub>2</sub> ), 3.80 (2H, m, SCH <sub>2</sub> ), 4.06 (2H, d, CH <sub>2</sub> Cl), 5.60 (1H, m, CH).		
[3i]	1640	1.76 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.75 (8H, m, 4CH <sub>2</sub> ), 3.84 (2H m, SCH <sub>2</sub> ), .4.10 (2H, s, CH <sub>2</sub> Cl).		
[3j]	1640	3.72 (8H, m, 4CH <sub>2</sub> ), 4.53, 4.76 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =9Hz, J <sub>AC</sub> =J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 5.30 (1H, m, CH <sub>C</sub> ), 7.30 (5H, m, H <sub>arom</sub> ).		
[3k]	1660	2.10 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 3.68, 3.81 (4H, two t, J=6Hz, CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ), 3.88 (2H, t, J=7Hz, SCH <sub>2</sub> ), 5.06 (2H, t, J=7Hz, OCH <sub>2</sub> ).		
[3l]	1660	1.76 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 2.06 (4H, br.s, 2CH <sub>2</sub> ), 3.64 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 3.78, 3.98 (2H, two d, J <sub>AB</sub> =12Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.17 (2H, s, CH <sub>2</sub> Cl).		
[3m]	1660	2.00 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 3.68 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 5.14, 5.23 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =9 Hz, J <sub>AC</sub> = Hz, J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 5.64 (t, J=6Hz, CH <sub>C</sub> ), 7.30 (5H, m, H <sub>arom</sub> ).		
[3n]	163.50	1.70 (6H, br.s, 3CH <sub>2</sub> ), 3.68 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 3.84 (2H, m, SCH <sub>2</sub> ), 4.08 (2 H, d, J=4Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 5.60 (2H, m, CH).		
[3o]	1640	1.72 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 1.72 (6H, br.s, 3CH <sub>3</sub> ), 3.64 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 3.65, 3.86 (2H, two d, J <sub>AB</sub> =12Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.08 (2H, s, CH <sub>2</sub> Cl).		
[3p]	1660	1.70 (6H, m, 3CH <sub>2</sub> ), 3.73 (4H, m, 2CH <sub>2</sub> ), 5.17, 5.51 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =9 Hz, J <sub>AC</sub> = Hz, J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 5.69 (1H, t, J=6Hz, CH <sub>C</sub> ), 7.38 (5H, m, H <sub>arom</sub> ).		



Scheme 3



Scheme 4

Table 3 Syntheses of [4]

Product	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	bp (°C/mmHg)	Yield (%)
[4a]	CH <sub>3</sub>	H	H	102/3.5	31
[4b]	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	48-49/2	92
[4c]	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	75-76/2	64
[4d]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	84-86/3	82
[4e]	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	106-108/1.5	77
[4f]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	54-56/3	71
[4g]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	61-63/3	55
[4h]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	78-80/3	74
[4i]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	84-86/3	84
[4j]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	117-119/3	72

Table 4 Spectral data of [3]

Compd.	IR(cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C=N</sub>	<sup>1</sup> HNMR	
		δ (ppm, in CCl <sub>4</sub> or Cl <sub>3</sub> )	
[4a]	1670	2.80 (3H, s, NCH <sub>3</sub> ), 3.15 (2H, t, J=6Hz, SCH <sub>2</sub> ), 4.27 (2H, t, J=6Hz, NCH <sub>2</sub> ).	
[4b]	1670	1.46 (3H, d, J=6Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.89 (3H, s, NCH <sub>3</sub> ), 3.04, 3.42 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =11Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 4.55 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).	
[4c]	1670	2.94 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.74 (2H, d, J=6Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 3.39, 3.54 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =11Hz, J <sub>AC</sub> =7Hz, J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 4.71 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).	
[4d]	1670	1.55 (3H, s, C-CH <sub>3</sub> ), 2.86 (3H, s, N-CH <sub>3</sub> ), 3.08, 3.43 (2H, two d, J <sub>AB</sub> =12 Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 3.45, 3.61 (2H, two d, J <sub>CD</sub> =11Hz, SCH <sub>CH<sub>D</sub></sub> ).	
[4e]	1670	2.94 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 4.14, 4.46 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =10Hz, J <sub>AC</sub> =J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 4.88 (1H, t, J=7Hz, CH <sub>C</sub> ), 7.26 (5H, m, H <sub>arom</sub> ).	
[4f]	1650	1.10 (3H, t, J=7Hz, CH <sub>3</sub> ), 3.01 (2H, q, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.32 (2H, t, J=6Hz, SCH <sub>2</sub> ), 4.20 (2H, t, J=6Hz, SCH <sub>2</sub> ), 4.20 (2H, t, J=6Hz, OCH <sub>2</sub> ).	
[4g]	1650	1.10 (3H, t, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.42 (3H, d, J=6Hz, CCH <sub>3</sub> ), 3.00 (2H, q, J=Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.14, 3.36 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =11Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 4.50 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).	
[4h]	1650	1.12 (3H, t, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.04 (2H, q, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.32, 3.48 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =11Hz, J <sub>AC</sub> =7Hz, J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 4.68 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).	
[4i]	1650	1.12 (3H, t, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.56 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.00 (2H, q, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.12, 3.46 (2H, two d, J <sub>AC</sub> =11Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 3.53, 3.69 (2H, two d, J <sub>CD</sub> =11Hz, CCH <sub>CH<sub>D</sub></sub> ).	
[4j]	1650	1.10 (3H, t, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.04 (2H, q, J=7Hz, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.21, 4.42 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =11Hz, J <sub>AC</sub> =J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>AH<sub>B</sub></sub> ), 5.04 (1H, t, J=6Hz, CH <sub>C</sub> ), 7.14 (5H, m, H <sub>arom</sub> ).	

### 2.2.3 [4] とハロゲン化水素とより2-アルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩[5]の合成

つぎに、いくつかの誘導体 [4] のエーテル溶液にハ

ロゲン化水素の水溶液を作用させると、2-アルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩 [5] が得られた。(図式5)

結果を Table 7 に示し、それらのスペクトルデータを Table 8 に示す。

Table 5 Syntheses of [3] (iodides)

Product	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	mp(°C)	Yield (%)
[3q]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	108-109	58
[3r]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	122-124	72
[3s]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	142-143	81
[3t]	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	114-116	40

### 3. 実験

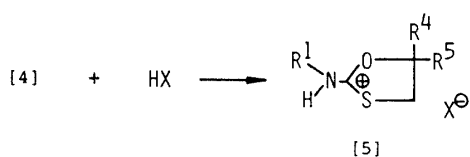
<sup>1</sup>HNMR スペクトルは日本電子 MH-100型を用い、TMS を内部標準として測定した。IR スペクトルは日本分光 IR-A 型を用いて測定した。融点や沸点はすべて補正していない値である。

Table 6 Spectral data of [3q-t]

Compd.	IR (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> HNMR
	$\nu_{C=N}$	$\delta$ (ppm, in D <sub>2</sub> O)
[3p]	1650	1.62 (3H, d, J=5Hz, CH <sub>3</sub> ), 3.24 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.55, 3.86 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 5.86 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).
[3r]	1650	3.40 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.94, 4.16 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =6Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.14 (2H, d, J=4Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 5.78 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).
[3s]	1660	1.75 (3H, s, CCH <sub>3</sub> ), 3.23 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 3.72, 3.92 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 3.92 (2H, s, CH <sub>2</sub> Cl).
[3t]	1640	1.36 (3H, m, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.40 (3H, s, NCH <sub>3</sub> ), 3.76 (2H, m, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.95, 4.16 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =9Hz, J <sub>BC</sub> =8Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.16 (2H, d, J=4Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 5.78 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).

Table 7 Syntheses of [5]

Product	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X <sup>-</sup>	mp(°C)	Yield (%)
[5a]	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	Cl <sup>-</sup>	152-153	65
[5b]	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> Cl	Br <sup>-</sup>	148-149	54
[5c]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	Br <sup>-</sup>	132-134	61



Scheme 5

Table 8 Spectral data of [5]

Compd.	IR (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> HNMR
	$\nu_{C=N, H-N=}$	$\delta$ (ppm, in D <sub>2</sub> O)
[5a]	1650 2600	3.20 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.91, 4.20 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.14 (2H, d, J=4Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 5.77 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).
[5b]	1650 2700	3.12 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.90, 4.16 (2H, two dd, J <sub>AB</sub> =12Hz, J <sub>AC</sub> =8Hz, J <sub>BC</sub> =7Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 4.16 (2H, d, J=4Hz, CH <sub>2</sub> Cl), 5.76 (1H, m, CH <sub>C</sub> ).
[5c]	1650 2700	1.76 (3H, s, CCH <sub>3</sub> ), 3.06 (3H, s, NCH <sub>3</sub> ), 3.70, 3.89 (2H, two d, J <sub>AB</sub> =12Hz, SCH <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ), 3.95 (2H, s, CH <sub>2</sub> Cl).

### 3.1 5-クロロメチル-2-ジメチルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=パークロレート [3c]

[3a] ~ [3p] の代表例として, [3c] の合成法を述べる. 原料としては2-シアノエチル *N,N*-ジメチルジチオカルバメート [1'] を選んだ. [1'] は Harman の方法<sup>1)</sup>に従って合成した. すなわち, ナトリウム *N,N*-ジメチルジチオカルバメート (14.3g, 0.1mol) を水 (20 ml) にとかし, アクリロニトリル (5.3g, 0.1mol) を 30°C 以下に温度を保ちながら滴下する. 滴下後水浴中で4時間攪拌し, 生成した油状物をベンゼンで抽出する. ついで無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後, 加熱濃縮してベンゼンを留去し, 冷却して結晶させ, メタノールから再結晶して, [1'] の白色結晶 9.1g, (52%) を得た. mp 42-3°C, bp 138-140°C/3mmHg. IR: 2250cm<sup>-1</sup> (C◆N), <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>): δ3.40 (6H, d, J=18Hz, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84 (2H, t, J=6Hz, S-CH<sub>2</sub>), 3.48 (2H, t, J=6Hz, CH<sub>2</sub>-CN).

つぎにこの [1'] (7.0g, 0.04mol) のエーテル (20 ml) 溶液を 20°C 以下に氷冷しておき, 攪拌しつつ1-クロロ-2, 3-エポキシプロパン (3.8g, 0.04mol) を加えた. ついでこの混合物に攪拌下過塩素酸水溶液 (60%) (6.4g, 0.04mol) を徐々に滴下した. このさいかなり発熱するので, 氷冷して温度が 20°C 以上に上らないように注意した. 滴下終了後なお水浴中で1時間攪拌したのち, この反応混合物にエーテルを加えて, エーテル可溶の末反応物と副生成物の2-シアノエチルチオールを除去した. エーテル不溶の油状物は結晶化する. この結晶を口別しエーテルで数度洗ったのち, メタノールから再結晶して白色結晶の [3c] をえた. mp 80-82°C, 8.2g (70%). IR および <sup>1</sup>HNMR データは Table 2 に示す.

### 3.2 5-クロロメチル-2-(*N*-メチルイミノ)-1, 3-オキサチオラン [4c]

[4] の代表例として [4c] の合成法を述べる. 2-シアノエチル *N*-メチルジチオカルバメート (8 g, 0.05 mol) をエーテル (30ml) にとかし, これに1-クロロ-2, 3-エポキシプロパン (4.6g, 0.05mol) を加えた. この混合物を攪拌下 20°C 以下に氷冷しておき, ついで過塩素酸水溶液 (60%) (8.4g, 0.05mol) を徐々に滴下した. このさい 20°C 以上に反応物の温度が上昇しないように注意した. 滴下終了後さらに1時間攪拌したのち, この反応物にエーテルを加えて, エーテル可溶の末反応物と副生成物の2-シアノエチルチオールを除去した. エーテル不溶の油状物を取り出し, 数回エーテルで洗っ

たのち, この油状物に水冷下水酸化ナトリウム (3 g, 0.075mol) の水 (12ml) 溶液を滴下した. 全部滴下したのち, 室温で1時間攪拌し, 生成した上層の油状物をエーテルで抽出した. このエーテル溶液を無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥後口過し, 口液を濃縮した. 残留物は減圧蒸溜して無色透明の油状物の [4c] を得た. bp 75-76°C/2mmHg, 6.2g, (64%). IR および <sup>1</sup>HNMR データは Table 4 に示した.

### 3.3 5-クロロメチル-5-メチル-2-ジメチルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=ヨージド [3s]

[4] とヨウ化アルキルとの反応で得られる [3q] ~ [3t] の代表例として [3s] の合成法を述べる. 5-クロロメチル-5-メチル-2-(*N*-メチルイミノ)-1, 3-オキサチオラン [4d] (bp 84-86°C/3mmHg) の油状物 (1.77g, 0.01mol) をエーテル (10ml) にとかし, ヨウ化メチル (1.42g, 0.01mol) のエーテル (15ml) 溶液を, 20°C 以上に温度が上らないように冷却して徐々に滴下した. ついで水浴中で30分攪拌すると [3s] の結晶が析出する. これを口取し, エーテルで数回洗ったのちメタノールから再結晶した. 黄色結晶, mp 142-143°C, 2.5g (81%), IR および <sup>1</sup>HNMR データは Table 6 に示した.

### 3.4 5-クロロメチル-2-メチルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=プロミド [5b]

2-アルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩 [5] の代表例として [5b] の合成法を述べる. 化合物 [4c] (1.1g, 0.0066mol) をエーテル (10ml) にとかし, これに臭化水素酸 (47%) (0.54g, 0.0066mol) を加えた. 室温で30分攪拌すると白色結晶の [5b] が析出する. これを口別し, エーテルで数回洗ったのち, メタノールから再結晶した. mp 148-149°C, 0.9g (54%). IR および <sup>1</sup>HNMR データは Table 8 に示した.

#### 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7報)" とする.
- 2) 前報 (第6報), 藤崎静男, 西 透, 西田晶子, 梶返昭二: 山口大学工学部研究報告, **38**, 287 (1988).
- 3) 中井 武: 有合成, **28**, 708 (1970).
- 4) 大河原信, 平谷和久: 化学の領域, **26**, 25 (1972).
- 5) S. Fujisaki, T. Nishi, A. Nishida, and S. Kajigae-shi: Tech. Rep. Yamaguchi Univ., **4**, 71 (1987).
- 6) 藤崎静男, 西 透, 西田晶子, 梶返昭二: 山口大学工学部研究報告, **38**, 287 (1988).

- 7) J. V. Braun, Ber., **35**, 3368 (1902).  
8) G. Ottmann, G. H. Hofmann, and H. Hooks : Jr.,  
Synthesis, **1969**, 136.  
9) H. Drom, M. Schuett, and H. Welfle : C. A., **63**, 11570  
(1965).  
10) C. C. Price and P. F. Kirk : J. Am Chem. Soc., **75**,  
2396 (1953).  
11) M. W. Harman : US Patent, 2, 413, 917 (1947), C. A.,  
**41**, 2446 (1947).

(平成元年10月14日受理)