

2-ジアルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム塩の反応¹⁾²⁾

藤崎 静 男*・花田 和 行**・西田 晶 子*
梶 返 昭 二*

Reaction of 2-Dialkylamino-1, 3-oxathioran-2-ylum Salts
with Nucleophilic Reagents

Shizuo FUJISAKI, Kazuyuki HANADA, Akiko NISHIDA
and Shoji KAJIGAESHI

Abstract

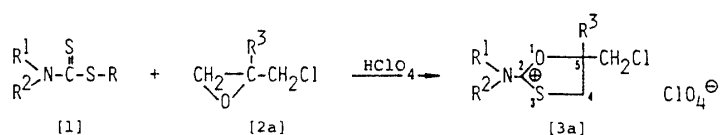
Reactions of 2-dialkylamino-1, 3-oxathioran-2-ylum prechlorates [3], five-membered ring's trihetero-substituted carbonium salts, with several nucleophiles were carried out. As the results of these treatments, it turned out that [3] had ambident properties, and 2-position of [3] became hard electrophilic center and 5-position of [3] became soft electrophilic center. That is, hard bases such as hydroxide ion, alkoxide ion, and acetoxide ion attacked upon the 2-position, and soft bases such as *p*-tolylmercaptide ion, *N,N*-dimethyldithiocarbamate ion, isocyanate ion, and cyanide ion attacked upon the 5-position according to the HASB-Rule. Furthermore, aniline, moderate base, attacked upon the 2-position.

1. 緒 言

さきに我々は、アルキル *N,N*-ジアルキルジチオカバメート [1] と種々のエポキシ化合物 [2] とを過塩素酸存在下で反応させて、環状の N, O, S 系トリヘテロ置換カルボニウム塩である 2-ジアルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=パークロレート [3] が生成し、さらに 2-(*N*-アルキルイミノ)-1, 3-オキサチオラン誘導体とヨウ化アルキルとから、2-ジアルキルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=ヨージド [4] の得られることを報告した²⁾。このたび我々は [3] をとり上げ、これらと種々の求核試薬との反応をおこなったので、結果を報告する。

2. 結果と考察

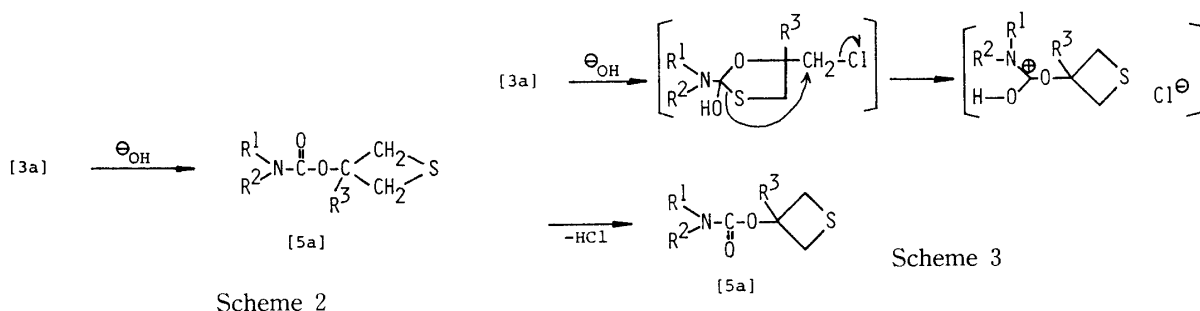
2.1 [3] と水酸化物イオンとの反応



Scheme 1

*工業化学科

**大学院工業化学専攻 (現, 大日精化工業(株))

Table 1 Preparation of [5a] from [3a] with OH⁻ and their spectral data

Product	R ¹	R ²	R ³	bp (°C/mmHg)	Yield (%)	IR(cm ⁻¹) $\nu_{C=O}$	¹ HNMR
							δ (ppm, in CDCl ₃)
[5a-1]	CH ₃	CH ₃	H	70-71/3	87	1700	2.86 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.28, 3.40 (4H, two d, J=8Hz, CH ₂ SCH ₂), 5.44 (1H, q, J=8Hz, CH).
[5a-2]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	65-67/3	82	1710	1.84 (3H, s, CH ₃), 2.86 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.00, 3.64 (4H, two d, J=10Hz, CH ₂ SCH ₂).
[5a-3]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	78-80/3	80	1680	1.10 (6H, t, J=6Hz, 2CH ₃), 3.10 (4H, q, J=6Hz, 2CH ₂), 3.34, 3.50 (4H, two d, J=8Hz, CH ₂ SCH ₂), 5.48 (1H, q, J=8Hz, CH).
[5a-4]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	75-77/3	68	1680	1.10 (6H, t, J=6Hz, 2CH ₃), 1.80 (3H, s, CH ₃), 3.16 (4H, q, J=6Hz, 2CH ₂), 2.98, 3.62 (4H, two d, J=10Hz, CH ₂ SCH ₂).
[5a-5]	(CH ₂) ₄		H	102-104/3	75	1700	1.87 (4H, m, 2CH ₂), 3.34 (4H, m, CH ₂ NCH ₂), 3.30, 3.52 (4H, q, J=8Hz, CH ₂ SCH ₂), 5.57 (1H, q, J=8Hz, CH).
[5a-6]	(CH ₂) ₄		CH ₃	91-92/3	77	1690	1.78 (3H, s, CH ₃), 1.78 (4H, m, 2CH ₂), 3.04, 3.66 (4H, two d, J=10Hz, CH ₂ SCH ₂), 3.26 (4H, m, CH ₂ NCH ₂).
[5a-7]	(CH ₂) ₅		H	100-101/3	76	1700	1.54 (6H, br.s, 3CH ₂), 3.33 (4H, br.s, CH ₂ NCH ₂), 3.28, 3.44 (4H, two d, J=8Hz, CH ₂ SCH ₂), 5.46 (1H, q, J=8Hz, CH).
[5a-8]	(CH ₂) ₅		CH ₃	88-89/3	78	1690	1.57 (6H, br.s, 3CH ₂), 1.82 (3H, s, CH ₃), 2.98, 3.13 (4H, two d, J=10Hz, CH ₂ SCH ₂), 3.34 (4H, m, CH ₂ NCH ₂).

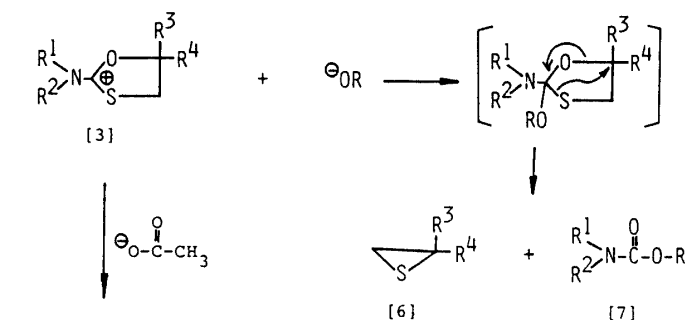
図式 3 に示すように、水酸化物イオンが 2 位のカルボニウムイオンを攻撃したのち開環し、得られたチオアルコキシドイオンが 5 位のクロロメチル炭素を求核攻撃してチエタン骨格を形成する。

2.2 [3]とアルコキシドイオンおよび酢酸イオンとの反応

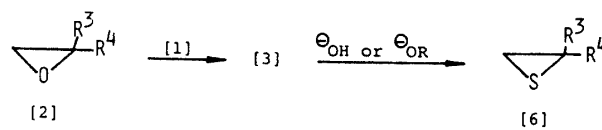
[3] をアルコール中ナトリウムアルコキシドと室温で 30 分間反応させると、チイラン [6] とカルバミン酸

エステル [7] が生成した。また [3] に酢酸カリウムを室温で作用させると、同じく [6] が得られた。反応を図式 4 に示す。[3] にアルコキシドを作用させて得られる [6] および [7] を Table 2—1 に示した。

なおこの場合、誘導体 [3] において R⁴=CH₂Cl 以外の置換基のものでは、アルコキシドイオンや水酸化物イオンによりすべて [6] が生成することから、上記反応を利用して、エポキシド体 [2] をチイラン体 [6] へ変換することが可能となる⁷⁾ (図式 5)。



Scheme 4



Scheme 5

Table 2-2 Preparation of [6] from [3] with potassium acetate

Product	R ³	R ⁴	bp(°C/mmHg)	Yield (%)
[6a]	H	CH ₃	76-77/760	53
[6b]	H	CH ₂ Cl	31-34/11	48
[6c]	CH ₃	CH ₂ Cl	30-31/13	61

Table 2-1 Preparation of [6] and [7] from [3] with alkoxides

Product	R ¹	R ²	R	R ³	R ⁴	bp(°C/mmHg)	IR(cm ⁻¹) ν _{C=O}	Yield (%)	'HNMR
									δ (ppm, in CDCl ₃)
[6a]	—	—	—	H	CH ₃	76-77/760		45	1.50 (3H, d, J=6Hz, CH ₃), 2.01, 2.39 (2H, two d, J _{AC} =6Hz, J _{BC} =7Hz, SCH _A H _B), 3.34 (1H, m, CH _C).
[6b]	—	—	—	H	CH ₂ Cl	31-34/11 (138-139/ 760 ⁹⁾)		51	2.33, 2.64 (2H, two dd, J _{AC} =J _{BC} =6Hz, J _{AB} =2Hz, SCH _A H _B), 3.28 (2H, m, CH ₂ Cl), 3.96 (1H, m, CH _C).
[6c]	—	—	—	CH ₃	CH ₂ Cl	30-32/13		48	1.70 (3H, s, CH ₃), 2.42, 2.44 (2H, two d, J _{AB} =1Hz, SCH _A H _B), 3.34, 3.38 (2H, two d, J _{CD} =10Hz, CH _C H ₃ Cl).
[6d]	—	—	—	H	C ₆ H ₅	44-45/2		68	2.46, 2.49 (2H, two dd, J _{AB} =1Hz, J _{AC} =5Hz, J _{BC} =4Hz, SCH _A H _B), 3.69 (1H, dd, J _{AC} =5Hz, J _{BC} =4Hz, CH _C), 7.12 (5H, s, H _{arom.}).
[7a]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	—	42-43/23 (131/760 ⁴⁾)	1700	51	2.92 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.69 (3H, s, OCH ₃).
[7b]	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	—	—	33-34/18 (147/760 ⁵⁾)	1700	66	1.11 (3H, t, J=7Hz, CH ₃), 2.85 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 4.03 (2H, q, J=7Hz, CH ₂).
[7c]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	—	—	122-124 (67-36/30)	1680	72	1.12 (6H, t, J=6Hz, 2CH ₃), 3.14 (4H, q, J=6Hz, 2CH ₂), 3.60 (3H, s, OCH ₃).
[7d]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	—	66-68/19 (63/14 ⁶⁾)	1690	67	1.16 (9H, m, 3CH ₂), 3.20 (4H, q, J=8 Hz, 2CH ₂), 4.20 (2H, q, J=8Hz, OCH ₂).
[7e]	(CH ₂) ₅	—	CH ₃	—	—	43-44/3	1700	89	1.57 (6H, br.s, 3CH ₂), 3.36 (4H, m, CH ₂ NCH ₂), 3.60 (3H s, OCH ₃).

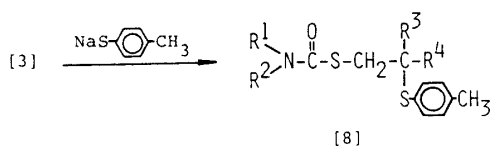
つぎに [3] に室温で酢酸イオンを作用させて [6] が得られた結果を Table 2-2 に示した。

2.3 [3]とナトリウム=*p*-トリルメルカプチドとの反応

[3] にアルコール中ナトリウム=*p*-トリルメルカプチドを室温で約30分間反応させると、2-置換2-(*p*-トリルチオ)エチル=*N*, *N*-ジメチルチオールカルバメート [8] が高収率で得られた (図式6)。結果を Table 3 に示した。[8] は、[3] の5位炭素に *p*-トリルメルカプチドイオンが攻撃して得られる開環生成物である。

2.4 [3]とナトリウム=*N*, *N*-ジメチルジチオカルバメートとの反応

[3] をアセトニトリル (またはメタノール) 中、ナトリウム=*N*, *N*-ジメチルジチオカルバメートと室温で約1時間反応させたところ、前述の場合と同じく、カルバメートイオンが[3]の5位炭素を攻撃して開環し、2-(*N*, *N*-ジメチルチオカルバモイルチオ)エチル=*N*, *N*-ジアルキルチオールカルバメート [9] が高収率で得られた (図式7)。結果を Table 4 にまとめた。



Scheme 6

Table 3 Preparation of [8] from [3] with sodium *p*-tolylmercaptides

Product	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C) or bp(°C/mmHg)	Yield (%)	IR(cm ⁻¹) ν _{C=O}	¹ HNMR δ (ppm, in CDCl ₃)
[8a]	CH ₃	CH ₃	H	H	178-180/4	88	1640	2.28 (3H, s, CH ₃), 2.92 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.05 (4H, s, CH ₂), 7.10 (4H, m, H _{arom.}).
[8b]	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	83-85	90	1640	2.32 (3H, s, CH ₃), 2.90 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.50, 3.82 (2H, two dd, J _{AB} =14Hz, J _{AC} =10Hz, J _{BC} =6Hz, SCH _A H _B), 4.98 (1H, dd, J _{CA} =10Hz, J _{BC} =6Hz, CH _C), 7.52 (9H, m, H _{arom.}).
[8c]	(CH ₂) ₅		H	C ₆ H ₅	94-95	75	1640	1.60 (6H, br.s, 3CH ₂), 2.32 (3H, s, CH ₃), 3.42 (4H, m, CH ₂ NCH ₂), 3.28, 3.70 (2H, two dd, J _{AB} =12Hz, J _{AC} =10Hz, J _{BC} =6Hz, SCH _A CH _B), 4.76 (1H, dd, J _{AC} =10Hz, J _{CB} =6Hz, CH _C), 7.20 (9H, m, H _{arom.}).

つぎに5位にクロロメチル基をもつ [3a] とナトリウム=*N*, *N*-ジメチルジチオカルバメートとの反応では、2, 3-(トリチオカルボナート)プロピル=*N*, *N*-ジメチルジチオカルバメート [10] が得られた (図式8)。この反応の機構を図式9に示す。

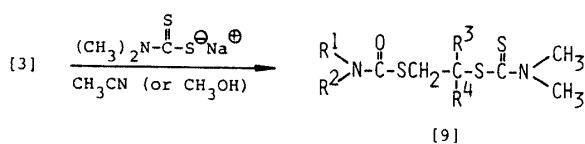
[10] はまた、2-クロロメチルチイランにジエチルアミン存在下、二酸化炭素と反応させ、ついでこれにナトリウム=*N*, *N*-ジメチルジチオカルバメートを作用させても得られた。すなわち、上述の機構のように、[3a] にナトリウム=*N*, *N*-ジメチルジチオカルバメートを作用させて [10] が得られる反応は、中間体1-クロロ-2, 3-(トリチオカルボナート)プロパン [11] を経て進むことが推察される (図式10)。

2.5 [3]とチオシアン酸イオンとの反応

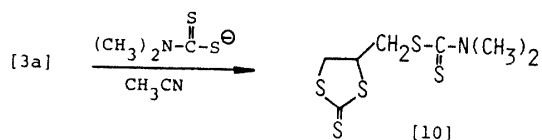
[3] をアセトニトリル (またはDMF) 中で、チオシアン酸ナトリウム (またはチオシアン酸アンモン) と50~60°Cで約2時間反応させると、同じく [3] の5位炭素をチオシアン酸イオンが求核攻撃して開環した生成物2-チオシアナートエチル=*N*, *N*-ジアルキルチオールカルバメート [12] が得られた (図式11)。結果を Table 5 にまとめた。

2.6 [3]とシアンイオンとの反応

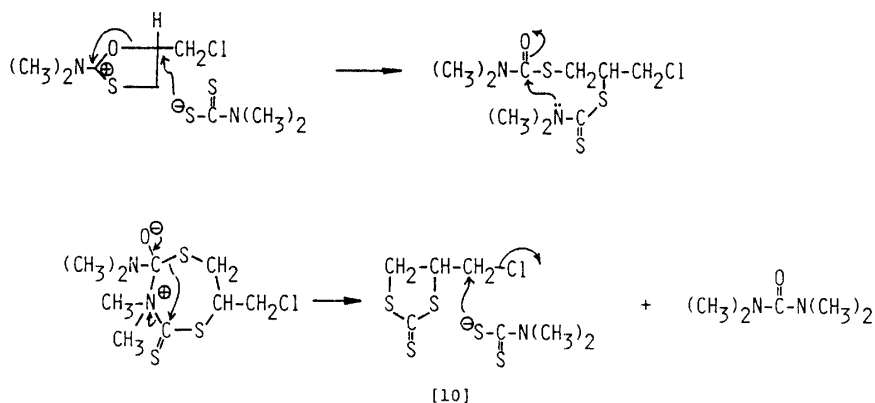
[3] をアセトニトリル (またはDMF) 中で、シアン化ナトリウム (またはシアン化カリウム) と60~70°Cの温度で約2時間反応させると、同じくシアンイオン



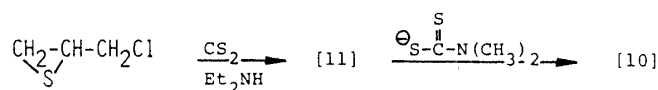
Scheme 7



Scheme 8



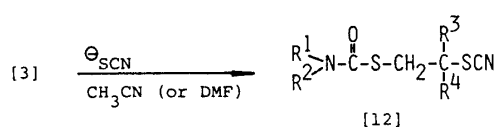
Scheme 9



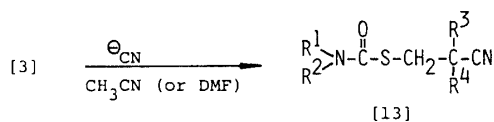
Scheme 10

Table 4 Preparation of [9] from [3] with sodium *N,N*-dimethyldithiocarbamates

Product	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C) or bp(°C/mmHg)	Yield (%)	IR(cm ⁻¹) ν _{C=O}	¹ HNMR δ (ppm, in CDCl ₃)
[9a]	CH ₃	CH ₃	H	H	137-138	72	1640	2.98 (6H, s, CON(CH ₃) ₂), 3.16 (2H, t, J=7Hz, SC-SCH ₂), 3.40 (6H, s, CSN(CH ₃) ₂), 3.48 (2H, t, J=7Hz, COSCH ₂).
[9b]	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	176-178/3	68	1640	1.43 (3H, d, J=3Hz, CH ₃), 3.01 (6H, s, CO-N(CH ₃) ₂), 3.37 (2H, m, SCH ₂), 3.46 (6H, s, CS-N(CH ₃) ₂), 4.03 (1H, m, CH).
[9c]	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	150-151	76	1640	2.94 (6H, s, CO-N(CH ₃) ₂), 3.28, 3.46 (6H, two s, CS-N(CH ₃) ₂), 3.92 (2H, d, J=8Hz, CH ₂), 4.91 (1H, t, J=8Hz, CH), 7.28 (5H, m, H _{arom.}).



Scheme 11



Scheme 12

Table 5 Preparation of [12] from [3] with sodium thiocyanate

Product	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C) or bp(°C/mmHg)	Yield (%)	IR(cm ⁻¹). ν _{C=O,SCN}	¹ HNMR δ (ppm, in CDCl ₃)
[12a]	CH ₃	CH ₃	H	H	108–111/3	62	1640 2130	2.96 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.20 (4H, s, CH ₂ CH ₂).
[12b]	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	109–111/3	77	1640 2130	1.59 (3H, d, J=6Hz, CH ₃), 3.00 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.20 (2H, m, CH ₂), 3.46 (1H, m, CH).
[12c]	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	68–69	69	1640 2140	2.94 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.69 (2H, two dd, J _{AB} =12Hz, J _{AC} =9Hz, J _{BC} =5Hz, SCH _A H _B), 4.78 (1H, dd, J _{CA} =9Hz, J _{CB} =5Hz, CH _C), 7.32 (5H, m, H _{arom.}).

Table 6 Preparation of [13] from [3] with sodium cyanide

Product	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	bp (°C/mmHg)	Yield (%)	IR(cm ⁻¹). ν _{C=O,C=N}	¹ HNMR δ (ppm, in CDCl ₃)
[13a]	CH ₃	CH ₃	H	H	92–93/3	68	1640 2240	2.71 (2H, t, J=6Hz, SCH ₂), 2.98 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 3.08 (2H, t, J=6Hz, CH ₂ CN).
[13b]	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	–a)	40	1680 2180	1.26 (3H, d, J=5Hz, CH ₃), 2.64 (2H, m, SCH ₂), 2.76 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 4.60 (1H, m, CH).
[13c]	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ Cl	–a)	52	1680 2180	2.84 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 2.98 (2H, m, SCH ₂), 3.72 (2H, d, J=4Hz, CH ₂ Cl), 4.94 (1H, m, CH).

a) Product was decomposed on distillation.

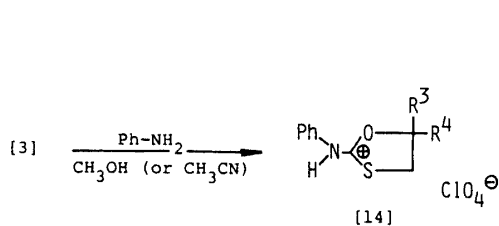
が [3] の 5 位炭素を求核攻撃して開環した生成物 2-シアノエチル=N, N-ジアルキルチオールカルバメート [13] が得られた (図式12)。結果を Table 6 に示す。

2.7 [3] とアニリンとの反応

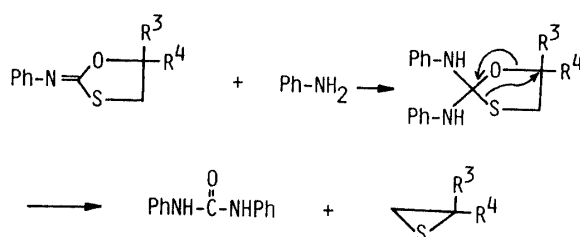
[3] をメタノール (またはアセトニトリル) 中でア

ニリンと 50~60°C で約 1 時間反応させると, [3] のアミノ交換⁹⁾した 2-フェニルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=パークロレート [14] が得られた。(図式13)。結果を Table 7 に示す。

なお, R³, R⁴が, R³=H, R⁴=H; R³=H, R⁴=CH₃; R³=H, R⁴=C₆H₅などの場合, [3] とアニリンとの反



Scheme 13



Scheme 14

Table 7 Preparation of [14] from [3] with aniline

Product	R ³	R ⁴	mp(°C)	Yield (%)	IR(cm ⁻¹) ν _{C=O}	¹ HNMR δ (ppm, in CDCl ₃)
[14a]	H	CH ₂ Cl	69-71	66	1640	3.31, 3.34 (2H, two dd, J _{AB} =12Hz, J _{AC} =7Hz, J _{BC} =6Hz, SCH _A H _B), 3.72 (2H, m, CH ₂ Cl), 4.74 (5H, m, H _{arom.}).
[14b]	CH ₃	CH ₂ Cl	47-49	72	1650	1.67 (3H, s, CH ₃), 3.19, 3.55 (2H, two d, J _{AB} =12Hz, SCH _A H _B), 3.63, 3.83 (2H, two d, J _{CD} =11Hz, CH _C H _D Cl), 7.11 (5H, m, H _{arom.}).

応では、相当する [14] は単離できず、さらに反応が進んで、それぞれ相当するチイランとジフェニル尿素が得られた (図式14)。

3. 実験

¹HNMR 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。

3.1 [3] と水酸化イオンとの反応

代表例として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 [3a-1] とアルカリ水溶液との反応について述べる。[3a-1] の結晶 (13.9g, 0.05mol) を水 (20ml) にとかし、これに水酸化ナトリウム (6 g, 0.15mol) の水 (16ml) の溶液を滴下した。ついで40—50°Cの湯浴中で約2時間攪拌し、生成した油状物をエーテルで抽出した。エーテル溶液は水洗後無水の MgSO₄ で乾燥した。ついでエーテルを留去したのち残留物を減圧蒸留して3-チアシクロブチル *N, N*-ジメチルカルバメート [5a-1] を得た。無色透明な油状物, bp70-71°C/3mmHg, 7.0g (87%)。IR および¹HNMR データは Table 1 に示す。

3.2 [3] とアルコキシドイオンとの反応

代表例として5-クロロメチル-2-ピロリジノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=パークロレート [3a-7] とメトキシドイオンとの反応について述べる。[3a-7] の白色結晶 (7 g, 0.025mol) をメタノール (10ml) にとかし、これに金属ナトリウムとメタノールより調製したナトリウムメトキシドのメタノール (10ml) 溶液を滴下した。このとき反応温度が30°C以上にならないように注意した。滴下終了後室温で30分間攪拌したのち、この反応物を冷水中にかけ、生成した油状物をエーテルで抽出した。エーテル溶液は水洗後無水 MgSO₄ で乾燥し、エーテルを留去した残留物を減圧蒸留して油状の1-クロロ-2, 3-エピチオプロパン [6b] および *N, N*-ペンタメチレンカルバミン酸メチル [7e] を得た。[6b]; bp 31-34°C/11mmHg (Lit.³⁾ 138-139°C/760mmHg), 1.3g (51%)。[7e]; bp 43-44°C/3mmHg, 3.2g (89%)。[6b] および [7e] の¹HNMR データは Table 1 に示す。

3.3 [3] と酢酸イオンとの反応

代表例として [3a-1] と酢酸カリウムとの反応について述べる。[3a-1] の結晶 (5.6g, 0.02mol) をメタノール (10ml) にとかし、これに酢酸カリウム (1.96 g, 0.02mol) のメタノール (10ml) 溶液を加えた。室温で約3時間攪拌したのち反応物を冷水中へ注いだ。

生成した油状物をエーテルで抽出し、水洗、乾燥（無水 MgSO₄）後、エーテルを留去した。残留物は減圧蒸留して [6b] を得た、bp 31-34°C/11mmHg, 1.1g (48%)。

3.4 [3]とナトリウム=*p*-トリメルカプチドとの反応

代表例として5-フェニル-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 [3b] とナトリウム=*p*-トリメルカプチドとの反応について述べる。[3b] の白色結晶 (8.7g, 0.03mol) をメタノール (30ml) にとかし、これに金属ナトリウム (0.69g, 0.03mol) と *p*-チオクレゾール (3.72g, 0.03mol) とから調製したナトリウム=*p*-トリメルカプチドのメタノール (20ml) の溶液を滴下した。このとき発熱するので液温を30°C以上に上らぬように注意した。滴下後室温で約30分間攪拌したのち反応物を冷水中へ注いだ。生成した油状物をエーテルで抽出し、10%NaOH 溶液で洗ったのち、水洗、乾燥（無水 MgSO₄）し、エーテルを留去した。残留物は冷却すると結晶化する。これをメタノールから再結晶して2-フェニル-2-(*p*-トリメルチオ)エチル *N, N*-ジメチルチオールカルバメート [8b] を得た。白色結晶, mp 83-85°C, 8.9g (90%)。IR および¹HNMR データは Table 3 に示した。

3.5 [3]とナトリウム=*N, N*-ジメチルジチオカルバメートとの反応

代表例として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] とナトリウム=*N, N*-ジメチオカルバメートとの反応について述べる。[3c] の結晶 (3.0g, 0.013mol) をアセトニトリル (10ml) にとかし、これにナトリウム=*N, N*-ジメチルジチオカルバメートの結晶 (1.86g, 0.013mol) を加え、懸濁のまま攪拌した。このとき発熱するので、内容物は氷冷して30°C以下に保った。1時間攪拌後反応物を冷水中に注ぐと結晶が析出する。これを口別し、水洗し、メタノールから再結晶して、*N, N*-ジメチルチオカルバモイルチオエチル *N, N*-ジメチルチオールカルバメート [9a] を得た。淡黄色結晶, mp 137-138°C, 2.3g (72%)。IR および¹HNMR データは Table 3 に示した。

3.6 [3a-1]とナトリウム=*N, N*-ジメチルジチオカルバメートとの反応

[3a-1] (2.8g, 0.01mol) をアセトニトリル (20ml) にとかし、これにナトリウム=*N, N*-ジメチルジチオ

カルバメート (2.86g) を加えて加熱還流した。12時間後反応混合物を冷水中へ注ぎ、生成した油状物をクロロホルムで抽出し、水洗、乾燥（無水 MgSO₄）した。ついで濃縮してクロロホルムを留去したのち残留物を冷却すると結晶化する。これをメタノールから再結晶して2, 3-(トリチオカルボナート)プロピル=*N, N*-ジメチルジチオカルバメート [10] を得た。黄色結晶, mp 96-97°C, 1.6g (60%)。¹HNMR (CDCl₃) ; 3.37 (3H, s, N-CH₃), 3.52 (3H, s, N-CH₃), 3.78 (2H, d, J=7Hz, CH₂-SCS-), 3.83 (1H, dd, J_{AC}=6Hz, J_{AB}=12Hz, S-CH_AH_B), 4.11 (1H, dd, J_{BC}=7Hz, J_{AB}=12Hz S-CH_AH_B), 4.73 (1H, m, CH)。

3.7 [3]とチオシアン酸イオンとの反応

代表例として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=パークロレート [3d] とチオシアン酸アンモニウムとの反応について述べる。[3d] の結晶 (2.95g, 0.012mol) を DMF (10ml) にとかした溶液に、チオシアン酸アンモニウム塩の結晶 (0.19g, 0.012mol) を加え、60°Cで懸濁の状態に攪拌した。約2時間攪拌したのち反応混合物を冷水中へ注いだ。生成した油状物をエーテルで抽出し、水洗、乾燥（無水 MgSO₄）後、エーテルを留去した。残留物を減圧蒸留して2-メチル-2-チオシアネートエチル *N, N*-ジメチルチオールカルバメート [12b] を得た。無色透明の油状物, bp 109-111°C/3mmHg, 1.9g (77%)。IR および¹HNMR データは Table 5 に示した。

3.8 [3]とシアンイオンとの反応

代表例として [3c] とシアンイオンとの反応について述べる。[3c] の結晶 (3.00g, 0.01mol) をアセトニトリル (10ml) にとかし、これにシアン化ナトリウム (0.64g, 0.013mol) を加え、60°Cで懸濁の状態のまま、攪拌した。約2時間攪拌したのち、反応混合物を冷水中へ注いだ。生成した油状物をエーテルで抽出し、水洗、乾燥（無水 MgSO₄）後、エーテルを留去した。残留物は減圧蒸留して2-シアノエチル *N, N*-ジメチルチオールカルバメート [13a] を得た。無色透明の油状物 bp 92-93°C/3mmHg, 1.2g (68%)。IR および¹HNMR データは Table 6 に示した。

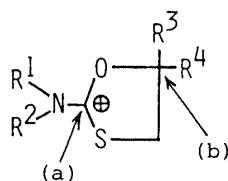
3.9 [3]とアニリンとの反応

代表例として [3a-1] とアニリンとの反応について述べる。[3a-1] の結晶 (8.4g, 0.03mol) をメタノール (10ml) にとかし、これにアニリン (2.8g, 0.03mol) を室温で滴下した。ついで50—60°Cの湯浴中で約1時

間反応させた。この反応混合物を冷水中へ注ぎ、生成した油状物をエーテルで抽出し、水洗、乾燥（無水 MgSO_4 ）後、エーテルを留去した。残留物は冷却すると結晶化する。これをメタノールから再結晶して、5-クロロメチル-2-フェニルアミノ-1, 3-オキサチオラン-2-イリウム=パークロレート [14a] を得た。白色結晶, mp 69-71°C, 4.5g (66%), IR および ^1H NMR データは Table 7 に示した。

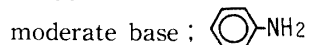
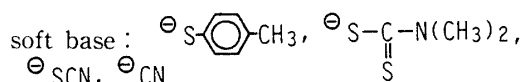
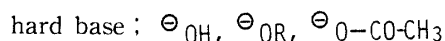
4. 結 論

以上のように、[3]と種々の求核試薬との反応から、誘導体 [3] は、種々の求核試薬に対して反応点が異なるという、アンビデント (ambident) 性をもつことが判明した。すなわち、Pearson の HSAB 則⁹⁾に従えば、2 位 (a) は硬い求電子中心 (hard electrophilic center), つまり hard acid の性質をもつ反応中心で、5 位 (b) は軟い求電子中心 (soft electrophilic center)



Scheme 15

つまり soft acid の性質をもつ反応中心である。このたび [3] との反応に使用した種々の求核試薬を HSAB 則によって分類すると、



実験結果は、hard base は hard acid の性質をも

つ反応点 a を攻撃し soft base は soft acid の性質をもつ反応点 b を攻撃して反応が進行したおり、HSAB 則によく合致した結果が得られた。なお、moderate base のアニリンは、a を攻撃していることが判明した。

さらにまた、これらの反応で、5 位に置換されたクロロメチル基が第 3 の反応点として利用可能なことも判明した。

総括すると、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] は、種々の塩基に対して興味ある反応性を示すとともに、これらの反応で、種々のチイラン化合物、チエタン化合物、環状トリチオカルボナート化合物、カルバミン酸エステル、チオールカルバメート化合物などが得られたことから、これらの誘導体を合成する新しい出発物質として用い得ることが明らかとなった。

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 8 報)”とする。
- 2) 前報 (第 7 報), 藤崎静男, 花田和行, 西田晶子, 梶返昭二, 山口大学工学部研究報告, **40**, 241 (1990)
- 3) C. C. J. Culvener, W. Davies, and K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 1050.
- 4) Schreiner, *J. Prakt. chem.*, **21**, 126 (1880).
- 5) Hantzsch and Saner, *Ann.*, **299**, 85 (1898).
- 6) V. Braun, *Ber.*, **36**, 2287 (1903).
- 7) エポキシドをチイランへ変換する一つの方法として、Ketcham らによりエポキシドにチオ尿素やチオシアン酸イオンを作用させる方法が報告されている。P. Ketcham and V. P. Shah, *J. Org. Chem.*, **28**, 229 (1963).
- 8) T. Nakai and M. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1864 (1970).
- 9) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).

(平成元年10月14日受理)