(日本化学会誌, 1972, p. 780~782)

1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレンのチオール付加物

(1971 年 11 月 4 日 受理)

表 美 守・小松俊彦・小林隆一郎・杉山 登*

カルコンのフェロセン類似体である 1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレン [1] と 4 種のチオール類 (*n*-ペンタン, フェニルメタン, ベンゼン, *p*-トルエンチオール) の付加物 [2] を合成した。対応するカルコンの付加物 [3] と NMR を比較した結果, フェロセニル基の場合とフェニル基の場合とで規則的な変化が見いだされた。すなわち, [2] と [3] における Fc または Ph の α -位と β -位の水素の τ 値につき, $\Delta\tau_\alpha = \tau_{\alpha\text{Fc}} - \tau_{\alpha\text{Ph}}$ および $\Delta\tau_\beta = \tau_{\beta\text{Fc}} - \tau_{\beta\text{Ph}}$ を計算したところ, $\Delta\tau_\alpha$ は 0.05~0.17 ppm であり, $\Delta\tau_\beta$ は脂肪族チオールの場合 -0.13~-0.15 ppm, 芳香族チオールの場合 0.06~0.04 ppm であった。これらの結果を考察し, [2] の分子内に鉄とイオウ両原子間の弱い結合の可能性を推定した。

1 緒 言

カルコンのフェロセン類似体 1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレン [1]¹⁾ に対する求核試薬の反応を検討したところ, チオール類に対してミカエル型の付加反応をすることを見いだした。カルコンに対するチオール類の付加についてはいくつかの報告があるが²⁾, [1] に対するチオール類の付加はこれまでに知られていない。得られた新化合物 [2] の NMR スペクトルを対応するカルコンの付加物と比較したところ興味ある結果を得たので報告する。

[1] [2]

a: R=C₆H₁₁(*n*-)b: R=CH₂C₆H₅c: R=C₆H₅d: R=C₆H₄CH₃(*p*-)

2 結果と考察

フェロセニル基 (Fc) の電子供与性はフェニル基 (Ph) のそれよりも大きいので, [1] はカルコン PhCH=CHCOPh よりも求核付加をしにくいと予想される。実際にアミン類がカルコンに付加することは知られているが³⁾, 同じ条件下で [1] とアミン類を反応させても求核付加は起こらず, 原料が回収された。そこでアミンよりも求核性が高いと考えられるチオールを反応させてみた。化合物 [1] とチオール類をアルカリ触媒の存在下で反応させたところ付加物 [2, a~d] が得られた。別にカルコンに同様なチオールを反応させ, 対応する付加物 [3, a~d] を得た。

付加物 [2] の NMR スペクトルを表 1 に示す。比較のため化合物 [2] および [3] における α -位と β -位の水素の τ 値を表 2 に示す。化合物 [2] と [3] とで置換基の違いが α と β の水

素の化学シフトにどのような影響をもたらすかを調べるため, $\Delta\tau_\alpha = \tau_{\alpha\text{Fc}} - \tau_{\alpha\text{Ph}}$ ($\tau_{\alpha\text{Fc}}$ は [2] の α -位の水素の τ 値, $\tau_{\alpha\text{Ph}}$ は [3] の α -位の水素の τ 値を表わす), および $\Delta\tau_\beta = \tau_{\beta\text{Fc}} - \tau_{\beta\text{Ph}}$ を算出した。

$\Delta\tau_\alpha$ は 0.05~0.17 ppm であり, $\Delta\tau_\beta$ は R によって違い, R が脂肪族の場合は -0.13~-0.15 ppm であるが, R が芳香族の場合は 0.06~0.04 ppm という値を示した。

このような値が現われる理由を考えてみると, 一般にメチンプロトンの化学シフトではメチレンプロトンの化学シフトのようには加成性になり立ちにくいことが知られている。しかし, フェロセン誘導体と対応するベンゼン誘導体を比較した場合, アリール

Table 1 The NMR spectra of compound [2], τ ppm

R	Fc-CH-CH ₂ -CO-Ph [2]					
	Fc-H	α -H	β -H	$J_{\alpha\beta}$ (Hz)	R-H	Ph-H
<i>n</i> -C ₆ H ₁₁	5.86	5.60	6.35	6	7.4~ 7.7 8.3~ 9.3	1.90~ 2.10 2.40~ 2.56
CH ₂ C ₆ H ₅	5.89	5.57	6.38	7	6.32 2.70	1.90~ 2.10 2.33~ 2.57
C ₆ H ₅	5.93 5.90	5.20	6.46	6	2.80	2.13~ 2.20 2.40~ 2.64
C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i> -)	5.89 5.90	5.22	6.45	7	2.62~ 3.05	1.93~ 2.13 2.53~ 2.58

Table 2 The NMR spectra of compounds [2] and [3]

difference, $\Delta\tau_\alpha = \tau_{\alpha\text{Fc}} - \tau_{\alpha\text{Ph}}$, $\Delta\tau_\beta = \tau_{\beta\text{Fc}} - \tau_{\beta\text{Ph}}$

R	Fc-CH-CH ₂ -CO-Ph [2]			Ph-CH-CH ₂ -CO-Ph [3]		
	α -H	β -H		α -H	β -H	
	[2]	[3]	$\Delta\tau_\alpha$	[2]	[3]	$\Delta\tau_\beta$
C ₆ H ₁₁ (<i>n</i> -)	5.60	5.45	0.15	6.35	6.48	-0.13
CH ₂ C ₆ H ₅	5.57	5.52	0.05	6.38	6.53	-0.15
C ₆ H ₅	5.20	5.03	0.17	6.46	6.40	0.06
C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i> -)	5.22	5.10	0.12	6.45	6.41	0.04

* 東京教育大学理学部化学教室, 東京都文京区大塚

1) H. R. Hauser, J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, 22, 906 (1957).2) a) T. Posner, *Ber.*, 35, 809(1902).b) S. Ruhemann, *J. Chem. Soc.*, 87, 461(1905).c) B. H. Nicolet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1098(1935).3) J. Jamber, F. Wildi, *Ber.*, 31, 352(1898).

Table 3 Chemical shifts of α -protons in compound
$$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \rightarrow \text{C}-\text{H}, \text{ Difference, } \Delta\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha\text{Fc}} - \tau_{\alpha\text{Ph}} \\ \diagdown \\ \text{Z} \end{array}$$

X	Y	Z=Fc	Z=Ph	$\Delta\tau_{\alpha}$
H	H	8.04 ^{a)}	7.68 ^{d)}	0.32
H	CH ₃	7.66 ^{b)}	7.32 ^{d)}	0.34
CH ₃	CH ₃	7.41 ^{a)}	7.10 ^{d)}	0.30
H	CH ₂ COC ₆ H ₅	7.25 ^{c)}	6.95 ^{c)}	0.30
H	CH ₂ COCH ₃	7.39	7.12 ^{f)}	0.27

a) R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. Hooz, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 482(1963).b) R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. Hooz, *ibid.*, 37, 53(1964).c) H. Kono, M. Ishige, K. Sakai, M. Shiga, I. Motoyama, K. Hata, *ibid.*, 43, 868(1970).

d) Varian NMR spectra catalog (1962, 1963).

e) J. Massicot, J. P. Marth, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, 1962.f) S. S. Danyluk, *Can. J. Chem.*, 41, 387(1963).

Fig. 1

基の α -位の水素はメチン水素でもメチレン水素でも $\Delta\tau_{\alpha}$ が0.30 ppm とほぼ一定である。このことは表3にまとめたデータからも裏づけられる。

ところが表2のようにチオエーテルの場合には、この差 $\Delta\tau_{\alpha}$ が異常に小さく0.05~0.17 ppm となる。分子模型によると α -水素におよぼすフェロセニル基とフェニル基の立体効果はほとんど同程度とみなせるので、 $\Delta\tau_{\alpha}$ が異常に小さくなる原因は立体的な効果に基づくものではなく、イオウと鉄両原子の相互作用に基づくものではあるまいか。すなわち、 $\text{S}^{\delta-} \cdots \text{Fe}^{\delta+}$ のように弱い結合では図1のような位置に α -水素が固定され、この水素がフェロセニル基による遮蔽をより少なく受けるものと思われる。したがって $\Delta\tau_{\alpha}$ は α -水素が固定されない場合の0.30 ppm より小さくなる。また、 β -水素については、Rがアルキル基であるときは $\Delta\tau_{\beta}$ が-0.13~-0.15 ppm であるのに、アリール基になると+0.06~+0.04 ppm になり、Rによって $\Delta\tau_{\beta}$ が変化することがわかる。この場合、Rがアリールとアルキル基とでは全体としてのコンホメーションがあまり変わらないと仮定し、またベンゾイル基の効果もあまり変わらないと仮定するならば、図1のようにSにベンゼン環が直結するとSのオルト位の水素が β -水素の立体障害を受け、 β -水素はこのベンゼン環の面上方にくるようなコンホメーションをとる確率が高くなるであろう。このように考えると β -水素の吸収は高磁場へ移ることになり $\Delta\tau_{\beta}$ が正になることが説明できる。フェロセニル基のかわりにフェニル基のときは $\text{S} \cdots \text{Fe}$ のような結合ができないため自由回転により β -水素が図1のようなコンホメーションをとる確率がとくに大きくなるということはない。

3 実 験

3.1 1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレンとアミン類の付加反応の試み

カルコンとアニリンの付加反応を行なっている文献⁹⁾にしたがって[1]と当量のアニリンをアルコール中で室温でかきまぜたが反応物は得られず原料が回収された。[1]とアニリンのアルコール溶液を40°Cで2時間反応させた場合も、さらにアルカリ触媒として水酸化トリメチルベンジルアンモニウムのメタノール溶液を加えて室温で2時間かきまぜた場合にも、いずれも反応が起こらず原料が回収された。アルカリ触媒を加えてから70°Cで30分加熱しても付加物は得られず、[1]の分解で生成したホルミルフェロセンが確認された。アニリンのかわりに n -ブチルアミンや4-メトキシアニリンを用いて同様な実験を試みたが付加物は得られなかった。

3.2 カルコンとチオール類の付加反応

カルコンとチオールを反応させて付加物[3, a~d]を得た。[3 b] mp 74°C (文献値 71°C^{2a)}); [3 c] mp 118~120°C (120~121°C^{2b)}); [3 d] mp 113°C (110~111°C^{2c)}); [3 a] mp 40.5~41.5°C ([3 a]についてはイソペンタンチオールの付加物 mp 49~50°C^{2a)})が知られているが n -ペンタンチオールの付加物は知られていない。

分析値 C 76.82%, H 7.86%

 $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{OS}$ としての計算値 C 76.88%, H 7.74%3.3 1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレンと n -ペンタンチオールの付加反応

化合物[1] 100 mg に数滴の n -ペンタンチオールを加え、つぎに水酸化トリメチルベンジルアンモニウム溶液(30% メタノール溶液)を1滴加えてかきまぜ30分放置する。これを浴温40~50°C中で暖めながら減圧下で過剰の n -ペンタンチオールを留去すると結晶化が起こる。クロロホルムに溶解し、水洗、乾燥(硫酸ナトリウム)後、溶媒を留去し、残部を石油エーテルから再結晶して褐色針状結晶, 86 mg, mp 68.0~68.5°Cを得た。

分析値 C 68.61%, H 6.73%

 $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{FeOS}$ としての計算値 C 68.57%, H 6.71%

3.4 1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレンとフェニルメタンチオールの付加反応

化合物[1] 200 mg にフェニルメタンチオール 1 ml を加えてかきまぜ、水酸化トリメチルアンモニウムのメタノール溶液数滴を加え室温に10分間放置すると橙黄色の液体が得られた。クロロホルムに溶かし、水洗、乾燥、溶媒留去後、メタノールを加えて放置すると結晶化した。これをメタノールから再結晶し、黄色針状結晶, mp 100°C, 168 mg を得た。

分析値 C 70.90%, H 5.35%

 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeOS}$ としての計算値 C 70.88%, H 5.49%3.5 1-ベンゾイル-2-フェロセニルエチレンとベンゼンチオールまたは p -トルエンチオールとの付加反応

化合物[1] 150 mg に過剰のベンゼンチオールを加えてかきまぜ、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム溶液を数滴加えて放置し、[1]の赤紫色が消えたのちクロロホルムで抽出、水洗、乾燥、溶媒留去後メタノールを加えて放置すると結晶化した。エタノールから再結晶し黄色針状結晶, mp 131.5~132.0°C, 132

mg を得た。

分析値 C 70.33%, H 5.31%

$C_{26}H_{22}FeOS$ としての計算値 C 70.43%, H 5.20%

化合物 [1] 200 mg に *p*-トルエンチオール 400 mg を加え暖めて融解させ、これに水酸化トリメチルベンジルアンモニウム溶液 1 滴を加えてかきまぜると黄色液体になる。クロロホルム抽

出以下、上と同様に処理し、メタノールから再結晶して褐色柱状結晶, mp 141.5°C, 182 mg を得た。

分析値 C 70.97%, H 5.52%

$C_{26}H_{24}FeOS$ としての計算値 C 70.88%, H 5.49%

終りに元素分析, NMR 測定を実施された古橋久三郎氏に感謝する。

Adducts of 1-Benzoyl-2-ferrocenylethylene with Thiols

Yoshimori OMOTE, Toshihiko KOMATSU, Ryuichiro KOBAYASHI and Noboru SUGIYAMA

Department of Chemistry, Tokyo Kyoiku University; Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Adducts of 1-benzoyl-2-ferrocenylethylene [1], a chalcone analog of ferrocene, with pentane-, benzene- and *p*-toluene-thiols, have been synthesized. Comparison of the nmr spectra of these adducts [2, a~d] with those of the corresponding adducts of chalcone [3, a~d], Fc replaced by Ph in [1], revealed some interesting regularities. The difference in the chemical shifts of the α -protons between [2] and the corresponding [3], $\Delta\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha Fc} - \tau_{\alpha Ph}$, was found to be 0.05~0.17 ppm, while that in the β -protons, $\Delta\tau_{\beta} = \tau_{\beta Fc} - \tau_{\beta Ph}$, was -0.13~-0.15 ppm for aliphatic thiol adducts, and 0.06~0.04 ppm for aromatic thiol adducts (Table 2). The results are tentatively explained in terms of weak intramolecular bonding between iron and sulfur atoms in thiol adducts [2, a~d].

(日本化学会誌, 1972, p. 782~787)

反応染料の乾熱固着法に対する染色化学的検討

(1971 年 10 月 21 日 受理)

飯田 博子*・飛田 満彦**

著者らの一人はすでに反応染料の固着率を定義し、その測定法について新簡便法を提案した。

本研究では、この固着率の定義、および測定法を染色化学的に検討した。すなわち、染色布上の全染料が染料の直接性に基づいて繊維内部に吸着した染料 (ϕ) と、繊維上に単に付着しているのみの染料 (σ) とからなると考えて ϕ 量と σ 量とを測定し、つぎの結果を得た。

- 1) (1) 式で求めた固着率は真の固着率に近い。
- 2) 尿素の存在によって ϕ 量は減じたが、 σ 部分からの固着に対する寄与は増した。

1 緒 言

反応染料による染色性の評価には、その染着性あるいは固着性(度)と呼ばれる肉眼による判定や、それを数量的にあらわした固着率の測定などが行なわれている。

Kissa¹⁾は Michie および Thornton²⁾が建染染料の固着率の測定に対して用いている方法を応用して反応染料の固着率を求めた。すなわち、反応染色した染色布と、それを洗浄処理したあとの染色布とを、それぞれ 70% 硫酸に溶解させ、両者の吸光度から固着率を求めた。Daruwalla および Subramanian³⁾、および

Dawson, Fern および Preston⁴⁾も同様に Michie らの方法を用い、染色布を濃硫酸中に溶解することにより反応染料の固着率を求めている。いずれもソービング前の染色布とソービング後の染色布からそれぞれの染料濃度を比色定量しているが、操作に時間を要し、多数の試料の測定には不便であろうと思われる。

これに対し、飯田(弘)、飯田(博)および吉原⁵⁾は、反応染料を乾熱固着したさいの固着率の測定法についてつぎに示す新簡便法を提案した：約 1g の 2 枚のビスコースレーヨン布を精秤し、これを染浴に 30 分浸漬してからマングルで 80~90% の重量増加になるようにしぼり、各染布を秤量して布上の染料液量 S_0 と S_4 とを求める。 S_0 を標準布とし、これを 2% 酢酸水溶液 200 ml 中で 2 回煮沸して染布上の染料を抽出し、希釈後吸光度

* 工業技術院東京工業試験所、東京都渋谷区本町

** 東京都立大学工学部、東京都世田谷区深沢

1) E. Kissa, *Amer. Dyestuff Reporter*, 56, 106(1967).

2) A. G. Michie, R. Thornton, *J. Soc. Dyes. Col.*, 69, 629 (1953).

3) E. H. Daruwalla, P. Subramanian, *ibid.*, 74, 296(1958).

4) T. L. Dawson, A. S. Fern, C. Preston, *J. Soc. Dyes. Col.*, 76, 210(1960).

5) 飯田弘忠, 飯田博子, 吉原憲二, 工化, 67, 114(1964).