—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1982, (3), p.534~535)

© 1982 The Chemical Society of Japan

シクロプロペノンとチオールとの反応

(1981 年 6 月 11 日 受理)

吉田 弘*・尾形 強

1 緒 言

シクロプロペノン〔1〕およびその類似体は〔1'〕のような極性構造の寄与があり、それが 2π 電子をもつ最小員環化合物であることから、その物性および反応性に多くの興味がもたれてきた¹⁾。2,3-ジフェニルシクロプロペノン〔1a〕と種々の求核試薬、たとえばアミン、水酸化物イオン、アルコキシドイオン、あるいは Grignard 試薬との反応は C1 または C2 を攻撃し開環生成物を与えることが知られている¹⁾。しかし求核性の大きいチオラートイオン²⁾との反応は報告されていないようである。著者らはシクロプロペノンと硫黄化合物との反応を検討してきたが³⁾、ここでは〔1a〕や 2-メチル-3-フェニルシクロプロペノン〔1b〕と種々のチオールとの反応を塩基の存在下で試みたところ、C1 に求核的反応が起こり、つづいて開環し生成したと考えられる 2-プロベンチオ酸 S-エステル〔3〕が得られることを見いだしたので報告する。

2 結果および考察

〔1a〕と種々のチオール〔2〕との反応は無触媒ではまったく起こらず、トリエチルアミンでも非常におそかったが、エタノール中水酸化カリウムを用い室温で行なうと 30 分以内に針状晶の析出がみられ 1 時間後には反応は完結し、1:1 付加生成物が収率よく得られた。一方、〔1b〕と〔2〕との反応はおそく、その完結にはおよそ 12 時間を要し、生成物はエーテル抽出、蒸留によって得た。生成物、2-プロベンチオ酸エステル〔3〕の構造は NMR, MS, 元素分析および〔3a〕と〔3g〕のアルカリ加水分解

によって (E)-ケイ皮酸誘導体〔5〕が得られたことから決定した。

α, β -不飽和カルボニル化合物とチオールとの反応は共役付加しカルボニル基を攻撃しない⁴⁾。〔3〕の生成はチオラートイオンの求核的攻撃が選択的に〔1〕のカルボニル炭素 (C1) に起こり、つづいて C1-C3 結合が切れ開環し〔3〕が生成したものと説明できる。この機構は〔1a〕とアルコキシドまたはヒドロキシドイオンとの反応⁵⁾⁻⁸⁾で示されたのと同様である。アルコール中チオールとの反応でアルコキシ基の付加した生成物 (〔3〕の酸素同族体) が得られず〔3〕のみが生成したことは、チオラートイオンの大きな求核性²⁾によるものと考えられる。

〔1a〕との反応系中に 3 倍モル過剰の〔2〕が存在すると 1:2 付加生成物〔4〕が単離された。〔4〕は〔2〕の〔3〕への Michael 付加によって生成したものと考えられる⁴⁾⁵⁾。実際、〔3a〕は過剰のエタンチオールの存在下同様の反応条件下で〔4b〕を 68% の収率で生成した。

3 実 験

3.1 〔1〕と〔2〕との反応

〔1〕(1mmol) と〔2〕(1.1 または 3mmol) のエタノール溶液 (5cm³) に水酸化カリウムのエタノール溶液 (1mol·dm⁻³) 0.2cm⁻³ を加え室温でかきまぜ、TLC (シリカゲル, 酢酸エチル-石油エーテル, 1/2 v/v) で〔1〕がなくなるまで反応をつづけた。〔3a〕~〔3f〕, および〔4a〕および〔4b〕は反応溶液から結晶として析出するので別少量の冷エタノールで洗い、さらにエタノールから再結晶した。〔3g〕および〔3h〕は反応後水を加え、エーテル抽出したのち蒸留により精製した。結果は表 1 にまとめて示した。

3.2 〔3a〕および〔3g〕の加水分解

〔3a〕または〔3g〕50mg を 50mg の水酸化ナトリウムを溶かした 50% エタノール-水 5cm³ に溶かし加熱還流した。1 日後反応液を水に加え不溶物を取り除き水層を濃塩酸で酸性にした。生成物をクロロホルム抽出し、得られた結晶をエタノール-水

静岡大学工学部合成化学科, 432 浜松市城北

- 1) a) 松本 澄, 有合化, 30, 1035(1972).
b) K. T. Potts, J. B. Baum, *Chem. Rev.*, 74, 189 (1974).
c) 吉田善一, 小西久俊, 「新しい芳香族系の化学」, 日本化学会編, 化学総説, No. 15, 53(1977).
- 2) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1540(1954).
- 3) H. Yoshida, M. Nakajima, T. Ogata, *Synthesis*, 1981, 36.

- 4) M. E. Peach, "The Chemistry of the Thiol Group", Part 2, ed. by S. Patai, John Wiley & Sons, London (1974) p.721.
- 5) A. Ohno, S. Oae, "Organic Chemistry of Sulfur", ed. by S. Oae, Plenum Press, New York and London (1977) p.119.
- 6) C. W. Bird, A. F. Harmer, *J. Chem. Soc., C*, 1969, 959.
- 7) F. G. Bordwell, S. C. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2084(1969).
- 8) R. Breslow, R. Peterson, *ibid.*, 82, 4426(1960).

Table 1 Physical properties of [3] and [4]

	[3] or [4]		Yield/%	mp/°C [bp/°C(mmHg)]	MS (M ⁺)	NMR (δ in CDCl ₃)	Anal (%) Found (Calcd.)	
	R ¹	R ²					C	H
[3a]	Ph	Et	82	89~92	268	1.23(3 H, t, $J=7$ Hz, CH ₃), 2.92(2 H, q, CH ₂), 6.7~7.7(10 H, m, Ph), 7.73(1 H, s, CH=C)	76.39 (76.08)	6.14 (6.01)
[3b]	Ph	2-Pr	74	82~85	282	1.30(6 H, d, $J=7$ Hz, CH ₃), 3.72(1 H, h, CH(CH ₃) ₂), 6.3~7.8(10 H, m, Ph), 7.72(1 H, s, CH=C)	76.81 (76.53)	6.75 (6.75)
[3c]	Ph	<i>t</i> -Bu	58	109~111	296	1.47(9 H, s, <i>t</i> -Bu), 6.7~7.8(10 H, m, Ph), 7.69(1 H, s, CH=C)	76.83 (76.99)	6.93 (6.81)
[3d]	Ph	PhCH ₂	70	125~127	328	4.16(2 H, s, CH ₂), 6.7~7.8(15 H, m, Ph), 7.77(1 H, s, CH=C)	79.73 (79.84)	5.34 (5.52)
[3e]	Ph	Ph	79	131~132	316	6.7~7.8(15 H, m, Ph), 7.78(1 H, s, CH=C)	79.91 (79.71)	5.03 (5.10)
[3f]	Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	80	166~167	207 (M ⁺ -R ² S)	7.0~7.8(14 H, m, Ph), 7.80(1 H, s, CH=C)	71.81 (71.89)	4.16 (4.31)
[3g]	Me	Et	31	[80(0.05)]	206	1.31(3 H, t, $J=7$ Hz, CH ₃ CH ₂), 2.15(3 H, d, $J=1$ Hz, CH ₃ C=C), 2.98(2 H, q, CH ₂), 6.9~8.0(5 H, m, Ph), 7.65(1 H, s, CH=C)	69.93 (69.86)	6.78 (6.84)
[3h]	Me	<i>t</i> -Bu	45	[89(0.05)]	234	1.54(9 H, s, <i>t</i> -Bu), 2.10(3 H, d, $J=1$ Hz, CH ₃ C=C), 7.0~7.8(5 H, m, Ph), 7.60(1 H, s, CH=C)	71.56 (71.75)	7.81 (7.74)
[4a]	Ph	Me	59	162~163	302	1.63(3 H, s, CH ₃ SCH), 2.01(3 H, s, CH ₃ SCO), 4.22(1 H, d, $J=11$ Hz, CH ₃ SCH), 4.58(1 H, d, CHCOS), 6.9~7.8(10 H, m, Ph)	67.38 (67.51)	5.88 (6.00)
[4b]	Ph	Et	64	120~124	330	1.30(6 H, t, $J=7$ Hz, CH ₃), 2.70 and 2.71(4 H, q, CH ₂), 4.12(1 H, d, $J=12$ Hz, EtSCH), 4.65(1 H, d, CHCOS), 7.0~7.8(10 H, m, Ph)	69.24 (69.05)	6.49 (6.71)

(7:3 v/v) から再結晶した。

[5a]: mp 172~173°C (文献値⁹⁾ mp 172~174°C)[5b]: mp 80~81°C (文献値¹⁰⁾ mp 79~81°C)

9) Beilsteins, "Handbuch der Organischen Chemie", K, p.691(1926).

10) 文献 9) の p.615.

The Reaction of Cyclopropenone with Thiol

Hiroshi YOSHIDA* and Tsuyoshi OGATA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Shizuoka University; Johoku, Hamamatsu-shi 432 Japan

Diphenyl- and methylphenylcyclopropenones reacted easily with alkane- or arenethiol in the presence of potassium hydroxide in ethanol at room temperature to give ring opened 1:1 addition products, 2-propenethioate derivatives in 31~82% yields. The reaction in the presence of excess amount of thiol yielded 1:2 addition product *via* Michael addition.