UDC 547.558.5.07

181. 佐方易忠, 橋本 忠: 有機珪素化合物の合成 (第 1 報)

Trimethylsilylthiophenol 類の合成

Yasutada Sakata and Tadashi Hashimoto: Synthesis of Organosilicon Compounds. I. Synthesis of Trimethylsilylthiophenols.

(Shizuoka College of Pharmacy*)

Addition of 0.8 mole of sulfur powder to 1 mole of the Grignard reagent prepared from 4-trimethylsilyl-1-bromobenzene (I) resulted in the formation of *p*-trimethylsilylthiophenol (II) in the highest yield, with formation of bis(4-trimethylsilylphenyl) disulfide (III) as a byproduct. (III) is reduced to (II) with zinc dust and acetic acid. Similar reaction of 3-trimethylsilyl-1-bromobenzene (IV) affords *m*-trimethylsilylthiophenol (V). Application of various active halogen compounds to (II) and (V) afforded the corresponding thioethers.

(Received December 27, 1958)

1863 年 Friedel, Crafts¹⁾ による有機珪素化合物の合成を発端として, Kipping²⁾, Stock³⁾ 等の研究により有機珪素化学の基礎は一応確立され, その後今日まで多数の有機珪素化合物の合成が行なわれている. それ等の大部分は, その社会的必要性和需要から高分子化合物並びにその中間体で占められている. 換言すれば脂肪族の珪素化合物の合成研究は詳細に行なわれているが, 芳香環に trialkylsilyl 基を有する化合物の合成並びにその化学的性質は余り知られていない.

そこで著者等は, 各種の置換基を有する trimethylsilylphenyl 誘導体の合成並びにそれ等の化学的性質すなわち各種の置換反応に対する態度, trimethylsilyl 基の影響による各種置換基の反応性および各種置換基の trimethylsilyl 基におよぼす影響およびそれによる珪素・芳香環結合の各種試薬に対する態度等を検討することを目的として, 一連の実験を行なつた. 第一報ではこのうち *p*- (II) および *m*-trimethylsilylthiophenol (V) の合成, 並びにこれを原料とする各種 thioether 類の合成について述べる.

4-trimethylsilyl-1-bromobenzene⁴⁾ (I) のエーテル溶液にマグネシウムを作用させて常法通り製した *p*-trimethylsilylmagnesium bromide に対し, 計算量より少い量の硫黄 (0.8 mol) を作用させると好収量で *p*-trimethylsilylthiophenol (II) が得られる. この場合, 硫黄の量が 0.8 mol より多く加えられるにつれて bis(4-trimethylsilylphenyl) disulfide (III) の副生する割合が多くなることは, 一般の thiophenol を合成する場合と同様である. (III) は亜鉛末と酢酸により容易に (II) に還元される.

* Oshika, Shizuoka.

1) C. Friedel, J.M. Crafts: Ann. 127, 28(1863).

2) F.S. Kipping, N.W. Cusa: J. Chem. Soc. 1935, 1088.

3) A. Stock, C. Somieski: Ber. 52, 695(1919).

4) C.A. Burkhard: J. Am. Chem. Soc. 68, 2103(1946).

m-trimethylsilylthiophenol (V) は (II) の合成の場合と全く同様にして 3-trimethylsilyl-1-bromobenzene⁵⁾ (IV) より好収量で得られる。しかしこの場合 disulfide は確認していない。(II) および (V) の sodium thiophenoxide に各種の活性ハロゲン化合物を作用し、それぞれ対応する thioethers (VI₁)~(VI₅) (Table I) および (VII₁)~(VII₆) (Table II) が得られる。

本研究を遂行するに当たり、終始御懇篤なる御指導御鞭撻を賜りました京都大学石黒武雄教授、静岡薬科大学鶴飼学長、同学薬化学教室林英作教授に深く感謝の意を表します。元素分析を担当していただいた同学元素分析室斉藤、嘉本両氏に厚く御礼申し上げます。

実験の部

***p*-Trimethylsilylthiophenol (II) の合成** 4-trimethylsilyl-1-bromobenzene 3.8 g の無水 Et₂O 20 cc 溶液に金属 Mg 0.4 g を作用して常法通り製した *p*-trimethylsilylphenylmagnesium bromide に水冷下 S 末 0.4 g を徐々に加える。ついで 1 時間沸騰還流。冷後、氷片を浮かした dil HCl 20 cc を加え塩を分解。Et₂O 層をとり 10% NaOH で抽出、抽出液を水冷下 dil HCl で中和酸性にすると油状物質析出。これを Et₂O で抽出、Na₂SO₄ で乾燥後 Et₂O を留去。残液を減圧蒸留すれば bp₂₀ 115~117°, 1.8 g (60%) (II) を得。

また、アルカリで抽出し終った Et₂O 層を無水 Na₂SO₄ で乾燥後 Et₂O を留去すると mp 62~63° (MeOH) 0.1 g を得。本品は bis(4-trimethylsilylphenyl) disulfide (III) である。C₁₈H₂₆S₂Si₂ (III) 計算値 C 59.61, H 7.23, 実験値 C 59.44, H 7.25。

(III) の Zn 末と AcOH による還元 (III) 2 g を MeOH 50 cc に溶解し、AcOH 2 cc, Zn 末 1.5 g を加えて 5 時間沸騰還流。反応液を濾過し濾液を減圧下に濃縮。残液を Et₂O 30 cc に溶解、これを 30% NaOH で抽出。抽出液を水冷下 dil HCl で中和酸性とし、析出せる油状物質を Et₂O で抽出。Et₂O 層を無水 Na₂SO₄ で乾燥後 Et₂O を留去、残液を減圧蒸留すれば bp₂₀ 115~117°, 1.3 g (65%) (II) を得。

***p*-Trimethylsilylphenyl thioethers (VI) の合成** 一般的製法：金属 Na 0.06 g (0.0025 mol) を無水 EtOH 2 cc に溶解、これに (II) 0.45 g (0.0025 mol) を加え、2 分間沸騰還流。冷後活性ハロゲン化合物 [2,4-dinitro-1-chlorobenzene (1), 4-chloropyridine-1-oxide (2), 4-chloro-6-methylpyrimidine (3), 4-chloroquinoline-1-oxide (4), 2-chloroquinoline (5)] 0.0025 mol を加え 10 分間沸騰還流。析出せる NaCl を濾去したのち、EtOH を減圧で留去。得られた結晶、あるいは油状物質なら picrate とし、MeOH あるいは石油エーテル (bp 60~80°)・ベンゼン混合液より再結すればそれぞれ対応する thioether (VI₁)~(VI₅) (Table I) を得。

Table I.

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{RCl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SR} \quad (\text{VI})$											
R	(VI) No.	Yield (%)	m.p. (°C)	Recrystn. Solvent	Formula	Analysis (%)					
						Calcd.			Found		
						C	H	N	C	H	N
(VI ₁)	75	160.5~161.5	M ^{*2}	C ₁₅ H ₁₆ O ₄ N ₂ SSi	51.70	4.62	8.04	51.55	4.61	7.73

5) R.A. Benkser, H.R. Krysiak: J. Am. Chem. Soc. 76, 603(1954).

(VI ₂)	90	(115~116)* ¹	M	(C ₂₀ H ₂₀ O ₈ N ₄ SSi)* ¹	(47.60 3.99 11.10)	(47.67 4.02 11.53)* ¹
(VI ₃)	90	89~90 (143~145)	M	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ SSi (C ₂₀ H ₂₁ O ₇ N ₅ SSi)	61.26 6.61 10.21 (47.70 4.20 13.90)	60.77 6.60 9.99 (47.84 4.02 13.92)
(VI ₄)	80	126~127 (148~149)	P-B	C ₁₈ H ₁₉ ONSSi (C ₂₄ H ₂₂ O ₈ N ₄ SSi)	66.42 5.88 4.30 (51.97 4.00 10.10)	66.39 5.86 4.35 (51.95 4.05 10.08)
(VI ₅)	75	(162~163)	M	(C ₂₄ H ₂₂ O ₇ N ₄ SSi)	(53.51 4.12 10.40)	(53.27 4.16 10.29)

*¹ () は (VI) の picrate の data を示す. *² M: methanol, P-B: petr. ether (bp 60~80°)•benzene.

m-Trimethylsilylthiophenol (V) の合成 3-trimethylsilyl-1-bromobenzene (IV) 4.6 g の無水 Et₂O 20 cc 溶液に金属 Mg 0.5 g を加え常法通り製したグリニヤ試薬に水冷下 S 末 0.64 g を加え, 1 時間沸騰還流. 以下 (II) の合成の場合と同様に後処理すると bp₂₅ 118~120°, 2.0 g (55%) (V) を得.

m-Trimethylsilyl thioethers (VII) の合成 一般的製法: 金属 Na 0.06 g (0.0025 mol) を無水 EtOH 2 cc に溶解し, これに (V) 0.45 g (0.0025 mol) を加え, 2 分間沸騰還流. 冷後活性ハロゲン化合物 [(1), (2), (3), (4), (5), 4-chloroquinazoline (6)] 0.0025 mol を加え, 10 分間沸騰還流. 以下 (IV) の合成の場合と同様に後処理し, それぞれ対応する thioethers (VII₁)~(VII₆) (Table II) を得.

Table II.

		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH} + \text{RCl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SR} \quad (\text{VII})$									
R	(VII) No.	Yield (%)	m.p. (°C)	Recrystn. Solvent	Formula	Analysis (%)					
						Calcd.			Found		
						C	H	N	C	H	N
(VII ₁)	80	92~93	M* ²	C ₁₅ H ₁₆ O ₄ N ₂ SSi	51.70	4.62	8.04	51.53	4.73	8.02
(VII ₂)	85	88~89 (107~108)* ¹	P-B P-B	C ₁₄ H ₁₇ ONSSi (C ₂₀ H ₂₀ O ₈ N ₄ SSi)* ¹	61.04 (47.60)	6.22 3.99	5.09 11.10	61.01 (47.60)	5.96 3.83	5.37 11.17)* ¹
(VII ₃)	85	(132~133)	P-B	(C ₂₀ H ₂₁ O ₇ N ₅ SSi)	(47.70)	4.20	13.90)	(47.72)	4.16	13.91)
(VII ₄)	75	101~103 (167.5~168.5)	P-B M	C ₁₈ H ₁₉ ONSSi (C ₂₄ H ₂₂ O ₈ N ₄ SSi)	66.42 (51.97)	5.88 4.00	10.10)	66.36 (52.00)	5.75 3.87	10.50)
(VII ₅)	75	(152~153)	M	(C ₂₄ H ₂₂ O ₇ N ₄ SSi)	(53.51)	4.12	10.40)	(53.88)	3.99	10.54)
(VII ₆)	90	(181~182)	P-B	(C ₂₃ H ₂₁ O ₇ N ₅ SSi)	(51.19)	3.92	12.98)	(50.97)	4.17	13.13)

*¹ () は (VII) の picrate の data を示す. *² M: methanol, P-B: petr. ether (bp 60~80°)•benzene.