2,2,2-Tri(aryl and alkyl)ethyl Xanthates の熱分解反応¹⁾

川田俊展,^{2a)} 原野一誠, 田口胤三²⁾

九州大学薬学部²⁾

Pyrolysis of 2,2,2-Tri(aryl and alkyl)ethyl Xanthates¹⁾

TOSHINOBU KAWATA,^{2a)} KAZUNOBU HARANO, and TANEZO TAGUCHI²⁾

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University²⁾

(Received March 3, 1975)

Pyrolysis of 2,2,2-tri(aryl and alkyl)ethyl S-methyl xanthates ($\text{RCH}_2\text{OCSSCH}_3$) afforded olefins accompanying 1,2-shift of the aryl group. To elucidate this reaction mechanism, kinetic studies were made. The first-order rate constants for pyrolysis of xanthates in a variety of solvents were determined. Judging from the solvent effect estimated on the basis of E_T -value, the solvent effect on the reaction rate of VIII ($\text{R}=\text{CH}_3$ - $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$) and IX ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}$) appears too small to attribute the reaction mechanism to the one *via* an ion pair which has been already proposed. However, in the case of V ($\text{R}=(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$), the solvent effect, Hammett parameter, $\rho=+1.35$, and also kinetic isotope effect, $k_H/k_D=1.21$, indicate that the reaction may have an ionic character.

1. 緒 言

さきに田口ら³⁾は alkyl xanthate (I) の熱分解反応において、その化合物の β 位に dialkylamino 基あるいは alkylthio 基のような関与基があり、かつ関与に適したコンホメーションをとることができる場合は、チュガエフ反応をおこすことなく dithiolcarbonate (II) に転位することを報告した。さらに allylic xanthate (III) の熱分解反応においても、一般にアリル移動を伴って dithiolcarbonate (IV) へ転移することを報告した^{3c,4)} (Chart 1)。

今回の xanthate の熱分解反応の研究においては、その β 位の水素がみな置換されており、少なくともその 1 個が aryl 基である場合には、aryl 基の関与⁵⁾ により転位がおこるのではないかと考え、そのような 2,2,2-trisubstituted ethyl xanthate の熱分解反応を試みた。その結果、主として aryl 基の転位を伴って xanthate 基の脱離がおこり、オレフィンが生成することを認めた。そこで一連の xanthate についてその脱離の方向の関係を調べるとともに、動力学的な検討をおこないその反応機構を推論した。その成果については学会^{1c)} に発表したが、その後に Rutherford ら⁶⁾ が類似の報告を発表した。しかし研究の方法も異なり、また反応機構の説明のうえで相違が認められるので、この点にふれながら著者らの研究を報告したい。

- 1) a) 田口胤三, チュガエフ反応則に反する転位とトランス脱離反応 第 14 報; b) 第 13 報: K. Harano, T. Taguchi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 467 (1975); c) 本報の一部は日本薬学会第 91 年年会で発表, 福岡, 1971 年 4 月; 大石 武, 有合化, **29**, 953 (1971); M. Mori, Y. Ban, T. Oishi, *Int. J. Sulfur Chem.*, **A**, **2**, 79 (1972).
- 2) To whom inquiries should be addressed. Location: Maedashi, Higashi-ku, Fukuoka, 812, Japan; a) Present address: Research Laboratories of Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., Yoshitomi-cho, Chikugo-gun, Fukuoka.
- 3) a) T. Taguchi, M. Nakao, *Tetrahedron*, **18**, 245 (1962); b) T. Taguchi, Y. Kawazoe, M. Nakao, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 131; c) T. Taguchi, Y. Kawazoe, K. Yoshihira, H. Kanayama, M. Mori, K. Tabata, K. Harano, *ibid.*, **1965**, 2717; d) 森 昌斗, 金山久範, 田畑耕一, 田口胤三, 薬誌, **89**, 1631 (1969).
- 4) a) K. Harano, T. Taguchi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 2348 (1972); b) *Idem, ibid.*, **20**, 2357 (1972).
- 5) a) D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3863, 3875, 3883 (1949); b) *Idem, ibid.*, **74**, 2159 (1952).
- 6) K.G. Rutherford, B.K. Tang, L.K.M. Lam, D.P.C. Fung, *Can. J. Chem.*, **50**, 3288 (1972).

Chart 1

2. 結果および考察

2.1 熱分解反応

まず 2,2,2-tri (aryl and alkyl) ethyl S-methyl xanthates を一般法³⁾ に従って合成し、その熱処理をおこなった。その結果を Table I に示す。

それによると、 β -phenyl 基をもつものは phenyl 基の 1,2-移動を伴ってオレフィンを生成するが、その生成率は β -phenyl 基の数が減るといくらか低下し、それにともなって xanthate 基の転位により生成する dithiolcarbonate がいくらか増加する傾向がみられた。 β -phenyl 基をもたないものの例としておこなった neopentyl S-methyl xanthate (XII) の熱分解反応においては、オレフィンは生成せず dithiolcarbonate (XIIa) のみが得られたことも予期される知見であった。生成するオレフィンは terminal olefin の生成率が高い。各オレフィンの生成比は Rutherford ら⁶⁾ の結果と大差はないが、目立って相違する点は、2,2-diphenylpropyl S-methyl xanthate (VIII) の熱分解により得られる *cis*- α -methylstilbene (VIIIb) と *trans*- α -methylstilbene (VIIIc) の比が相反する関係にあることである。これは Rutherford ら⁶⁾ も指摘しているように、熱により α -benzylstyrene (VIIIa) がトランス体 (VIIIc) へ異性化⁷⁾ することを考慮すると、215° で 3 時間加熱するという著者らの行った反応条件では異性化によるトランス体 (VIIIc) の増加も考えられる。しかしながら VIIIa $\rightarrow$ VIIIc の異性化の半減期が 250° という高温で 30 分を要するという実験⁶⁾ から判断すると、著者らの用いた反応条件においてシス・トランスの比が異性化によって逆転したのだとは断じがたい。そこで可及的に異性化を避けるために、xanthate (VIII) が還流する程度的高温に 1 分間加熱分解させてみたところ、やはりトランス体 (VIIIc) の生成が約 2 倍多かった。これらのことから著者らは、トランス体 (VIIIc) の生成がシス体 (VIIIb) に優先すると結論した。そのほか著者らは、phenyl 基に電子供与基があると (VI, VII) オレフィンが生成しやすくなること、また脂環状誘導体 (X, XI) では endo 型オレフィンの生成率が高いことなどを認めたが、1-phenylcyclopentylmethyl S-methyl xanthate (X) が一部アルキル基の移動を伴って環拡大をおこし 1-phenylcyclohexene (Xc) を生成したことは非環状系では見られなかった現象である。

2.2 反応速度の測定

Xanthate V—VIII の熱分解速度の測定についてはメタンチオール (CH₃SH) およびチオカルボニルガス (COS)

7) 一般に熱による非接触的 [1,3] 移動はほとんど知られていないので、この例はまれな例である。井本' 稔, 化学, 21, 589 (1966); 務台 潔, 細矢治夫, 化学の領域, 20, 325 (1966).

TABLE I. Pyrolyses of 2,2,2-Trisubstituted Ethyl S-Methyl Xanthates ($\text{RCH}_2\text{OCSSCH}_3$)

No.	Comp.	Temp. (°C)	Time (hr)	Product			Recovered xanthate (%)
				Yield (%)	Olefin	Formation ratio	
V	(C ₆ H ₅) ₃ C ^a	230	1	99	(C ₆ H ₅) ₂ C=CHC ₆ H ₅ ³⁶	0	0
VI	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ C	220	1	96	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH=C(C ₆ H ₅) ₂ (VIc) 3.0	0	0
VII	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ C	210	1/4	98	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH=C(C ₆ H ₅) ₂ ³⁸	0	0
VIII	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ C ^a	215	3	71	H ₂ C=C(C ₆ H ₅)CH ₂ C ₆ H ₅ ³⁹ (VIIIa) 2.0 3.7	CH ₃ \ C=C \ H ⁴⁰ C ₆ H ₅ \ C ₆ H ₅ \ H ⁴¹ (VIIIb) 1.0 (VIIIc) 4.0	26
IX	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C ^a	reflux ^e	1/60	12	H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅ ⁴² (IXa) 1.3	2 (IXc) ^d	85
X		215	3	39	(Xa) 4.5 (Xb) 1.0 (Xc) 1.3	6	52
XI		215	3	59	(XIa) 2.4 (XIb) 1.0	9	31
XII	(CH ₃) ₃ C ^a	230 ^f	60	0		24 (XIIa) ^g	68

a) treated also by Rutherford, *et al.*⁶⁾b) *Anal.* Calcd. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (a mixture of VIa, b, c): C, 93.29; H, 6.85. Found: C, 93.29; H, 6.71. The formation ratio of olefin mixture was shown as VIa, b: VIc on basis of signals of VIc and unresolvable signals attributable to a mixture of VIa, b which has been synthesized.³⁷⁾

c) rapid heating over direct flame

d) See experimental part for synthesis of an authentic sample.

e) GLC showed that XIa prepared by the known method⁴⁴⁾ was contaminated with XIb. *Anal.* Calcd. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ (a mixture of XIa, b): C, 90.64; H, 9.36. Found: C, 90.64; H, 9.37.

f) heated in a sealed tube

g) *Anal.* Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}_2$ (a mixture of XII and XIIa): C, 47.15; H, 7.91. Found: C, 47.03; H, 7.93. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 1640 (C=O), 1222 (C-O), 1072 (C-S), 870 (C-S). NMR (in CCl_4) δ : 0.95 (9H, singlet, CH_3), 1.02 (9H, singlet, CH_3), 2.38 (3H, singlet, SCH_3), 2.51 (3H, singlet, SCH_3), 2.92 (2H, singlet, CH_2S), 4.20 (2H, singlet, CH_2O). The ratio of XII and XIIa was determined by integrated intensities of NMR signals, 4.20 ppm due to $-\text{CH}_2\text{O}-$ and 2.92 ppm due to $-\text{CH}_2\text{S}-$.

TABLE II. First-Order Rate Constants and Activation Parameters for Pyrolyses of 2,2,2-Trisubstituted Ethyl S-Methyl Xanthates

No.	$\text{RCH}_2\text{OCSSCH}_3$ R	Temp. ^{a)} (°C)	$k \times 10^{4b)}$ (sec ⁻¹)	E_a (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
V	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$	190.3	0.71	29.2	-15
		200.3	1.51		
		210.3	2.73 ^{c)}		
		220.3	5.06		
VI	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$	210.3	6.12	27.8	-22
VII	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$	210.3	42.2		
VIII	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$	200.3	0.29		
		210.3	0.52		
		220.3	0.96 ^{d)}		
IX	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}$	210.3	0.10		

a) $\pm 0.1^\circ$

b) Value calculated by the method of least squares.

c) $k = 3.11 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ in addition of diphenylamine (10 wt%)d) $k = 1.17 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ in addition of diphenylamine (10 wt%)

Fig. 1. Typical First-Order Plots for Pyrolysis of 2,2,2-Triphenylethyl S-Methyl Xanthate (V) at 190.3°(1), 200.3°(2), 210.3°(3) and 220.3°(4)

Fig. 2. Activation Energy Plot for Pyrolysis of 2,2,2-Triphenylethyl S-Methyl Xanthate (V)

の発生による質量の減少を直接測定する方法⁸⁾を用いた. xanthate IX については封管を用いて熱分解をおこなったため、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル⁹⁾を用いて xanthate の S-methyl 基のシグナルの減少を追跡する方法によった. Table II から明らかなように、これらの反応は xanthate の分解に対して一次反応を示し、その例を xanthate V について図示すると Fig. 1 のようになる. Fig. 2 には V の場合における速度定数 (k) と絶対温度の逆数 ($1/T$) の関係を図示した. またこの直線の傾きから活性化エネルギーおよび活性化エントロピーをもとめた. 一方 radical inhibitor である diphenylamine を加えて速度を測定したが、反応次数および速度に対する影響はほとんど認められなかったのでラジカル機構は一応考慮しないことにした.

2.3 溶媒の影響

2,2,2-Triphenylethyl (V), 2,2-diphenylpropyl (VIII) および neophyl (IX) S-methyl xanthate についていくつかの溶媒中における反応速度を測定した (Table III).

8) a) G.L.O'connor, H.R. Nace, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5454 (1952); b) *Idem, ibid.*, **75**, 2118 (1953).

9) 日本電子 JNM-C60H を用い TMS を内部標準として 60 MHz で測定.

TABLE III. First-Order Rate Constants for Pyrolyses of 2,2,2-Trisubstituted Ethyl S-Methyl Xanthates ($\text{RCH}_2\text{OCSSCH}_3$) in Various Media

No.	Compd. R	Temp. ^{a)} (°C)	$k \times 10^4 (\text{sec}^{-1})^b)$					
			Phenol	Benzyl alcohol	Nitro- benzene	Diphenyl ether	n-Hexa- decane	None
V	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$	190.3	25.1 ^{c)}	6.63	4.09	0.57		0.72
VIII	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$	190.3			0.82	0.17	0.05	0.15 ^{d)}
IX	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}$	210.3			0.36	0.14		0.10

a) $\pm 0.1^\circ$

b) Value calculated by the method of least squares.

c) extrapolated from data at 158° and 168°

d) extrapolated from data at 200°, 210° and 220°

さて反応機構を議論する際に、遷移状態の分極の度合を知るために溶媒のイオン化能に対する反応速度の依存度を比較する方法¹⁰⁾ が広く利用されており、例えば α -methylallyl chloroformate,¹¹⁾ α -trifluoroallyl chlorosulfinate,¹²⁾ α -phenethyl chloroglyoxalate¹³⁾ の熱分解反応においてこの方法が適用されている。また Smith¹⁴⁾ は allylic thionbenzoate の allylic thiolbenzoate への転位反応において、溶媒のイオン化能を示すのに *p*-methoxyneophyl *p*-toluenesulfonate の加溶媒反応の速度定数の対数値 ($\log k_{\text{ion}}$ -値)^{10,15)} を用い、この値を横軸

TABLE IV. Sensitivity of Esters to Solvent Ionizing Power (E_T -value) in Pyrolyses

No.	Substrate	Solvent Sensitivity parameter ($a^a \times 10^2$)
1	2-Diethylaminoethyl S-methyl xanthate ^{3a,b)}	40.4 ^{b)}
2	Benzhydryl S-phenyl thiocarbonate ¹⁶⁾	31.2 ^{c-1)}
3	<i>cis</i> -5-Methyl 2-cyclohexenyl acid phthalate ¹⁷⁾	29.1 ^{d)}
4	<i>p</i> -Methoxyneophyl <i>p</i> -toluenesulfonate ^{10,15)}	17.9 ^{b)}
5	α -Methylallyl chloroformate ¹¹⁾	17.6 ^{c-2)}
6	1-Phenylallyl 3,4,5-tribromobenzoate ¹⁸⁾	13.5 ^{b)}
7	2,2,2-Triphenylethyl S-methyl xanthate (V)	12.8 ^{c-3)}
8	Cinnamyl S-methyl xanthate ⁴⁾	12.6 ^{b)}
9	2,2-Diphenylpropyl S-methyl xanthate (VIII)	10.9 ^{c-4)}
10	α -Phenethyl chloroglyoxalate ¹³⁾	10.2 ^{c-5)}
11	α -Trifluoroallyl chlorosulfinate ¹²⁾	7.6 ^{c-5)}
12	Allyl S-methyl xanthate ⁴⁾	6.46 ^{b)}
13	Neophyl S-methyl xanthate (IX)	5.9 ^{c-3)}
14	Allyl thionbenzoate ¹⁴⁾	4.24 ^{b)}

a) $\log k = aE_T + b$

b) See ref. 1b.

c) based on pyrolyses rates: 1) in bromobenzene and benzonitril; 2) in *n*-decane, toluene, dioxane, tetrahydrofuran, methylene chloride and nitrobenzene; 3) in diphenylether and nitrobenzene; 4) in *n*-hexadecane, diphenylether and nitrobenzene (correlation coefficient: 0.992); 5) in tetralin (or *n*-decane) and nitrobenzened) based upon the report rate¹⁷⁾ of racemization in 50%, 60%, 80% and 90% aqueous acetone10) S.G. Smith, A.H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 618 (1961).11) K.L. Oliver, W.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5811 (1959).12) J.A. Pegolotti, W.G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3251 (1961).13) S.J. Rhoads, R.E. Michel, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 585 (1963).14) S.G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4285 (1961).15) a) C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30 (1965); b) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann.*, **661**, 1 (1963).16) J.L. Kice, R.A. Bartsch, M.A. Dankleff, S.L. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1734 (1965).17) H.L. Goering, E.F. Silversmith, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1129 (1955).18) a) J. Meisenheimer, W. Schmide, G. Schäfer, *Ann.*, **501**, 131 (1933); b) S. Winstein, G.C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 169 (1958); c) H.L. Goering, M.M. Pombo, *ibid.*, **82**, 2515 (1960).

にとりそれぞれの溶媒中でもとめた転位反応の速度定数 ($\log k_1$) をプロットし、それらの点を結んで得られる直線 ($\log k_1 = a_1 \log k_{ion} + b_1$) の傾き (a_1) と、すでに反応機構が受入れられている代表的な反応 (Table IV-3, 6) における傾きと比較してその反応機構を議論している。溶媒のイオン化能の経験的パラメーターとしては、上記の $\log k_{ion}$ -値^{10,15)} のほかに Y -値¹⁵⁾ Z -値¹⁵⁾ および E_T -値¹⁵⁾ などが知られているが、著者らは E_T -値をパラメーターとして用い、Table III において得られた速度 ($\log k$) をプロットして直線 ($\log k = aE_T + b$) の傾きをもとめ、すでにその反応機構が受入れられている反応において同様にともめられた直線の傾きと比較検討した (Table IV)。

その傾き a の値を大きさの順に Table IV に示したが、2-diethylaminoethyl S-methyl xanthate の熱転位反応,^{3a,b,1b)} benzhydryl S-phenyl thiocarbonate の熱分解反応,¹⁶⁾ *cis*-5-methyl-2-cyclohexenyl acid phthalate のラセミ化反応¹⁷⁾ などでは、その a 値はそれぞれ 40.4×10^{-2} , 31.2×10^{-2} , 29.1×10^{-2} と最も大きい数値を示し、典型的な ion pair 経由の反応とされている。これに対して allyl xanthate^{4,1b)} (6.46×10^{-2}) や allyl thionbenzoate^{14,1b)} (4.24×10^{-2}) の熱分解反応は最も小さい a 値をもつもので、溶媒依存度の小さい代表的な非イオンの反応とされている。さて本研究において取扱った一連の xanthate のうち、neophyl xanthate (IX) (5.9×10^{-2}) は Table IV 中最も小さい a 値をもつものに属し、非イオンの反応経過をたどるものと判断して間違いない。2,2-Diphenylpropyl xanthate (VIII) (10.9×10^{-2}) はそれよりもやや大きい a 値を示すが、非イオンの環状中間体を經由するとされている α -phenethyl chloroglyoxalate¹³⁾ (10.2×10^{-2}) と近似していることから同類の反応経過をたどるものと推定される。それよりは大きい a 値を示す triphenylethyl xanthate (V) (12.8×10^{-2}) はそれと同じ位の a 値を示す cinnamyl xanthate^{4,1b)} (12.6×10^{-2}) や 1-phenylallyl 3,4,5-tri-bromobenzoate^{18,1b)} (13.5×10^{-2}) が ion pair を終る反応とされていることからみて ion pair 経由の反応である可能性がつよい。そこでこのことを更に明らかにするため 2,2,2-triphenylethyl 誘導体について以下の実験を試みた。

2.4 α -D 同位体効果

一般法により 2,2,2-triphenylethyl-1,1- d_2 S-methyl xanthate (XIII) を合成し、その同位体効果について検討した (Table V)。

TABLE V. Isotope Effect in Pyrolysis of 2,2,2-Triphenylethyl S-Methyl Xanthate at $210.3 \pm 0.1^\circ$

Xanthate	$k \times 10^4$ (sec ⁻¹)	k_H/k_D
(C ₆ H ₅) ₃ CCH ₂ OCSSCH ₃ (V)	2.70	1.21 ^{a)}
(C ₆ H ₅) ₃ CCD ₂ OCSSCH ₃ (XIII)	2.23	

a) per d_2

TABLE VI. First-Order Rate Constants for Pyrolyses of 2,2,2-Triphenylethyl S-Alkyl Xanthates [(C₆H₅)₃CCH₂OCSSR]

Xanthate R'	$k \times 10^4$ ^{a)} (sec ⁻¹)
Ethyl (XIV)	2.21
Methyl (V)	2.73
Benzyl (XV)	7.13
<i>p</i> -Chlorobenzyl (XVI)	13.9
<i>p</i> -Nitrobenzyl (XVII)	57.8

a) Value calculated by the method of least squares.

その結果 k_H/k_D は 1.21 (1.11 per d) となり α -D 2 次同位体効果があらわれた。この値は湯川ら¹⁹⁾ が ion pair 経由の反応と推定した neophyl *p*-bromobenzenesulfonate のアセトリシスにおいて得た値 ($k_H/k_D=1.21$) に近似しており、さきの溶媒効果からえられた反応機構に対する推論 (ion pair) と一致する。

2.5 S-アルキル基の影響

一般にエステルの熱分解反応では脱離する酸が強いほど反応がはやいことが知られている。^{8b, 20)} Nace ら^{8b)} は cholesteryl S-alkyl xanthate について、alkyl 基の変化に伴う分解速度の変化と同じ alkyl 基で置換された酢酸の解離度²¹⁾ との間にはよい直線関係があることを報告している。そこで著者らは、5 種類の 2,2,2-triphenylethyl S-alkyl xanthate (V, XIV—XVII) の熱分解速度を置換酢酸の解離度 (K)²¹⁾ に対してプロットしたところ、おおむね直線となりその直線の傾きから Hammett parameter, $\rho = +1.35$ (相関係数 0.981) が得られた。

ちなみに非イオンの環状中間体を経由するとされている cholesteryl xanthate の熱分解反応では $\rho = +0.87$,^{8b)} ion pair を経由するとされている benzhydryl thiocarbonate の熱分解反応では $\rho = +1.54$ ¹⁶⁾ と報告されているが、ここに取扱った化合物 (V) の ρ は後者に近く、かなり大きな値を示すことから ion pair 経由の反応であることを示唆している。

2.6 反応機構の推論

すでに述べたように本研究においては一連の 2,2,2-tri(aryl and alkyl)ethyl xanthate について E_T -値をパラメーターとして溶媒依存度 (a) を求め、すでにその a 値が知られその反応機構が議論されている反応と比較検討した。その結果、2,2-diphenylpropyl xanthate (VIII) および neophyl xanthate (IX) は非イオンの遷移状態を経て反応が進行するのに反し、2,2,2-triphenylethyl xanthate (V) の場合は ion pair を経由する反応であることを推論した。かようにこの系統の xanthate が phenyl 基による置換の多少によって違った反応機構をたどることを一層たしかめるために、2,2,2-triphenylethyl xanthate (V) について同位体効果や S-アルキル基の反応に及ぼす影響をしらべ、上記 3 化合物のうちでは V のみが ion pair 経由の反応であるという推論の裏付けをした (Chart 2)。さて非イオンの反応 (VIII, IX) の場合の反応成績体は terminal olefin が conjugated olefin に優先して生成する (Table I) ことを考慮すると、この反応は Kwart ら²²⁾ が neophyl acetate の熱分解反応について提案したと同様に協奏的な 7 員環 (XVIII) および 5 員環遷移状態 (XIX) を経て反応が進行するものと考えられる。なお xanthate におけるこの種の遷移状態を経ると推定されている反応の例としては、isobornyl S-methyl xanthate (XX)²³⁾ および 2-adamantyl S-methyl xanthate²⁴⁾ の脱離反応がある (Chart 3)。

上記の 2,2-diphenylpropyl xanthate (VIII) の熱分解反応においてトランス体 (VIIIc) の生成がシス体 (VIIIb) に優先することを述べたが、その反応の 5 員環遷移状態をみると、XXI からはシス体 (VIIIb), XXII からはトランス体 (VIIIc) が生成する。この場合二重結合の発達に伴うオレフィンの安定性 (product developing control) から実験結果のようにトランス体 (VIIIc) が優先することが予想できる (Chart 4)。

さて脂環状 xanthate (X) においては環拡大がみられたが、5 員環の ring bond と xanthate 基が同一平面

Fig. 3. Hammett Plot for Pyrolysis of 2,2,2-Triphenylethyl S-Alkyl(R') Xanthates vs. Dissociation Constants of Substituted Acetic Acids ($R'-CH_2CO_2H$)

R' =	
ethyl	1
methyl	2
benzyl	3
p-chlorobenzyl	4
p-nitrobenzyl	5

19) H. Yamataka, S.G. Kim, T. Ando, Y. Yukawa, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4767.

20) G.G. Smith, W.H. Wetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 875 (1957).

21) J.F.J. Dippy, *Chem. Rev.*, 25, 151 (1939).

22) a) H. Kwart, D. Hoster, *Chem. Commun.*, 1967, 1155; b) H. Kwart, H.G. Ling, *ibid.*, 1969, 302.

23) C.A. Bunton, K. Khaleeluddin, D. Whitlaker, *Nature*, 189, 715 (1961)

24) J. Boyd, K.H. Overton, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1972, 2533.

Chart 2

Chart 3

Chart 4

Chart 5

性をとることができるために、 α -脱離 (XXIII) がおけるとともに ring bond が転位して一部ヘキセン誘導体を生成したのであろう (Chart 5).

また脂環状誘導体 (X, XI) の熱分解において、endo への脱離の方が exo よりも優先した (Table I). これは

脱離の方向の安定性に支配されているものと考えられる,²⁵⁾

さきに Rutherford ら⁶⁾ は neophyl xanthate (IX) の熱分解反応の Hammett parameter (ρ) の比較の対照として neophyl brosylate のアセトリシスを取り、それらの ρ がそれぞれ -2.42 と -2.96 であって互に近似していることから、xanthate (IX) の反応も brosylate の場合と同様に phenonium 型 ion pair を経る機構であることを提案している。さらに彼らは 2,2,2-trisubstituted ethyl xanthate の熱分解反応の速度定数と対応する brosylate のアセトリシスの速度定数²⁶⁾ との間に自由エネルギーについて直線関係がなりたつことから neophyl xanthate (IX) について得られた結論を 2,2,2-trisubstituted ethyl xanthate の熱分解反応全般に通用する反応機構としている。かように Rutherford ら⁶⁾ は Hammett 則に立脚して推定をおこなっているが、これに反し著者らはすでに詳述したように溶媒効果に主として立脚して検討した結果、この系統の xanthate においては β 位の置換基が違えば反応機構も異なることを推論した。

なお一部同一炭素上で転位した dithiolcarbonate をえている。これに対しては十分な検討はしていないが、phenyl 基の転位を伴う脱離反応と競争的に Rutherford ら⁶⁾ のいう $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ 様の転位が一部おこったものと考えられる。

実 験 の 部²⁷⁾

原料アルコールの合成 a) 2,2,2-Triphenylethanol,²⁸⁾ 2,2-diphenylpropanol,²⁹⁾ neophyl alcohol,³⁰⁾ (1-phenylcyclopentyl)methanol,³¹⁾ (1-phenylcyclohexyl)methanol³¹⁾ および neopentyl alcohol³²⁾ は文献に記載された方法により合成した。

b) 2,2-Diphenyl-2-*p*-tolylethanol— LiAlH_4 0.45 g を無水エーテルに懸濁し、これに methyl diphenyl-*p*-tolylacetate³³⁾ 3.7 g の無水エーテル溶液を加え 1 hr 還流。冷後 NH_4Cl 飽和溶液で分解。汙過、汙液を減圧濃縮。析出結晶をエタノールより再結晶し無色プリズム晶 3.3 g (97%) を得。mp $84-86^\circ$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3425 (OH). Anal. Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 87.46; H, 6.99. Found: C, 87.49; H, 6.87.

c) 2-*p*-Anisyl-2,2-diphenylethanol—Methyl *p*-anisyl-diphenylacetate³⁴⁾ 3.3 g と LiAlH_4 0.38 g を無水エーテル中で b) と同様に処理。無色プリズム晶 2.7 g (90%) を得。mp $100-102^\circ$ (エタノール)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3460 (OH). Anal. Calcd. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C, 82.86; H, 6.62. Found: C, 83.11; H, 6.92.

d) 2,2,2-Triphenylethanol-1,1- d_2 —Methyl triphenylacetate³⁵⁾ 1.5 g と LiAlD_4 0.21 g を無水エーテル中で b) と同様に処理。無色プリズム晶 1.03 g (95%) を得。mp $108-110^\circ$ (エタノール)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3440 (OH). NMR (in CCl_4) δ : 1.35 (1H, singlet, OH), 7.16 (15H, singlet, C_6H_5). NMR より CH_2 に由来する proton の吸収は認められない。Anal. Calcd. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{D}_2\text{O}$: C, 86.92; H/D, 7.29. Found: C, 87.00; H/D, 7.02. Mass Spectrum m/e : 276 (M^+).

Xanthate の合成 一般合成法^{3,4)} により対応するアルコールを金属ナトリウムあるいは金属カリウムを用いアルコラートに導き、次いで CS_2 , CH_3I を働かせて合成した。その結果を Table VII に示した。

Xanthate の熱分解反応 Xanthate 2.5 g を $210-230^\circ$ に加熱。 CH_3SH および COS ガス発生。一定時間 (triphenylethyl 誘導体の場合は薄層クロマトグラム上原料スポットが消失するまで) 加熱後冷却、残渣をエーテルにて抽出、水洗後無水 MgSO_4 で乾燥、エーテル留去、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (LCG) にて分離精製。石油エーテル溶出部よりオレフィンを得。オレフィンは標品により GLC および NMR で同定。定量した。更に石油エーテル-ベンゼン溶出部より少量の dithiolcarbonate を含む原料 xanthate を得。その組

25) E.O. Hughes, C.K. Ingold, R.J.L. Martin, D.F. Meigh, *Nature*, **166**, 679 (1950).

26) S. Winstein, R. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3432 (1957).

27) 融点および沸点はすべて未補正。赤外線吸収 (IR) スペクトル日本分光 DS-701G で測定。ガスクロマトグラフィー (GLC) は島津 GC-4A 型、水素炎イオン化検出器を用いた [固定相: SE-30 (5%) chameleon CK (60-80 mesh)]. カラム: 3 mm $\times$ 4 m].

28) W. Schlenk, R. Ochs, *Ber.*, **49**, 610 (1916).

29) A. Faworski, S. Korolew, *Chem. Zentr.*, **1923**, **III**, 665.

30) F.C. Whitmore, C.A. Weisgerber, A.C. Shabica, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1469 (1943).

31) H.G. Morren, Belg. Patent 529384 (1954) [*C.A.*, **53**, 17062 (1959)].

32) R.F. Nystrom, W.G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2548 (1947).

33) A. Bistrzycki, B.v. Siemiradzki, *Ber.*, **39**, 66 (1906).

34) A. Bistrzycki, L. Nowakowski, *Ber.*, **34**, 3067 (1901).

35) J.F. Norris, A. Cresswell, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 423 (1934).

TABLE VII. ROCSSR'

No.	Xanthate		Yield (%)	mp(°C) ^{a)} or bp (°C mmHg) ^{a)} Appearance	Formula	Analysis (%)		IR	
	R	R'				Calcd. (Found)		($\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹)	
						C	H	C-O	C=S
V	(C ₆ H ₅) ₃ CCH ₂	CH ₃	63	98.5—100 colorless prisms ^{b)}	C ₂₂ H ₂₀ OS ₂	72.53 (72.72)	5.49 (5.24)	1230	1080
VI	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ CCH ₂	CH ₃	73	75.5—77 colorless granules ^{b)}	C ₂₃ H ₂₂ OS ₂	72.98 (72.75)	5.86 (6.06)	1224	1078
VII	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (C ₆ H ₅) ₂ CCH ₂	CH ₃	59	86—87 colorless prisms ^{b)}	C ₂₃ H ₂₂ O ₂ S ₂	70.02 (69.99)	5.62 (5.82)	1221	1071
VIII	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ CCH ₂	CH ₃	58	54—55.5 colorless prisms ^{b)}	C ₁₇ H ₁₈ OS ₂	67.51 (67.53)	6.00 (5.98)	1232	1057
IX	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ CCH ₂	CH ₃	59	154—156 (2.6) yellowish oil	C ₁₂ H ₁₆ OS ₂	59.94 (60.31)	6.71 (6.58)	1218	1066 ^{c)}
X		CH ₃	85	50.5—51.5 colorless prisms ^{b)}	C ₁₄ H ₁₈ OS ₂	63.11 (63.52)	6.81 (7.06)	1216	1066
XI		CH ₃	50	52—53 colorless prisms ^{b)}	C ₁₅ H ₂₀ OS ₂	64.24 (64.03)	7.19 (7.59)	1224	1058
XII	(CH ₃) ₃ CCH ₂	CH ₃	82	104—105 (23) yellowish oil	C ₇ H ₁₄ OS ₂	47.15 (46.95)	7.91 (7.69)	1222	1072 ^{c)}
XIII	(C ₆ H ₅) ₃ CCD ₂	CH ₃	54	98—100 colorless prisms ^{b)}	C ₂₂ H ₁₈ D ₂ OS ₂	72.09 (72.08)	6.05 ^{d)} (5.81)	1250	1070 ^{e)}
XIV	(C ₆ H ₅) ₃ CCH ₂	CH ₂ CH ₃	46	133—134.5 colorless plate ^{b)}	C ₂₃ H ₂₂ OS ₂	72.98 (72.90)	5.86 (5.68)	1218	1075
XV	(C ₆ H ₅) ₃ CCH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	50	120—121.5 colorless prisms ^{b)}	C ₂₈ H ₂₄ OS ₂	76.32 (76.50)	5.49 (5.56)	1225	1075
XVI	(C ₆ H ₅) ₃ CCH ₂	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	73	153.5—155 colorless prisms ^{b)}	C ₂₈ H ₂₃ OS ₂	70.79 (71.07)	4.88 (4.91)	1221	1066
XVII	(C ₆ H ₅) ₃ CCH ₂	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ - <i>p</i>	65	167.5—169 light yellowish prisms ^{g)}	C ₂₈ H ₂₃ NO ₃ S ₂	69.25 (69.32)	4.77 ^{f)} (4.88)	1222	1068

^{a)} uncorrected^{b)} recrystallized from EtOH^{c)} liquid film^{d)} H/D^{e)} NMR (in CCl₄) δ : 2.25 (3H, singlet SCH₃), 6.90—7.40 (15H, multiplet, C₆H₅). The signal due to methylene was not found in NMR. Mass Spectrum m/e : 366 (M⁺).^{f)} N, Calcd. 2.88. Found. 2.88^{g)} recrystallized from C₆H₆-pet. ether

成は NMR からもとめた (Table I 参照). 標品のうち 1,1,2-triphenylethylene,³⁶⁾ 1,2-diphenyl-1-*p*-tolylethylene³⁷⁾ (VIa,b), 1-*p*-anisyl-2,2-diphenylethylene,³⁸⁾ α -benzylstyrene³⁹⁾ (VIIIa), *cis*- α -methylstilbene⁴⁰⁾ (VIIIb), *trans*- α -methylstilbene⁴¹⁾ (VIIIc), 2-methyl-3-phenylpropene⁴²⁾ (IXa), 2-methyl-1-phenylpropene⁴²⁾ (IXb), 1-benzylcyclopentene⁴³⁾ (Xa), benzyldenecyclopentane⁴³⁾ (Xb), 1-phenylcyclohexene⁴⁴⁾ (Xc) および 1-benzylcyclohexene⁴⁴⁾ (XIa) は文献既知.

36) H. Adkins, W. Zartmann, "Organic Syntheses," Coll. Vol. II, ed. by A.H. Blatt, John Wiley and Sons. Inc., New York, N.Y., 1943, p. 606.

37) C.F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 24 87 (1932).

38) R. Largave, *Ann. Chim.*, [10] **8**, 418 (1927).

39) D.H. Hunter, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5478 (1964).

40) D. J. Cram, F.A.A. Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5828 (1952).

41) H. Ley, *Ber.*, **50**, 249 (1917).

42) W.H. Saunders, Jr., R.H. Paine, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 882 (1961).

43) J. Smejkal, J. Farkas, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1564 (1963).

44) K.V. Auwers, W. Treppmann, *Ber.*, **48**, 1207 (1915).

Neophyl Methyl Dithiolcarbonate (IXc) 無水エーテル中で neophyl chloride³⁰⁾ 16.9 g, マグネシウムリボン 2.4 g から neophyl magnesium chloride を合成。これに氷冷しながら硫黄粉末 3.2 g を少量ずつ加える。室温にて 30 min 攪拌したのち 1 hr 還流。冷後 NH_4Cl 飽和溶液で分解、汙過、汙液を減圧濃縮。残渣を減圧蒸留して neophyl hydrosulfide 4.5 g (27%) を得。bp 71—74° (3 mmHg). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 2575 (SH). NMR (in CCl_4) δ : 0.78 (1H, triplet, $J=8.3$ Hz, SH), 1.38 (6H, singlet, CH_3), 2.68 (2H, doublet, $J=8.3$ Hz, CH_2S), 7.19 (5H, singlet, C_6H_5). Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$: C, 72.23; H, 8.49. Found: C, 72.33; H, 8.37. このうち 3.8 g を 15% カセイカリ水溶液 20 ml に加えて potassium neophyl sulfide とし、室温にて CS_2 5 ml を加え 3 hr 攪拌後、 CH_3I 3.3 g を加えて更に 12 hr 攪拌。エーテル抽出後無水 MgSO_4 で乾燥。エーテル留去、残渣を減圧蒸留して neophyl methyl trithiocarbonate 4.5 g (79%) を得。bp 148—152° (2 mmHg). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 1069 (C=S), 812 (C-S). NMR (in CCl_4) δ : 1.39 (6H, singlet, CH_3), 2.64 (3H, singlet, SCH_3), 3.75 (2H, singlet, CH_2S), 7.24 (5H, broad singlet, C_6H_5). Anal. Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{S}_3$: C, 56.20; H, 6.29. Found: C, 56.29; H, 6.28. このうち 1.0 g を氷冷下濃硝酸 ($d=1.38$) 10 ml 中に滴加。発熱とともに赤褐色ガス発生。しばらく室温に放置したのち氷水を加えエーテルで抽出。5% Na_2CO_3 水溶液で洗浄後無水 MgSO_4 で乾燥。エーテル留去、残渣を LCG にて精製。石油エーテル—ベンゼン溶出部より無色油 Vc 0.5 g (50%) を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 1655 (C=O), 880 (C-S). NMR (in CCl_4) δ : 1.36 (6H, singlet, CH_3), 2.34 (3H, singlet, SCH_3), 3.30 (2H, singlet, CH_2), 7.23 (5H, broad singlet, C_6H_5). Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}_2$: C, 59.96; H, 6.71. Found: C, 60.14; H, 7.03.

反応速度測定法 a) Xanthate V—VIII, XIII—XVII の場合——Nace ら⁸⁾ の方法に準じ約 150 mg の xanthate を 8×150 mm の試験管にとり、 $\pm 0.1^\circ$ にコントロールされたシリコンオイルの恒温槽中で熱分解し、一定時間毎にとりだし、試験管の外部をベンゼン、エーテルで順次洗い乾燥したのち重量を測定し、分解した xanthate の量を決定した。なお溶媒を用いるときは、0.5 ml の溶媒中に xanthate をとかし a) と同様の操作をおこなった。

b) Xanthate (IX) の場合——Rutherford ら⁶⁾ と同様に約 150 mg の xanthate を 15×150 mm の試験管に密封し、恒温槽中で熱分解し、一定時間後に開封して内部標準として methyl benzoate⁴⁵⁾ を一定量加え、NMR スペクトルをもちいて xanthate の S-methyl 基のシグナルと dithiolcarbonate の S-methyl 基のシグナルを解析することにより分解した xanthate の量を決定した。溶媒を用いるときは xanthate を 0.5 ml の溶媒中にとかし b) と同様の操作をおこなった。

謝辞 本研究に当り元素分析、IR, NMR ならびにマスマスペクトルを測定して頂いた本学分析室の諸氏に感謝します。

45) H. Rinderknecht, C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2605 (1948).