イオウを含む脂肪族多環化合物の合成・性質・反応について

田 伏 岩 夫*・田 丸 良 直**

Preparations, Properties and Reactions of Aliphatic Thiopolycyclics.

Iwao TABUSHI*, and Yoshinao TAMARU**

はじめに

最初にお断りしなければならないことは、著者に与えられた題目、「イオウを含む小員環化合物の合成・反応」は内容的に近藤氏担当のエピスルフィドの合成・反応の項といくぶん重複する可能性があるのですが、さらに限定して表題のように含イオウ多環化合物のみを扱うことにした点である。そして著者(田伏)のグループのうち、表題関連分野の研究を協力して推進してくれている博士課程の大学院生田丸良直君に、一般的合成法および反応の文献調査を分担してもらい、これに基づいて第1章を共同執筆し、後半の第2章は著者が最近のわれわれの研究を中心にして、含S多環化合物の構造の rigity が、炭素陽イオンへのSの関与その他の相互作用の空間的要求をどのように満足するか、その度合により反応の遷移状態がどのように変化するかについて述べたい。

I. 含イオウ多環化合物の合成、性質および反応

脂肪族、含酸素、含窒素多環化合物に比して含イオウ多環化合物はその数も少なく、研究例も多いとはいえない。その原因は含イオウ多環骨核自身ですらその合成に非常な労力を要し、収率も決して良いとはいえないので非常に貴重なサンプルとなるからで、それに含イオウ多環化合物に限らず、一般にイオウを分子内に含んでいる場合に言えることだが、各種置換基の導入、誘導に厳しい制限が加わるからであろう。たとえば含イオウアルコールの酸化をする場合、たいていの酸化剤¹⁾ではイオウの酸化を伴ってしまう。また、ハロゲン化も特殊な例

外を除いてはイオウの α 位に起こる (I-3-i 参照)。水添も一たんスルホンにして行なわねばならない等々である。以下、本章を三節に分け、含イオウ多環化合物の合成法、その特性をスペクトル的に見た場合と反応面から見た場合について述べる。

1. 含イオウ多環化合物の合成法

i. ジハロシクロアルカンの硫化ナトリウムによる環化反応 この方法は Birch²⁾ らによってはじめて、含イオウ多環化合物の合成に用いられた Williamson 型の反応であるが、概して収率は良くないようである。

同様にして

シス、トランス混合物

* 京都大学工学部合成化学科 ( )

** Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ( )

またトロピノンメチオダイドと硫化ナトリウムを反応させ、8-チアビスクロ〔3.2.1〕オクタン-3-オン (1) をかなりの収率で得ている⁵⁾。しかし微妙な差 (歪みによるものと思われる) が反応 (4), (5) に見られる通り、収率に大きく作用するようである。

ii. **i** と類似の反応 として次の例があげられる。この型の反応は本質的には **i** に記したものと同じであるが (i 型でも (2) のような中間体を經由する), 実際の合成目的には一般にこの方が収率が良く、すすめられる合成法である。〔5〕式と〔6〕式を比較せよ。その原因は明らかでないが一つには, Na_2S の中に不純物として $\text{Na}_2\text{S}_x (x>1)$ が含まれているからであろう。

収率 41% (X=Cl, シス, トランス混合物)
86.4% (X=OTs, トランスのみ)

中間体 (2) の S^- の強い求核性を利用した興味ある反応として反応〔7〕がある。

われわれは、この方法を用いて歪みの大きい 5-チアビスクロ〔2.1.1.〕ヘキサン (3) を高収率で合成することに成功した⁹⁾。

iii. 環状エポキシドとチオ尿素, チオシアナートによる環状エピスルフィドの合成

.....[9]

6員環以上 (直鎖も含む) のエピスルフィドはチオ尿素, アルカリチオシアナート等により, 相当するエポキシドから一段階的に作られるが, 5員環以下ではこの方法は適用出来ない。(4), (5) のような中間体が考えられており, たとえば 5員環の場合, トランスビスクロ〔3.

3.0〕系となり, 歪みが大きく生成しにくいと説明される¹⁰⁾。五員環の場合は反応〔7〕を, 四員環の場合は反応〔31〕を応用して合成できる。

iv. 二塩化イオウのカチオン付加環化によるジクロルチアビスクロアルカンの合成

も得られる。

Corey, Lautenschlaeger¹³⁾, Weise¹²⁾ らによってほとんど同時 (1966年) に発表されたこの架橋反応は合成のステップが短かく, かつ位置選択的, 立体選択的 (イオウに対して β 位, トランス) にハロゲンが導入されるため, 非常に有用である。後述する (〔40〕,〔41〕式) 特別

の場合を除いて、ハロゲンの導入は一般に α 位のみに起こるからである。

v. Diels-Alder 型反応による チアビシクロアルカンの合成

a) チオケトンと共役ジエンとの反応

b) SO₂ と環状共役ジエンとの反応

多くの報告がある。たとえば

c) スルフィンを環状共役ジエンとの反応

d) チエートスルホンと環状共役ジエンとの反応

e) チオフェン誘導体と親ジエン体との反応

ピロール、フランは親ジエン試薬に対して Diels-Alder 反応をするが、チオフェンは反応しない²⁵⁾。しかし [21] 式の反応のように生成系の共鳴安定化を駆動力に利用できる場合や、[22]、[23]、[24] 式の反応のようにチオフェンを酸化してスルホキシド、スルホンとしてチオフェンの芳香族性を崩し、ジエン性を強くすると反応性は大きくなり、付加体や付加体を中間体とする生成物を与えるが、立体的に大きな置換基をチオフェン環に導入するとチオフェンオキシド、ジオキシドは安定になり反応性が低下する²⁶⁾。

vi. スルフェンの 2+2 付加環化によるチエタンを含むビシクロアルカンの合成

vii. チェートスルホン (チア シクロ プテン-1,1-ジ オキシド) の付加環化によるチエタンを含むビスクロアルカンの合成

a. エナミン, イナミンとの反応²⁹⁾

b. ジアゾアルカンとの反応³⁰⁾

viii. ジビニルスルフィドの光付加環化による四員環エピスルフィドの合成

この反応は Corey らが Srinivasan³²⁾ の方法より 2-チアビスクロ [1.1.1.] ペンタン (6) を合成しようとしてたまたま見出した方法である。しかし、ジビニルスルフィド³¹⁾, ビス (1-プロペニル) スルフィド³²⁾ の光照射によっては環化生成

物を得ていないので一般的でない。

ix. Diels-Alder 反応と光反応を組合せたかご型スルフィドの優雅な合成法 次のような例がある³³⁾。

x. その他の反応

2. チアシクロアルカンのスペクトル 普通、われわれの扱う多くの化合物は複雑な分子運動をしているた

め、温度を下げて運動（とくに分子の内部回転）を止めない限り、観察される現象は統計的平均値である。本稿で扱うチアビシクロ化合物でも分子を rigid に組むと内部回転の自由度はなくなり、特徴的なスペクトルが観察されている。

i. NMR スペクトル たとえば、われわれの合成した (3) では次のような特性がみられた⁹⁾。特に 6a, 6s の化学シフトの差 1.17 ppm に注目すべきで、これは純粋に空間的な環境の相異が、しゃへい効果、および、いわゆる field effect の違いに反映したものと考えられる。

 (3)	δ_{6s} 2.89	double quintet	$J_{6s,1} = J_{6s,2x} = 2.3 \text{ cps}$
	δ_{6a} 1.72	doublet	$J_{6a,6s} = 6.8 \text{ cps}$
	$\delta_{1,4}$ 3.83	thin multiplet	
	$\delta_{2,3} \sim 2.52$	multiplet	

以下、チアビシクロ系の NMR について示す。

 (CDCl ₃)	$\delta_{1,4}$ 3.88	thin multiplet	$J_{6s,1} = J_{6s}$ $2x = 2.5 \text{ cps}$
 (CFC ₃)	δ_{6s} 2.63	double quintet	$J_{6a,6s} = 9.8 \text{ cps}$
	$\delta_{2,3} \sim 1.87$	multiplet	
	δ_{6a} 1.63	doublet	
 (CDCl ₃)	δ_A 2.40	double quintet	$J_{BC} = 3.4 \text{ cps}, J_{AC} = 7.2 \text{ cps}, J_{AB} = 1.9 \text{ cps}$
	δ_B 3.64	sextet	
	δ_C 4.45	sextet	
 4)	δ_{6exo} 3.11	four peak multiplet	$J_{exo,endo} = 9 \text{ cps}$
	δ_{6endo} 2.13	doublet	

	δ_a	δ_b	δ_c	δ_d	$\delta_e^{11)}$
	3.09	3.76	4.43		2.01
	3.00	4.26	3.72	2.74	2.04
	3.38	2.67	4.23	2.87	2.15

(溶媒 hexachlorobutadiene)

四重項 $\delta 1.50 \quad J_{AB} = 11.5 \text{ Hz}$
methynes = 2.00 ~ 3.10 多重項

多重項またはブロードな一重項⁴⁰⁾

四重項 $\delta 1.53 \quad J_{AB} = 11 \text{ Hz}$
methynes = 2.5 ~ 3.25 多重項

ii. 赤外吸収スペクトル チアビシクロアルカンでは C-S 伸縮振動, C-S-C 骨核振動等, 非環式, 単環式化合物に比して興味深い結果が期待されるが, われわれはまだそのような明確な研究例を知らない。強度が小さいという難点のためと思われる。今後の系統的な研究に期待したい。

iii. 紫外吸収スペクトル アルキルスルフィドは二つの吸収極大を示し, 一つは, 210 ~ 220 m μ (ϵ , ~1000) で n_s or $n_{sp} \rightarrow \sigma^*$ 遷移 (イオウの S または SP 混成軌道から C-S 反結合軌道への遷移) に帰属され, もう一つは 230 m μ 付近 (ϵ , 200 以下) で $n_p \rightarrow \sigma^*$ に帰属されている⁴¹⁾。表 1 に長波長側の吸収をあげるが C-S-C 結合角との対応が良い。結合角が小さくなるにしたがって長波長に移動している⁴²⁾。アルキルスルフィドのイオウを含めたエネルギー準位を求めることが困難で, 理論的な説明は不可能であるが, イオウの電子密度や, 塩基度と関連すると考えられ, 実際塩基度のモデルとして相当する酸素化合物と BF₃ との錯体生成能力をとると⁴³⁾, これは UV と良い相関がある。この場合もチエタンとエピスルフィドの関係は角度のみからの予測とは逆転している。この原因としてエピスルフィドの基底状態において (10a) 型 ((10b) 型との比較) 寄与があり, イオウの電子密度が低下しているとの考えがある⁴⁴⁾。

表 1 チアビシクロおよびチアシクロアルカン, アルケンの UV スペクトル⁴⁵⁾

化合物	$\lambda_{\max} \text{ m}\mu(\epsilon)$	化合物	$\lambda_{\max} \text{ m}\mu(\epsilon)$
CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	229(139)		257(40)
	229(183)		270(32)
	235(167) _{sh}		278 (14)

化合物	$\lambda_{\max}$ $m\mu(\epsilon)$	化合物	$\lambda_{\max}$ $m\mu(\epsilon)$
	239(87) _{sh}		230(640), 291(21)
	239(54)		232(570), 294(20)
	242(43)		240(290), 295(275)
	247(43)		303(186), 246(268)
			233(510), 285~290 (30~40)

溶媒: エタノール, * はイソオクタン, ** フレオン 113

イオウを含むケトンの UV は興味深い。(11a-e) の遷移エネルギーを溶媒の極性を変えて測定すると, (11a-c) は, 極性の高い溶媒で著しく低エネルギー(長波長)シフトすることがわかった。これは通常のカルボニルとは逆に, 励起状態で $C=O$ の極性が増加していることを示す。したがって励起状態では S と $C=O$ の間の電荷移動相互作用が強い(たとえば (11f))と考えられる¹⁶⁾。

iv. 含イオウ多環化合物の電子線回折 東大の朽津グループでは, 電子線回折法を用いて飽和・不飽和の多環炭化水素の構造および分子内運動を詳細に研究中で, 著者らはイオウを含む多環化合物の構造研究と一緒にやらせて頂いた。この方法について興味のある方は朽津教授の総説^{17a)}を参照して頂き度い。関連の深い結果のみ図 1 に整理した。S-C 間距離が [2.2.1], [2.1.1] 系でかなり伸びている点が非常に興味深い。(974ページ第 1 図参照)

3. 含イオウ多環化合物の興味ある反応 含イオウ多環化合物の特性をいかした示唆的な反応数例を以下にあげる。

i. ハロゲン化 分子内にイオウを含んでいる化合物をハロゲン化すると, 一般に α -位置に選択的にハロゲン化されるが (Cl_2 ⁴⁸⁾, SO_2Cl_2 ⁴⁹⁾, $SOCl_2$ ⁵⁰⁾, NCS ⁵¹⁾, S_2Cl_2 ⁵²⁾), α -位置が橋頭位置で置換困難なときには β -の橋上位置にハロゲンが導入される。([40], [41]式)

[40], [41] 式の反応でも中間にクロルスルホニウム塩 (14) ができるが橋頭位からのプロトン引き抜きが困難で次のような機構にしたがって反応したと考えられている。このさい, クロルが選択的に *endo* 導入されることからスルフェニルクロリドを通る (15) の中間体が考えられている⁵³⁾。

同様に

ii. ビスホモ共役-Ramberg-Bäcklund 転位⁵⁵⁾

(16) を Ramberg-Bäcklund 転位の条件で処理すると正常の転位生成物 (18) は, ほんのこん跡しか得られず, 異常転位生成物 (17) が主に得られた。

同様に

〔44〕の反応機構は次のように考えられている。

iii. 酸化に伴う転位反応, 選択的酸化¹³⁾

iv. チアビシクロアルカンの光化学

a) 光による C-S の切断と有機リン化合物による脱硫⁵⁶⁾の併用によるビシクロアルカンの合成法
一般式⁴²⁾を次に示す。

反応〔47〕において、ビシクロ〔2.2.0〕ヘキサンの生成は認められていない。

b) β-ケトスルフィドの光反応

反応〔50〕は典型的な Norrish Type I の反応であるが、〔49〕の場合は C-T による機構も考えられる。

しかし最近 MeOD 中で光照射することにより (26) が得られたことにより C-T 機構の方が確からしい⁵⁹⁾。

このような C-T 相互作用は S と C=O の間には見られるが、O と C=O の間には見られず〔53〕式に示すように、酸素の場合 (27) が得られるので〔51〕式の

Norrish Type I の反応が主に起っていると解釈される結果が得られている。

II. 炭素陽イオン安定化に対するS原子の関与の空間的要求。そのモデルとしてのイオウを含む多環化合物の利用

1. S関与によるC⁺, C[•]安定化の例 S原子はSのn電子を用いて、隣接する(α-位)炭素陽イオンや炭素ラジカルを安定化しようと考えられている。

すなわち, [54a] [54b] であるが, [54a] の場合には

C[•]の空軌道が2p, S上のn電子が3pで, 相当する-O-C<(このときは2pと2p)より安定化相互作用が弱いとされる。しかし, [54b]の場合には逆にOでは相当する安定化相互作用が弱い。それは9個めの電子の入る軌道がOではかなり高いためである。[54b]に相当する例を一つに限って示すと, [55]のような場合生成するラジカルはα-のみであることが, esrのa値と共に記されている⁶⁰⁾。

またβ-位あるいはそれ以上離れた位置のC⁺(C[•])に対してもS原子が安定効果をもっていることも知られている。たとえば, [56]の加水分解速度定数は相当する

ClCH₂CH₂OEtに比べて10⁴倍も大きい⁶¹⁾。γ-位以遠のSの関与の例としては[57]のn>3をあげることができよう。[57]でnの値が反応性に及ぼす影響はk(n=1)>

k(n=2)>k(n=3)<k(n=4)>k(n=5)の順となることが報告されており, Bennettらの測定したkから概算するとn=4, 5, 6の相対速度はほぼ500:70:1(50% aq. アセトン)となっている。δ-位のS関与の容易なことは, 関与した形(遷移状態の構造はスルホニウムに近いであろう)で環の歪みが5員環, 6員環, 7員環でほとんど無視できること, そのうちでも5員環は環化のエントロピー損失が最小であることからよく理解され, (58)

の例のようにある程度分子の内部運動を制限した場合には, かなり大きい加速効果を示す⁶⁵⁾((CH₂S)₂CHのときMeSより10⁴, MeO基準で10³倍)。δ-位のSの関

与は[59]のようにラジカル分解のさいにも認められている⁶⁶⁾。

2. C⁺-S関与のための要求・推進力 このような, β-, γ-, δ-あるいはそれ以上平面図的に離れたS原子の関与のさい, もしその関与を(60)のようにみて, その推進力を考えてよいなら, その関与エネルギーは[61]

と近似され, 最初の3項は環に無関係の(28)と(29)の「安定性」の差であり, 溶媒和の項はこれに相殺的な変化をする。S関与が(57)のnの値により変化するのは前記のように[61]のΔF(環化)項で表される。しかしもっと詳細に検討すると, S関与は同じnに対してでも, 立体構造の微妙な差によって著しく変化することがわかる。たとえば同じβ-S関与でもシクロペンチル系(30), シクロヘキシル系でトランス位のSはシス位のSより約10⁵倍も加速効果がある⁶⁷⁾。つまり平面図上の

遠隔のSの関与は[60]のような安定化(熱力学的)のみが主要な推進力ではなくて, C[•]の生成する段階において, C上に生長してくるp-性の大きい空軌道に対して, S上のn電子が重なり合って[62]のようなX[•]の離脱を容易にする, すなわち遷移状態のエネルギーを低

下させること（速度論的要因）が加速の主要因となる。このことは他の、たとえば $C^+-\pi$ 関与でも言えるが、とくに C^+-S 関与のときに注意すべきは、〔60〕、〔62〕の生成系がかなり安定なスルホニウムイオンである故、遷移状態への到達が $C^+-\pi$ 系より原系に近い段階で起り、したがって C^+-S 関与の反応機構・反応速度がかなり異常性を示す（後記）ことになる。

β -S 関与についてみると、(32) の場合は、温度・溶媒を換算した速度⁶⁸⁾は、相当する炭化水素 (33)⁶⁹⁾ にほぼ等しい。つまり (32) のトランス- β -位の S は H に比べ加速効果が事実上ない。ところが著者らの研究した (34) では、同様に溶媒・温度を補正すると、相当する

(33) に比べて 10^7 以上加速効果が認められた⁷⁰⁾。比較のために加速効果のない (32) と加速の大きい (34) との立体的環境の局所的な類似性を太線で示したが、いずれも酷似したトランス- β -関与であることがおわかりいただけると思う。この加速効果の著しい変化の原因は何であろうか？ S についている基が芳香族か脂肪族か（たとえば $I_p(S)$ が異なる）ではこの大きい相違を説明できない。この相違こそ C^+ への S の n 電子関与の空間的要求に帰することができよう。(34) では、 C_2-Cl が始原状態から遷移状態に向けて分極の程度を強めるとき、主として C_2 の *exo* 方向に発達する p -性の強い空軌道と方向の固定された S の n 電子の重なりは (35) に示すように、理想的とはいえぬまでもかなり好都合に起るであろう。とくに C_1SC_4 が (35b) に示すように傾斜すれば、(このような傾斜は、たとえば $C^+-\pi$ 関与のとき、ノルボルナジエニル-7-カチオン (36) について NMR から確認されている⁷¹⁾)。 C_2 の空軌道と S の n 電子の軌道との相互作用は一層顕著になろう。これに対して

(32) では、 $C-S$ 結合のまわりの回転が許容されているので、この内部回転が自由なものでは n 電子は必ずしも C^+ の空軌道と好都合な重なりをすることはせず、したがって S 関与のさい遷移状態において $C-S$ にかんする内部回転の自由度を失うための $4S^*$ の減少を考えて、

これが C^+ の空軌道と n 電子との相互作用安定化によりもたらされる $4H^*$ の低下を相殺して、全体としてはあまり（あるいはほとんど）加速効果を示さないことになろう。かなりの障壁のために（速度測定条件で）回転が自由でないものについては本質的には rigid な多環系と同様に空間的要求を考えることができるだろう。このような意味で炭素化合物に比べて有機イオウ化合物の物理化学的測定値が不十分なことが（たとえば今までの推論に関係していることでも、結合の長さ、角、内部回転の障壁、結合エネルギー、イオン化ポテンシャル）しばしばもっと突っ込んだ推論を許さない原因であるから、今後この分野の物理化学測定のデータが増すことが望ましい。

ところで炭素系からの単純な類推からは (34) のような系では (37) のように σ -結合が C_2 の空軌道と相互作用することも考える必要があろう。たとえば〔3.1.1〕

ビシクロヘプタリル-6-トシラートの *endo* 体は相当する *exo* 体より 10^6 倍速くアセトリシスをうける〔63〕。これが $C-C$ σ 結合の関与であることは主生成物が〔4.1.0〕ビシクロヘプタン骨格をもつことから明らかである⁷²⁾。しかしながら、著者らの系では、(37) の寄与は次の二つ

の理由から考えられない。

i) $C-S$ 結合の切断を示すソルボリシス生成物が、(生成物のマテリアルバランスがかなり高いのにもかかわらず) 皆無であること。ii) 炭素系（たとえば〔63〕）と異なり、反応速度研究から後述のように一般に、関与系がかなり安定化して一つの化学種として存在する（たとえば出発物との間に平衡があるなど）ことがわかっているが、(37) のような状態は、そのような安定化学種には対応しない。このように考えて、化合物 (32) が (33) に比べて 10^6 以上の加速効果をもつのは主としてカルボニウムイオン中心に生長して来る p -性の強い空軌道と原子 S 上の方向を持った n 電子の軌道との重なり合いの空間的要求が満足されるか否か（その程度）の差であると結論したわけであるが、それでは (32), (34) 以外の系について同じ考えが適用できるだろうか？ その点について、以下若干吟味しようと思う。

3. C^+-S 関与の要求としての空間的構造因子 まず (32) の型の S 関与が小さいことは、飽和の炭化水素系 (33) との直接の比較では不適當 (inductive や field effect が同じでなく、また立体効果も同じでない) であるので、同じ S をもつものの立体異性体で比較すべきである。この比較はたとえば (38) から明らかで、さきに述べたとおり、トランスからの S の関与は、立体的に関与の起らないシス体比べてわずか 5 倍程度の加速効果として現れているに過ぎず、トランス- S 関与がほとんどない ((34) の 10,000,000 倍に比べて) ことがはっきりする^{68)*}。

85% aq. エタノール中 116.5° で
 $k = 5.8 \times 10^{-6}$

同じ条件で
 $k = 1.1 \times 10^{-6}$

ところが、シクロヘキサンの場合には前記のようにトランス- β - S の関与は 10^5 におよんでおり、空間的要求がほんのわずかの構造の違いにきわめて鋭敏であることを示している。含イオウ多環系モデルをさらに精選して、わずかの構造のもたらす空間的要求の大きい変化を追求しようと言うのが著者らの立場である。含イオウ多環系 C^+-S 関与にかんして、空間的要求の著しい特異性は (40a-d) の比較からもえられる。(表 2) すなわち S に

対してトシルオキシ基が *syn* 位置の (40a), (40c) は、 C^+ の空軌道が S の反対側に生長する故、標準の炭素化

表 2 (40a-b) のソルボリシスの速度パラメーター

	rel $k(25^\circ)^\dagger$	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (eu/mol)
(40a)	8.4	27.9	-3.09
(40b)	32.2	27.8	-0.93
(40c)	1.8	29.7	-0.04
(40d)	556.4	25.4	+1.42

* この場合、ベンゼン環の関与があるためともみなせるが、これもさして重要でない。なぜならベンゼンの関与のない (39) で $k = 6.6 \times 10^{-6}$ と (38a) と大差ないからである。

化合物に比してほとんど加速効果がないのは今まで述べてきた考えからきわめて自然であるが、 S に対して (共に rigid に固定された) トシルオキシ基が *anti* にある、すなわち C^+-S 関与加速が非常に有効に起ると期待される (40b), (40d) の相対速度あるいは活性化エンタルピーの間に大きな差があるのは興味深い。この両者の C^+-S 関与にかなり差があることは、また生成物の特異性からもうかがわれる⁷³⁾。

このような速度および生成物からみた C^+-S 関与の著しい相異は、(40b) の (40d) に比してわずか $0.1 \text{ \AA}$ 強の C^+-S 間非結合距離の伸び* とそれに伴うわずかの角度の開きに帰せられるから、さきに定性的に述べた C^+-S の関与の空間的要求が構造変化にきわめて鋭敏であることが、いま数値的に理解されたと思う。

4. C^+-S 関与のさいの速度・機構に生じる変化 著者らの研究した (34) のアセトリシスでは、発生する HCl の中和のために酢酸ソーダを加えて逆反応を防いでいるが、このさい反応の 1 次速度定数 k_1 がほぼ加えた酢酸ソーダの濃度に比例することが見出された (表 3)。すなわち、

$$v = k_2 [R-Cl] [AcONa] \dots\dots\dots [65]$$

[65] 式は (34) と酢酸ソーダの単純な S_N2 反応を示すようにみえるが、そうではない。なぜならば S_N2 反応では立体化学が反転になるが、(34) の生成物は 100% 保持である。100% 保持の説明は S_Ni 型の一段保持か、あるいは $C^+-\pi$ 関与でしばしばみられるような、いわゆる 2 回反転かで、(34) の場合、後者の機構なら一応** [66] のようにかけるであろう。

* (40p) と (40d) の違いは一つの橋がメチレンかエチレンかであり、メチレン橋では歪みのため S を多少外側へ押し出している。 $0.1 \text{ \AA}$ 強は分子モデルからの評価であり、実測ではない

** 細部はあとで吟味する

これを $C^+-\pi$ 型関与の典型例〔67〕と比較するとき、非常によく似た機構でありながら、律速段階が逆になると

表 3 (34) のアセトリシスの 1 次定数と酢酸ソーダ濃度の関係 (45°C, (34) の濃度 0.05M)

AcONa 濃度 M	k_1, sec^{-1}	$k_2, \text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ *
1.00	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}
0.50	5.2×10^{-4}	1.0×10^{-3}
0.25	3.8×10^{-4}	1.4×10^{-3}
0.10	(1.3×10^{-4})	1.3×10^{-3}
0.05	—	1.8×10^{-3}

* $4H^\circ = 18.49 \text{ kcal/mol}$, $4S^\circ = -19.27 \text{ eu}$

いう決定的な相異があり、したがって速度式は〔66〕では〔65〕の 2 次式になるに反して、〔67〕では $v = k_1 [RCl]$ の 1 次式になると考えられる。

ここで C^+-S 関与に関する次の二つの問題がもちあがってくる。i) 〔66〕の機構、あるいは〔65〕の速度式は、 C^+-S 関与に一般的なものであろうか？ ii) 〔66〕と〔67〕の律速段階の違いは何に起因するのか？ まず i) の問題であるが、従来は β -あるいはそれ以上離れた S の $C^\oplus$ への関与について、塩基濃度が速度式に含まれて来ると言う報告は全くなく、速度式はきれいな 1 次式に従うとされている。しかし著者らは〔65〕、〔66〕が (34) の場合のみの特異性だとは考えにくく、さらに多くの強い関与をする系で同様の速度・機構を示すのではないかと考えている。 β -クロルエチルメチルスルフィドでは $C^+-\beta S$ の関与はかなりの加速効果となり観測されているが、酢

酸ソーダ濃度は速度にわずかな影響（加速）を与えるにすぎない。また酢酸ソーダでなくとも、たとえばベンゼンスルホン酸ソーダも加速効果を示すので、一般に塩類によってイオン性の強い遷移状態の安定化が起ることによる加速効果がかなり顕著であると理解できる（表 4）。ところが〔68〕の反応速度をていねいに追跡すると、反応の進行と共に速度定数 k_1 が低下してくることがわかった。（これは既報の水-アセトン中ではみられなかった

表 4 $CH_3SCH_2CH_2Cl$ の 1 次速度定数に及ぼす塩類の効果 $[CH_3SCH_2CH_2Cl]_0 = 0.05 \text{ M}$, $AcOH$ 中, $55.0^\circ C$

添加塩	濃度 (M)	$k_1 \text{ sec}^{-1}$
AcONa	1.00	4.5×10^{-4}
AcONa	0.065	4.5×10^{-4}
$\{C_6H_5SO_3Na + AcONa\}$	0.435 0.065	11.0×10^{-4}

現象である）このアセトリシスにおける速度定数 k_1 の低下は次数が 1 次以上であるか、または反応が可逆的であるかを示唆するが、NaCl を添加することにより（上記のように一般塩は加速効果があるのに反して）反応速度定数を低下させること、各 run で可逆速度式に従うこと、 $[RCl]$ 初濃度を変えても 1 次定数が変らないことなどから可逆反応の機構〔69〕が考えられ、律速段階は S_N1 的イオン化であると結論される。したがって〔66〕、〔69〕の C^+-S 関与の共通点として、中間状態スル

ホニウムイオンが $C^+-\pi$ 関与の〔67〕中間体カルボニウムイオン (41) に比べてかなり安定に存在することをあげてよいだろう。すなわち i) は ii) と密接に関連するのである。

ii) 〔66〕と〔67〕の律速段階の違いを論じるまえに、〔66〕の機構の細部を補足しておく必要があろう。まず〔66〕で速度式から要求されるように k_2 が律速なら、 $k_1 \gg k_2$ となり、スルホニウム塩がかなりの速度で蓄積されることになる。ところがクロリド (34) を酢酸に溶かして短時間放置した状態では、スペクトル的には (IR, NMR など) スルホニウム塩の生成は認められるほど起らない。もっとも $LiClO_4$ を加えておくとスルホニウムの ClO_4^- 塩が沈澱してくる。したがって、スルホニウムの生成は速かであるが酢酸中で塩として沈澱しないと蓄積されないことになる。これは機構〔66〕と矛盾するわけで、少なくともスルホニウム塩は出発クロリド (34) と平衡にあり、 $k_1 < k_{-1}$ となるはずである。ところが $k_1 \gg k_2$ ゆえ、〔70〕の機構に相当する速度式は k_1, k_{-1} を速い不利な平衡とおくことにより〔71〕となる。もし〔70〕が正しい機構ならば、このクロリドのソルボリシ

$$v = \frac{k_2 K}{[Cl^-]} [RCl] [AcONa], K = \frac{k_1}{k_{-1}} \dots\dots\dots [71]$$

スでは反応の進行と共に Cl^- 濃度がまし、Hの2次速度定数 ($k_2 K/[Cl^-]$) が減少して行くことになる。しかし実測の2次定数は認められるほどの低下を示さない。したがって [70] でスルホニウムイオンと出発クロリドの

図1 種々のイオウ環式化合物と類縁化合物の構造

平衡が十分には起っていない機構を考える必要がある。これは出発クロリドの構造の特異性から [72] のように Cl^- の移動する必要がある。(もとの位置に Cl^- がいると AcO^- の攻撃は起りにくいので Cl^- がかなり移動す

る。[69] のような場合には Cl^- の移動は容易だと考えられる)。直鎖の β -S クロリドでは、スルホニウムイオ

ンとの平衡が完全で、律速段階は k_1 のイオン化にある。すなわち [72] での特徴は k_{-1} , k_2 とも鎖状のものよりずっと遅くなり、かつ k_1 が異常に速くなっていることである。 k_{-1} , k_2 の遅いことの一因はアニオン接近の立体障害と考えられる。重要なのは k_1 が [72] において非常に大きいことで、これは既に述べたSの n 電子が C_2 に生長する空軌道と好都合に重なり合うことと関連しているのである。「普通の」 C^+-S 関与と [72] のように関与の立体的要求が高度に満足されている場合 ((35) 参照) の C^+-S 関与を、「普通の」 C^+ と比較した模式的エネルギー図を 図2 に示す。このように関与の程度により、速度式・機構に変化が及ぶことは C^+-S 関与問題の興味深い一面であると言えよう。

おわりに

このたび稿をまとめて行くにしたがい更めて痛感したことは、イオウ化合物の物理有機化学や有機合成がまだほんの端緒にあり、ある主題を究明すべくアプローチを試みてもデータが(文献に)不足しているため、十分追いつめ得ないケースが多いのに驚かされた。さらに多くが今後の努力にかかっているようである。有機合成の今回の企画が、私自身を含めて多くの人々に、ただこの分

図2 S関与の程度と RDS (速度決定段階) の変化

野の豊かな将来性を暗示することだけでもないうれば、
大きな成功とみるべきではあるまいか。

(昭和46年7月5日受理)

文 献

- 1a) J.C. Sheehan, K.G. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 5468 (1965)
- b) J.L. Baas, A. Davies-Fidder, H.O. Huisman, *Tetrahedron* **22** 259 (1966)
- c) K.E. Pfetznner, J.G. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3027 (1963)
- 2) S.F. Birch, *J. Org. Chem.* **22** 1590 (1957)
- 3) L.A. Paquette, J.C. Philips, *Chem. Commam.* **1969** 680
- 4) C.R. Johnson, J.E. Keiser, J.C. Sharp, *J. Org. Chem.* **34** 860 (1969)
- 5) V. Horak, J. Zarada, A. Piscola, *Chem. Ind.* **1958** 113
- 6) E.J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.* **31** 1663 (1966)
- 7) S.F. Birch, P.A. Dean, N.J. Hunter, *J. Org. Chem.* **23** 1026 (1958)
- 8) L. Goodman, A. Benitez, B.R. Beker, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1680 (1958)
- 9) I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, *Tetrahedron Letters* **1970** 2931
- 10) C.C.J. Culvenor, *J. Chem. Soc.* **1946** 1050
- 11) F. Lautenschlaeger, *J. Org. Chem.* **31** 1679 (1966)
- 12) E.D. Weil, K.J. Smith, R.J. Gruber, *J. Org. Chem.* **31** 1669 (1966)
- 13) F. Lautenschlaeger, *J. Org. Chem.* **33** 2627 (1968)
- 14) W.J. Middleton, E.G. Howard, W.H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2589 (1961)
- 15) C.R. Johnson, J.E. Keiser, C. Sharp, *J. Org. Chem.* **34** 860 (1969)
- 16) G. Oster, L. Citarel, M. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 703 (1962)
- 17) J. Strating, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Rec. trav. Chim.* **86** 641 (1967)
- 18) B. Zwanenburg, J. Strating. 未発表
- 19) D.C. Dittmer, M.E. Christy, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 399 (1962)
- 20) L.A. Paquette, *J. Org. Chem.* **30** 629 (1965)
- 21) C.F. Allen, J.W. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **65** 1283 (1943)
- 22) J. Melles, H. Baker, *Rec. trav. Chim.* **72** 314, 391 (1953)
- 23) W.J. Bailey, E.W. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1936 (1954)
- 24) W.J. Bailey, E.W. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1940 (1954)
- 25a) J.F. Sculey, E.W. Brocon, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 6329 (1953)
- b) J. Szmuszkovicz, E.J. Modest, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 571 (1950)
- 26a) W.L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 7610 (1970)
- b) J.L. Melles, H.J. Backer, *Rec. trav. Chim.* **72** 314 (1953)
- 27a) G. Stork, J.J. Borowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 313 (1962)
- b) G. Opitz, Adolph, *Angew. Chem.* **74** 77 (1962)
- 28) L.A. Paquette, *J. Org. Chem.* **30** 629 (1965)
- 29) L.A. Paquette, R.W. Houser, M. Rosen, *J. Org. Chem.* **35** 905 (1970)
- 30) D.C. Dittmer, R. Glassman, *J. Org. Chem.* **35** 999 (1970)
- 31a) E. Block, E.J. Corey, *J. Org. Chem.* **34** 896 (1969)
- b) R.M. Kellogg, J. Buter, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **33** 2218 (1968)
- 32) R. Srinivasan, K.H. Carlough, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4932 (1967)
- 33) L.A. Paquette, L.D. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6659 (1967)
- 34) M.B. Dines, W. Mueller, *J. Org. Chem.* **35** 1720 (1970)
- 35) R.M. Kollogg, S. Wassenar, *Tetrahedron Letters* **1970** 1987
- 36) C.E. Diebert, *J. Org. Chem.* **35** 1501 (1970)
- 37) J.C. Shiels, A.N. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 5415 (1969)
- 38) R.L. Martiu, I.M. Steevart, *Nature* (1966) 522
- 39) A.W. Weitkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3430 (1959)
- 40) L.A. Paquette, G.V. Mechan, L.A. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3231 (1969)
- 41) S.F. Mason "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" Vol 2. Academic Press, New York, 1963 p. 1
- 42) E.J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.* **34** 1233 (1969)
- 43) S. Searles, M. Tamres, E.R. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.* **75**
- 44) S. Searles, M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 3704 (1951)
- 45) E. Block, *Quarterly Reports on Sulphur Chemistry* **4** 239 (1969)
- 46) L.A. Paquette, L.D. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6659 (1967)
- 47a) 朽津, 広田, 中村, 飯島, 化学の領域 **11** 852
- b) K. Kuchitsu, T. Fukuyama, I. Tabushi, Y. Yamaru, T. Sugimoto, Z. Yoshida *J. Am. Chem. Soc.* **93** 2799 (1971)
- c) T. Morino, K. Kuchitsu, A. Yokozeki *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1552 (1967)
- d) G. Dallinga, Miss. L.H. Toneman, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **86** 171 (1967)
- e) Goldish, *J. Chem. Educ.* **36** 408 (1959)
- f) L.O. Brockway, H.O. Jenkins *J. Am. Chem.*

- Soc.* **58** 2036 (1936)
- g) Cunningham, Boyd, Meyers, Gwinn and Le Van. *J. Chem. Phys.* **19** 676 (1951)
- 48) W.E. Lawson, T.P. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **49** 3119 (1927); H. Bohme, H.J. Gran, *Ann* **581** 133 (1953)
- 49a) F.G. Bordwell, B.M. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 5721 (1955)
- b) L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4085 (1964)
- 50) W.E. Truce, G. Birum, E.T. McBee, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3594 (1952)
- 51a) D.L. Tullen, V.C. Marcum, *J. Org. Chem.* **32** 204 (1967)
- b) D.L. Tullen, *ibid.* **32** 4006 (1967)
- 52) H. Richtzenheim, B. Alfredson, *Ber* **86** 142 (1953)
- 53) L.A. Paquette, R.W. Houser, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3870 (1969)
- 54) F. Lautenschlaeger, *J. Org. Chem.* **33** 2620 (1968)
- 55) L.A. Paquette et al., *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1047 (1971)
- 56) C. Walling, R. Rabinswiz, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1243 (1959)
- 57) A. Padwa, A. Battisti, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4000 (1969)
- 58) G. Gauter, J.F. Moser, *Helv. Chim. Acta.* **51** 300 (1968)
- 59) A. Padwa, A. Battisti, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 1304 (1971)
- 60) J.Q. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 4535 (1970)
- 61) H. Böhme, K. Sell, *Ber* **81** 123 (1948)
- 62) G.M. Bennett, A.L. Hock, *J. Chem. Soc.* **1927** 477
- 63) G.M. Bennett, F. H. Coat, A.N. Nosses, *J. Chem. Soc.* **1927** 2567
- 64) G.M. Bennett, E.G. Turner, *J. Chem. Soc.* **1938** 813
- 65) T. Ichi, Y. Tamaru, M. Hojo, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 5170 (1969)
- 66) W.G. Bentrude, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1561 (1962)
- 67) H.L. Goering, K.L. Howe, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 6542 (1957)
- 68) 85% エタノール中 116.5° で $k=2.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$; S.J. Cristol, R.P. Argorbright, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3441 (1957)
- 69) 80% エタノール中 85° で $k=5.6 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$; J.D. Roberts, W. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4623 (1954)
- 70) 田伏, 田丸, 吉田, 有機イオウ化学討論会群馬 (1971)
- 71) M. Brookhardt, R.K. Lustgarten, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 6352 (1967)
- 72) K.B. Wiberg, B.A. Hess, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3015 (1967)
- 73) L.A. Paquette, G.V. Meehan, L.D. Wise *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3231 (1969)

——書 評——

化 学 纖 維 (II)

松崎 啓, 温品謙二共訳 (丸善, 2,800円)

Man-Made Fibers (H.F. Mark, S.M. Atlas, E. Cernia 著) II, III の邦訳である。原著書の (I) の出版は 1965 年である。(I) の原著を書店で手にしたとき、このような書物の出版に驚歎し、流石は米国であると感じたことを想い出す。その理由は余りにも見事に“Engineering Science”の体系に沿ってまとめられていたからである。繊維を専門として研究している私ではないが、以来、私の座右の書となった。ここで紹介する表題の著書は、すでに邦訳され出版された化学繊維 (I) の続刊であり、主として東洋レーヨンの研究グループの方々により翻訳され、松崎, 温品両氏によりまとめられたものである。本書の目次の概略を次に示す。銅アンモニヤ法によるセルロース繊維, ビスコースレーヨン, タイヤヤーン, 酢酸セルロース繊維, セルローストリアセ

テート, セルロース繊維のキャラクタリゼーション, ナイロン 66, ナイロン 6, 繊維形成ポリアミド, 全芳香族および脂肪族ポリアミド, 合成ポリペプチド, 高級ナイロン, アクリル繊維, モダクリル繊維。

本書では繊維の化学的処置, 合成ばかりでなく, 繊維の発現に必要な一次および二次構造と物理的あるいは材料として工学的性質, さらに紡糸, 加工法などについて繊維材料工学科学の考え方に基づいてまとめられている。米国の化学工業や工業化学の力の背景を知らされたような書物である。材料科学の分野に興味をお持ちの方々に一読をおすすめしたい。なお、難しい注文ではあるが、“日本語”の語感を適用して頂いて (訳を離れて) より読み易くして頂ければ幸いである。暴言多謝。

(熊野 逎 従)