ス ル フ ラ ン の 化 学

古 川 尚 道*・赤 阪 健*

Chemistry of Sulfurane

Naomichi FURUKAWA* and Takeshi AKASAKA*

Preparation, structure and chemistry of sulfuranes are reviewed as follows; 1) sulfurane as a reaction intermediate in which are described the possible formation and indirect approval method of sulfurane during the reactions of sulfonium salts, and sulfilimines with nucleophiles, ^{18}O exchange reactions of sulfoxides and some sulfide-halogen complexes. 2) the isolated sulfuranes in which both Kapovits's and Martin's novel sulfuranes are described. Some reactions using these sulfuranes are also summarized, 3) sulfide halogen complexes which have previously been thought to be sulfuranes but mostly the complexes isolated are either the onium salts or charge transfer complexes. The preparations and reactions of the complexes are described.

は じ め に

硫黄原子に4ヶの置換基が 重結合で結びついたもの (孤立電子対を一つの置換基とすると5ヶの置換基を持つ, すなわち10電子系の中性硫黄化合物) をスルフラン¹⁾と呼び, 構造は(1A)または(1B)に示すように, 硫黄原子を中心とした3角2重ピラミッド (trigonal bipyramid) または, 4角1重ピラミッド (Square pyramid) が考えられるが, その後の研究で今まで知られて

(1A)

(1B)

いるのはすべて前者である。この形の硫黄化合物の存在はもう100年も前から仮定され, 文献²⁾にも記載されているが, たとえば SF_4 ³⁾のようなごく2,3の例を除いて単離されたと思われていたスルフランはほとんどが偽物であった。ところがこの15年程の間に, 実際にいくつかのスルフランが単離され, X-線回折のような方法で構

造が確認され, 硫黄化学の1つのトピックスとなっている。本稿では, そのようなスルフランおよび類似化合物について, 1) 反応中間体としてのスルフラン, 2) 単離されたスルフラン, 3) スルフラン類似化合物 (主としてスルフィド-ハロゲン付加体) に分け, その合成と反応を解説したい。

1. 反応中間体としてのスルフラン

Parker, Kharasch⁴⁾ らはジスルフィドと求核剤の反応において, (2) のような形の化合物が遷移状態ではなく中間体として存在するのではないかと考えた。(式[1]) PやSのように3d軌道を持つ化合物ではC上の反応と

は異った挙動を示すだろう。もし(2)のような化合物が存在すれば従来のC上の $\text{S}_\text{N}2$ 反応とは違った効果, たとえば置換基効果等を示すはずである。(2)は定義に従えば1種のスルフランであり, これから後は, 硫黄原子上での置換反応でスルフランを単離またはその存在を証明しようとする研究例が続出した。

1.1. スルホニウム塩と求核剤の反応 スルホニウム塩と求核剤の反応は, スルホニウム塩の構造, 求核剤の種類等により全く異った反応を示す。Franzen ら⁵⁾は

* 筑波大学化学系 ()

* Department of Chemistry, The University of Tsukuba ()

(3) のスルホニウム塩を BuLi と反応させ、反応途次、CO₂ で quench してやると安息香酸が得られること、*n*-Bu-Ph や *n*-Bu-SPh のような非対称のスルフィド等が得られることより、反応は1度中間に(4)のようなスルフランを通して進むと説明した。(式〔2〕)さらに(5)をリチウム化合物と反応させると、置換基が *o*-, *m*-に

入った(6),(7)が得られることより、反応はベンザイン(8)を経る反応もあるとされるようになった。(式〔3〕)

また、(3) とベンジルリチウムではイリド(9)を経てカルベンが発生することが知られている。(式〔4〕) また、Bornstein ら⁶⁾は(10)に PhLi を作用させると生成物にフェニルメチルスルフィドが得られ、反応はやはりスルフラン(11)を通ることを仮定した。(式〔5〕)

同様な反応は大饗、金ら⁷⁾により試みられ、反応はベンザインを通して進むと考えた方が生成物の説明がつき易いとしている。McEween ら⁸⁾はスルホニウム塩そのものの熱分解を試み、やはり反応の途次にスルフラン(12)が生じ、分子内でS上に乗ったハロゲンが(12)の立体反撥をできるだけ少なくするような方向に芳香環とカップリングして離れて行くと説明した。(式〔6〕)

Trost ら⁹⁾は上述の一見矛盾するような反応の機構をさらに検討するために、各種のスルホニウム塩と求核剤の反応を試みた。トリアリルスルホニウム塩と有機リチウム化合物の反応では、(i) スルフラン機構、(ii) ベンザイン機構、(iii) ラジカルペア機構、(iv) 直接置換機構の4つに分類した。(式〔7〕) 前に大饗ら、Franzen らにより提出されていた(ii)の機構は、*p*-Tolyl 化合物を用いて詳細に生成物の分析を行ったが、転位生成物が

全く認められなかったことから否定している。Andersenら¹⁰⁾も同様な結果を得ている。彼らは同じ化合物を用いた反応なのに生成物の異っているのは、反応条件の違いであろうと結論している。(iii)¹¹⁾は *trans*- β -styryllithium を用いた立体化学の実験から否定される。(iv)は Ar, R を変えた場合、得られるスルフィドが元のスルフィドと異なるということが説明できない。以上のことより、反応は (i) のように一度スルフランが生成し、生成物が安定になるような方向にカップリングが進むのであろう。

スルフランはホスホラン等¹²⁾と同様に三角2重ピラミッド構造を持つことが考えられ、そのような化合物では当然ホスホランに見られるような、(i) Mutterties 則、(ii) 5員環は apical-equatorial 位を占める、(iii) 攻撃、

脱離は apical 位で起こるという法則¹³⁾に従うはずであり、ホスホランに見られる疑似回転(pseudo-rotation)¹⁴⁾があっても良いはずである。Mislowら¹⁵⁾はホスホエタニウム塩(13)と $^{\ominus}\text{OH}$ の反応では疑似回転の結果、反応は P 上で保持の立体化学が得られるのに、同様なチエタニウム塩(14)は完全に反転し、S 上では疑似回転はない、すなわちスルフランが存在するかどうかの問題に疑問を投げかけている。(式〔8〕)

堀ら¹⁶⁾は Trost らの仕事とは別に、同様な反応の生成物を詳しく調べた結果、反応はやはり S 上での置換でスルフランが一度生成し、スルフランの間の疑似回転によりいくつかの異性体が生じるが、配位子の極性の違いにより、生成物のルートはほぼ一定と見なせるから、たとえば (15) と PhLi の反応と (16) と *p*-MeOC₆H₄Li で

得られる生成物の種類および収率がほぼ同一であるから式〔9〕のような疑似回転があると述べている。

Trost らはさらに、シクロプロペニウムイオン (17) と S イリドの反応¹⁷⁾で (18) のようなスルフランを通る反応や、(19), (20), (21) のようなスルホニウム塩と BuLi の反応^{18), 19)}で $C_4H_9SCH_3$ が得られ、(20), (21) より得られるジエンは立体特異的な反応であるから中間体にスルフランが生じ、それが協奏的に脱離して行くものと考えている。(式〔10〕,〔11〕)

..... [11]

1.2. スルフィリイミンと求核剤の反応 スルフィリイミン²⁰⁾は最近研究例の随分増した化合物である。この化合物と求核剤の反応は中間体にスルフランを通ると考えられる反応がいくつかあり興味深い。N-トシルスルフィリイミンを酸性、アルカリ性の条件で加水分解するとスルホキシドが得られることは良く知られている²¹⁾。これらの反応について、Cram ら²²⁾、筆者らのグループによりかなり研究されている。Cram らは (22) と KOH-

MeOH の反応で、スルホキシドが定量的に得られ、光学活性の (22) を用いると、完全に反転したスルホキシドが得られることから、反応は式〔12〕に示すようなスルフラン (23) を中間体に通ると考えている。(式〔12〕) この種の反応は他にも Johnson ら²⁴⁾により研究されている。上のスルフィリイミンを他の求核剤を用いるとどんな反応をするか興味を持たれる。筆者らはスルフィリイミンと各種の求核剤を DMF のような溶媒中で反応さ

せると、求核剤の種類とスルフィリイミンの構造により反応点が違うことを見出した。求核剤のうち、(i) $RS^\ominus$, $X^\ominus$ (ハロゲン), $SCN^\ominus$ 等はスルフィリイミンの α -炭素を攻撃し²⁵⁾, (ii) $CN^\ominus$, $P^\ominus$ のようなものは S を²⁶⁾, (iii)

$OH^\ominus$, $N^\ominus$ 等は α -水素を引抜くこと²⁷⁾がわかった。これはフェニルアルキル体の場合であるが、5員環の化合物では $OH^\ominus$ や $OCH_3^\ominus$ のような塩基以外はすべて S を攻撃することもわかった²⁷⁾。(式〔13〕)

(ii) の反応は中間体にスルフランを経由する反応である。生成物から見ると、一見還元反応、すなわち求核剤が窒素上を攻撃しているのではないかという疑問が起こってくる。窒素は電子対を2つも持っており、今まで窒

素上での $\text{S}_\text{N}2$ 型の反応の起こった例は極めて珍しいが²⁸⁾, 5,6,7 員環の環状スルフィリミンを合成し, CN^- , P^- 等との反応を試みたところ, 反応性は $5 > 7 > 6$ となり, S上やC上での求核置換反応における環の効果と一致した²⁹⁾. たとえば 5,6,7 員環の S-メチルスルホニウム塩と求核剤を反応させると, 速度は $5 \sim 6 \sim 7$ となり, 環の大きさによる効果がでない。これは CH_3 炭素上での $\text{S}_\text{N}2$ 反応であるから, 上の反応はS上での反応, すなわち (24) を通ると結論できる。もっとも 5 員環のみは特別であり, どの求核剤とも (ii) のような経路で反応する。これは原系と遷移状態がほとんど同じ形であるから, エネルギー的にSを攻撃し易いためと考えられる。さて上の反応で求核剤として PPh_3 のようなものを使うと一層 (24) の存在がはっきりする。普通スルフィリミンと PPh_3 の反応では生成物が元のスルフィドとホスフィンイミン (25) である²⁶⁾ (式〔14〕)。反応速度, 置換基効

次に効いてくる。この実験事実を説明するには, (27) のような中間体が存在しており, 反応の律速段階が (i) および (ii), すなわち分子内でNがPを攻撃するところと, $\text{N}^\ominus$ が水の水素を引抜くところであるとすればうまい工合に説明がつく³⁰⁾。(式〔15〕)

... [13] 置換基効果をみると明らかに, C上での $\text{S}_\text{N}2$ 反応である式〔13〕-(i) に比べ ρ 値が違うので反応は, ホスフィンがSを攻撃する段階は早い平衡になっている

と考えた方が良さそうである。また上の反応を水の代りにアルコールを加えたり, 酸や酸無水物とアミン, または, アルコールの混合物を加えると, 通常の還元反応以外に, 式〔16〕のようないろいろな縮合反応が起こり, スルフランの証明になると同時に反応自体興味を持たれる¹⁹⁾。(式〔16〕)

同様な反応は Cram ら³²⁾によって研究されており, トリルメチルスルホキシドを N-トシリソシアネート中で反応させスルフィドやホスフィンと一緒に入れておく中間体にスルフラン, (28), (29) を通ったと考えられる生成物が得られる。(式〔17〕)

以上スルフィリミンは求核剤との反応で極めて興味ある挙動を示すが, なぜ求核剤の種類により反応点が変わる

果等から律速段階はホスフィンのSに対する攻撃らしい。ところがこの反応を DMF 中水を少し加えた溶媒中で行くと, 生成物として (26) のようなコンプレックスが得られた。水の濃度を増して行くと (26) の収率がどんどん増してくる。それと同時に反応速度も変り, 速度式を求めてみると, 式〔15〕のように (i) の反応と

Rate: $v = k_1[\text{SL}] + k_2[\text{SL}][\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{SL} = \text{sulfurane} \dots [15]$) (ii) の反応が競争的に起こり, 明らかに水が速度式に 1

るかという点に疑問が残る。今までのところでは $^{\ominus}\text{CN}$ と PPh_3 のみが S 上を攻撃したと思われるが、これは中間体のスルファンが分子内でたとえ、式〔18〕のような安定化効果が大きく寄与するが、 $\text{RS}^{\ominus}$ のような求核剤ではそのような安定化の寄与がほとんどないのでただ単に炭素上での $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応になるのではなかろうか。(式〔18〕)

1.3. スルホキシドの酸素交換, ラセミ化の反応等

ジアリルスルホキシドを無水酢酸中で酸素交換とラセミ化を行わせその速度比, $k_{\text{rac}}/k_{\text{exch}}$ をみると丁度 2 となる。このことから反応は式〔19〕に示すような機構で中間にスルファン (30) を通るものと考えられている³⁹⁾。(式〔19〕)

Mislow ら³⁴⁾ は塩酸性条件下におけるスルホキシドのラセミ化反応の機構として中間にスルファン (31) (後述) を通ることを提案している。このスルファンはジフェニルセレンと塩素分子の付加体³⁵⁾ や 4 フッ化いおう³⁶⁾ と同じ少しねじれた 3 角ピラミッド型の構造であると考えられていた。(式〔20〕) 同様な反応であるが, Johnson ら³⁷⁾ はスルフィドと $t\text{-BuOCl}$ を NMR 管中, -40°C 以下の温度で反応させ, その $\text{S}-\text{CH}_3$ スペクトルを測定し, 同様な構造のスルホニウム塩 (32) や (33) と比べて

McS が低磁場にシフトしていることより, スルフィドは低温でハロゲン化剤と反応してスルファン (34) が生成していると報告している。(式〔21〕)

	OMe Ph-S ⁺ -Me (32) BF ₄ ⁻	OBu-t Ph-S ⁺ -Me (33) BF ₄ ⁻	OBu-t Ph-S ⁺ -Me (34) Cl
Temp (°C)	-37	-46	-46
MeS-(δ_{ppm})	3.43	3.42	3.78

.....[21]

同様な現象は Wilson ら³⁸⁾ により作られた 5 員環スルフィドと臭素の付加体でも認められるが, このものは X-線回折によりスルファンでないことがわかった。(後述) また最近筆者らの研究室でスルフィドと N -ブromスルフィリミンの反応から (35) のような化合物が合成されたが, このものは NMR のケミカルシフトを見ると, 環の α -プロトン (Ha, He) が見事に 2 種類に割れていることがわかった³⁹⁾。これは他の環状スルフィド, スルホキシド, スルホニウム塩等⁴⁰⁾ には全然見られない現象であり, 新しい型のスルファンの可能性が強い。(式〔22〕)

同様なスルファンを中間体とする反応は Kwart ら⁴¹⁾ によりスルフィドの酢酸中でのクロリノリシス, スルフェニルクロリドのクロル化等の反応でも認められているがいずれも確実性は乏しいように思われる。

NMR の観測よりスルファンの存在を仮定した研究としては, Helmkamp ら⁴²⁾ によるシクロオクテンエピスルホニウム塩 (36) のクロルイオンとの反応は興味がある。(36) の $\text{S}-\text{CH}_3$ のピークは反応直後に (36) と異なる位置に 2 本現れる。その内 1 本は生成物 (38) の $\text{S}-\text{CH}_3$ であり, 他のシグナルは時間と共に減少するのが観察され, 結局これは中間体に生じたスルファン (37) の $\text{S}-\text{CH}_3$ であると結論された。(式〔23〕)

以上のように反応の途次に中間体としてスルフランの存在を仮定し、うまく反応機構を説明した例はかなりのあるが、いずれも間接的な説明であるから何んとなく物足りなさを感じざるを得ない。

2. 単離されたスルフラン

1章で述べたように、反応中間体としてスルフランを考えた反応は多いが、実際に単離された例は極めて少なかったが、最近 Kapovits や Martin らによりいくつかのスルフランが実際に単離され、X-線回折等により構造がはっきりしたものがかなり現われており、スルフランの化学は合成と同時にそれを用いた反応も多く試みられるようになってきている。(ハロゲン-スルフィドの付加体は後述)

2.1. Kapovits のスルフラン Kapovits, Kalman⁴³⁾はスルフィド(39)とクロラミン-Tまたはスルホキシド(40)を酢酸中で加熱すると融点が303~307°Cの化合物(41)が得られ、このものはIR、X-線回折よりスルフランであることがわかった。(41)は安定な化合物でアルカリと加熱するとスルホキシドになる。安定なス

ルフランとして単離された面白い例の1つである。(式〔24〕)

2.2. Martin のスルフラン Martin, Bentrude⁴⁴⁾は *m*-ブチル過酸エステル(42)の分解で2価硫黄化合物が分解を促進するがその際に(43)に示すようなスルフラン中間体を経て生成物になる機構(式〔25〕)を提案した。この研究に端を発した Martin⁴⁵⁾らは最近次々と新しいスルフランを合成し、精力的にそれらを用

いた化学を展開している。彼らはまずジアルキルスルフィドを用い式〔26〕に示すような方法で安定なスルフラン、(44)と(45)を合成した。(45)はさらに RuO₄で酸化して安定な5価のスルフラン(46)の合成に成功

した⁴⁶⁾。

(44), (45) の内 (45) のように環で固定するとスルファンは非常に安定になってくる。(44) の方は (45) に比べてはるかに反応性が強く、これを用いた反応が数多く報告されている。(44) はエーテル中でスルフィドの存在中に加熱、還流してやると、(47) のような化合物がかなりの収率で得られる。ところがスルフィドがない場合や、ラジカル禁止剤の存在下に加熱すると、(47) は得られず、代りに (48) が良い収率で得られ、その *o*:*m*:*p* 比は、61:14:25 であり、ラジカル禁止剤がなくてもこの比はほとんど変わらず、CIDNP のシグナルも得られないので、この転位は分子内と結論している。一方 (47) の生成は (式 [27]) のようなラジカル分解機構で説明している。スルフィドがなかったり、ラジカル禁止剤を入れておくと、上の反応が起こらず、この場合は (48) が主成分となる。

Initiation Steps

Chain Propagation Steps

(44) をアルコールと反応させると、アルコキシグループの交換が起こるが、主生成物としてはオレフィンを与える⁴⁷⁾。反応の機構は (49) のようなアルコールから開環しないオレフィンが得られること、シス、トランスアルコール (50), (51) よりは各々 (式 [28]) に示すようなオレフィンが得られ、これは脱離反応としては E_2 型の機構が考えられるが、*t*-ブタノールの CH_3 を CD_3 で

置き換えた (52) を用いて反応速度の同位体効果を測定すると、 $k_H/k_D = 1.54$ で小さな値しか示さず、これは普通一般の E_2 型の機構では説明できない。したがって反応は E_2 ではなく、tight なイオン対を作り、それができるところが律速で脱離は E_1 型に近いと考えられる。上の反応機構を支持するものとして、1,2-ジオールと (44) を反応させるとエポキシドが得られる例がある⁴⁸⁾。この反応では

.....[27]

立体化学はトランス脱離であるが、(53) のように ^{18}O でラベルした ジオールでは 3 級の OH のみが取られるので、上のモノアルコールの場合と同様に反応は E_2 型でも最初は安定なカルボニウムイオンができ易いような中間体が生じるのではなからうか。(式 [29], 表 1)

(44) のさらに面白い反応としては、各種アミン、アミド等と反応させると非常に好収率でスルフィリイ

Table 1. Reaction of Diols with (44)

Diol	Solvent	Epoxide	Yield (%)
ethylene glycol	CDCl_3		60
	Et_2O		100
	CH_2Cl_2		90
	CDCl_3		97
	CDCl_3		

ミン, (54) が合成できる⁴⁹⁾。一般に *N*-アルキルスルフィリミンの合成法⁵⁰⁾ は困難で良い方法がなかったが, この方法により, 簡単に合成できるようになった。(式 [30], 表 2) さらに (44) を用いて 2 級アミドの

Table 2 Reaction of Amine and Amide with (44)

R-NH ₂	Sulfilimine (54)	Yield (%)
CH ₃	NCH ₃	85
CH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	98
C(CH ₃) ₃	NC(CH ₃) ₃	92
PhCH ₂	NCH ₂ Ph	93
H	NH	48
COPh	NCOPh	67
Ph	NPh	51

分解反応を試み (式 [31]) のような 2 つの反応を見出している⁵¹⁾。

また最近彼らは (55) のようなクロルスルフランを合成した⁵²⁾。(55) は mass スペクトル (Field Desorption 法) で *m/e* 278 に分子イオンが存在し, nmr のデータもその構造を支持している。さらに光学活性な (55) を合成し, 加水分解して光学活性なスルホキシドを得ている。光学経路は保持であり, また置換基効果から S 上に陰イオンが拮がったような中間体 (56) を仮定しているが, これは 4 価硫黄上での数少ない置換反応であり, 詳しい研究が待たれる。(式 [32])

2.3. その他のスルフラン M. Allan ら⁵³⁾, J.I. Darrogh ら⁵⁴⁾ により (57), (58) のようなスルフランの合成が報告されているが, 最近, Denney ら⁵⁵⁾ は 1,2-ジオキセタンを塩化メチレン中で $(\text{RO})_2\text{S}$ と -78°C で反応させて, (59) のようなスルフランを単離したと報告している。彼らは ^1H , ^{13}C nmr より構造を推定している。また (59) は室温にすると分解し, R が CH_3 のものではジメチル亜硫酸が, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ではイソブチルアルデヒドと, 亜硫酸 *n*-プロピルを生じる。(式 [33])

3. スルフラン類似体 (主としてハロゲン-スルフィドの付加体)

3.1. スルフィド-ハロゲン 付加体の構造 スルフィドとハロゲンを反応させると付加体を作成することは, Zincke^{2,56)} らによりもう 100 年も前から知られており, これらは S の上にハロゲン原子が 2 つ付いたスルフランの型で文献にでている。(式 [34]) ところが, これらは

ほとんどが偽のスルフランであり, わずかにフッ素のイオウ化合物 (CF_3SF_3 , $F_3SCF_2CF_3$ 等) がスルフランの構造を持っていることが各種のスペクトルよりわかっている⁵⁷⁾。

Baezinger ら⁵⁸⁾ は, ジ-*p*-クロルフェニルスルフィドと塩素ガスの付加体 (60) を単離し, ir, nmr 等によりスルフランであることを予想し, さらに X-線回折を行ない, 少しねじれた型ではあるが, 典型的な三角ピラミッド型のスルフランであることを明確にした。この種の化合物で安定に取出され, スルフランの構造が確認された最初の例である。面白いことに, 先に Mislow ら³⁴⁾ の提唱したスルフラン (31) と型が同じであることに気が付く。(式 [35])

同じようなコンプレックスでも, (61)³⁸⁾ や (62)³⁹⁾ では X-線の回折の結果よりスルフランではなく一種の電荷移動錯体であることがはっきりとし, ハロゲンの電気陰性度が構造を左右しているように思われる。(式 [36])

またジメチルスルフィドと臭素の付加体を SO_2 中で電導度測定を行い, 構造としては, スルフランよりはむしろスルホニウム塩型と結論されている例もある²⁾。次に溶液中での付加体の挙動はどうであろうか。**1.3.** で述べた Mislow ら³⁴⁾ の塩酸性下でのスルホキシドのラセミ化反応や Kwart ら⁴¹⁾ によるスルフィドのクロリノリシスの中間体としてのスルフランが主として kinetics データから考えられている。最近 Wilson ら⁶⁰⁾ はジ-*p*-フルオロフェニルスルフィドと塩素の付加体について, ¹⁹F nmr や UV スペクトルから出発物質と付加体 (63) の間に早い平衡が存在し, (63) はスルフランの構造をしているのであろうと報告しているのが注目される。(式 [37])

このように, スルフィド-ハロゲン付加体はスルフラン型, スルホニウム塩型, およびその中間の電荷移動錯体型の 3 種類に区別できるがほとんどがスルホニウム塩型であると思われる。

3.2. 付加体の合成 スルフィド-ハロゲン付加体は一般に不安定であるが, 化合物によっては湿気のみを

絶つとかなり安定に存在するものも知られている^{2,56)}。コンプレックスの一般的合成法は(式〔38〕)に示すように、(i) スルフィドとハロゲン化剤を等モルづつ混ぜ

合わせる^{2,38,56,58~62)}、(ii) スルホキシドに乾燥ハロゲン化水素を反応させる場合⁶²⁾、の2通りの方法がある。いずれも非極性溶媒中で冷却下に反応させる。収率は定量的である。

上記のようにして合成される付加体の内、塩素化合物は臭素化合物に比べて不安定であり、室温で分解してしまうものが多い^{61,63)}。臭素化合物はかなり安定なものも多く特にアルキルスルフィドの付加体は室温に放置してもほとんど変化しない^{61b)}。またこのような付加体は加熱してやると分解して各種の生成物を与える。たとえば、 α -位に水素を持つスルフィドでは、 α -位がハロゲン化されたものが主成分となり⁶⁴⁾、芳香環をもつスルフィドの付加体はアルキルスルフィドのものより分解し易く芳香環がハロゲン化される^{61b)}。(式〔39〕)

3.3. 付加体の反応 残念ながら現在までのところ、スルフラン構造が確認された付加体を用いた反応はない。これからの研究が待たれるが、一般的に付加体は反応性に富んでおり種々の求核剤と反応してハロゲン化物や酸化生成物を与えるので、以下に興味あるいくつかの反応を取り上げて見る。

付加体は簡単に水と反応してスルホキシドを与える⁶⁵⁾。このことより、¹⁸O でラベルされたスルホキシドの一般的合成法に用いられている⁶⁶⁾。Walling ら⁶⁷⁾はジフェニルスルフィドと *t*-BuOCl を反応させ、スルホキシド(酸化生成物)、イソブテン(脱離生成物)および *t*-BuCl (置

換生成物)が得られることを見出している。最近スルフィドやスルホキシドと *N*-クロルスグシンイミド(NCS)や *N*-グロムスグシンイミド(NBS)を用いた合成反応がいくつか報告されている。Durst ら⁶⁸⁾は β -ヒドロキシスルホキシドと NCS あるいは SOCl_2 との反応により、中間に β -サルチンを経て、オレフィンの合成を行っている。また Corey ら⁶⁹⁾はジメチルスルフィド(DMS)と NCS や NBS の付加体(64)を低温で作り、アルコールと反応させて収率良くアルキルハライドを得た。この反応は非常に選択性が良く、(65)のようなアルコールではアリル位の OH のみが置換されることが

わかった。また反応をトリエチルアミンのような塩基存在下で行うと、ケトンやアルデヒドが合成された。(式〔40〕)さらに筆者らは、DMS と臭素の付加体(DMSB) (66) にアルコールを反応させるとアルキルブロミドが収率良く得られ、収率計算により臭素原子が2ヶ共反応に使われていることがわかった。また光学活性のアルコールを用いるとほとんど光学反転したブロミドが得られることから、スルホニウム塩型の置換反応は $\text{S}_\text{N}2$ 型であり、次のような興味ある反応サイクルを考えた⁷⁰⁾。(式〔41〕)ここで臭素原子が2ヶ共使われたこと、および Corey らによって確認された DMSO が全く得られなかったこと、理由として、一度生成した HBr が DMSO により還元され

てDMBSを再生していることを示している。すなわち、 $[\text{DMSO}-\text{DMS}]$ $[\text{Br}_2-\text{HBr}]$ が一種の酸化還元サイクルを形成していると考えられる⁷¹⁾。(式〔42〕) そう考えると、このサイクルを用いれば DMSO 中で触媒量のハロゲン、あるいはハロゲン化水素存在下、種々の酸化反

応を行わせることができるはずである。事実、この反応でメルカプタンは室温でジスルフィドに定量的に酸化され⁷²⁾、またジベンゾイルメタンのような活性メチレン化合物は相当するケトンにうまく変換できた⁷³⁾。DMBSの他の利用としては、たとえば (67) のようなカルバニオンと反応させると 2 量体 (68) が、トシルアミドアニオンの場合はスルフィリミンが収率良く得られるし、またフェノールとの反応では、選択的に *p*-位がブロム化されたものが得られた⁷⁴⁾。(式〔43〕) これに反して、ス

ルフィドー NCS 付加体とフェノール類の反応では、核に $-\text{SCH}_3$ 基が導入され⁷⁵⁾、塩基が存在すれば *o*-位がアルキル化されるという報告もある⁷⁶⁾。付加体の反応でもう 1 つ興味ある反応は、Gassmann ら⁷⁷⁾により見出されたインドール環の合成である。*t*-BuOCl と DMS をアニリン存在下で反応させるとアザスルホニウム塩 (70) が得られ、このものは塩基と反応させると転位生成物 (71) を与える。(71) はラネーニッケルで脱硫すると、*o*-トルイジンを生成する⁷⁸⁾。(44 式) この反応をさら

に拡張して (72) のようなスルフィドを用いるとインドール環が合成できることを報告している。(式〔45〕)

これ以外に、反応機構を論じたり、合成の報告例は数多くあるが紙面の都合上省略させて頂く。

おわりに

以上現在までのスルフランおよびその類似体に関する文献を集めてみた。このように見てくると安定なスルフランは S の上に電気的に陰性な F や O でしかも CF_3 のようなもっと強い陰性基がついたものとか、Kapovits のように環の中へうまくリガンドを固定したような構造のもののみが安定に取出せるようであり、今後の研究方針を示唆している。いずれにしても興味ある化合物であり今後ますます話題となる化合物ではなからうか。紙面の都合上、他の 5 配位化合物との比較や構造についての理論的考察は省略した。尚筆者らの未熟のために脱落している文献も多く、ディスカッションも一人よがりなところが多いと思う。皆様のご批判を仰ぎたい。最後に本原稿を通読し、適切なアドバイスを頂いた筑波大の大饗茂教授に深く感謝します。(昭和 51 年 2 月 17 日受理)

文 献

- 1) N.E. Hester, *Int. J. Sulfur Chem.* **8** (1) 119 (1973)
- 2) A. Husemann, *Ann.* **126** 269 (1863); T. Zincke, *Ber.* **44** 769 (1911)
- 3) W.A. Smith, *Angew. Chem.* **74** 742 (1962)
- 4) A.J. Perker, N. Kharasch, *Chem. Rev.* **1960** 583; 大饗, 田中, 有合化 **27** 793 (1969)
- 5) V. Franzen, C. Mertz, *Ann.* **643** 24 (1961); V. Franzen et al., *Ann.* **654** 82 (1962); V. Franzen et al., *Angew. Chem.* **72** 416 (1960); V. Franzen et al., *Pharm. Ber.* **94** 2942 (1961)
- 6) J. Bornstein, J. Schields, J. Supple, *J. Org. Chem.* **32** 1499 (1967)
- 7) Y.H. Khim, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 1968 (1969)
- 8) G.H. Wiegand, W.E. McEwen, *J.*

- Org. Chem.* **33** 2671 (1968)
- 9) B.M. Trost, R. Larochelle, R.C. Atkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 2175 (1969); R.W. Larochelle, B.M. Trost, *ibid.* **93** 6077 (1971)
- 10) K.K. Anderson, S.A. Yeager, N.B. Peynircioglu, *Tetrahedron Lett.* **1970** 2485
- 11) McEwen らはスルホニウム塩とアルコキシドイオンの反応でラジカル反応を証明している。J.W. Knapczyk, W.E. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 145 (1969)
- 12) G. Wittig, *Bull. Soc. Chim. France* 1162 **1966**; D. Hellwinkel, *Chem. Ber.* **99** 3628, 3642, 3660 (1966)
- 13) E.L. Mutterties, R.A. Schunn, *Quart. Rev. Chem., Chem. Soc.* **20** 245 (1966)
- 14) F. Westheimer, *Accounts of Chem. Research* **1** 65 (1968); K. Mislow, *ibid.* **3** 321 (1970)
- 15) R. Tang, K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 5644 (1969)
- 16) M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, M. Miyagaki, *Chem. Pharm. Bull.* **22** 1711, 2004, 2020 (1974); 堀, 第3回有機硫黄, リン化合物討論会講演要旨集 p. 56 (1975)
- 17) B.M. Trost, R.C. Atkins, L. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 1285 (1973)
- 18) B.M. Trost, W. Schinski, I. Mantz, *ibid.* **91** 4320 (1969)
- 19) B.M. Trost, S.P. Zinman, *ibid.* **93** 3825 (1971)
- 20) 大饗, 辻原, 化学 **24** 14 (1969); 古川, 有合成 **29** 922 (1971)
- 21) B.H. Nicolet, J. Willard, *Science* **53** 217 (1921); I. Kapovits, F. Ruff, A. Kucsman, *Tetrahedron* **28** 4405 (1972)
- 22) D.J. Cram, J. Day, D.R. Rayer, D.M. von Schrilts, D.J. Duchamp, D.C. Garwood, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 7369 (1970)
- 23) H. Kobayashi, N. Furukawa, T. Aida, K. Tsujihara, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1971** 3109; *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** 2247 (1974)
- 24) C.R. Johnson, J.J. Rigan, M. Haake, D. MacLants, J.E. Keiser, A. Gertseme, *Tetrahedron Lett.* **1968** 3719
- 25) S. Oae, T. Aida, M. Nakajima, N. Furukawa, *Tetrahedron* **30** 947 (1974)
- 26) S. Oae, T. Aida, N. Furukawa, *Int. J. Sulfur Chem.* **8** 73 (1973); T. Aida, N. Furukawa, S. Oae, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1976) in press
- 27) N. Furukawa, T. Aida, S. Oae, 未発表データ
- 28) S. Oae, F. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1975** 5143
- 29) T. Aida, M. Nakajima, T. Inoue, N. Furukawa, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan* **48** 723 (1975)
- 30) T. Aida, N. Furukawa, S. Oae, *Chem. Lett.* **1973** 805
- 31) T. Aida, N. Furukawa, S. Oae, *ibid.* **1974** 121, **1975** 29, *Chem. Pharm. Bull.* **1975** 23
- 32) F.G. Yamagishi, D.R. Rayner, E.T. Zwicker, D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 1925 (1973)
- 33) S. Oae, H. Kise, *Tetrahedron Lett.* **1967** 1409
- 34) K. Mislow, T. Simmoms, J.T. Melilli, A.L. Ternay Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 1452 (1964)
- 35) J.D. McCullough, G. Hamborger, *ibid.* **64** 508 (1942)
- 36) W.M. Tolles, W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **36** 1119 (1962)
- 37) C.R. Johnson, J. Rigau, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 5398 (1969)
- 38) G.E. Wilson Jr., E. Benedetlic, C. Pedone, R. Albert, *ibid.* **92** 4002 (1970)
- 39) N. Furukawa, F. Takahashi, T. Akasaka, S. Oae, 未発表データ
- 40) J.B. Lambert, C.E. Mixan, D.S. Bailey, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 208 (1972)
- 41) H. Kwart et al., *Chem. Commun.* **1967** 765, 767, *ibid.* **1968** 378, 386
- 42) D. Owsley, G. Helmkamp, M. Rettig, *ibid.* **1969** 5239
- 43) I. Kapovits, A. Kalman, *Chem. Commun.* **1971** 649
- 44) W.G. Bentrude, J.C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 1561 (1962)
- 45) J.C. Martin et al., *ibid.* **94** 4997, 5003, 5010 (1972), *ibid.* **93** 2341 (1971)
- 46) E.F. Perozzi, J.C. Martin, *ibid.* **94** 5519 (1972), *ibid.* **96** 578 (1974)
- 47) J.C. Martin, E.F. Perozzi, *ibid.* **96** 3155 (1974)
- 48) J.C. Martin, I.A. Franz, R.J. Arhart, *ibid.* **96** 4604 (1974)
- 49) J.A. Franz, J.C. Martin, *ibid.* **97** 583 (1975)
- 50) H. Kise, J.F. Whitefield, D. Swern, *J. Org. Chem.* **37** 1125 (1972)
- 51) J.C. Martin, J.A. Franz, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 6137 (1975)
- 52) J.M. Balthazor, J.C. Martin, *ibid.* **97** 5634 (1975)
- 53) M. Allan, A.F. Janzen, C.J. Willis, *Can. J. Chem.* **46** 3671 (1968)
- 54) J.I. Darrogh, D.W. Sharp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **9** 73 (1970)
- 55) D.B. Denny, D.Z. Denny, B.S. Campbell, L. Shih, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** 3850 (1975)
- 56) F. Bohery, G. Winter, G.R. Schultz, *Chem. Ber.* **89** 1160 (1956)
- 57) W. Sheppard, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 3058 (1962)
- 58) N.C. Baezinger, R.E. Buchles Jr., R.J. Maner, T.D. Sicripson, *ibid.* **91** 5749 (1969)
- 59) C. Rømming, *Acta. Chem. Scad.* **14** 2145

- (1960); J.D. McCullough, G.Y. Chao, D.E. Succaro, *Acta Cryst.* **12** 815 (1959); E. Fromm, *Ann.* **396** 92 (1913); O. Hassel, *Proc. Chem. Soc.* **1957** 250; O. Hassel, C. Rémming, *Quart. Rev.* **16** 1 (1962)
- 60) G.E. Wilson Jr., M.M.Y. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1971** 875; idem, *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 7533 (1974)
- 61a) Zincke, W. Fohneberg, *Ber.* **42** 2721 (1909); T. Zincke, O. Kruger, *Ber.* **45** 3468 (1912)
- b) K. Fries, W. Vogt, *Ann.* **381** 337 (1911)
- 62) T. Zincke, A. Dahon, *Ber.* **45** 3457 (1912)
- 63a) W.E. Lawson, T.P. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.* **49** 3119, 3125 (1927); H. Bohme, H.J. Gran, *Ann.* **563** 54 (1949); idem, **581** 133 (1953); H. Bohme, R.Fronk, W. Kranse, *Ber.* **82** 433 (1949); J.M. Stewart, H.D. Cordts, *J. Amer. Chem. Soc.* **74** 5880 (1952); W.E. Truce, G.H. Birum, E.T. McBee, *ibid.* **74** 3594 (1952); F.G. Bordwell, B.M. Pitt, *ibid.* **77** 572 (1955); J.M. Stewart, *J. Org. Chem.* **28** 596 (1963); **29** 1655 (1964); H. Meerwein, K.F. Zenner, R. Gipp, *Ann.* **688** 67 (1965); V.S. Etlis, N.N. Trofimor, G.A. Razuaev, *Zh. Obsch. Khim.* **35** 475 (1965); *Chem. Abstr.* **63** 479e (1965); G.E. Wilson Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 3785 (1965); G.E. Wilson Jr., R. Albert, *J. Org. Chem.* **38** 2156, 2160 (1973)
- b) S. Anmed, T.L. Wardell, *Tetrahedron Lett.* **1972** 2363
- 64) G.E. Wilson Jr., M.C. Hunang, *J. Org. Chem.* **35** 3002 (1970)
- 65) T. Zincke, W. Frohnberg, *Ber.* **43** 837 (1909); U. Miotti, G. Modera, L. Sesea, *J. Chem. Soc. (B)* **1970** 802
- 66) W. Tagaki, K. Kikukawa, K. Ando, S. Oae, *Chem. & Ind.* **1964** 1624; S. Oae, Y. Ohnishi, S. Kozuka, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 364 (1966)
- 67) C. Walling, M.J. Mintz, *J. Org. Chem.* **32** 1286 (1967)
- 68) F. Jung, N.K. Sharma, T. Durst, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 3420 (1973)
- 69) E.J. Corey, C.U. Kim, M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972** 4339; E.J. Corey, C.U. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 7586 (1972); idem, *J. Org. Chem.* **38** 1233 (1973)
- 70) N. Furukawa, T. Inoue, T. Aida, S. Oae, *Chem. Commun.* **1973** 212
- 71) T. Aida, N. Furukawa, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1973** 3368; T. Aida, T. Akasaka, N. Furukawa, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49** 1117 (1976); C.M. Hull, T.W. Bargar, *J. Org. Chem.* **40** 3152 (1975)
- 72) T. Aida, T. Akasaka, N. Furukawa, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49** 1441 (1976); O.G. Lowe, *J. Org. Chem.* **40** 2096 (1975)
- 73) N. Furukawa, T. Akasaka, T. Aida, S. Oae, unpublished results; E. Shipper, *Tetrahedron Lett.* **1968** 6201
- 74) N. Furukawa, T. Inoue, T. Aida, T. Akasaka, S. Oae, unpublished results
- 75) P. Claus, W. Rieder, *Tetrahedron Lett.* **1972** 3329; E. Vilsmaier, W. Sprugel, *ibid.* **1972** 625
- 76) P.G. Gassmann, D.R. Amick, *ibid.* **1974** 889
- 77) P.G. Gassmann, J.J. van Bergen, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 590, 591, 2718 (1973); P.G. Gassmann, C.T. Huang, *ibid.* **95** 4453 (1973)
- 78) P.G. Gassmann, G. Gruetznacher, *Tetrahedron Lett.* **1972** 497; idem, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** 588 (1973); P. Claus, W. Rieder, *Monatsch. Chem.* **1972** 103, 1163

書評

キレート樹脂・イオン交換樹脂

北条舒正 編 発行 講談社

B5判, 300ページ; 3,200円

本書は、「機能性高分子シリーズ」(全9冊)に属し、標題のキレート樹脂およびイオン交換樹脂のほか、イオン交換膜、超濾過膜、逆浸透膜についてまとめられている。内容として、キレート樹脂については高分子配位子と金属イオンのウェルナー型キレートにしぼって、最近の樹脂の紹介、性質の物理化学的解説、さらに利用例の紹介も豊富である。イオン交換樹脂では、多孔性樹脂を中心に、熱再生イオン交換樹脂を含めて最近のこの分野の話題についての的確にふれている。イオン交換膜については、具体的な製造例を含め、高塩分含有水の処理およびイオン隔膜電解法で注目を集めているこの分野の全

体像が簡潔にまとめられている。超濾過膜、逆浸透膜については、膜透過の基本的問題の解説につづいて、酢酸セルロース膜、ポリアミド膜、荷電膜に一節づつをさいている。

この分野の解説書としてはきわめて幅が広く、イオン交換樹脂や膜の研究にたざざわっている者にとっては、隣接分野の現状を知るためにも一読の必要がある。なにしろ、有機化学から物理化学、応用面での経験的な話に至るまで広く浅く取扱っているので、専門外の者にはわかりにくい箇所も見受けられるが、輪講のテキストとして利用するのも面白いであろう。(大内英良)