かさ高い置換基の安定化効果を利用した、リン-カルコゲン結合系の研究

豊田 耕三
吉藤 正明*

Studies on Phosphorus-Chalcogen Bond Systems Stabilized by Bulky Substituents

Kozo Toyota and Masaaki Yoshifuji*

Reactions of sterically hindered primary phosphines with elemental sulfur or selenium are reviewed. (2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl)phosphine reacted with an excess amount of elemental sulfur in the presence of a catalytic amount of base to give the corresponding dithioxophosphorane via the phosphine sulfide. Dithioxophosphoranes and diselenoxophosphoranes bearing the 2,4-di-*t*-butyl-6-(dialkylamino)phenyl group were prepared by a similar method. These compounds are more stable than the corresponding 2,4,6-tri-*t*-butylphenyl derivatives. Deselenation reaction of stabilized (selenoxo)(thioxo)phosphoranes and diselenoxophosphoranes afforded thioxophosphines and selenoxophosphines, respectively. On the other hand, reaction of (2,4-di-*t*-butyl-6-methoxyphenyl)phosphine with sulfur gave *trans*- and *cis*-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides via dithioxophosphorane. The monomeric form of dithioxophosphorane, which can be generated from dithiadiphosphetane disulfides by heating, reacted with benzophenone to give thiobenzophenone. (2,4-Di-*t*-butyl-6-methoxyphenyl)phosphine reacted with selenium to give 1,2,3,5,7-pentaseleena-4,6,8-triphosphocane, which was used to convert amides into thioamides.

Key words: kinetic stabilization; steric protection; thermodynamic stabilization; multiple bond; main group element; dithioxophosphorane; thioxophosphine; diselenoxophosphorane; selenoxophosphine

はじめに

近年、高周期典型元素化合物および高周期典型元素を含む結合や相互作用に関わる研究が注目されている¹⁾。中でも、かさ高い置換基の速度論的安定化効果(立体保護)を利用した特異構造化合物の合成および性質の研究は、今日では様々な高周期典型元素に対して展開され、成果をあげている²⁾。我々はこれまで、かさ高い置換基で速度論的に安定化されたリンの多重結合(-P=P-, -P=C<, P≡C-)を有する特異構造リン化合物の合成と性質について研究してきた³⁾。その一環として、かさ高い置換基を有する第一級ホスフィン類の硫黄あるいはセレンとの反応についても検討し、興味ある結果を得ているので、本総合論文ではその一端について述べる⁴⁾。なお、「特異構造リン化合物」研究の経緯および用語などは、以前報告した総合論文³⁾や他の総説類⁵⁾を参照されたい。

1. 一般的なホスフィンと硫黄・セレンとの反応

本題に入る前に、まず一般的なホスフィン類と硫黄・

セレンとの反応について述べる⁶⁾。よく知られているように、第三級ホスフィン単体は硫黄と反応してホスフィンスルフィドを生じるが、一般に第一級ホスフィンと単体硫黄(あるいはセレン)との反応は複雑な結果を与える(スキーム1)⁷⁻¹⁰⁾。

Scheme 1 Reactions of primary, secondary, or tertiary phosphines with sulfur.

* 東北大学大学院理学研究科化学専攻
()

* Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University ()

フェニルホスフィン(1A)と3当量の硫黄との反応では2Aと硫化水素を生じるが、この型の化合物でよく知られているものにLawesson試薬2Bがある(スキーム2)¹¹⁾。Lawesson試薬はカルボニル基をチオカルボニル基に変換するのに用いられるが¹²⁾、その反応機構としては、まず単量体ジチオキソホスホラン3Bが生成し、これが活性本体として働く機構が提唱されている(スキーム2)¹³⁾。しかし3Bを直接観測した例はない。このことに関しては、後に述べるように我々の系でその反応機構を支持する結果を得た。一方、芳香族第一級ホスフィンとセレンとの反応は複雑であり、1Aと単体セレンの反応⁷⁾では(PhPSe)_nなる組成の生成物¹⁴⁻¹⁷⁾が得られると報告されているが、詳細についての議論はこれまでない。かさ高い置換基を有する系での反応を行えば反応は単純化し、多くの知見が得られる可能性がある。また、硫黄やセレンとの反応の相違にも興味を持たれる。

Scheme 2 Proposed mechanism of the reaction of Lawesson's reagent with ketones.

2. かさ高い置換基を有する第一級ホスフィンと硫黄・セレンとの反応

表1に本総論論文で扱うかさ高い置換基を有する第一級ホスフィンの構造とその³¹P NMR データを示す。これらのホスフィンの³¹P NMR 化学シフト値は、比較的狭い領域(δ_P -130~-155)に集中しており、置換基R¹, R²中のヘテロ原子の効果は明確ではない。これに対して、これらの第一級ホスフィンと硫黄・セレンとの反応生成物においては置換基R¹, R²中のヘテロ原子の有無あ

るいはヘテロ原子の違いや位置が化合物の性質に対して大きな影響を与えることがわかったので以下に述べる。なお化合物番号の記号(a-v_c)は、本論文を通して、それぞれ表1の置換基に対応しているものとする。また記号A-Cはそれぞれフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基に、記号D, Eはトリフェニルホスホニウムイリド型置換基(チャート1)に対応しているものとする。

Chart 1 Some dichalcogenophosphoranes and chalcogenophosphines.

2.1 速度論的安定化基を有する第一級ホスフィン

まず典型的な立体保護基の1つである2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基を有する第一級ホスフィン1aと硫黄・セレンとの反応の結果について述べる。触媒量の塩基(2,6-ルチジン)存在下、室温で1aに1当量の硫黄を作用させたところ4aを単離することができた(スキーム3)³⁵⁾。この反応は塩基が存在しない条件では遅かったので、以下に述べるホスフィンと硫黄・セレンとの反応では適量のアミンを用いて反応の促進をはかった³⁶⁾。

Scheme 3 Reaction of (2,4,6-tri-*t*-butylphenyl) phosphine with sulfur.

触媒量の塩基と過剰量の硫黄が存在する場合、4aはさらに硫黄と反応し、5aなどを経て3aを与えた³⁷⁾。3aは塩基存在下1aと二塩化二硫黄との反応でも得られた³⁷⁾。同様の結果はフランスおよびドイツの研究グループからも報告された³⁸⁻⁴⁰⁾。

表2およびチャート1に種々のかさ高い置換基を有するジチオキソホスホラン(3)の³¹P NMR 化学シフト値を

Table 1 ^{31}P NMR (81 MHz) Data of **1** in CDCl_3 .

Compound	R^1	R^2	$\delta_{\text{P}}^{\text{a)}$	$^1J_{\text{PH}}/\text{Hz}$	Reference
1a	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	-129.9	211	18
1b	<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	-143.9	207	19
1c	<i>t</i> -Bu	Me	-143.0	203	20,21
1d	<i>t</i> -Bu	NMe_2	-141.6	214	22
1e	<i>t</i> -Bu	1-piperidino	-141.4	215	23
1f	<i>t</i> -Bu	$\text{N}(\text{Me})i\text{-Pr}$	-140.0	214	24
1g	<i>t</i> -Bu	$\text{N}(\text{Et})i\text{-Pr}$	-140.2	215	24
1h	<i>t</i> -Bu	CH_2NMe_2	-143.6	204	25
1i	<i>t</i> -Bu	CH_2NEt_2	-143.2	207	21
1j	<i>t</i> -Bu	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})i\text{-Pr}$	-142.5	207	21
1k	<i>t</i> -Bu	CMe_2NMe_2	-134.5	207	26
1l	<i>t</i> -Bu	$\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	-127.4	208	26
1m	<i>t</i> -Bu	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	-144.7 ^{b)}	205 ^{b)}	27
1n_a	CH_2NMe_2	CH_2NMe_2	-148.7	207	28
1n_b	CH_2NEt_2	CH_2NEt_2	-147.3	205	21
1n_c	$\text{CH}_2\text{N}i\text{-Pr}_2$	$\text{CH}_2\text{N}i\text{-Pr}_2$	-153.5	208	21
1n_d	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})i\text{-Pr}$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})i\text{-Pr}$	-147.0	206	21
1n_e	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{Ph}$	$\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{Ph}$	-155.4	208	29
1n_f	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2-$		-147.3	189	29
1n_g	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2-$ $[(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2]_n$		-146.0	210	29
1o	<i>t</i> -Bu	OMe	-155.4 ^{b)}	207 ^{b)}	30
1p	<i>t</i> -Bu	<i>Oi</i> -Pr	-152.6 ^{b)}	209 ^{b)}	31
1q	<i>t</i> -Bu	<i>Or</i> -Bu	-147.7 ^{b)}	216 ^{b)}	32
1r	<i>t</i> -Bu	OPh	-156.8 ^{b)}	206 ^{b)}	32
1s	<i>t</i> -Bu	CH_2OMe	-148.6	206	33
1t	<i>t</i> -Bu	CH_2SMe	-147.3	206	33
1u	<i>t</i> -Bu	CH_2SeMe	-147.6	205	33
1v_a	CMe_2OMe	CMe_2OMe	-129.1	217	34
1v_b	$\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	-129.4	209	34
1v_c	$\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	-130.2	209	34

a) Relative to external 85% H_3PO_4 . b) Measured in C_6D_6 .

示す。通常の立体保護基を有する **3a-c** および **3C**⁴²⁾はいずれも δ_{P} 300 付近にシフトが現れ、この値は、通常の 5 価 4 配位状態のリン原子を有する化合物 (例えば $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$) と較べると極端に低磁場シフトしている。すなわち **3a-c** の化学シフトは、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ の値 (δ_{P} 43.2)⁴³⁾ より約 250 ppm 低磁場シフトしており、**3a-c** が低配位 (低 σ) リン化合物^{3c)}としての性格を有していることが示唆される。

3a の構造は X 線結晶構造解析でも確認された⁴⁰⁾。**3a** のリン原子まわりの結合角の総和は 360° であり、 $\text{P}(=\text{S})_2$ 部分が平面構造であることを示している (表 3)。またそれは立体保護基と垂直であり、その $\text{P}=\text{S}$ 結合長は $1.90 \text{ \AA}$ であり、 $\text{P}-\text{S}$ 単結合の一般的な値 ($2.1-2.2 \text{ \AA}$) よりも短い。

3a は不活性条件下では安定であるが、水やアルコー

ルとは容易に反応する。加熱により *o*-位の *t*-ブチル基との間で環化反応を起こして **6a** を生じることが報告されている (スキーム 4)⁴⁶⁾。**3a** とベンゾフェノンとの反応からチオベンゾフェノンができるとの報告があるが、

Scheme 4 Some reactions of (2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-dithioxophosphorane.

Table 2 ^{31}P NMR (81 MHz) Data of **3** in CDCl_3 .

Compound ^{a)}	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$	Reference
3a	298.2	37
3b	289.5 ^{c)}	19
3c	289.4	41,42
3d	170.6	22
3e	169.9	24
3f	177.6	24
3g	177.2	24
3h	149.6	25
3i	153.0	21
3j	156.0	21
3k	150.5	26
3l	135.7	26
3n_a	145.3	28
3n_b	149.1	21
3n_c	163.6 ^{c)}	21
3n_d	151.8	21
3n_e	163.1 ^{c)}	29
3n_f	139.9 ^{c)}	29
3o^{d)}	277.6 ^{c)}	30
3t	161.8	33
3u^{d)}	159.9 ^{c)}	33
3v^{c)}	295.2 ^{c)}	34

a) For the substituents R^1 and R^2 , see Table 1. b) Relative to external 85% H_3PO_4 . c) Measured in C_6D_6 . d) Not isolated.

実際には環化体 **6a** とベンゾフェノンが反応していると考えられている⁴⁶⁾。また **3a** に第三級ホスフィンを作作用させると脱硫反応が進行し、トリチアトリホスフィナン **8a** やジホスフェン **9a** が生じることが報告されている⁴⁶⁾。この反応の中間体としてチオキソホスフィン **7a** の関与が考えられているが観測はされていない。なお、この型の化学種の存在の可能性に関して我々は、フェニルチオキソホスフィン **7A** の捕捉実験を報告している(スキーム5)⁴⁷⁾。また、(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)チオホスホン酸ジクロリド **10a** と金属マグネシウムとの反応において **7a** の三量化による **8a** の生成、および **7a** の不均化反応を経由すると考えられる **3a** や **9a** の生成を報告している³⁷⁾。なおここで、ジホスフェン *P*-スルフィド **11a** が熱あるいは光によりチアジホスフィラ

ン **12a** に異性化することは独立した実験によりわかっている⁴⁸⁾。

一方、塩基存在下での **1a** とセレンとの反応は複雑な混合物となり、詳しくはわかっていない。痕跡量のジセ

Scheme 5 Generation and trapping of thioxophosphines.

Table 4 ^{31}P NMR (81 MHz) and ^{77}Se NMR (38 MHz) Data of **13** in CDCl_3 .

Compound ^{a)}	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$	$^1J_{\text{PSe}}/\text{Hz}$	$\delta_{\text{Se}}^{\text{c)}$	Ref.
13a	273.0	854.5	d)	49
13d	149.6	819.6	399.6	22
13e	147.7	813.0	397.4	23
13f	157.0	814.9	454.0	24
13g	157.4	822.7	399.5	
		805.6	491.9	24
		817.2	445.3	
13h	123.6	789.8	195.4	24
13k	121.8	784.4	353.1	24
13l	108.7	769.0	210.1	24
13n_a	115.4	802.0	d)	29
13n_b	119.9	791.3	d)	29

a) For the substituents R^1 and R^2 , see Table 1. b) Relative to external 85% H_3PO_4 . c) Relative to external Me_2Se . d) Not measured.

Table 3 Some Important Bond Lengths (Å), Angles (°), and IR Data of **3** and **13**.

Compound ^{a)}	$\text{P}=\text{Ch}^{\text{b)}$	$\text{P}=\text{Ch}^{\text{b)}$	$\text{P}-\text{N}$	$\text{P}-\text{Cl}-\text{C}6$	$\Sigma\text{Angles}^{\text{c)}$	$\nu_{\text{P}=\text{Ch}}/\text{cm}^{-1}$	Ref.
3a	av.	1.90	—	av. 119.4	360	792 660	40
3f	1.931(4)	1.936(4)	2.023(8)	96.8(7)	354.3(3)	725 642	24
3h	1.944(4)	1.936(4)	1.921(8)	109.7(8)	350.7(2)	713 634	25
3l	1.956(4)	1.946(4)	1.918(9)	119.3(9)	348.4(2)	696 632	26
3D	1.923(1)	1.929(1)	—	—	360.0(1)	d)	44
13e	2.085(2)	2.085(2)	2.039(5)	96.3(4)	353.7(2)	580	23
13D	2.081(2)	2.079(2)	—	—	359.9(2)	d)	45

a) As for the structure, see Tables 2,4, and Chart 1. b) Ch = S (**3a,f,h,l,D**) or Se (**13e,D**). c) Sum of the angles $\angle\text{Ch1}-\text{P}-\text{Cl}$, $\angle\text{Ch2}-\text{P}-\text{Cl}$, and $\angle\text{Ch1}-\text{P}-\text{Ch2}$. d) Not reported.

レノキソホスホラン 13a(表 4)の生成は観測されるものの、単離・精製には至っていない。なお化合物 13a 自体はジホスフェン 9a とセレンとの反応から単離・同定されている⁴⁹⁾。

2.2 速度論的安定化効果と熱力学的安定化効果とを

併せ持つ置換基を有する第一級ホスフィン

続いて速度論的安定化効果と熱力学的安定化効果の併用により、リン原子を含む高反応性結合を持つ化合物の安定化を試みた。すなわち、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基の骨格を基に、*o*-位に熱力学的な安定化効果を持つ置換基を導入して、ジカルコゲノホスホラン類の安定化への影響をみることにした。

2.2.1 窒素官能基を導入した場合

塩基としてトリエチルアミン存在下、1d-g に硫黄を作用させたところ、3d-g が^{22,24)}、また 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)存在下セレンを作用させたところ 13d-g が得られた(スキーム 6)²²⁻²⁴⁾。3a の場合とは異なり、3d-g、13d-g は酸素や湿気に対して安定である。後で詳しく述べるように、これら化合物におけるリン-カルコゲン結合が *o*-位のアミノ基の孤立電子対の配位によって安定化されていると考えられる。実際、3d をトリフェニルホスフィンやトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンによって脱硫することはできなかった²²⁾。

Scheme 6 Preparation of dichalcogenophosphoranes and chalcogenophosphines.

一方、13d-g はトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンによって脱セレンされ、14d-g を生じた^{22,50)}。13d に塩基存在下で硫黄を作用させると 15d が得られた⁵¹⁾。さらに 15 の合成のより優れた方法として、14 を塩基存在下で硫黄と反応させてもよいことがわかった⁵⁰⁾。得られた

15d-g にトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンを反応させると選択的に脱セレンされて 7d-g が生じた^{50,51)}。このように、トリスジメチルアミノホスフィンによる脱硫反応が進行しないのに対し、脱セレン反応は容易に進行することを利用して 7, 14 を作り分けることができた。なお 14d は溶液中で不均化反応を起こして、9d および 13d を生じることがわかった²²⁾。

表 4-表 7 に種々の安定化基を有するジカルコゲノホスホラン 13, 15 およびカルコゲノホスフィン 7, 14 の ³¹P NMR および ⁷⁷Se NMR データを示す。7d-g, 14d-g の ³¹P NMR 化学シフトは通常のリン化合物には見られない低磁場領域にある。3d-g, 13d-g, 15d-g の化学シフトも、通常の 5 価 4 配位状態のリン原子を有する化合物 ($\text{R}_3\text{P}=\text{S}$ あるいは $\text{R}_3\text{P}=\text{Se}$) の示す領域よりは、かなり低磁場側になっている。また、13d-g, 15d-g の ⁷⁷Se NMR の化学シフトは δ_{Se} 300-500, 14d も δ_{Se} 521 とかなり低磁場領域にあり、トリフェニルホスフィンセレニドの値($\delta_{\text{Se}}-268$)⁵³⁾とは大きく異なるため、これらの化合物が通常の化合物とは異なる構造を有していることが

Table 5 ³¹P NMR (81 MHz) and ⁷⁷Se NMR (38 MHz) Data of 15 in CDCl₃.

Compound ^{a)}	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$	$^1J_{\text{PSe}}/\text{Hz}$	$\delta_{\text{Se}}^{\text{c)}$	Ref.
15d	162.1	837.9	d)	51
15e	160.9	832.4	301.9	50
15f^{e)}	168.4	837.3	303.2	50
	167.5	830.0	352.8	
15g^{e)}	169.4	835.9	344.0	50
	167.9	823.8	386.2	
15h	138.5	796.5	135.9	52
15k	138.0	795.2	d)	52
15l	124.7	789.6	d)	52

a) For the substituents R¹ and R², see Table 1. b) Relative to external 85% H₃PO₄. c) Relative to external Me₂Se. d) Not measured. e) Diastereomeric mixture.

Table 6 ³¹P NMR (81 MHz) Data of 7 in C₆D₆.

Compound ^{a)}	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$	Reference
7d	388.5	26,51
7e	387.9	50
7f^{c)}	404.6	50
	380.9	
7g^{c)}	405.0	50
	382.0	
7h	282.7	26
7k	281.4	26
7l	209.7	26
7n_a	264.5 ^{d)}	29
7n_f	273.6 ^{d)}	29
7n_g	255.0 ^{d)}	29
7t	288.9	33

a) For the substituents R¹ and R², see Table 1. b) Relative to external 85% H₃PO₄. c) Diastereomeric mixture. d) Measured in CDCl₃.

Table 7 ^{31}P NMR (81 MHz) and ^{77}Se NMR (38 MHz) Data of 14 in C_6D_6 .

Compound ^{a)}	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$	$^1J_{\text{PSe}}/\text{Hz}$	$\delta_{\text{Se}}^{\text{c)}$	Ref.
14d	399.0 ^{d)}	708.0 ^{d)}	521.3	22
14e	400.2	701.5	e)	50
14f^{f)}	422.2	665.7	e)	50
	396.1	712.2		
14g^{f)}	420.8	715.2	e)	50
	395.9	718.9		
14h	257.9 ^{g)}	563 ^{g)}	e)	52
14k	265.5 ^{g)}	575 ^{g)}	e)	52
14l	196.2 ^{g)}	554 ^{g)}	e)	52

a) For the substituents R^1 and R^2 , see Table 1. b) Relative to external 85% H_3PO_4 . c) Relative to external Me_2Se . d) Measured in $\text{THF}-d_8$. e) Not measured. f) Diastereomeric mixture. g) Measured in CDCl_3 .

示唆される。

しかし **3a** の ^{31}P NMR 化学シフトと **3d-g** のそれを比較すると, **3d-g** は **3a** より 120–130 ppm ほど高磁場シフトしている。また, **13d-g** は **13a** よりも 115–125 ppm ほど高磁場シフトしている。このことから **3d-g** および関連化合物 (**7**, **13-15**) においてはリン原子と窒素原子の間に配位的相互作用が存在することが考えられる。なお, 窒素上に異なる置換基を持つ **13f, g** では δ_{Se} および $^1J_{\text{SeP}}$ がそれぞれ 2 種類観測される。同様に **7f, g** では δ_{P} が 2 種類, **14f, g**, **15f, g** では δ_{P} , δ_{Se} , $^1J_{\text{SeP}}$ がそれぞれ 2 種類観測され, 窒素原子上での反転が阻害されていることが示唆される。この理由としては, リン原子と窒素原子の間の配位的相互作用と立体障害の両方の影響が考えられる。

3f の X 線結晶構造解析の結果 (図 1・表 3) では P–N 間の距離は 2.023 (8) Å であり²⁴⁾, 一般的な P–N 結合 (1.7–1.8 Å) より長いものの, リンと窒素の van der Waals 半径の和 (3.4 Å) より短い。これに伴い, P–C 1–C 6 の角は 96.8 (7)° と, かなり小さくなっている。一方, P=S 結合の距離 (1.936 (4) Å, 1.931 (4) Å) は **3a** の値 (1.90 Å) より長くなっているが, トリフェニルホスフィン硫フィドの値 (1.950 (3) Å)⁵⁴⁾ より短く, ある程度の π 性を持っていると思われる。また **3f** のリン原子まわりの結合角 (S1–P–S2, S1–P–C1, S2–P–C1) の総和は 354.3 (3)° であり, C1–P(=S)₂ 部分はほぼ平面を保っている。また, **13e** の X 線結晶構造解析の結果 (図 1・表 3) でも **3f** と同様の構造的特徴が見られる²³⁾。 **13e** の P=Se 結合の距離は 2.085 (2) Å であり, これもトリフェニルホスフィンセレンドの P=Se 結合 (2.106 (1) Å)⁵⁵⁾ より短い。

以上のことから, **3d-g** および関連化合物の構造は次の平衡または共鳴式で表現するのが適当であると考えられる (スキーム 7)。なお Schmidpeter らも, イリドの電子供与効果により熱力学的に安定化された化合物 **3D**,

13D (チャート 1) を報告しているが^{44,45,56)}, これらの ^{31}P NMR の化学シフトは **3d-g**, **13d-g** と **3a-c**, **13a-c** の中間である。同様に **7D**, **14D, E** の ^{31}P NMR および ^{77}Se NMR 化学シフトは **7d-g**, **14d-g** のそれらよりも低磁場領域にあり^{44,45,56)}, イリド型置換基よりもアニリン型置換基の方が電子的摂動が大きいことを示唆している。しかし, **3D**, **13D** におけるリン-カルコゲン結合長 (表 3) は **3f**, **13e** におけるそれとあまり変わらない。

Scheme 7 Dichalcogenophosphoranes having a dialkylaminoalkyl group at the *ortho*-position.

窒素原子とベンゼン環との間にメチレン鎖を挿入したジチオキソホスホラン **3h-l** は, 先と同様に, **1h-l** に塩基 (DBU) 存在下で硫黄を作用させて合成できた (スキーム 8)^{21,25,26)}。 **13h, k, l** も塩基 (DBU) 存在下でのホスフィンとセレンとの反応から得られた²⁴⁾。 トリス (ジメチルアミノ) ホスフィンによる **13h, k, l** の脱セレン反応によって **14h, k, l** が得られ, さらに先と同様の合成経路により **15h, k, l**, **7h, k, l** を得ることもできた⁵²⁾。 なお **7h, k, l** はジクロロホスフィン **16h, k, l** とビス (トリメチルシリル) スルフィドとの反応によっても得られた²⁶⁾。

Scheme 8 Preparation of dichalcogenophosphoranes and chalcogenophosphines.

これら化合物の ^{31}P NMR 化学シフトにおいては, アニリン型置換基 (**d-g**) の場合よりもさらに高磁場シフトしている。また窒素上に異なる置換基を持つ **3j** の ^1H NMR スペクトルではベンジル位のメチレンプロトンが非等価になっていることから窒素原子上での反転が阻害されていることが示唆された。これらのことから,

Fig. 1 Molecular structures of (i) $3f^{24}$, (ii) $3h^{25}$, (iii) $3l^{26}$, and (iv) $13e^{23}$.

3h-k および類似化合物のアミノ基の窒素原子は、アニリン型置換基の場合よりも効果的にリン原子に分子内配位して安定化しているものと思われる。実際、化合物 3h の X 線結晶構造解析の結果(図 1・表 3)から、この化合物では配座的に有利な 5 員環状の分子内配位状態をとるため、角 P-C1-C6 は $109.7(8)^\circ$ と先の 3f の場合よりも歪みが緩和されていることがわかった²⁵⁾。また、表 3 のデータから、相互作用が強まるにつれて、P-S 結合はやや伸び、リン原子のまわりは平面型からずれて四面体型に近づいていくことがわかる。

この傾向は置換基 I になると更に強まる(図 1・表 3)。3l では 6 員環状の配位状態をとり、角 P-C1-C6 は $119.3(9)^\circ$ と、歪みはほぼなくなっている²⁶⁾。また赤外スペクトルにおいても、4 員環から 6 員環となるにつれて P=S 伸縮振動に由来すると考えられる吸収は低波数シフトしており(表 3)、単結合性が増してくるものと思われる。

このことを、さらに検証するためにメチレン鎖を伸ばした 1m と硫黄との反応を試みたが、対応するジチオキソホスホラン型化合物は得られず、複雑な混合物となった²⁷⁾。現在のところ、立体配座の関係で効果的な安定化ができなかったものと考えている。

また、両方の *o*-位に(ジアルキルアミノ)メチル基を有する置換基についても検討した。先と同様の経路により、 $3n_a-n_f$, $13n_a, n_b$ を得た^{21,28,29)}。 $1n_g$ と硫黄との反応は複雑になり $3n_g$ は得られなかったが、 $16n_a, n_f, n_g$ とビス(トリメチルシリル)スルフィドとの反応において $7n_a, n_f, n_g$ の生成が観測された²⁹⁾。室温における $3n_d$ の 1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 - CS_2) スペクトルではベンジル位のプロトンが等価に観測され、NMR のタイムスケール内でリン原子に配位する(ジアルキルアミノ)メチル基の配位交換が起こっていることが示唆された²¹⁾。なお、前述のベンジル位プロトンは低温では非等価であり、シグナルの融合点は 180 K であった。また分子軌道計算(MOPAC, PM3)の結果から、2つのアミノ基が同時に配位した状態は中間体というよりは遷移状態の性格を持つと考えられる。

2.2.2 酸素官能基を導入した場合

次に、*o*-位に酸素官能基を有する、かさ高い置換基について検討した結果について述べる。前節で述べた窒素官能基の場合とはかなり様相が異なることがわかった。まず、先と同様に塩基(ピリジン)存在下でホスフィン 1o に硫黄を作用させたところ、3o の生成を観測した(スキーム 9)³⁰⁾。 ^{31}P NMR における化学シフトは δ_P 277.6 と、純粋な立体保護基を有する 3a-c と近い値であり、メトキシ基による電子的な影響は小さいと思われる。溶液を濃縮すると 3o は二量化して *trans*-2o および *cis*-2o を生じ、3o を単離することはできなかった³⁰⁾。しかし、興味深いことに *trans*-2o を加熱すると単量体である 3o が再び生成することがわかった⁵⁷⁾。また、*cis*-2o を加熱した場合は、最初 *trans*-2o の生成が観測され、次いで 3o の生成も観測された。同様の現象は 3c および 3C でも見られることが報告された⁴²⁾。Lawesson 試薬のマススペクトルにおいて単量体に相当するシグナルの強度が一番強いという報告はあったものの^{13b)}、このように単量体ジチオキソホスホランが適度に安定化されて初めて単量体と二量体の相互変換を直接観測することができた。

Scheme 9 Reaction of (2,4-di-*t*-butyl-6-methoxyphenyl)-phosphine with sulfur.

ジクロロホスフィン 16o とビス(トリメチルシリル)スルフィドとの反応では 8o が得られたが、期待した 7o (チャート 2) の生成は観測されなかった(スキーム 10)⁵⁸⁾。また、塩基(ピリジン)存在下における 1o-r とセレンとの反応においては 13o-r は得られず、17o-r が得

られた^{31,32,59})。16o-rとリチウムセレニドとの反応では18o-rが得られた(スキーム10)³²)。これらの反応で7o, 13o-r, 14o-rなどを經由しているかどうかについては、まだ詳しくはわかっていない。17pの構造についてはX線結晶構造解析(図2)により、当初NMRの解析から考

Fig. 2 Molecular structure of 17p³¹.

えていた5員環⁵⁹)ではなく、8員環であることが明らかになった³¹)。8員環部は王冠型構造をとり、3つの置換基はすべてエクアトリアル配置をとっている。その結果リンの孤立電子対は互に向き合う形となり、この化合物における大きなスピン-スピン結合定数($^2J_{PP}=294$ Hz)を説明することができる。また3つのメトキシ基も8員環の面に対して同じ方向に向く配座をとる興味ある構造の化合物である。

メトキシ基とベンゼン環の間にメチレンを挿入した1sと硫黄の反応は複雑な混合物を与えた³³)。この反応では生成した3sのメトキシ基のメチル基が硫黄上に転位した化合物19sを経て複雑な混合物を与えたものと思われる(スキーム11)。

次に、両方の*o*-位に酸素官能基を有するかさ高い置

Chart 2 Thioxophosphine, diselenoxophosphorane, and selenoxophosphine bearing the 2-alkoxy-4,6-di-*t*-butylphenyl substituent.

Scheme 11 Reactions of [2,4-di-*t*-butyl-6-(methylchalcogenomethyl)phenyl] phosphines with sulfur.

換基についても検討した(スキーム12)。塩基(DBU)存在下でのホスフィン1v_a-v_cと硫黄との反応では、環化体20v_a-v_cが単離された。この反応では、まず3v_a-v_cが生成し次いで環化したものと考えられる。実際、1v_cの反応の場合には3v_cと思われるシグナルが観測された。1v_a-v_cとセレンとの反応においても同様の環化体21v_a-v_cが得られた³⁴)。

Scheme 12 Reactions of 1v with sulfur.

さらに、メチルチオメチル基あるいはメチルセノメチル基を持つ安定化基についても検討した(スキーム11)。塩基(DBU)存在下での1t, uと硫黄との反応では、対応するジチオキソホスホラン3t, uが生成した³³)。3uは室温で、また3tも融点以上(約180℃)に加熱すると環化体19に変化した。3tとトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンとの反応では7tの生成が観測されたが、徐々

に 8t へと変化した。これは 2.1 節で述べた 3a の脱硫反応において、不安定中間体 7a が生成する反応機構を支持する興味深い結果である。

以上のように、リン原子とカルコゲン原子から構成される複素環化合物が幾つか得られたので、次にこれらの化合物とカルボニル化合物との反応について検討した(スキーム 13)。まず、2o を加熱して単量体 3o に変換

Scheme 13 Reaction of 3o or 17o,p,r with carbonyl compounds.

した後、ベンゾフェノンと反応させるとチオベンゾフェノンおよび 23o が得られた⁵⁷⁾。23o は、反応により生じた 22o と未反応の 3o が反応して生成したと考えられる。この結果は、単量体型ジチオキソホスホランが実際にカルボニル化合物に対して硫化作用を示すことを示した初めての例であり、Lawesson 試薬において提唱されている反応機構を支持する結果である。なお同様の結果は 3C についても報告された⁶⁰⁾。また 17o-r も 2 と同様にリン原子とカルコゲン原子のみから構成される複素環骨格を持つ。このため 17o-r がセレン化試薬として作用する可能性を考え、17o, p, r について検討したところ、これらは加熱条件(ベンゼン中 80 °C)で各種のベンズアミドと反応してセレノアミドを与えることがわかった^{31,32,59)}。この反応では電子供与性置換基を持つアミドの方が好収率を与え、また 17o, p, r はエステル類とは反応しなかったことから、Lawesson 試薬によるカルボニルの硫化反応の場合(スキーム 2)¹²⁾と同様に、アミドの酸素の孤立電子対が 17o, p, r あるいは 17o, p, r から生じる可能性のある活性化学種 13o, p, r, 14o, p, r(チャート 2)などのリン原子を求核攻撃して反応が進行していることが示唆された。

おわりに

以上述べたように、典型的な立体保護基である 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基およびその系統的な構造修飾

により生まれた種々の安定化基の利用によって、新規かつ興味深い知見を多岐にわたって得ることができ、この分野の研究に有効であることがわかった。しかし、リンとセレンの結合を有する化合物やリンとテルルとの結合を有する化合物に関わる研究は、その不安定性のためにほとんど未開拓の領域であり、適切な安定化能力と結晶性などを有する置換基の開発が今後の発展の鍵となると思われる。

本研究は共同研究者である学生諸氏の努力の結果である。東北大学大学院理学研究科附属・化学機器分析センターならびに硝子機器開発・研修室の職員の方々には実験を遂行する上で支援していただいた。また本研究の一部は文部省科学研究費補助金により行われた。ここに深く感謝の意を表する。

(1999 年 11 月 16 日)

文 献

- 1) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, "Phosphorus: The Carbon Copy", John Wiley and Sons, Inc., Chichester, 1998; "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry", eds. by M. Regitz, O. J. Scherer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990; J.-P. Finet, "Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds," Elsevier Science, Ltd., Oxford, 1998; 季刊化学総説, 34, "有機超原子価化合物", 1998; 玉尾皓平, 現代化学, 1999, 10 月号, 24
- 2) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4587 (1981); *idem, ibid.*, 104, 6167 (1982); R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, 214, 1343 (1981); N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *ibid.*, 277, 78 (1997); M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 38, 187 (1999)
- 3) (a) K. Toyota, M. Yoshifuji, *Reviews on Heteroatom Chemistry*, 5, 152 (1991); (b) 吉藤正明, 現代化学, 1990, 3 月号, 32; (c) 豊田耕三, 吉藤正明, 有合化, 52, 580 (1994)
- 4) 我々は種々のリンの多重結合(-P=P-, -P=C<, P≡C-)化合物と硫黄やセレンとの反応についても系統的に検討しているが、その結果については別の機会に述べる。
- 5) 稲本直樹, 化学増刊, 115, "ヘテロ元素の有機化学", 1988, p. 47
- 6) 総説として, L. Maier, "Organic Phosphorus Compounds", Vol. 1, eds. by G. M. Kosolapoff, L. Maier, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972, Chap. 1
- 7) L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1190 (1965)
- 8) L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1812 (1963); M. Baudler, Th. Vakratsas, D. Koch, K. Kipker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 408, 225 (1974); H. P. Calhoun, M. R. LeGeyt, N. L. Paddock, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 623
- 9) J. J. Daly, L. Maier, *Nature*, 208, 383 (1965); M. Baudler, D. Koch, Th. Vakratsas, E. Tolls, K. Kipker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 413, 239 (1975); C. Lensch, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 723
- 10) E. Fluck, R. M. Reinisch, *Chem. Ber.*, 95, 1388 (1962)
- 11) Lawesson 試薬は通常、アニソールと五硫化二リンの反応で合成される: H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5018 (1956); H. Hoffmann, G. Schumacher, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 2963; B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87, 223 (1978)
- 12) 総説として, M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron*, 41, 5061 (1985); U. Pedersen, B. Yde, T. Andersen, M. Thorsen, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Phosphorus and Sulfur*, 18, 381 (1983)
- 13) (a) S. Scheibye, R. Shabana, S.-O. Lawesson, C. Rømming,

- Tetrahedron*, 38, 993 (1982); (b) T. B. Rauchfuss, G. A. Zank, *Tetrahedron Lett.*, 27, 3445 (1986); (c) A. Ecker, I. Boie, U. Schmidt, *Angew. Chem.*, 83, 178 (1971)
- 14) 硫黄の場合とは異なり、アニソールと五セレン化ニリンとの反応では Lawesson 試薬のセレン類縁体は合成できないことが報告されている：F. S. Guziec, Jr., C. A. Moustakis, *J. Org. Chem.*, 49, 189 (1984)
 - 15) J. C. Fitzmaurice, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 741
 - 16) M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, P. T. Wood, J. D. Woollins, *Heteroatom Chem.*, 1, 351 (1990)
 - 17) K. Karaghiosoff, G. Jochem, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 41, 460 (1989); K. Karaghiosoff, K. Eckstein, *ibid.*, 75, 257 (1993)
 - 18) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2495 (1983); K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 488, 75 (1982)
 - 19) 豊田耕三, 松下善昭, 吉藤正明, 日化第 76 春季年会, 1 C 433, 横浜 (1999)
 - 20) M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.*, 121, 281 (1988)
 - 21) K. Kamijo, A. Otoguro, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1335 (1999)
 - 22) M. Yoshifuji, M. Hirano, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.*, 34, 1043 (1993)
 - 23) M. Yoshifuji, S. Sangu, K. Kamijo, K. Toyota, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 297
 - 24) M. Yoshifuji, S. Sangu, K. Kamijo, K. Toyota, *Chem. Ber.*, 129, 1049 (1996)
 - 25) M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.*, 35, 3971 (1994)
 - 26) M. Yoshifuji, K. Kamijo, K. Toyota, *Chem. Lett.*, 1994, 1931
 - 27) 豊田耕三, 上條一紀, 吉藤正明, 日化第 76 春季年会, 1 C 433, 横浜 (1999)
 - 28) M. Yoshifuji, A. Otoguro, K. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 1503 (1994)
 - 29) 乙黒昭彦, 豊田耕三, 吉藤正明, 日化第 69 春季年会, 3 H 710, 京都 (1995)
 - 30) M. Yoshifuji, D.-L. An, K. Toyota, M. Yasunami, *Chem. Lett.*, 1993, 2069
 - 31) M. Yoshifuji, N. Higeta, D.-L. An, K. Toyota, *Chem. Lett.*, 1998, 17
 - 32) 日下田成, 豊田耕三, 吉藤正明, 日化第 74 春季年会, 2 C 217, 京田辺 (1998)
 - 33) K. Kamijo, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.*, 1999, 567
 - 34) M. Yoshifuji, M. Nakazawa, T. Sato, K. Toyota, *Tetrahedron*, 56, 43 (2000)
 - 35) M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, 24, 4227 (1983)
 - 36) アミン存在下で単体硫黄が関与する反応は他にも報告されている：R. Sato, T. Sato, K. Segawa, Y. Takikawa, S. Takizawa, S. Oae, *Phosphorus and Sulfur*, 7, 217 (1979); 佐藤瀾, 後藤武彦, 齊藤実, 有合化, 48, 797 (1990)
 - 37) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, 1984, 317
 - 38) J. Navech, M. Revel, R. Kraemer, *Phosphorus and Sulfur*, 21, 105 (1984)
 - 39) J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.*, 24, 5885 (1983)
 - 40) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 1004 (1983)
 - 41) A. S. Ionkin, V. M. Nekhoroshkov, Yu. Ya. Efremov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1991, 1654; *Chem. Abstr.*, 115, 208108 s (1991)
 - 42) H. Beckmann, G. Großmann, G. Ohms, J. Sieler, *Heteroatom Chem.*, 5, 73 (1994)
 - 43) T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, 40, 3437 (1975)
 - 44) G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32, 1089 (1993)
 - 45) A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31, 1350 (1992)
 - 46) J. Navech, M. Revel, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.*, 26, 207 (1985); J. Navech, M. Revel, R. Kraemer, S. Mathieu, *Phosphorus and Sulfur*, 26, 83 (1986)
 - 47) M. Yoshifuji, S. Nakayama, R. Okazaki, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 2065
 - 48) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 862; M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 418 (1983)
 - 49) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, 1984, 603
 - 50) 三宮慎也, 豊田耕三, 吉藤正明, 日化第 69 春季年会, 3 H 711, 京都 (1995)
 - 51) M. Yoshifuji, S. Sangu, M. Hirano, K. Toyota, *Chem. Lett.*, 1993, 1715
 - 52) 上條一紀, 豊田耕三, 吉藤正明, 日化第 69 春季年会, 3 H 712, 京都 (1995)
 - 53) D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 2505
 - 54) P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, 34, 3785 (1978)
 - 55) P. W. Coddling, K. A. Kerr, *Acta. Crystallogr., Sect. B*, 35, 1261 (1979)
 - 56) G. Jochem, K. Karaghiosoff, S. Plank, S. Dick, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 128, 1207 (1995)
 - 57) M. Yoshifuji, D.-L. An, K. Toyota, M. Yasunami, *Tetrahedron Lett.*, 35, 4379 (1994)
 - 58) 川崎統, 豊田耕三, 吉藤正明, 未発表結果
 - 59) D.-L. An, K. Toyota, M. Yasunami, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.*, 1995, 199
 - 60) H. Beckmann, G. Ohms, G. Großmann, K. Krüger, K. Klostermann, V. Kaiser, *Heteroatom Chem.*, 7, 111 (1996)

PROFILE

豊田耕三 東北大学大学院理学研究科化学専攻講師 理学博士

〔経歴〕1983年東京大学理学部卒, 1985年同学理学系研究科修士課程修了, 同年味の素(株)勤務, 1989年東北大学理学部助手, 1995年から現職。〔専門〕高周期典型元素化学〔連絡先〕

吉藤正明 東北大学大学院理学研究科化学専攻教授 理学博士

〔経歴〕1966年東京大学理学部卒, 1971年同学理学系研究科博士課程修了, 同年同学理学部助手, 1988年同助教授, 1989年東北大学理学部教授, 1995年から現職。〔専門〕ヘテロ元素有機化学, 有機反応化学, 有機合成化学, 有機構造化学