

シクロプロペニウムイオン系化合物の合成

第 2 報

堀 卓 也 安 田 伍 朗 井 上 真 一

Synthesis of Cyclopropenium ion derivatives

Takuya HORI, Gorou YASUDA, Sinichi INOUE

The simplest aromatic compound, cyclopropenium ion with delocalized π electrons has received wider interest since Breslow's success in its synthesis.

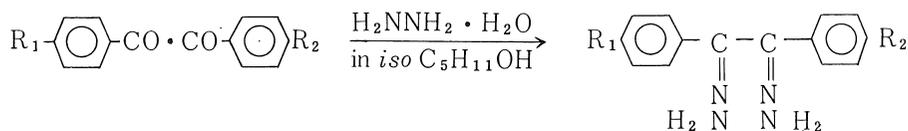
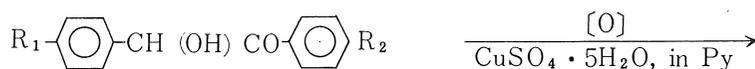
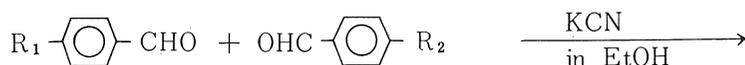
In this paper are described preparations and properties of a few cyclopropenium ion derivatives; p-bromo, p-bromo-p'-dimethylamino, p-chloro-p'-dimethylamino, p-bromo-p'-chloro p''-dimethylamino, and p, p'-dichloro-p''-dimethylamino cyclopropenium bromide. Spectroscopic properties of these cations will be reported in the next paper.

1. 緒 言

昨年8月, 仙台で非ベンゼン系芳香族化合物に関する国際会議が開かれ, この領域のパイオニアの一人 Breslow や新合成法に成功した West, Dewar, Volpin,

等の講演が行なわれた. この新領域に対する関心が喚起されているのも当然である. 現在Hückel 則についての再検討は十分行なわれており, この法則の正しさについては疑問の余地は少いので新三員環芳香族化合物の幾つ

〔1〕 アリールアセチレンの合成



かの合成を行なった。なお合成方法の中でベンジルジヒドロゾン合成には時間がかかりすぎるので反応時間の短縮 (60hr. から25hr.) に成功した。

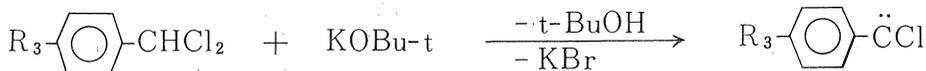
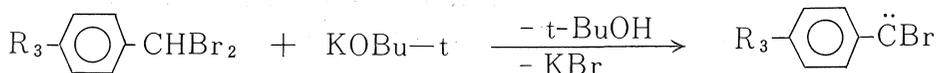
2. シクロプロペニウムイオン誘導体の合成

第一報¹⁾に示された様に Breslow, Chang により提案されたアリールカルベンとアリールアセチレンの付加反応を使用し合成を行った。

臭化、塩化 *p* 置換ベンゼルのベンゼン溶液にカリウム三級ブトキシドを作用させ、ブロム、クロルアリールカルベンを発生させる。このカルベンをアリールアセチ

レンに付加させ、トリアリールシクロプロペニウム臭化、塩化物を作り、さらに臭素、塩素を三級ブトキシドに変え、乾燥臭化水素ガスを通して目的の *p* 置換トリアリールシクロプロペニウムイオンを合成した。合成物としては、*p*-ブロム、*p*-ジメチルアミノ *p'*-ブロム、*p*-ジメチルアミノ *p'*-クロル、*p*-ジメチルアミノ *p'*-クロル *p''*-ブロム、*p*-ジメチルアミノ *p'*-クロル *p''*-クロルトリフェニルシクロプロペニウムブロマイドである。これら化合物はmp., UV, IR の測定により構造を推定出来た。

[2] アリールカルベンの合成



化合物 R₁, R₂, R₃ パラ置換基

1. R₁=H, R₂=H, R₃=Br
2. R₁=NMe₂, R₂=H, R₃=Br
3. R₁=NMe₂, R₂=H, R₃=Cl
4. R₁=NMe₂, R₂=Cl, R₃=Br
5. R₁=NMe₂, R₂=Cl, R₃=Cl

図 I

合成物は、UV スペクトルにおいて芳香族炭化水素の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に振動効果が重なった微細構造吸収帯も、ベンゼン核に置換基がつくと単純となり吸収の強度は増し一般に長波長にシフトする。又、ハロゲンとかアルキル基が結合してもわずかに長波長にシフトし吸光係数も少し増大するだけだが、OH, NH₂, CHO の様に非結合電子対とか π 電子等を持つ基が結合すると、吸収は著しく長波長へシフトし強度も大きくなるという事を満足している。次に IR スペクトルであるが、これもシクロプロペニウムイオンの特性吸収帯と考えられる 1400~1430 cm^{-1} の吸収も存在し、置換基の I 効果, M 効果から予期される様に変化し、置換基が結合し分子対称性がくずれると吸収帯の複雑性も増している。IR については、次の機会に N.M.R. スペクトル, マス・スペクトル

と共に詳しく報告する事にする。

化合物	R ₁ R ₂ R ₃			U · V _{λ_{max}} (mμ)	収率 (%)
	R ₁	R ₂	R ₃		
	H	H	H	304	3.01
1	H	H	Br	310	2.80
2	NMe ₂	H	Br	307	2.24
3	NMe ₂	H	Cl	309	3.94
4	NMe ₂	Cl	Br	312	8.46
5	NMe ₂	Cl	Cl	319	11.80

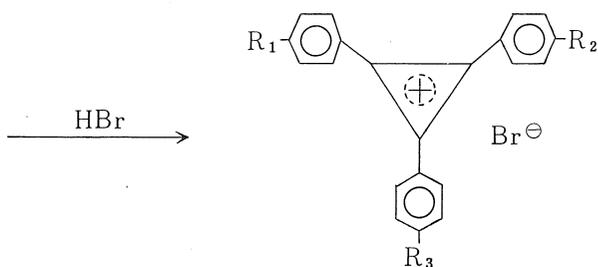
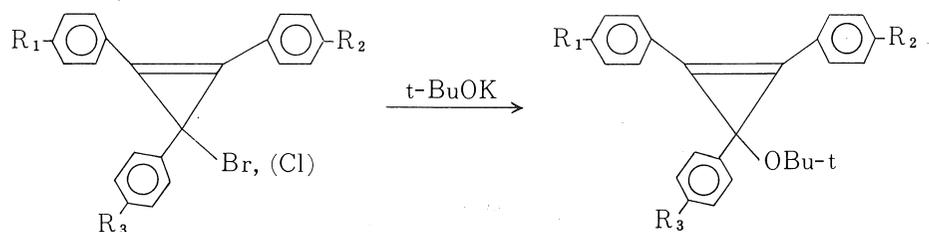
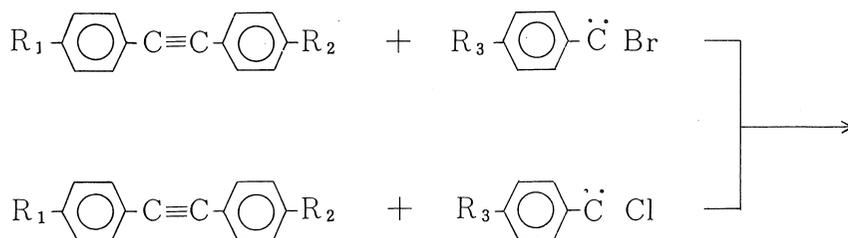
表 I

3. 実験

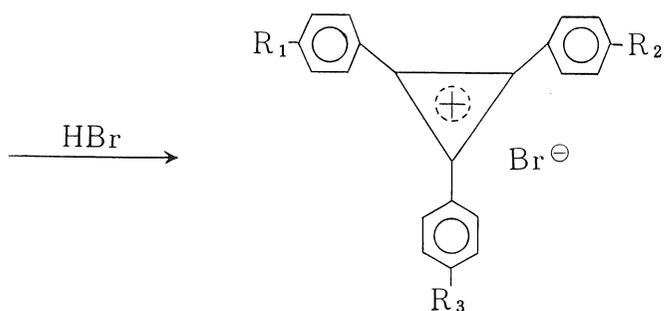
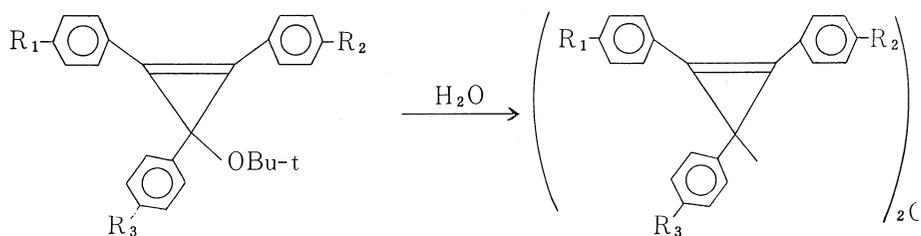
(1) *p*-ブロムトリフェニルシクロプロペニウムブロマイドの合成

(1-a) ベンゾインの合成²⁾

〔3〕 P 置換トリアリールシクロプロペニウムイオンの合成



※



還流冷却器，攪拌器，温度計の付いた 300 ml 三口フラスコに，シアン化カリウム 3.0 g (0.046 mol)，水 30 ml を加える．シアン化カリウムが溶けたら 95% エタノール，精製直後のベンズアルデヒド 30 ml (0.286 mol) を加え，50 分間加熱攪拌を行う．反応終了後，吸引口過し口過物（ベンゾイン）を少量の 95% エタノールで洗滌し乾燥させる．95%

エタノールより再結晶。

m.p. 136.6°C 収量 23.68g 収率 75.24%
白色針状結晶

(1-b) ベンジルの合成²⁾

還流冷却器, 攪拌器, 空気導入口の付いた500ml 三口フラスコに, 結晶硫酸銅52.5g (0.205mol), ピリジン50g (0.71mol), 水20mlを加え結晶硫酸銅が溶けるまで加熱攪拌を行う。溶けたらベンゾイン 21.5g

(0.1mol)を加え, さらに2時間30分加熱攪拌を行う, 反応終了後, 10%塩酸をピリジン臭が消える程度に加え約30分間加熱を行い, 冷却後, 析出物(ベンジル)を吸引口過す。ろ過物を水洗い後乾燥する。四塩化炭素より再結晶, m.p.93.5°C 収量12.55g 収率 67.2%

黄色柱状結晶。

(1-c) ベンジルジヒドラゾンの合成⁴⁾

還流冷却器の付いた200ml 茄子型フラスコに, ベンジル10.5g (0.05mol), 80%ヒドラジン水和物 7.6g

(0.13mol), イソamilアルコール32.5mlを加え25時間還流煮沸を行う。反応終了後, 冷却し, 生成物を吸引口過し20~25ml冷エタノールで洗滌し, 次いで1時間吸引口過で乾燥する。昇華性のため真空乾燥は不適, m.p.150~151°C 収量9.68g 収率81.4%

黄白色粉体。

(1-d) ジフェニルアセチレンの合成⁴⁾

還流冷却器, 攪拌器, 温度計の付いた三口フラスコに, ベンジルジヒドラゾン 9g (0.042mol), 純ベンゼン48mlを加えベンジルジヒドラゾンが溶けるまで攪拌する。溶けたら0.5~1.0gの赤色酸化第二水銀を加え徐々に加熱しながら攪拌を続ける。窒素ガスの発生を認め溶液が灰色を呈したら, 徐々に赤色酸化第二水銀を加え合計24g (0.11mol)を加える。全部加え終えたら静かに1時間30分加熱攪拌を行う。反応終了後, 一夜放置する。次に吸引口過し, ろ過物を10ml純ベンゼンで洗滌し, 洗滌液を赤色ベンゼンろ過液と共に無水硫酸ナトリウムで乾燥する。乾燥溶液を減圧蒸留し160~170°C/7~10mmHgの留分を取る。95%エタノールより再結晶。m.p.59~60°C 収量4.44g 収率61.6%

無色透明板状結晶

U V $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ 216 μ , 221, 266, 274, 281,

289, 298

I R 1610 cm^{-1} , 1580, 1500, 1455, 755, 690

(1-e) *p*-ブロムベンザルプロマイドの合成⁵⁾

還流冷却器, 攪拌器, 温度計, 滴下ロートの付いた500ml四ツ口フラスコに, *p*-ブロムトルエン30g (0.174mol)を加える。(滴下ロートと温度計の端は, フラスコの底の近くまでとどかせ, 冷却器の上端は, ガス吸収

トラップへ接続する。)溶液の温度が105°Cになるまで加熱攪拌する。溶液を紫外線ランプで照射しながら臭素60g (0.375mol)を滴下ロートから滴下する。臭素の約 $\frac{1}{2}$ を最初の1時間で温度が105~110°Cに保たれている間に加え, 残りは, 温度が135°Cへ上がる約2時間の間に加える。臭素を全部加え終えたら温度をゆっくり150°Cまで上げる。反応終了後, 160~170/20mmHgの留分を取る。収量39.7g 収率 71% 無色透明溶液

(1-f) カリウム三級ブトキサイドの合成⁷⁾

還流冷却器の付いた丸底フラスコ内で, 窒素ガスの存在下で金属カリウム8.6g (0.22atm), 精製直後の三級ブチルアルコール66mlを反応さす。(少し過剰量を使用)収量 28.6g 収率 115.8% 白色粉末結晶

(1-g) *p*-ブロムトリフェニルシクロプロベニウムプロマイドの合成⁷⁾

還流冷却器, 攪拌器, 温度計, 窒素ガス導入口の付いた200ml四ツ口フラスコに, ジフェニルアセチレン2.23g (0.0125mol), *p*-ブロムベンザルプロマイド 5.0g (0.015mol), カリウム三級ブトキサイド3.8g (0.033mol), 純ベンゼン55mlを加え窒素ガス気流中で良く攪拌する。次いで加熱攪拌を3~4時間行う。反応終了後, 冷却し, 少量の水を加え無機塩を溶かし分液ロートでベンゼン層と水層に分離する。水層は2回エーテル抽出しベンゼン層と合わせる。無水硫酸マグネシウムで乾燥後, 乾燥臭化水素ガスを飽和すると粗製の*p*-ブロムトリフェニルシクロプロベニウムプロマイドが析出する。アセトニトリルから再結晶。m.p.241~245°C 収量0.15g 収率2.8% 黄白色粉末結晶

U V $\lambda_{\text{MeCN}}^{\text{max}}$ 221 μ 310

I R 1420 cm^{-1} 1062, 830, 766, 676

(2) *p*-ジメチルアミノ *p*'-ブロムトリフェニルシクロプロベニウムプロマイドの合成

(2-a) *p*-ジメチルアミノベンゾインの合成⁸⁾

還流冷却器の付いた300ml 茄子型フラスコに, シアン化カリウム10g (0.15mol), 水20mlを加える。シアン化カリウムが溶けたら*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド 14.90g (0.1mol), 精製直後のベンズアルデヒド 10.60g (0.1mol), 95%エタノール100mlを加え1時間30分還流煮沸を行う。反応終了後, 倍量の水で稀釈し溶液を冷却し析出物を吸引口過す。ろ過物を少量の水で洗滌し乾燥する。95%エタノールより2回再結晶。m.p.165.5~166.5°C 収量 6.76g 収率 26.5% 黄白色針状結晶

(2-b) *p*-ジメチルアミノベンジルの合成

p-ジメチルアミノベンゾイン5.6g (0.5mol), 結晶硫酸銅25g (0.1mol), ピリジン26g (0.3mol) を使用し1-bの操作に従い合成する。四塩化炭素より2回再結晶。 *m.p.* 114.5~115°C 収量 4.5g 収率 81.0%
黄色針状結晶

(2-c) *p*-ジメチルアミノベンジルジヒドラゾンの合成

p-ジメチルアミノベンジル4.2g (0.015mol) 80%ヒドラジン水和物 3g (0.051mol), イソアミルアルコール12.8mlを使用し1-cの操作に従い合成する。
m.p. 183~185°C 収量 4.95g 収率 106%

(2-d) *p*-ジメチルアミノジフェニルアセチレンの合成

p-ジメチルアミノベンジルジヒドラゾン3.23g(0.012mol), 純ベンゼン62ml, 赤色酸化第二水銀9.5gを使用し1-dに従って合成する。但し減圧蒸留を使用せずベンゼンを留去し, 95%エタノールより2回再結晶。
m.p. 103~105°C 収量 1.47g 収率 60.5%
黄白色粉末結晶

U V $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 221m μ 242, 253, 324
I R 2800cm⁻¹, 2200, 1610, 1540, 1499, 1455, 818, 757, 692

(2-e) *p*-ジメチル *p'*-ブロムトリフェニルシクロプロペニウムブロマイドの合成

p-ジメチルアミノジフェニルアセチレン 1.11g (0.005mol), *p*-ブロムベンザルブロマイド25g (0.008mol), カリウム三級ブトキシド1.9g (0.017mol), 純ベンゼン28mlを使用し1-gの操作に従って合成を行う。アセトニトリルから再結晶。 *m.p.* 226~229°C 収量 0.053g 収率 2.24% 褐色粉末結晶

U V $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeCN}}$ 213m μ , 265, 293, 307
I R 2850cm⁻¹ 1615, 1585, 1495, 1455, 1425, 823, 779, 680

(3) *p*-ジメチルアルノ *p'*-クロロトリフェニルシクロプロペニウムブロマイドの合成

p-ジメチルアミノジフェニルアセレンまで2-a~2-dと同様

3-a *p*-クロロベンザルクロライドの合成⁹⁾

還流冷却器の付いた200ml芻子型フラスコに, *p*-クロロトルエン25.3g(0.2mol), 塩化スルフル108g (67.5ml, 0.8mol), ベンゾイルクロライド0.727g (0.003mol) を加える。冷却器の上端は, 亜硫酸, 塩化水素ガス

吸収トラップに連結させる。この間の還流煮沸時間は8時間30分である。その後180°Cまで温度を上昇させ反応を終る。減圧蒸留110~120°C/15mmgの留分を取る。
収量 38g 収率95% 無色透明溶液

(3-b) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロロトリフェニルシクロプロペニウムブロマイドの合成

p-ジメチルアミノジフェニルアセチレン 0.92g (0.0041mol), *p*-クロロベンザルクロライド 1.5g (0.013mol), カリウム三級ブトキシド1.5g (0.013mol), 純ベンゼン25mlを使用し1-gの操作に従って合成を行う。アセトニトリルから再結晶。
m.p. 232~237°C 収量 0.07g 収率 3.94%
黄色粉末結晶

U V $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeCN}}$ 218m μ 268, 299, 309
I R 2850cm⁻¹, 1610, 1585, 1495, 1455, 1425, 1095, 822, 753, 675

(4) *p*-ジメチル *p'*-クロロ *p''*-ブロムトリフェニルシクロプロペニウムブロマイドの合成(4-a) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロロベンゾインの合成

p-ジメチルアミノベンズアルデヒド14.90g (0.1mol) *p*-クロロベンズアルデヒド 14.2g (0.1mol), シアン化カリウム10g (0.15mol), 95%エタール100ml, 水20mlを使用し2-aの操作に従い合成を行う。95%エタノールより2回再結晶。 *m.p.* 126~128°C 収量 8.10g 収率27.3%
黄色粉末結晶

(4-b) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロロベンジルの合成

p-ジメチルアミノ *p'*-クロロベンゾイン6.9g (0.028mol), 結晶硫酸銅 24g (0.096mol), ピリジン 245g (0.283mol) を使用し1-bの操作に従って合成を行う。四塩化炭素より2回再結晶。 *m.p.* 144~144.5°C 収量 5.94g 収率 81.0% 褐色針状結晶

(4-c) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロロベンジルジヒドラゾンの合成

p-ジメチルアミノ *p'*-クロロベンジル5.6g (0.02mol), 80%ヒドラジン水和物4g (0.068mol), イソアミルアルコール17mlを使用し1-cの操作に従って合成を行う。
m.p. 175~177°C 収量 6.38g 収率103%

(4-d) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロロジフェニルアセチレンの合成

p-ジメチルアミノ *p'*-クロロベンジルジヒドラゾン 6.34g (0.023mol), 純ベンゼン80ml, 赤色酸化第二水銀18.5g (0.087mol) を使用し2-dの操作に従って合成

を行う。95%エタノールで2回再結晶。 *m.p.* 147~148°C
収量2.29g 収率45.2% 輝褐色板状結晶

U V $\lambda_{\text{EtOH}}^{\text{max}}$ 247 $m\mu$, 257, 335

I R 2800 cm^{-1} 2210, 1600, 1560, 1498, 1455,
1095, 820

(4-e) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロル *p''*-ブロムトリフ
ェニルシクロプロベニウムプロマイドの合成

p-ジメチルアミノ *p'*-クロルジフェニルアセチレン
1.28g (0.005 mol) , *p*-ブロムベンザルプロマイド2.5g
(0.008 mol) , カリウム三級ブトキシイド1.9g (0.017
 mol) , 純ベンゼン28 ml を使用し, 1-g の操作に従って
合成を行う。アセトニトリルから再結晶。

m.p. 270~273°C 収量 0.22g 収率 8.46%

赤色粉末結晶

U V $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeCN}}$ 270 $m\mu$, 300, 312

I R 2850 cm^{-1} 1430, 1095, 1062

(5) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロル *p''*-クロルトリフ
ェニルシクロプロベニウムプロマイドの合成

p-ジメチルアミノ *p'*-クロルジフェニルアセチレンま
では4-a~4-dと同様。

(5-a) *p*-ジメチルアミノ *p'*-クロル *p''*-クロルトリフ
ェニルシクロプロベニウムプロマイドの合成

p-ジメチルアミノ *p'*-クロルジフェニルアセチレン

1.28g (0.005 mol) , *p*-クロルベンザルクロライド1.5g
(0.008 mol) , カリウム三級ブトキシイド1.9g (0.017
 mol) , 純ベンゼン28 ml を使用し 1-gの操作に従って合
成を行う。アセトニトリルから再結晶。

m.p. 259~263°C 収量 0.47g 収率 11.8%

明赤色粉末結晶

U V $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeCN}}$ 223 $m\mu$ 265, 319

I R 2850 cm^{-1} 1425, 1095

文 献

- 堀卓也 居付敬三 愛知工大研報, 3 129
(1967) .
- Organic Synthesis coll.vol. I 94.
- Organic Synthesis coll.vol. I 87~89.
- Organic Synthesis coll.vol. IV 377.
- Organic Synthesis coll.vol. V 89.
- Organic Reaction coll.vol. IV 42~44.
- R. Breslow & H. W. Chang
J. Am. Chem. Soc., 83, 2367 (1961) .
- Organic Reaction coll.vol. IV 289~
- M. S. Kharasch & M. C. Brown
J. Am. Chem. Soc., 61, 2142 (1939) .