

## シクロプロペニウムイオン系化合物の合成 第1報

堀 卓也\* 故居 付 敬 三\*\*

## Synthesis of Cyclopropenium ion derivatives

Takuya HORI, late Keizo ITSUKI

Since two decades the brilliant development has been achieved in the field of structures and reactions of aromatic compounds.

The theoretical predictions of Hückel's  $(4n+2)$ -rule were approved of a variety of experimental facts. Really, Breslow et al. succeeded in synthesizing a few new aromatics. Accordingly the present work represents an experiment of preparing two new aromatics, i.e. p-dimethylamino- and p-chloro-triphenyl cyclopropenium ion derivatives. Their spectroscopic properties are estimated and compared with Breslow's ones.

## 1. ま え が き

1 昨年の1965年は Kekulé がベンゼンの構造式を提案して以来100年目にあたるのでベンゼン100年祭が各地で行われた。ベンゼン誘導体の示す「芳香族性」という概念が一層明確にされた現在、非ベンゼン系芳香種族化合物が“neoaromatics”として多数合成された。この化合物の中で最も簡単なシクロペニルカチオン系化合物の合成例について報告する。

## 2. 芳香族性

ベンゼン系非ベンゼン系を含めて「芳香性」という特殊な性質を示す化合物群の実験事実が蓄積されると共に Hückel 則<sup>1)</sup>の正しいことが認められた。「 $sp^2$  混成原子からなる単環共役系で  $(4n+2)$  個の  $\pi$  電子を持つ化合物は芳香族性を示す」という  $(4n+2)$  則が単純 Hückel の M.O. (分子軌道) 法の基本となっている。 $n=1$  の場合は  $\pi$  電子数は 2 個で最も簡単なシクロプロペニル系で  $n=2$  は  $\pi$  電子数が 6 個でベンゼン、シクロペンタジエンルアニオン、シクロヘプタトリエンルカチオンなどで何れも合成の成功を見ており Hückel 則の予期通りの「芳香族性」を示す安定な化合物である。 $n=2$ ,  $n=3$  ……などの中員環、大員環系物質の合成も報告されている<sup>2)</sup>が、ここでは 3 員環芳香族化合物について述べるにとめる。単純 Hückel 法 (H.M.O. による近似計算) によればシクロプロペニルカチオンは非局在化エネルギー  $DE=2\beta$  ( $\beta$  結合積分) を持ち安定であることが期待されるが 3 員環の内部歪エネルギーは  $30\text{kcal/mole}$  以上

と見積もられるため現在までこのカチオンの合成は成功していない。然しトリフェニルシクロプロペニルカチオンは R. Breslow 等により1958年合成された<sup>3)</sup>。このカチオンの安定性は H.M.O. 法による  $D.E.=9.19\beta$  とよい一致を示している。

現在「芳香族性」の定義については色々と考えられているが親電子置換反応を行うこと、大きな共鳴エネルギーを持つこと、Hückel 則に従う分子であること、N.M.R. において環電流効果を示す分子であること、平面状共役分子で結合交替が見られることなどであるが、これらの定義についての内容批判については成書<sup>4)</sup>をみられたい。

## 3. シクロプロペニルカチオン誘導体の合成

## (第1法)

Breslow, Yuan<sup>3)</sup> に従って、次の合成法を採用したが収率が極めて低いのでこの方法では失敗した。

## (第2法)

Breslow, Chang<sup>5)</sup> により改良せられた方法で原報告者が合成に成功したと同様に新化合物を合成することができた。

塩化 p-置換ベンザルのベンゼン溶液にカリウム 3 級ブトキシサイド作用させてクロルアリアルカルベンを発生させる。このカルベンをトランに付加させトリアリアルシクロプロペニル塩化物をつくり、さらに塩素を 3 級ブトキシサイドに変え乾燥臭化水素を通して目的の p-置換トリアリアルプロペニウムイオンを得た。この新化合物は UV, IR の測定により構造を推定できた。

下の表 1 に示すようにフェニル核の p 位置に置換基が

\* 愛知工業大学応用化学科

\*\* 中京油脂株式会社

(第1法)

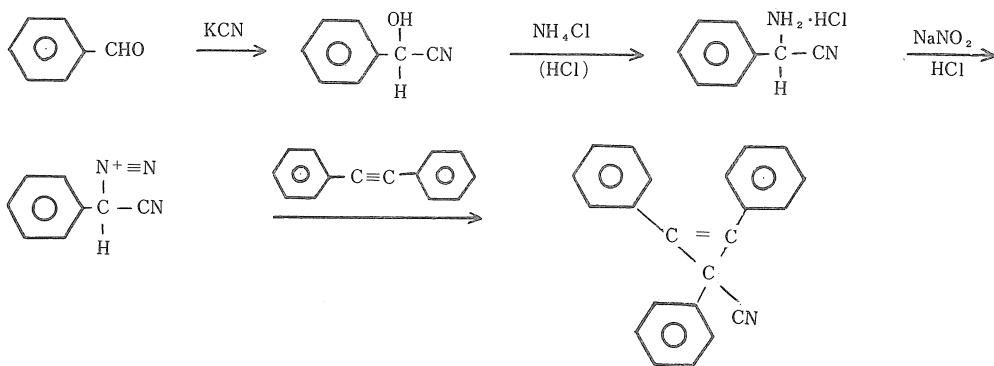


図 - 1

(第2法)

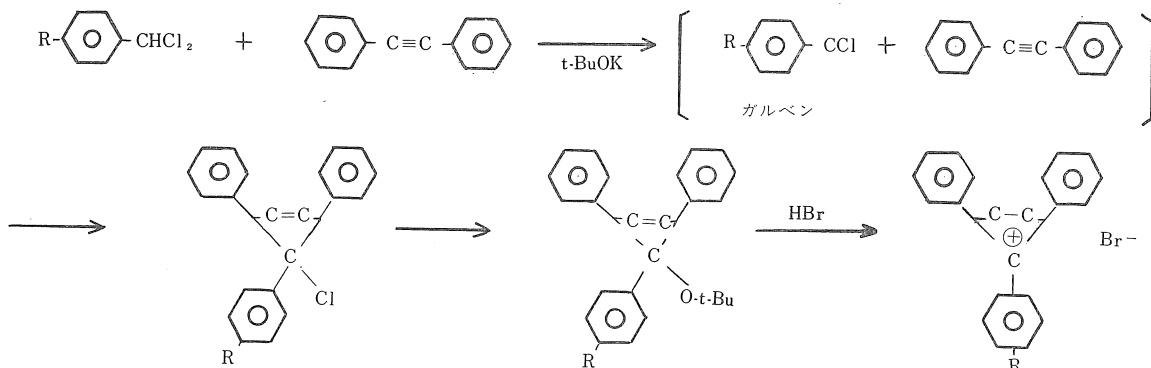
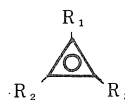


図-2 p-置換トリアリールシクロプロペニウムイオン

$\left\{ \begin{array}{l} R=H-(\text{Breslow, Chang}) \\ R=\text{Me}_2\text{N}-(\text{Hori, Itsuki}) \\ R=\text{Cl}-(\text{Hori, Itsuki}) \end{array} \right.$



入ると分子の対称性が少なくなるのでUVの吸収強度も増大し深色効果を示している。IR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 $\sim 1430\text{cm}^{-1}$ も置換基のI効果, M効果から予期されるように変化しており

エニル基のp位置に置換基が入るとIRの吸収は複雑性を増してくる。置換基効果の詳細は現在合成中の他の誘導体との比較をまって報告したい。

表 - 1.

化合物			UV $\lambda_{max}(m\mu)$	IR $\text{cm}^{-1}$
(1) $R_1=H$	$R_2=H$	$R_3=H$	304 (w)	1430(s)
(2) $R_1=H$	$R_2=H$	$R_3=OMe$	341 (s)	—
(3) $R_1=H$	$R_2=H$	$R_3=NMe_2$	318 (s)	$\sim 1430(w)$
(4) $R_1=H$	$R_2=H$	$R_3=Cl$	310 (m)	$\sim 1435(s)$

#### 4. 実験

ここでは従来行われた Breslow 法<sup>3)</sup>の記述を省き p-ジメチルアミノ基の入った化合物の合成法を記してゆ

く。p-クロル体も操作は大体同じであるがこの化合物の方が不安定である。

1) 4-ジメチルアミノベンゾインの合成<sup>6)</sup>

還流冷却器つきの茄子型フラスコに95%エタノール100 ml, 水20 ml, 4-ジメチルアミノベンズアルデヒド(特級)14.9 g (0.1 mol), ベンズアルデヒド(特級)10.6 g (0.1 mol), シェン化カリウム(特級)10 gを入れ, この混合物を1時間半還流煮沸する。水で希釈し溶液を冷却すると析出した結晶を吸引口過し少量の水で洗う。95%エタノールより2回再結晶, m.p. 167°C 収量6.5 g.

#### 2) 4-ジメチルアミノベンジルの合成

攪拌器, 還流冷却器, 空気導入口をつけた300 ml三口フラスコに結晶硫酸銅25 g (0.1 mol) (一級), ピリジン26 g (0.3 mol) (一級), 水10 mlを混ぜ, 攪拌をしながら温め硫酸銅を溶かす。4-ジメチルアミノベンズイン5.6 g (0.05 mol)を加え, 空気を導入しながら2時間攪拌する。反応混合物は暗緑色を示し, 融けたp-ジメチルアミノベンジルを上層に浮んでくる冷却後硫酸銅-ピリジン溶液を分け, 生成したp-ジメチルアミノベンジルを水洗10%塩酸と共に温め冷却後析出物を口過, 水洗, 乾燥する。四塩化炭素より2回再結, m.p. 114~11°C 収量3.5 g.

#### 3) p-ジメチルアミノベンジルジヒドラゾンの合成

300 mlの還流冷却器つき茄子型フラスコにn-プロピルアルコール8.5 ml (一級), p-ジメチルアミノベンジル2.8 g (0.01 mol), 85%ヒドラジン水和物2 g (一級)を入れ約60時間還流煮沸する。冷却後吸引口過し生成物を分離し, 10 mlの無水エタノールで洗滌, 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で m.p. も測定できなかった。収量4.2 g.

#### 4) p-ジメチルアミノジフェニルアセチレンの合成

3)で調整したジヒドラゾン4.2 gに精製ベンゼン2.4 mlを加え, 還流冷却器つき300 mlの三口フラスコに入れる。攪拌を続け水溶液で加温しながら合計12 gの酸化第二水銀(一級)を少量ずつ加えてゆく。活発に窒素ガスを放出しながら反応は進行し灰色溶液がえられる。1時間攪拌した後放置。口過後残渣を10 mlの純ベンゼンで洗い, 黄赤色のベンゼン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥, ベンゼンを留去した後精製エタノールより2回再結, m.p. 103.5~104°C

収量 3.4 g

I. R. 2200 $cm^{-1}$  1230 $cm^{-1}$  2800 $cm^{-1}$  (パーキンエルマー-337型使用)

U.V. 317 $m\mu$  (日立 EPU 2A型使用)

#### 5) p-ジメチルアミノトリフェニルシクロプロペニル臭化物の合成

還流冷却器, 攪拌器, 窒素ガス導入口をつけた300 ml三口フラスコにp-ジメチルアミノジフェニルアセチレン2.21 g (0.01 mol)と乾燥粉末状のカリウムt-ブトキ

サイド<sup>7)</sup>3.5 g (0.03 mol), 乾燥純ベンゼン45 mlを入れ, これに精留した塩化ベンザル2.42 g (0.015 mol)を加えて, 窒素気流中でよく攪拌しながら3時間還流煮沸する。冷却後少量の水を加えて無機塩を溶かし, 水層は2回エーテルで抽出しベンゼン層と合せる。無水硫酸マグネシウムで乾燥後乾燥臭化水素<sup>8)</sup>ガスを飽和すると粗製のp-ジメチルアミノトリフェニルシクロプロペニル臭化物が析出する。50%エタノールから2回再結, m.p. 145°C 収量0.25 g.

I. R. 1420 $cm^{-1}$  2850 $cm^{-1}$  1280 $cm^{-1}$

U.V. 318 $m\mu$

#### 5. あとがき

この実験は新芳香族に属する3員環化合物の合成を目的としたものであるが同じ系統の化合物の実験を続行中であるので, さらに詳細については後報で報告する予定である。実験遂行について種々便宜を計られた浅田教授始め教室員の各位石川助手にも感謝の意を表します。尚実験後事故のため急逝された居付敬三氏に哀悼の意を表します。

#### 文 献

- 1) E. Hückel, Z. physik., **70**, 204 (1931). *ibid.* **76**, 628 (1932).
- 2) シクロペンタジエニルアニオン系  
W.J. Hale, Ber., **45**, 1596 (1912)  
O.W. Webster, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1820 (1965)  
シオロヘプタトリエニルカチオン系  
W. Von E. Doering, L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3203 (1954)  
シクロオクタテトラエニルジアニオン系  
T.J. Katz, H.L. Strauss, J. Chem. Phys., **32**, 1873 (1960)  
1, 6-メタノシクロデカペンタエン系  
E. Vogel, H.D. Roth, Angew. Chem., **76**, 145 (1964)  
アヌレン系  
F. Sondheimer, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., **84**, 260 (1962)  
これ以後の F. Sondheimer の報告
- 3) R. Breslow, C. Yuan, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5991 (1958).
- 4) 長倉三郎, 有機電子理論, P. 283 (1966)
- 5) R. Breslow, H.W. Chang, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2367 (1961)
- 6) Organic Reactions, Vol. 4, 279.
- 7) *ibid.* Vol. 6, 42.
- 8) Organic Synthesis, Coll. Vol. 2, 338