

シクロプロペニウムイオン系化合物の合成

第5報

堀 卓也*, 安田 伍朗*, 井上 真一*

Synthesis of Cyclopropenium Ion Derivatives. V.

Takuya HORI, Goro YASUDA, Shinichi INOUE

シクロプロペニル化合物の *p*-あるいは*m*-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンの合成を行なってきたが、本報では今までと違った置換基（その安定性と分子構造から）フェニル基を使用し、*p*-フェニル、*p*・*p'*-ジフェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンの合成を試み、その結果について報告する。

1. 緒言

一連のシクロプロペニウムイオン誘導体の合成が試みられ、これまでに数多くの化合物の合成が報告された。母体シクロプロペニウムイオン；アルキル，ヘテロ原子（とりわけ，窒素：NH₂，……）置換シクロプロペニウムイオン；*p*-，*m*-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンなどが，そうである。

著者らも，主として *p*-，*m*-置換トリフェニルシクロプロペニウムイオンの合成を取り上げてきたが，その置換基は，ハロゲン (Br, Cl)，メトキシ，ジメチルアミノ基と限定されたものであった。そこで，分子量・分子構造またはその安定性からも興味をもたれるフェニル基置換体について考えてみた。

トリフェニルシクロプロペニウムイオンは，その環の歪のエネルギーよりその非局在化エネルギーが大きいため比較的安定な化合物と考えられ，合成に成功している。*p*-フェニル，*p*・*p'*-ジフェニル置換体は，その非局在化エネルギーの点からも，またその立体構造からも安定に存在する化合物である。

本報告では，ビフェニルを出発物質とし，これまでの合成法を使用し，合成法の検討と合成を行った。

2. 合成法

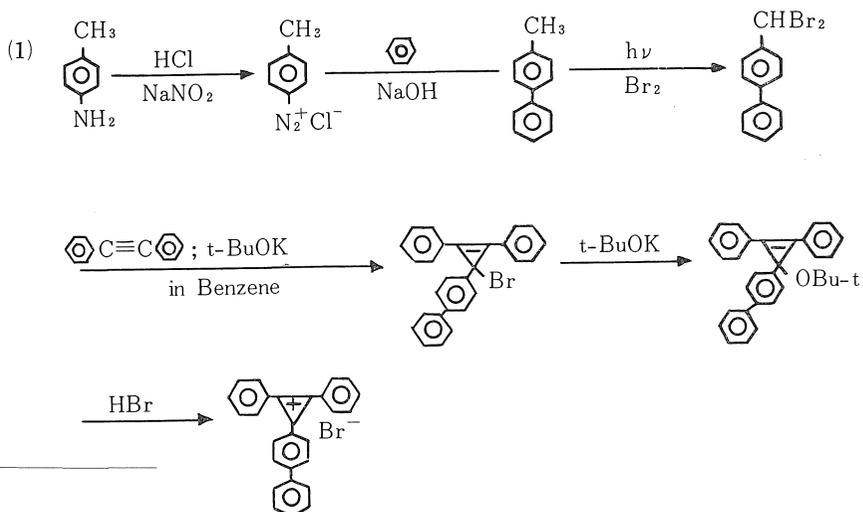
p-フェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンは，*p*-トルイジンを

原料としジアゾ化で4-メチルピフェニルへ，ついで光照射でブロム化し*p*-フェニル臭化ベンザルを合成し，アリールアセチレンであるトラン（ジフェニルアセチレン）に付加させ*p*-フェニルトリフェニルシクロプロペニル臭化物を作り，さらに臭素を三級ブトキサイドに変え乾燥臭化水素ガスを通して合成した。

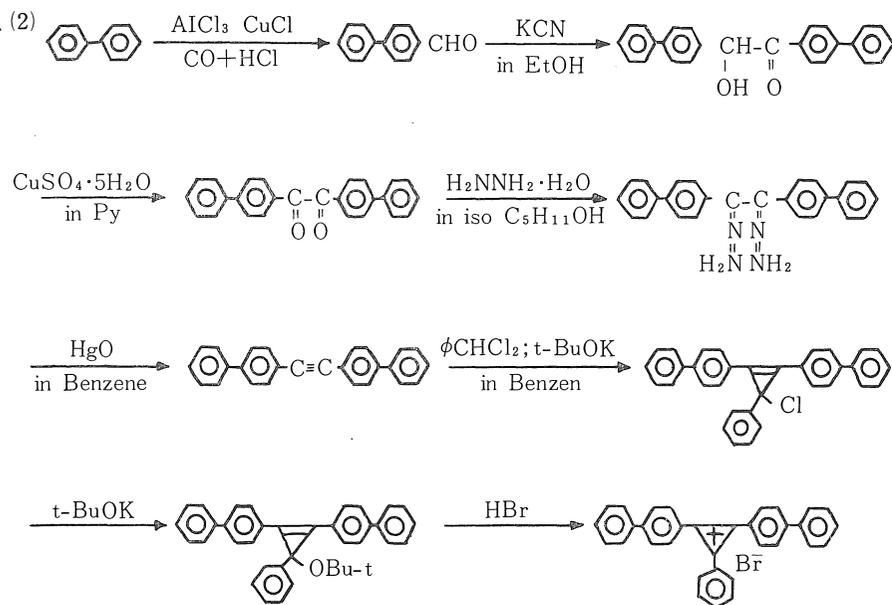
p・*p'*-ジフェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンは，ビフェニルをホルミル化し*p*-フェニルベンズアルデヒドへ，ついでベンゾイン縮合を利用し*p*・*p'*-ジフェニルベンゾインを合成し，*p*・*p'*-ジフェニルベルジル，*p*・*p'*-ジフェニルベンジルジヒドラゾンを経て*p*・*p'*-ジフェニルトランを合成する。このトランに塩化ベンザルを作用させ*p*-フェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンと同様の操作で合成した。

合成物としては，*p*-フェニル，*p*・*p'*-ジフェニルトリフェニルシクロプロペニルプロマイドである。これら化

表 シクロプロペニウムイオン誘導体の合成



* 応用化学科



化合物は, m.p., I.R. の測定により構造を確認した.

3. 結果および考察

m.p. はこれまでの化合物 (第1¹⁾, 2²⁾, 3³⁾, 4⁴⁾) と同様に分解点であると考えられるが, その温度は *p*-フェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンは 210°C 付近であるが *p*・*p'*-ジフェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンは 150°C 付近と少し低く, 熱的な安定性は小さい. これは分子量の増大と共に m.p. も上昇すると考えられることに反しているが, 立体構造に基因していると思われる. しかし, 数週間放置してもその分解点に変化が生じなかった点からは, 安定な化合物であろう.

図に示した I.R. スペクトルでは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} に吸収帯を示し満足なものであり, 第4報での 1390 cm^{-1} の吸収帯

も見られる. つぎに U.V. スペクトルであるが, *p*-フェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンは $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} 257\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.14$), 304 (4.27), 320 (4.51), 338 (4.21) である.

今回の実験においては, ホルミル化 (*p*-フェニルベンズアルデヒドの合成) とヒドラゾン合成とくに問題点を残している.

ホルミル化では収率 15~20% と低く, これは使用塩化アルミニウムの純度と反応容器内の圧力に起因すると思われる. した

がって, より純度の高い塩化アルミニウムの使用と反応容器の密封による圧力の上昇により解決されると思われる. つぎにヒドラゾン合成では使用溶媒 (イソアミルアルコール) と反応時間に問題点がある. 溶媒に物質 (原料) が完全に溶けず懸濁状態での反応と 30 時間の反応時間である.

p-フェニル, *p*・*p'*-ジフェニルトリフェニルシクロプロペニウムイオンの存在は確認できたけれどその合成法 (アリールアセチレン合成の) 検討が必要であるし, 今後の課題の一つである.

最後に本研究に協力された西沢健一君に謝意を表します.

4. 実験

4-1 4-メチルピフェニルの合成⁵⁾

反応容器に *p*-トルイジン 53.5g (0.5mole) と濃塩酸 (sp. Gr 1.2) 92.5ml を加え水浴で 0~5°C に冷却する. ついで亜硝酸ナトリウム 38g を水 75ml に溶かした溶液を加えジアゾ化する. (ジアゾ化の際の反応温度: 0~5°C). 反応終了後, 反応物を 10N 水酸化ナトリウム 138ml とベンゼン 300ml の混合物に滴下する. (滴下時間: 30

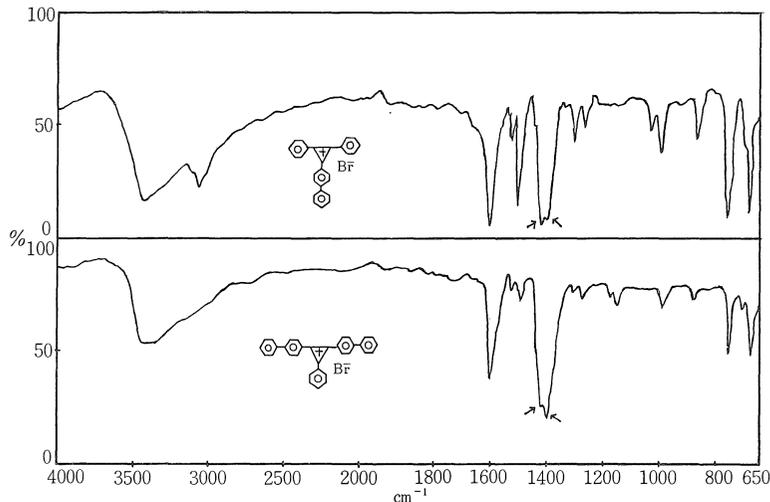


図 I・R スペクトル

～40分)。この際、温度が5°C以上にならないよう十分氷冷する。ジアゾニウム溶液を加え終えた後、5°C以下で1時間、室温で4時間攪拌放置する。

混合物を水蒸気蒸留し(溶液は150～175°Cに保つ。)留分をベンゼン層と水層に分離する。ついでベンゼン層を減圧蒸留し精製する。黄色透明板状結晶。収量28.0g。収率10.5%。m.p. 48°C。B.P. 145～153°/20mm。

U.V : λ_{max} 254m μ (log ϵ = 4.57)

I.R : 3060cm⁻¹, 2924, 1603, 1495, 700.

4-2 *p*-フェニルベンザルプロマイドの合成⁶⁾

反応容器に4-メチルピフェニル16.8g (0.1mole) を投入し加熱攪拌する。液温が125～130°Cになったら450W タングステン電球を使用し照射しながら、34.5g の臭素を加える。臭素の約 $\frac{1}{2}$ を最初の1時間に滴下し、残りの $\frac{1}{2}$ は温度を150°Cにする間(約2時間)に加える。臭素を全部加え終えたら温度を160°Cに上げる。(約2～2.5時間)。反応終了後、減圧蒸留する。収量8.5g。収率26.1%。m.p. 57～59°C。B.P. 185～210°/12mm。

U.V : λ_{max} 267m μ (log ϵ = 4.37)

I.R : 3030cm⁻¹, 1600, 1500, 1420, 700, 650.

4-3 *p*-フェニルトリフェニルシクロプロペニルプロマイドの合成⁷⁾

窒素気流下で、反応容器にトラン(ジフェニルアセチレン) 4.45g (0.025mole) とカリウム3級プトキサイド 4.0g (0.036mole)、ベンゼン84ml と蒸留直後の*p*-フェニルベンザルプロマイド 8.2g (0.025mole) を投入し3時間加熱攪拌する。反応終了後、水を加え無機塩を溶解し水層と分離する。水層を2回エーテル抽出し、抽出液はベンゼン層と共に無水硫酸マグネシウムで乾燥さす。乾燥臭化水素ガスを飽和さすと組成の*p*-フェニルトリフェニルシクロプロペニルプロマイドが析出する。アセトニトリルから再結。収量0.48g。収率4.5%。m.p. 214～215°C。

U.V : $\lambda_{max}^{CH_3CN}$ 257m μ (log ϵ = 4.14), 304 (4.27), 320 (4.51), 338 (4.21)

I.R : 3050cm⁻¹, 1600, 1495, 1430, 1395, 850, 765, 690.

4-4 *p*-フェニルベンズアルデヒドの合成⁸⁾

反応容器に無水塩化アルミニウム 360g, 塩化第1銅 48g, 乾燥ベンゼン960ml とピフェニル240g (1.56mole) を加え十分攪拌しながら、乾燥一酸化炭素と塩化水素ガスを8時間通す。(反応温度: 35～40°C)。

一夜放置後、暗褐色の半固体生成物を氷上に注ぐ。黄色の油分が分離する。油分を水蒸気蒸留し未反応ベンゼンとピフェニルを除去し、残留物をエーテル抽出し、抽出物を希塩酸、水で洗浄後エーテルを除去する。

このようにして得た半固体の残留物を過剰の重亜硫酸ナトリウム飽和溶液と振り混ぜ12時間放置し、褐色の重

亜硫酸塩を口過し、エタノール、エーテルで洗浄後炭酸ナトリウム水溶液と共に暖める。多孔質板の上で乾燥しリグロインから2回再結。淡黄色板状結晶。収量42.6g。収率15%。m.p. 57～58°C。

I.R : 3025cm⁻¹, 1695, 1600, 760, 700.

4-5 *p*・*p'*-ジフェニルベンゾインの合成

反応容器に*p*-フェニルベンズアルデヒド 24g (0.132mole), シアン化カリウム9g (0.138mole), 水120ml, 95%エタノール240mlを加え2時間還流煮沸する。

反応終了後、吸引口過し、口過物をエタノールで洗浄し乾燥する。白色粉末結晶。収量19g。収率79.3%。m.p. 169～170°C。

I.R : cm⁻¹ 3420, 3030, 1680, 1600, 1490, 750, 700.

4-6 *p*・*p'*-ジフェニルベンジルの合成

反応容器に結晶硫酸銅 36.0g (0.144mole), ピリジン35.2g (0.445mole), 水14mlを加え結晶硫酸銅が溶解するまで加熱攪拌する。結晶硫酸銅が溶けたら、*p*・*p'*-ジフェニルベンゾイン25.5g (0.070mole)を加え2時間加熱攪拌する。反応終了後、10%塩酸(約50ml)を加え30分間加温する。冷却後、析出物を吸引口過し、水洗い後乾燥する。ベンゼンから再結晶。淡黄色針状結晶。収量17.7g。収率69.8%。m.p. 140～141°C。

I.R : 3050cm⁻¹, 1670, 1600, 840, 720, 690.

4-7 *p*・*p'*-ジフェニルベンジルジヒドラゾンの合成

反応容器に*p*・*p'*-ジフェニルベンジル26.25g (0.073mole), 100%抱水ヒドラジン20.35g (0.407mole), イソアミルアルコール82mlを加え30時間還流煮沸する。

反応終了後、冷却し析出物を吸引口過す。冷エタノールで洗浄後、1時間吸引乾燥する。黄白色粉末結晶。収量35.7g。収率126.2%。m.p. 182～184°C。

I.R : 3400cm⁻¹, 3200, 3020, 1610, 1530, 1480, 820, 760, 690.

4-8 *p*・*p'*-ジフェニルトラン

反応容器に*p*・*p'*-ジフェニルベンジルジヒドラゾン 12.5g (0.032mole) と精製ベンゼン41mlを加えヒドラジンが溶解するまで加熱攪拌する。溶解後、0.5～1.0gの赤色酸化第2水銀を加え窒素ガスの発生を認め溶液が灰色を呈したら、除々に加えていき合計20.36g (0.094mole)を加える。赤色酸化第2水銀を全部加え終えた後、1～1.5時間加熱攪拌する。

反応終了後、一夜放置して口過する。口過物をベンゼンで洗浄し、洗浄液は口過液と共に無水硫酸ナトリウムで乾燥する。乾燥後、ベンゼン口過液が淡黄色に濁り始めるまで少量づつリグロインを加え放置する。析出物を口過しリグロインから再結晶。淡黄色板状結晶。収量0.37g。収率3.5%。m.p. 155～157°C。

I.R : 3015cm⁻¹, 1600, 1490, 760, 690.

4-9 p・p'-ジフェニルトリフェニルシクロプロペニ
ルプロマイドの合成⁷⁾

p・p'-ジフェニルトラン0.34g (0.001mole), ベンザ
ルクロライド0.60g (0.003mole), カリウム3級ブトキ
サイド0.84g (0.008mole), 精製ベンゼン15mlを使用し
4-3の操作に従って行う。黄色板状結晶。収量 0.015g。
収率3.0%。m.p.148~153°C.

I.R: 1600cm⁻¹, 1435, 1400, 840, 760, 690.

5. 文 献

1) 堀 卓也, 居付敬三, 愛知工大研報, 3 129
(1967) .

2) 堀 卓也, 安田伍朗, 井上真一, 愛知工大研報, 6
91 (1971).

3) 堀 卓也, 安田伍朗, 井上真一, 愛知工大研報,
7 59 (1972).

4) 堀 卓也, 井上真一, 愛知工大研報, 8 35 (1973).

5) a. Org. React, Vol 2, 247 (1944).

b. M. Gomberg & F. J. Van, Natta, J. Am.
Chem. Soc., 51, 2234 (1929).

6) Org, Syn, Coll, Vol 2, 89.

7) R. Breslow & H. W. Chang, J. Am. Chem.
Soc., 83, 2367 (1961).

8) Org, React, Vol 5, 298.