

触媒による O,S-Dialkyl Dithiocarbonate の S,S-Dialkyl
Dithiocarbonate への転位¹⁾ (第 2 報^{2,3)})

O,S-Dialkyl Dithiocarbonate の構造, 触媒および溶媒の影響

川田俊展,^{4a)} 原野一誠, 田口胤三^{4b)}

九州大学薬学部⁴⁾

Catalytic Rearrangement of O,S-Dialkyl Dithiocarbonates to S,S-Dialkyl
Dithiocarbonates.¹⁾ II.^{2,3)} The Effects of Structure of O,S-Dialkyl
Dithiocarbonates, Catalysts and Solvents

TOSHINOBU KAWATA,^{4a)} KAZUNOBU HARANO and TANEZO TAGUCHI^{4b)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University⁴⁾

(Received November 19, 1975)

In connection with the preceding study on the catalytic rearrangement of O,S-dialkyl dithiocarbonates to S,S-dialkyl dithiocarbonates with aluminum chloride in carbon disulfide, the effect of structure of O,S-dialkyl dithiocarbonates, catalysts (Lewis acid), and solvents on this rearrangement was examined.

O,S-Dialkyl dithiocarbonate (I) は熱分解により Chugaev 反応をうけるが, それに塩化アルミニウム (AlCl₃) を加え二硫化炭素中で反応させると収率よく S,S-dialkyl dithiocarbonate (II) へ転位することを報告した.²⁾ また一般のチオール酸エステルをエタノールアミンの存在下蒸留すると容易にメルカプタンが留出するというメルカプタン合成法⁵⁾ も発表した. そしてこの 2 つの反応を組合せるとアルコールからメルカプタンを合成する有用な方法になることを明らかにした (Chart 1).

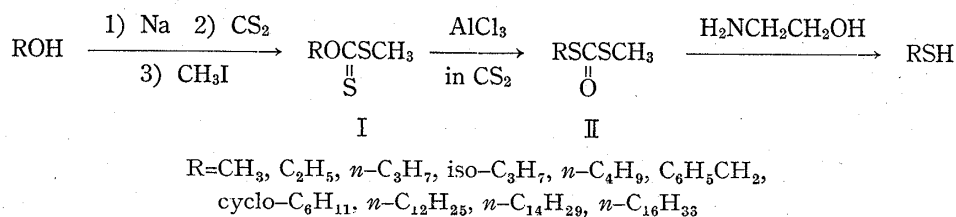


Chart 1

上記の転位反応の報告²⁾ をしたのと同様頃, Sjöberg ら⁶⁾ は, O-(2-octyl) S-methyl dithiocarbonate を tetramethylene sulfone 中で熱分解する際, 少量の AlCl₃ を添加すると Chugaev 反応が促進されるという結果を報告しているが, これは触媒の使用量が転位反応をおこさせるには少量すぎたためと考えられ, われわれ

- 1) a) 田口胤三, チュガエフ反応則に反する転位とトランス脱離 第 16 報; b) 第 15 報: 土谷義己, 森 昌斗, 田口胤三, 薬誌, **96**, 490 (1976).
- 2) 第 1 報: T. Kawata, K. Harano, T. Taguchi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **21**, 604 (1973).
- 3) 本報の一部は第 24 回有機反応機構討論会で発表, 福岡, 1973 年 10 月.
- 4) Location: Maedashi, Higashi-ku, Fukuoka, 812, Japan; a) Present address: Research Laboratories of Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., Yoshitomi-cho, Chikujo-gun, Fukuoka; b) To whom inquiries should be addressed.
- 5) T. Taguchi, Y. Kiyoshima, O. Komori, M. Mori, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 3631.
- 6) P. Meurling, K. Sjöberg, B. Sjöberg, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 279 (1972).

の報告と対照的である.⁷⁾

ところで前報²⁾では、主として直鎖状の O-alkyl S-methyl dithiocarbonate を二硫化炭素中 AlCl_3 を加えて反応させるという限られた範囲の実験について報告したが、本報ではまず触媒 (Lewis 酸) と溶媒をかえて転位に適した条件を求め、その条件のもとで O,S-dialkyl dithiocarbonate の構造の変化と反応との関係をしらべたので報告する。

結果および考察

1. 触媒および溶媒の影響

O-(*n*-Butyl) S-methyl dithiocarbonate (III) を溶媒にとかしそれに Lewis 酸を加えて加熱還流し、紫外線吸収 (UV) スペクトル上 O,S-dialkyl dithiocarbonate のチオカルボニル基の $\pi-\pi^*$ 遷移にもとづく吸収 (280 nm) が消失するまで反応させた。得られた生成物の組成はガスクロマトグラフィー (GLC) を用いて同定、定量した (Table I)。

なお Lewis 酸は一時に加えるより少量ずつ加えた方が転位反応には好ましいことを以前に報告²⁾したが、今回は反応条件をなるべく画一にするために一時に加えた。Table I から明らかなように、溶媒の如何をとわず塩化第二スズ (SnCl_4) および塩化第二チタン (TiCl_4) を用いたときと三フッ化ホウ素エーテレート ($\text{BF}_3 \cdot \text{ether}$) (溶媒代りに大過剰用いた)⁸⁾ を用いたときが転位成績体 (IIIa) の収率がよく副生物も少ない。又、Lewis 酸で酸化作用を有するものは脱硫を起す傾向があるが、五塩化アンチモン (SbCl_5) および塩化第二鉄 (FeCl_3) ではその率が高く、その点の応用にも興味をもたれる。溶媒についてみると、二硫化炭素では生成物と触媒からできる錯化合物がとけないため反応系外にでるので触媒は等モルを必要とする。しかし溶解性の高いクロロホルム中では触媒は等モルを必要としない。⁹⁾

TABLE I. Products from Reaction of III ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCSSCH}_3$) with Lewis Acid in Solvent

Catalyst ^{a)} (Molar ratio to III)	Solvent	Reflux time (hr)	Products (%)		
			$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-SCOSCH}_3$ (IIIa)	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-OCOSCH}_3$ (IIIb)	$\text{CH}_3\text{SCO-SCH}_3$ ^{b)}
AlCl_3 (1.0) ^{c)}	CS_2	1.5	79		
	CHCl_3	1.5	83		
FeCl_3 (1.0)	CS_2	1.4	16	12	30
	CHCl_3	0.7	35	7	33
SnCl_4 (1.0)	CS_2	4.0	77	3	8
	CHCl_3	1.0	74	5	7
TiCl_4 (1.0)	CS_2	4.0	73	1	1
	CHCl_3	7.0	62	3	9
BiCl_3 (1.0)	CS_2	24.0	18	8	47
SbCl_5 (1.0)	CS_2	0.5	0	6 ^{e)}	
$\text{BF}_3 \cdot \text{ether}$ (3.5)		11.0	55		

a) added at a time

b) Calculated on the ground that 1 mole of S,S-dimethyl dithiocarbonate is formed from 2 mole of III.

c) See ref. 2.

d) Molar ratio of 0.5 is not sufficient to complete reaction.

e) O-(*n*-Butyl) S-(*n*-butyl) thiocarbonate (IIIc) was also obtained in 24% yield.

7) われわれの場合、2 級の O-alkyl S-methyl dithiocarbonate においては 35—44% の収率で転位体を得ている。²⁾

8) 詳細は続報で報告する。

9) ジメチルホルムアミド (DMF) 中でも等モル以下の AlCl_3 により十分反応が進行するが、この場合はエス

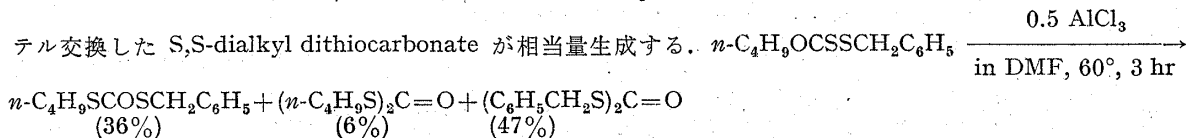


TABLE II. $\text{ROCSCH}_3 \xrightarrow[\text{in CHCl}_3]{\text{AlCl}_3}$ Products

Compd No.	R	AlCl_3^a	Reflux time (hr)	Products (%)
IV		0.38	1.0	 IVa (25) IVb (66)
V		0.55	1.2	 Va (60)

^a) molar ratio to O-alkyl S-methyl dithiocarbonate

2. O,S-Dialkyl Dithiocarbonate の構造による影響

a) O-アルキル基 まず O,S-dialkyl dithiocarbonate の O-アルキル基の変化が転位の収率に与える影響について検討した。既に報告²⁾したように 1 級の O-アルキル基に比して 2 級の O-アルキル基を有する O,S-dialkyl dithiocarbonate は転位の収率がかなり低い。脂環状の 2 級 O-アルキル基をもつ O-menthyl S-methyl dithiocarbonate (IV) もつぎのように反応をおこなったがその転位体 (IVa) の収率は低かった¹⁰⁾ (Table II)。

クロロホルム中 IV を AlCl_3 と反応させ、得られた反応生成物をカラムクロマトグラフィ (LCG) にかける 2 種類の油を単離した。n-ヘキサンにより溶出する第 1 フラクションから得られる無色油状物質 (IVb) は元素分析より $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}$ なる組成を示す sulfide であるが、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル上 methylthio 基のシグナルは δ 1.92 および δ 1.96 に 2 本認められることから IVb は C_3 位における立体異性体すなわち menthyl および neomenthyl methyl sulfide の混合物であることを示している。さらに n-ヘキサンにより溶出する第 2 フラクションから得られる無色油状物質 (IVa) は分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ を有し、赤外線吸収 (IR) スペクトル上、 1641 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 、 860 cm^{-1} に $\text{C}-\text{S}$ の吸収が認められることから S,S-dialkyl dithiocarbonate の構造をもつものであるが、NMR スペクトル上この場合も sulfide の場合と同様に δ 2.32 と δ 2.38 に methylthio 基に帰属できるシグナルが 2 本認められることから IVa も C_3 位の異性体である S-menthyl および S-neomenthyl S-methyl dithiocarbonate の混合物であろうと推定している。次に O-cholesteryl S-methyl dithiocarbonate (V) について検討した。この化合物は熱分解では cholestadiene を与えるが、¹¹⁾ フェノールの存在下では転位する。¹²⁾ 今回 AlCl_3 と処理したところ転位体 (Va) が得られたが、フェノールの存在下の場合の生成物に比して融点が低

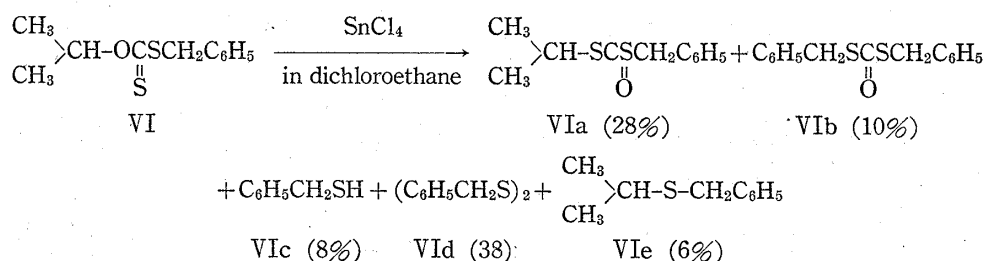


Chart 2

10) O-(+)-Bornyl および O-(−)-isobornyl S-methyl dithiocarbonate をクロロホルム中 AlCl_3 と処理すると光学活性な転位体が優先的に得られるが、詳細は続報で報告する。

11) H.R. Nace, "Organic Reactions," Vol. 12, ed. by A.C. Cope, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1962, p. 57.

12) K. Harano, T. Taguchi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 20, 2348, 2357 (1972).

く異性体が混在しているものと考えている。

2 級の O-アルキル基を有する O,S-dialkyl dithiocarbonate では転位体の収率が低い³が、これは脱離反応が介入していると考えられる。O,S-dialkyl dithiocarbonate の熱分解反応 (Chugaev 反応) においては O-アルキル基が 1 級<2 級<3 級の順に脱離を受けやすいから¹¹⁾ この順に転位反応に対する脱離反応の介入が高くなるのであろう。この推測を確かめるために O-isopropyl S-benzyl dithiocarbonate (VI) をジクロロエタン中 SnCl₄ を触媒に用いて実験を行いその生成物を詳細に調べた (Chart 2)。

その結果、転位成績体である S-isopropyl S-benzyl dithiocarbonate (VIa) (28%) とそのエステル交換によって得られる S,S-dibenzyl dithiocarbonate (VIb) (10%) のほかに、脱離反応によって生成する benzyl mer-

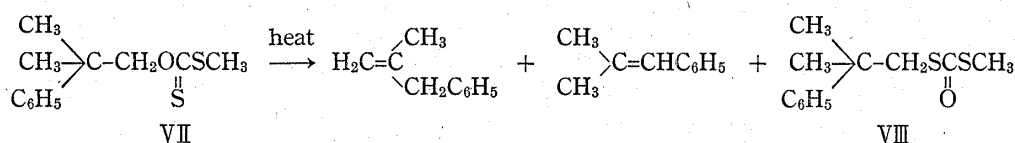
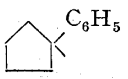
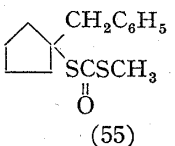
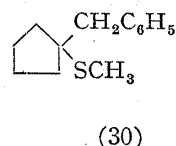
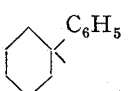
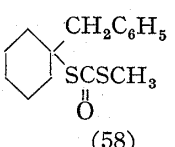
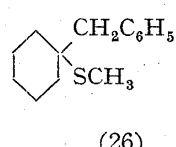


Chart 3

TABLE III. Reactions of O-(2,2-Trisubstituted Ethyl) S-Methyl Dithiocarbonates (RCH₂OCSSCH₃) with AlCl₃ in Refluxing Chloroform

Compd. No.	R	AlCl ₃ ^{a)}	Reaction time (hr)	Products (%)		
XI	(C ₆ H ₅) ₃ C	0.35	0.17	(C ₆ H ₅) ₂ C=CHC ₆ H ₅ (98)		
XII	CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ C	0.40	0.5	H ₂ C=C(C ₆ H ₅)CH ₂ C ₆ H ₅ (2)	CH ₃ (C ₆ H ₅)C=CHC ₆ H ₅ <i>cis</i> (4) <i>trans</i> (17)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$ XIIb (45)
XIIa						
VII	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ C	0.29	2.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{SCS} \\ \\ \text{O} \end{array}$ VIIa (58)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$ VIIb (22)	
IX		0.45	1.0	 (55)	 (30)	
X		0.26	2.0	 (58)	 (26)	
XIII	(CH ₃) ₃ C	0.71	4.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{SCS} \\ \\ \text{O} \end{array}$ (32)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S} \end{array}$ (23)	

a) molar ratio to O-alkyl S-methyl dithiocarbonate

captan (VIc) (8%) およびその酸化成績体の dibenzyl disulfide (VId) (38%) がかなりの収率で生成していることがわかった。また, isopropyl benzyl sulfide (VIe) (6%) が得られるが, これが脱離—付加の結果生成したものであるかは明らかでない。以上のように 2 級の O-アルキル基を有する O,S-dialkyl dithiocarbonate においては転位反応のほかに脱離反応が介入し, それが転位成績体の収率を落している原因であることがわかった。

次に O-ethyl S-alkyl dithiocarbonate のエチル基の β 位が 3 置換された化合物の反応を試みた。このものは熱分解すると aryl 基の転位を伴ってオレフィンを生ずるが¹³⁾ (Chart 3), Lewis 酸の存在下では phenyl 基と dithiocarbonate 基 (OCSSCH₃) が二重に転位して S,S-dialkyl dithiocarbonate を生成することがわかった。その結果を Table III に示す。

つぎに生成物の分離, 同定について説明する。O-Neophyl S-methyl dithiocarbonate (VII) からはその反応混合物を LCG によって処理して 2 種類の油を得た。*n*-ヘキサンで溶出する第 2 フラクションより得られる無色油状物質 (VIIa) が主生成物で, 元素分析は C₁₂H₁₆OS₂ に一致し, IR スペクトル上 1640 cm⁻¹, 858 cm⁻¹ にそれぞれ C=O, C-S の吸収, NMR スペクトル上 δ 1.43 (6H, singlet) に methyl 基, δ 2.37 (3H, singlet) に methylthio 基, δ 3.11 (2H, singlet) に methylene, δ 7.16 (5H, singlet) に aromatic proton のシグナルを認めた。このものは S-neophyl S-methyl dithiocarbonate¹³⁾ (VIII) と同じ組成であるが NMR スペクトルが一致せず, ラネーニッケルで脱硫すると isobutylbenzene が得られる (VIII は *t*-butylbenzene を与える¹⁴⁾)。また加水分解後得られたメルカプタンの 2,4-dinitrophenyl 誘導体 (VII') は融点 108—110° の黄色針状晶であり, VIII から得られるもの (VIII') (mp 90—92°) と混融すると融点降下を示す。以上の結果から化合物 VIIa の構造は S-(α,α -dimethylphenethyl) S-methyl dithiocarbonate であり, Wagner-Meerwein 型の転位によって phenyl 基が移動していることがわかった。次に *n*-ヘキサン溶出部の第 1 フラクションとして得られる無色油状物質 (VIIb) は, 分子式 C₁₁H₁₆S を示し, NMR スペクトル上 δ 1.21 (6H, singlet) に methyl 基, δ 1.98 (3H, singlet) に methylthio 基, δ 2.78 (2H, singlet) に methylene, δ 7.16 (5H, singlet) に aromatic proton のシグナルを示した。このものは別途合成した neophyl methyl sulfide と同じ組成であるが, NMR スペクトルが一致しないこと, ラネーニッケルによる脱硫により isobutylbenzene を与えることから phenyl 基の転位した α,α -dimethylphenethyl methyl sulfide と決定した。同様に O-[(1-phenylcyclopentyl)methyl] (IX), O-[(1-phenylcyclohexyl)methyl] (X) S-methyl dithiocarbonate においても phenyl 基の転位を伴った S,S-dialkyl dithiocarbonate および sulfide が得られた。これらに対し β 位に 3 個の phenyl 基をもつ O-(2,2,2-triphenylethyl) S-methyl dithiocarbonate (XI) ではオレフィンのみが定量的に生成した。構造的に VII と XI の中間に位置する O-(2,2-diphenylpropyl) S-methyl dithiocarbonate (XII) においては phenyl 基の転位を伴った sulfide (XIIb) とオレフィン (XIIa) が得られたが S,S-dialkyl dithiocarbonate は得られなかった。一方, β 位に phenyl 基をもたない O-neopentyl S-methyl dithiocarbonate (XIII) でも phenyl 基を有する O,S-dialkyl

TABLE IV. $\text{CH}_3\text{OCSR}' \xrightarrow{1 \text{ mol AlCl}_3} \text{CH}_3\text{SCSR}'^a$

R'	Solvent	Reflux time (hr)	S-Alkyl S-methyl dithiocarbonate yield (%)
CH ₃	CS ₂	1.0	68
C ₂ H ₅	CS ₂	0.67	45
CH ₂ =CHCH ₂	CHCl ₃ (0.3) ^{b)}	1.0	76
C ₆ H ₅ CH ₂	CS ₂	1.0	78
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂	CS ₂	1.5	63

a) identified by comparison with an authentic sample^{9,13,15)}

b) molar ratio of AlCl₃ to O-methyl S-alkyl dithiocarbonate

13) 川田俊展, 原野一誠, 田口胤三, 薬誌, **95**, 1141 (1975).

14) K.G. Rutherford, B.K. Tang, L.K.M. Lam, D.P.C. Fung, *Can. J. Chem.*, **50**, 3288 (1972).

15) 吉田 弘, 猪川三郎, 尾形 強, 日化, **87**, 1212 (1966).

dithiocarbonate に比べて転位しやすくはないが, methyl 基の転位を伴った S,S-dialkyl dithiocarbonate と sulfide が得られた. 以上のように O-[2,2,2-tri(phenyl and alkyl)ethyl] S-methyl dithiocarbonate 系では O-(n-alkyl) S-methyl dithiocarbonate 系と異なり, phenyl 基 (もしくは alkyl 基) の Wagner-Meerwein 型の転位を伴って S,S-dialkyl dithiocarbonate および sulfide を生成する. そして β 位の phenyl 基の数が増加するにつれて S,S-dialkyl dithiocarbonate は減少し, sulfide およびオレフィンが生成する傾向が明らかとなった.

b) S-アルキル基 次に O-methyl S-alkyl dithiocarbonate について S-アルキル基の変化が転位体の収率におよぼす影響を検討した (Table IV).

Table IV から明らかなように転位体の収率に対して S-アルキル基の大きな影響は認められなかった.

考 察

O-[2,2,2-Tri(phenyl and alkyl)ethyl] S-methyl dithiocarbonate の反応においては phenyl 基が移動し炭素骨格の異性化がおこっているが, これは phenyl 基の隣接基関与によりそれが C_β から C_α へ転位することにより立体ひずみが減少するためであろうと考えられる. 各化合物からの生成物についてみると, β 位に phenyl 基を 1 個もっている O,S-dialkyl dithiocarbonate (VII, IX, X) では S,S-dialkyl dithiocarbonate の生成比が高い. これに反して β 位に 3 個の phenyl 基をもつ O-(2,2,2-triphenylethyl) S-methyl dithiocarbonate (XI) では S,S-dialkyl dithiocarbonate の生成は見られずオレフィンのみが得られる. これは Wagner-Meerwein 型の転位により生成したカルボニウムカチオンに dithiocarbonate anion ($-\text{SCOSR}$) が入ると立体圧縮が増加するのでその置換が妨げられることおよび生成せんとする二重結合と phenyl 基が共役して安定化することにより脱離が促進されるためと考えられる. 構造的にこれらの中間に位置する O-(2,2-diphenylpropyl) S-methyl dithiocarbonate (XII) では XI に比べてオレフィンは減少し置換生成物として sulfide のみ得られてくる. これはカサの大きい dithiocarbonate anion ($-\text{SCOSR}$) が攻撃するよりも, この anion からチオカルボニル (COS) が遊離して生じたカサの小さい methanethiolate anion が攻撃する方が立体制約からみて有利なためと考えられる. この推論は VII では立体的制約が減少するため S,S-dialkyl dithiocarbonate が増加してくることと一致している (Chart 4).

反応生成物の関係から以上のような反応経過が考えられるが, 反応機構の議論については動力的研究および光学活性な O,S-dialkyl dithiocarbonate を用いた実験をおこなった後報告する予定である.

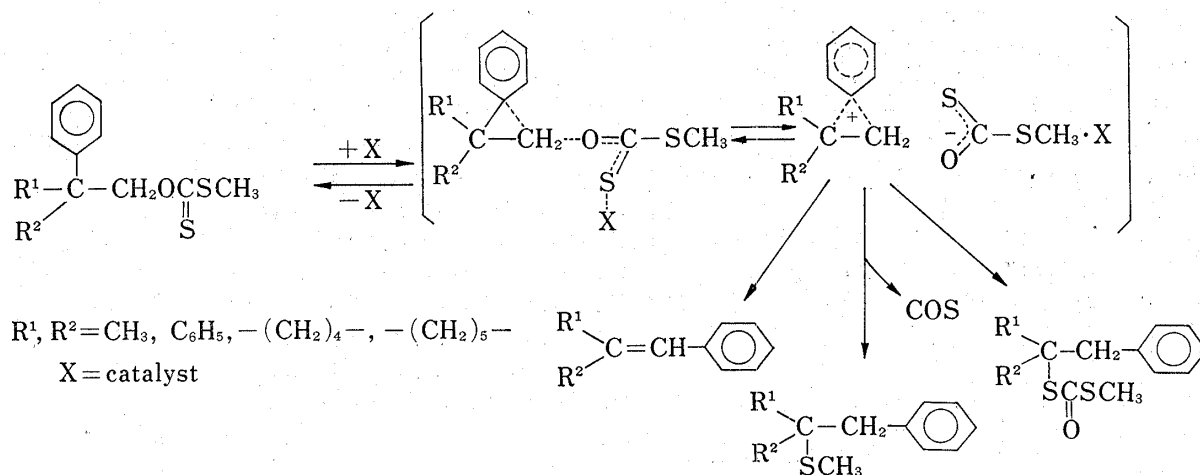


Chart 4

実 験 の 部

融点はすべて未補正. IR スペクトルは日本分光 DS-701G 型および IR-G 型赤外分光光度計で測定. UV スペクトルは日立 EPS-3T 型自記分光光度計で測定. NMR スペクトルは日本電子 C-60H 型および PS-100 型高分解能核磁気共鳴分光器により tetramethylsilane (TMS) を内部標準として測定.¹⁶⁾ GLC は水素炎イオン化検

16) s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, h=heptuplet, m=multiplet.

出器を装備した島津 GC-4A 型および熱伝導度検出器を装備した柳本 G-800T 型ガスクロマトグラフを使用。カラムは 5% および 30% SE-30 をコーティングした Chamelite CK (60—80 mesh, 4 m×3 mm) を使用。

O,S-Dialkyl Dithiocarbonate の合成 O-(*n*-Butyl)¹⁷⁾ (III), O-menthyl¹⁸⁾ (IV), O-cholesteryl¹⁹⁾ (V), O-(β -trisubstituted ethyl)¹³⁾ (VII, IX—XIII) S-methyl dithiocarbonate, O-methyl S-ethyl,²⁰⁾ S-allyl,²¹⁾ S-(*p*-chlorobenzyl)¹⁵⁾ dithiocarbonate および O-(*n*-butyl) S-(*n*-butyl) dithiocarbonate²²⁾ は文献に記載された方法により合成。なお O-isopropyl S-benzyl dithiocarbonate は溶媒に水、塩基として NaOH を用い常法により合成 (収率 37%)。IR $\nu_{\max}^{\text{liq}}$ cm⁻¹: 1230 (C=S), 1040, 1090 (C-O). NMR (in CCl₄) δ : 1.38 (6H, d, $J=6$ Hz, CH₃), 4.31 (2H, s, CH₂), 5.74 (1H, h, $J=6$ Hz, CH), 7.25 (5H s, C₆H₅). Anal. Calcd. C₁₁H₁₄OS₂: C, 58.37; H, 6.23. Found: C, 58.56; H, 6.37.

Lewis 酸による O,S-Dialkyl Dithiocarbonate の S,S-Dialkyl Dithiocarbonate への転位反応 (一般法) O,S-Dialkyl dithiocarbonate を二硫化炭素, クロロホルムあるいはジクロルエタンにとかし Lewis 酸を加えて UV スペクトル上 O,S-dialkyl dithiocarbonate の吸収 (280 nm) が消失するまで加熱還流, 冷後氷水を加えて錯化合物を分解, エーテルを加えて抽出, 水洗, 無水 MgSO₄ 乾燥後溶媒留去, 残渣を蒸留あるいは LCG にて精製。なお III の場合は GLC により標品を用い, 内部標準として diethyl trithiocarbonate²³⁾ を用いて同定, 定量した (Table I)。

O-Menthyl S-Methyl Dithiocarbonate (IV) の場合——IV 2.5 g, AlCl₃ 520 mg を用い一般法により反応処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): Menthyl および neomenthyl methyl sulfide の混合物 (IVb) 1.1 g (66%) を得。Anal. Calcd. C₁₁H₂₂S: C, 70.90; H, 11.90. Found: C, 70.73; H, 11.92. フラクション II (*n*-ヘキサン): S-Menthyl および S-neomenthyl S-methyl dithiocarbonate の混合物 (IVa) 740 mg (25%) を得。Anal. Calcd. C₁₂H₂₂OS₂: C, 58.48; H, 8.99. Found: C, 58.50; H, 9.11. IR, NMR のデータについては本文中に記載。

O-Cholesteryl S-Methyl Dithiocarbonate (V) の場合——V 2.0 g, AlCl₃ 300 mg と反応処理。固化した残渣を酢酸エチルエステルより再結晶すれば mp 148—153° の S-cholesteryl S-methyl dithiocarbonate (Va) 1.2 g (60%) を得。このものは薄層クロマトグラム (TLC) 上 1 spot を示し, 標品¹²⁾ と NMR スペクトル上一致するが融点が幅広いことから少量の位置異性体が混在しているものと考えられる。

O-Isopropyl S-Benzyl Dithiocarbonate (VI) の場合——VI 22.6 g, SnCl₄ 7.8 g をジクロルエタン中で反応後有機層を 5% NaOH 水溶液 50 ml で洗浄。一般法により処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): Isopropyl benzyl sulfide²⁴⁾ (VIe) 1.0 g (6%) を得。フラクション II (*n*-ヘキサン): Dibenzyl disulfide²⁵⁾ (VId) 4.7 g (38%) を得。フラクション III (*n*-ヘキサン): S-Isopropyl S-benzyl dithiocarbonate (VIa) 6.3 g (28%) を得。IR $\nu_{\max}^{\text{liq}}$ cm⁻¹: 1639 (C=O), 872 (C-S). NMR (in CCl₄) δ : 1.35 (6H, d, $J=11$ Hz, CH₃), 3.73 (1H, h, $J=11$ Hz, CH), 4.15 (2H, s, CH₂), 7.24 (5H, s, C₆H₅). Anal. Calcd. C₁₁H₁₄OS₂: C, 58.37; H, 6.23. Found: C, 58.81; H, 6.16. フラクション IV (*n*-ヘキサン-ベンゼン=1:1): S,S-Dibenzyl dithiocarbonate²⁶⁾ (VIb) 1.1 g (10%) を得。次に 5% NaOH 洗浄液を過酸化水素水で酸化し benzyl mercaptan (VIc) を VId, 1.0 g (8%) として単離。なお VIb, VId, VIe は標品と NMR あるいは混融により同定確認。

O-Neophyl S-Methyl Dithiocarbonate (VII) の場合——VII 1.2 g, AlCl₃ 190 mg を用い一般法により反応処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): α,α -Dimethylphenethyl methyl sulfide (VIIb) 200 mg (22%) を得。Anal. Calcd. C₁₁H₁₆S: C, 80.44; H, 9.82. Found: C, 80.72; H, 9.98. フラクション II (*n*-ヘキサン): S-(α,α -Dimethylphenethyl) S-methyl dithiocarbonate (VIIa) 690 mg (58%) を得。Anal. Calcd. C₁₂H₁₆OS₂: C, 59.94; H, 6.71. Found: C, 59.78; H, 6.86. IR NMR のデータについては本文中に記載。

O-[(1-Phenylcyclopentyl)methyl] S-Methyl Dithiocarbonate (IX) の場合——IX 1.3 g, AlCl₃ 160 mg を用い一般法に従い反応処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): 1-Benzylcyclopentyl methyl sulfide 300 mg (30%) を得。NMR (in CCl₄) δ : 0.82—2.10 (8H, m, aliphatic ring proton), 1.83 (3H, s, SCH₃), 2.47 (2H, s, CH₂), 7.17 (5H, s, C₆H₅). Anal. Calcd. C₁₃H₁₈S: C, 75.67; H, 8.79. Found: C, 75.34; H, 8.94. フラクション II (*n*-ヘキサン): S-(1-Benzylcyclopentyl) S-methyl dithiocarbonate 720 mg (55%) を得。IR $\nu_{\max}^{\text{liq}}$ cm⁻¹: 1639 (C=O), 861 (C-S). NMR (in CCl₄) δ : 1.32—2.10 (8H, m, aliphatic ring proton), 2.39 (3H, s, SCH₃), 3.23 (2H, s, CH₂), 7.14 (5H, s, C₆H₅). Anal. Calcd. C₁₄H₁₈OS₂: C, 63.11; H, 6.81. Found: C, 62.78; H, 6.89.

17) G.W. Kenner, H.G. Khorana, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2076.

18) H.R. Nace, D.G. Manly, S.Fusco, *J. Org. Chem.*, **23**, 687 (1958).

19) G.L.O'connor, H.R. Nace, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5454 (1952).

20) H.S. Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 796 (1906).

21) American Cyanamid Co., Brit. Patent 700334 [*C.A.*, **49**, 2492 (1955)].

22) A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1833.

23) A. Husemann, *Ann. Chem.*, **123**, 64 (1862).

24) J. Buchi, M. Prost, H. Eichenberger, R. Lieberherr, *Helv. Chim. Acta.*, **35**, 1527 (1952).

25) A. Fromm, P. Schmoldt, *Chem. Ber.*, **40**, 2870 (1907).

26) G. Bulmer, F.G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 666.

O-[(1-Phenylcyclohexyl)methyl] S-Methyl Dithiocarbonate (X) の場合——X 1.4 g, AlCl_3 170 mg を用い一般法に従い反応処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): 1-Benzylcyclohexyl methyl sulfide 280 mg (26%) を得。NMR (in CCl_4) δ : 0.70—1.90 (10H, m, aliphatic ring proton), 1.76 (3H, s, SCH_3), 2.76 (2H, s, CH_2), 7.14 (5H, s, C_6H_5). Anal. Calcd. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}$: C, 76.30; H, 9.15. Found: C, 76.36; H, 9.31. フラクション II (*n*-ヘキサン): S-(1-Benzylcyclohexyl) S-methyl dithiocarbonate 800 mg (58%) を得。mp 67.5—69° (エタノール). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 1628 (C=O), 854 (C-S). NMR (in CCl_4) δ : 0.80—2.20 (10H, m, aliphatic ring proton), 2.38 (3H, s, SCH_3), 3.21 (2H, s, CH_2), 7.15 (5H, s, C_6H_5). Anal. Calcd. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}_2$: C, 64.24; H, 7.19. Found: C, 64.18; H, 7.13.

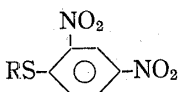
O-(2,2,2-Triphenylethyl) S-Methyl Dithiocarbonate (XI) の場合——XI 1.16 g, AlCl_3 150 mg を用い一般法に従い反応処理。1,1,2-triphenylethylene 800 mg (98%) を得。このものは前報の標品¹³⁾と GLC および NMR により同定確認。

O-(2,2-Diphenylpropyl) S-Methyl Dithiocarbonate (XII) の場合——XII 860 mg, AlCl_3 150 mg を用い一般法に従い反応処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): オレフィン (XIIa) 170 mg を得。GLC により *cis*- α -methylstilbene (2%), α -benzylstyrene (6%), *trans*- α -methylstilbene (22%) の組成であることを確認。いずれの化合物も前報の標品¹³⁾と一致。フラクション II (*n*-ヘキサン): 1,2-Diphenyl-2-propyl methyl sulfide (XIIb) 310 mg (45%) を得。Mass Spectrum *m/e*: 242 (M^+), 195 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}$), 151 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{S}$), 91 (C_7H_7). NMR (in CCl_4) δ : 1.60 (3H, s, CH_3), 1.72 (3H, s, SCH_3), 2.97, 3.29 (2H, ABq, $J=13$ Hz, CH_2), 6.50—7.50 (10H, m, C_6H_5). 得られた油 250 mg を酢酸 10 ml にとかしこれに 30% 過酸化水素水を加え室温放置。1,2-Diphenyl-2-propyl methyl sulfone 180 mg を得。mp 133—134° (エタノール). Anal. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: C, 70.05; H, 6.61. Found: C, 69.96; H, 6.75.

O-Neopentyl S-Methyl Dithiocarbonate (XIII) の場合——XIII 8 g, AlCl_3 4.3 g を用い一般法に従い反応処理。フラクション I (*n*-ヘキサン): 2-Methyl-2-butyl methyl sulfide 1.23 g (23%) を得。NMR (in CCl_4) δ : 0.94 (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3), 1.23 (6H, s, CH_3), 1.56 (2H, q, $J=7.0$ Hz, CH_2), 1.93 (3H, s, SCH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$: C, 60.95; H, 11.93. Found: C, 60.51; H, 11.78. フラクション II (*n*-ヘキサン): S-(2-Methyl-2-butyl) S-methyl dithiocarbonate 2.52 g (32%) を得。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liq}}$ cm^{-1} : 1632 (C=O), 858 (C-S). NMR (in CCl_4) δ : 0.96 (3H, t, $J=7.0$ Hz, CH_3), 1.48 (6H, s, CH_3), 1.78 (2H, q, $J=7.0$ Hz, CH_2), 2.33 (3H, s, SCH_3). Anal. Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}_2$: C, 47.15; H, 7.91. Found: C, 47.01; H, 8.16.

2,4-Dinitrophenyl Sulfide 前報に報告した方法¹²⁾に準じ VIIa 600 mg を 2-aminoethanol 3 ml と水浴上で methanethiol (CH_3SH) が発生しなくなるまで加熱。冷後 2,4-dinitrochlorobenzene 600 mg のアルコール溶液を加えて 30 分間室温にて攪拌。析出した結晶をろ取し、メタノール-アセトンより再結晶すると mp 108—110° の α,α -dimethylphenethyl 2,4-dinitrophenyl sulfide (VII') 580 mg (70%) を得 (Table V).

脱硫反応 VII の転位成績体 (VIIa+VIIb) 890 mg をエタノールにとかしラネーニッケル触媒 (10 g, W-4) を加えて 2 時間還流。触媒を除去した溶液に水-石油エーテルを加え石油エーテル層を分離。減圧下石油エーテル留去後残渣を LCG にて精製。isobutyl benzene²⁷⁾ 480 mg (90%) を得。IX, X の転位成績体についても同様に反応処理しそれぞれ benzylcyclopentane, benzylcyclohexane²⁸⁾ を得。いずれの化合物も標品と GLC およ

TABLE V. 2,4-Dinitrophenyl Sulfide 

R	mp (°C)	Appearance	Formula	Analysis (%)		
				Calcd. (Found)	C	H
α,α -Dimethylphenethyl-VII'	108—110	yellow needles (MeOH-acetone)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	57.82 (57.92)	4.85 4.95	8.43 8.45
Neophyl-VIII'	90—92	yellow needles (MeOH-acetone)	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	57.82 (57.68)	4.85 4.93	8.43 8.24
1-Benzylcyclopentyl-	94—96	yellow prisms (EtOH)	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	60.32 (60.27)	5.06 5.25	7.82 7.67
1-Benzylcyclohexyl-	96—98	yellow prisms (MeOH)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	61.27 (61.38)	5.41 5.71	7.52 7.40

27) G.F. Hennion, L.A. Auspos, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1603 (1943).

28) A. Klages, *Chem. Ber.*, **40**, 2366 (1907).

び NMR により同定確認。

Benzylcyclopentane 常法により 1-benzylcyclopentene²⁹⁾ を Pd-C を用いて接触水素添加して合成。Anal. Calcd. $C_{12}H_{16}$: C, 89.94; H, 10.06. Found: C, 89.96; H, 9.99.

O-(n-Butyl) S-Methyl (IIIb) および S-(n-Butyl) (IIIc) Thiocarbonate III 2 g を氷酢酸 20 ml にとかし酢酸第 2 水銀 4.2 g を加えて室温にて 5 時間攪拌。n-ヘキサン-水を加え無機物をろ去、n-ヘキサン層を分取、水洗、無水 $MgSO_4$ で乾燥。減圧下 n-ヘキサン留去、残渣を LCG にて精製。IIIb 1 g (56%) を得。IR ν_{max}^{liq} cm^{-1} : 1725 (C=O), 1170 (C-O). Anal. Calcd. $C_6H_{12}O_2S$: C, 48.62; H, 8.16. Found: C, 48.63; H, 8.11. 同様に O-(n-butyl) S-(n-butyl) dithiocarbonate 1.4 g から IIIc 780 mg (60%) を得。IR ν_{max}^{liq} cm^{-1} : 1718 (C=O), 1160 (C-O). Anal. Calcd. $C_9H_{18}O_2S$: C, 56.80; H, 9.53. Found: C, 56.57; H, 9.08.

Neophyl Methyl Sulfide 常法に従い neophyl hydrosulfide,¹³⁾ Na, CH_3I より合成。NMR (in CCl_4) δ : 1.41 (6H, s, CH_3), 1.78 (3H, s, SCH_3), 2.68 (2H, s, CH_2), 7.00—7.40 (5H, m, C_6H_5). Anal. Calcd. $C_{11}H_{16}S$: C, 80.44; H, 9.82. Found: C, 80.26; H, 9.72.

謝辞 終わりに臨み元素分析, IR, NMR, マススペクトルの測定をされた本学分析室の諸氏ならびに実験の一部に協力された中西美穂子学士に深謝します。なお本研究の費用の一部は文部省科学研究費を充当した。ここに謹謝します。

29) J. Smejkal, J. Farkas, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1564 (1963).