

溶媒に依存したスタンナンチオンの安定性

Solvent-dependent Stability of a Stannanethione

齋藤 雅一・時任 宣博[†]・岡崎 廉治[‡]

(埼玉大学理学部・九州大学有機化学基礎研究センター[†]・日本女子大学理学部[‡])

Masaichi SAITO, Norihiro TOKITOH,[†] and Renji OKAZAKI[‡]

Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University

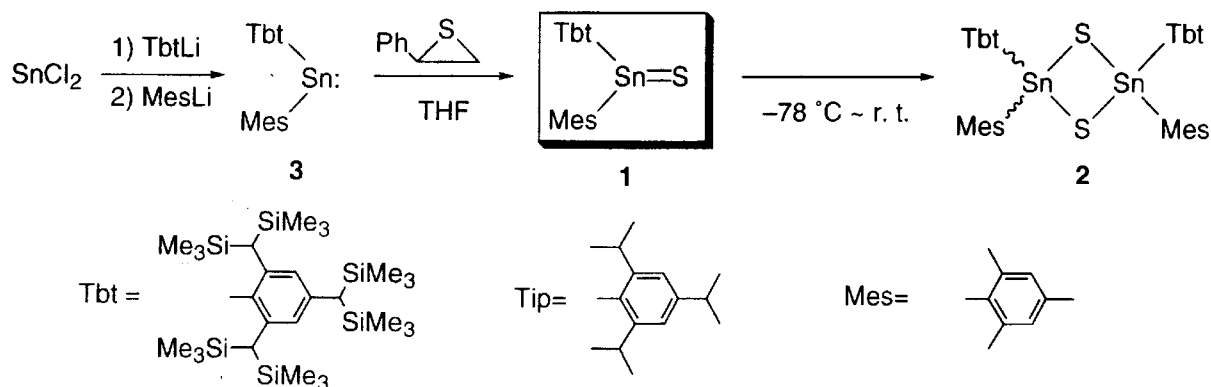
[†]Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry, Kyushu University

[‡]Department of Chemical and Biological Science, Faculty of Science, Japan Women's University

Stannanethione, Tbt(Mes)Sn=S (Tbt = 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl; Mes = mesityl) was synthesized by the reaction of the corresponding kinetically stabilized diarylstannylene, Tbt(Mes)Sn₂, with styrene episulfide. In THF-Et₂O, Tbt(Mes)Sn=S reacted with styrene oxide to give the corresponding [3+2]cycloadducts even at room temperature as in the case of more hindered stable stannanethione, Tbt(Tip)Sn=S (Tip = 2,4,6-triisopropylphenyl). On the contrary, Tbt(Mes)Sn=S dimerized in hexane at room temperature to afford the corresponding 1,3,2,4-dithiadistannetanes, indicating the importance of the solvent effect on the dimerization of Tbt(Mes)Sn=S.

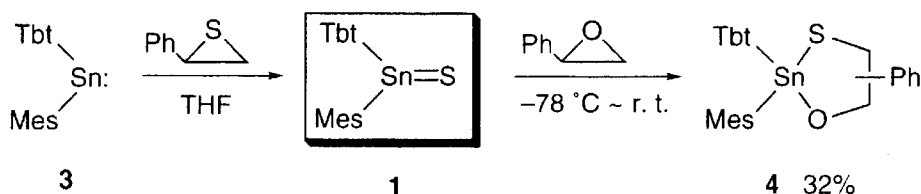
高周期14族元素を含む二重結合化合物はσ結合エネルギーとπ結合エネルギーの差が大きいため非常に多量化しやすく、安定には存在しえないと考えられてきた。しかし、1981年に立体保護を利用して初めて安定なケイ素-ケイ素(ジシレン)及びケイ素-炭素(シレン)二重結合化合物が合成・単離されて以来、これまでに種々のケイ素及びゲルマニウムを含む二重結合化合物が安定に合成されている⁽¹⁾。しかしながら、第5周期のスズを含む二重結合化合物はπ結合が一層弱くなるためさらに不安定で、未だに安定に合成された例は非常に少ない⁽²⁾。

一方、我々は独自に開発した有効な立体保護基である2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル基(以下Tbt基と略す)を用いて⁽³⁾、有機化学で重要な役割を果たしている炭素-酸素二重結合化合物の一つであるケトンの重元素類縁体として興味の持たれるスズ-カルコゲン二重結合化合物、即ちスタンナンチオン及びスタンナンセロンを安定に合成することに成功し、第5周期のスズにおいてもケトンと同様な二重結合の系が構築できることを証明した⁽⁴⁾。この中で、スズ-硫黄二重結合化合物、スタンナンチオンに関しては、Tbt基と合わせ用いる立体保護基としてTip (Tip=2,4,6-トリイソプロピルフェニル)基を用いた場合は、Tbt(Tip)Sn=Sが溶液中で紫外可視吸収スペクトルによる直接観測ができるほど安定であり、種々の試剤との分子間反応についての検討がされているのに対し、Tip基よりかさ高さの小さいMes基を有するスタンナンチオン、Tbt(Mes)Sn=S 1の場合は、自己二量化反応し1,3,2,4-ジチアジスタンネタン 2を与えることが報告されているのみである。

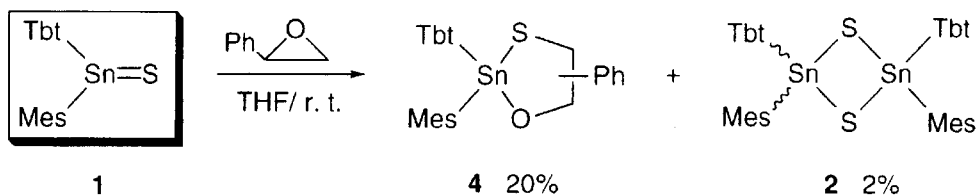


そこで今回Tbt(Mes)Sn=S **1** の安定性に関してさらに検討したところ、顕著な溶媒効果を見いだしたので以下に報告する。

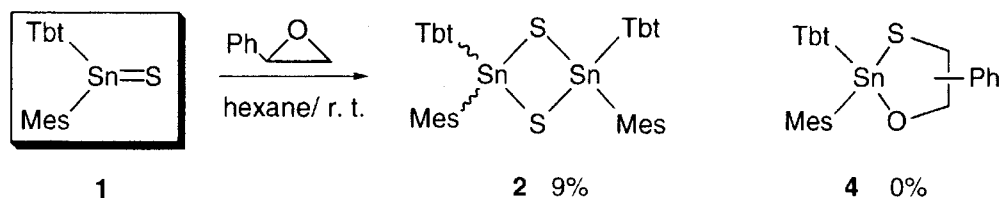
スタンナンチオン (**1**) は、塩化スズ(II)から合成した二価化学種スタンニレンTbt(Mes)Sn: **3** とスチレンエピスルフィドとの反応により容易に調製できる。そこでTHF中低温でスタンニレンにスチレンエピスルフィドを加えてスタンナンチオン (**1**) を合成し、さらにスチレンオキシドを作用させたところ、二量化反応生成物 **2** は得られず対応する[3+2]付加環化生成物 **4** が得られた。このことより、スタンナンチオン (**1**) はTHF中低温で安定に存在することがわかった。



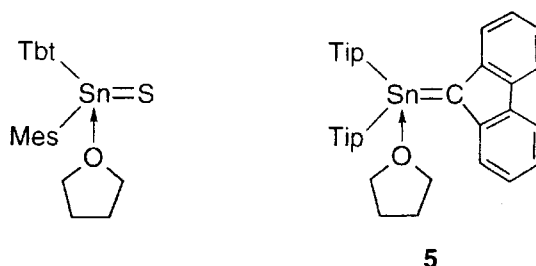
またTHF中低温でTbt(Mes)Sn=S **1** を合成した後、室温まで昇温してスチレンオキシドを作用させたところ、少量の二量化生成物**2**とともにこのときもやはり主生成物是对应する[3+2]付加環化生成物**4**であった。このことより、Tbt(Mes)Sn=S **1** はTHF中室温で徐々に二量化するものの、かなりの安定性を有していることがわかった。



次にヘキサン中での安定性について検討することにした。THF中でスタンニレンを合成した後、真空下で溶媒を除去しヘキサンを加えたところ、溶液はオレンジ色から赤紫色に変化し、その紫外可視吸収スペクトルはスタンニレン (**3**) のn-p遷移に由来する吸収を527 nmに示した。このように合成したスタンニレンのヘキサン溶液に室温でスチレンエピスルフィドを作用させたところ溶液は速やかに退色し、Tbt(Tip)Sn=S ($\lambda_{\text{max}} = 473 \text{ nm}$)^(1a)と同様にスタンナンチオン (**1**) の生成を示唆する薄いレモン色を呈した。この反応混合物にスチレンオキシドを作用させた後に処理したところ、THF中とは対照的に付加体**4**は得られず、二量化生成物である1,3,2,4-ジチアジスタネタン (**2**) を含む非常に複雑な反応混合物を与えた。



このような反応溶媒による顕著な安定性の差は、溶媒のスタンナンチオン (1) への配位の有無によって説明できる。即ち、ヘキサン中では溶媒の配位がないのに対し、THF中では電子不足のスズ上にTHFが配位するために、Tbt(Mes)Sn=S **1** が室温でも安定に存在すると考えられる。このようなスズを含む二重結合上へのTHFの配位による安定化は、既にスタンネン (5) の系でも知られている⁽¹¹⁾。



5

以上まとめると、スタンナンチオンTbt(Mes)Sn=S **1** は、THF中では溶媒の配位のため室温でも安定なのに対し、ヘキサン中ではそのような安定化をうけておらず室温で容易に二量化が進行することがわかった。

最後に、本誌への執筆の機会を与えてくださいました埼玉大学理学部吉岡道和教授、同分析センター佐藤勝助教授に感謝いたします。

References

- (1) For reviews, see: (a) West, R. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 163. (b) Satgé, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 137. (c) Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419. (d) West, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201. (e) Barrau, J.; Escudié, J.; Satgé, J. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 283. (f) Satgé, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 121. (g) Tsumuraya, T.; Batcheller, S. A.; Masamune, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902. (h) Brook, A. G.; Brook, M. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71. (i) Okazaki, R.; West, R. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 232. (j) Baines, K. M.; Stibbs, W. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 275.
- (2) For Sn=Sn, see: (a) Goldberg, D. E.; Harris, D. H.; Lappert, M. F.; Thomas, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 261. (b) Masamune, S.; Sita, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6390. (c) Weidenbruch, M.; Kilian, H.; Peters, K.; Schnering, H. G. v.; Marsmann, H. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 983. For Sn=C, see: (d) Meyer, H.; Baum, G.; Massa, W.; Berger, S.; Berndt, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 546. (e) Anselme, G.; Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Couret, C.; Satgé, J. *Organometallics* **1992**, *11*, 2748. (f) Schäfer, A.; Weidenbruch, M.; Saak, W.; Pohl, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1157. For Sn=C=N, see: (g) Grützmacher, H.; Freitag, S.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 437. For Sn=N, see: (h) Ossig, G.; Meller, A.; Freitag, S.; Herbst-Irmer, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 497. For Sn=P, see: (i) Couret, C.; Escudié, J.; Satgé, J.; Raharimirina, A.; Andriamizaka, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8280. (j) Ranaivonjatovo, H.; Escudié, J.; Couret, C.; Satgé, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1047.
- (3) Recent advances of heavier group 14 element-chalcogen double-bond compounds by using the Tbt group. (a) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Manmaru, K.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8855. (b) Matsushashi, Y.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1993**, *12*, 2573. (c) Matsumoto, T.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2316. (d) Suzuki, H.; Tokitoh, N.; Nagase, S.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11578. (e) Tokitoh, N.; Matsumoto, T.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2337.
- (4) For Sn=S, see: (a) Tokitoh, N.; Saito, M.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2065. (b) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *Organometallics* **1996**, *15*, 4531. For Sn=Se, see: (c) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 43. (d) Saito, M.; Tokitoh, N.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11124.