

第一級ベンジルアルコール類と含硫黄アンモニウムヨージドの反応

○小柴 佑介^{a)}

^{a)} 横浜国立大学

1. 緒言

フェロセン (図 1, **1a**) が優れた消火性能を有していることを発見して以来 [1], 筆者らは様々なフェロセン誘導体を合成して, その高い燃焼抑制効果を明らかにしてきた [2]。先行研究 [3] において, 一級アルコールを選択的にヨウ素化できるアンモニウムヨージド (図 1, **2**) [4] をフェロセン誘導体である **1b** と反応させた場合, 予想と反して, 対応するヨウ素化物である **1c** ではなくスルフィド **1d** が生成することを見いだした。スルフィドが生成する機序を解明できれば, 反応制御に繋がる。そこで本報では, 第一級のベンジルアルコール類に対して **2** を反応させ, その反応機序の解明を試みた。

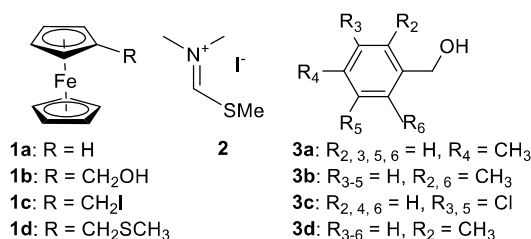


図 1. **1-3** の化学構造

2. 方法

既報 [3,4] に従い, イミダゾール (Im, 0.5 mol eq.) 存在下, ベンジルアルコール類 **3** (図 1) と **2** (1.5 mol eq.) の反応を Ar 雰囲気 CH₃CN 中で行った。なお, 既報 [4] では加熱還流条件であったが, 本研究では **1c** の熱的不安定性に起因して室温条件で反応を行った。TLC で反応を追跡し, 反応がそれ以上進行しなくなった時点で溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで生成し, ¹H-NMR 分析 (600 MHz, CDCl₃, TMS) 結果から, 対応するヨウ素化物 **4** とスルフィド **5** の生成比を算出した。

3. 結果

実験結果については, 本稿が広く公開されてしまい今後の論文化の支障となるため, ここでは詳細を割愛する。以下, 結果の概要のみを記す。OH 基による **2** への求核攻撃によって反応が進行する。ヒドロキシメチル基周りの立体障害がほとんど無い **3a** および **3c** では対応するヨウ素化物 **4** がほぼ特異的に生成した。一方, ヒドロキシメチル基周りの立体障害がある **3b** および **3d** ではスルフィド **5** が選択的に生成した。また, 立体障害は **3d** よりも **3b** の方が大きく, **4:5** の比率が前者の方がより **4** 側に偏っている結果と整合した。従って, **1a** においても立体障害に起因して選択的にスルフィド **1d** が生成したと考えられる。

4. 結言

2 のヨウ素化反応における予想外のスルフィド生成反応の原因を解明するために, 様々な **3** を用いた反応を行った。その結果, 立体障害があるアルコールではスルフィドが選択的/特異的に生成しやすいことを明らかにした。

参考文献

[1] Koshiba Y. et al., *Fire Saf. J.* 51 (2012) 10–17 [2] Usuki K. et al., *J. Therm. Anal. Calorimet.* 150 (2025) 9069–6080 [3] 小柴佑介, 第 31 回機器・分析技術研究会 (2025) [4] Ellwood A.R. et al., *J. Org. Chem.* 74 (2009) 7982–7985.

謝辞

本研究は, JSPS 科研費 (25K08196) の助成を受けて実施された。