

1,3-ジアルキル-5-アルキルチオテトラゾリウム塩を用いたアルキル化反応

(名工大院工) ○加藤 颯太・平下 恒久

Alkylation Reaction Using 1,3-Dialkyl-5-alkylthiotetrazolium Salts (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Kato Sota, Hirashita Tsunehisa

The thermal decomposition behavior of various 1,3-dialkyl-5-thioalkyltetrazolium salts was investigated through the alkylation of pyridine. The alkyl groups of the tetrazolium salt were found to be removed from three positions; the 3-nitrogen, 5-sulfur, and 1-nitrogen in that order. In the case of tetrazolium salts with a difluoromethyl group at the 5-position sulfur atom, the alkyl groups were selectively eliminated from 3-nitrogen atom.

Keywords : Mesoionic compounds, Alkylation, Thermal decomposition, Tetrazolium salts

1-メチル-3-(1-メチルプロピル)-5-チオメチルテトラゾリウムトリフラート (**1a**) をヨウ化物イオン存在下で 100°C に加熱すると 1 位窒素原子または 5 位硫黄原子上のメチル基を放出することを報告した¹。本研究では、種々の 1,3-ジアルキル-5-チオアルキルテトラゾリウム塩を合成し、それらの熱分解挙動をピリジンのアルキル化によって精査した。

テトラゾリウム塩 **1a-d** をアセトニトリル中においてアルキル基のトラップ剤としてピリジンを加え 90°C で加熱し NMR により追跡した。ヨウ化ナトリウムの添加によって分解は促進され、ピリジニウム塩 **3** とともに 5 位の硫黄原子、1 位の窒素原子、3 位の窒素原子上のアルキル基が脱離した **4-6** が得られた。アルキル基の脱離傾向は、3 位窒素原子 > 5 位硫黄原子 > 1 位窒素原子であった (Table 1, Entries 1 and 2)。5 位硫黄原子上のジフルオロメチル基はより 3 位メチル基の脱離を促進させた (Entries 2 and 3)。また、エチル基よりメチル基の方がより速く脱離した (Entries 3 and 4)。

Table 1. Alkylation of pyridine

1a: R¹ = Me, R² = Me, R³ = s-Bu, X = OTf
1b: R¹ = Me, R² = Ph, R³ = Me, X = OTf
1c: R¹ = CF₂H, R² = Ph, R³ = Me, X = OTf
1d: R¹ = CF₂H, R² = Ph, R³ = Et, X = BF₄

Entry	1	Time	NMR yield (%)					
			Before	After	Before	After	Before	After
1	1a	21/6	95/41	89/48	6/41	5/43	3/17	-
2	1b	23/4.5	80/19	70/34	20/56	4/10	-	18/63
3	1c	23/5	38/0	50/34	46/61	-	-	44/75
4	1d	22.5/8.5	85/41	77/63	8/16	-	-	8/44

1) S. Murakami, T. Hirashita, S. Araki, The 43rd Annual Meeting of Union of Chemistry-Related Societies, 1P31, 2012.