アルカンスルホン酸ナトリウムの アルカリ溶融反応

中西 三 郎・浪花 芳 法・大 辻 吉 男

大阪府立大学工学部応用化学教室 (堺市百舌鳥梅町)

Alkali-fusion Reaction of Sodium Alkanesulfonates

Saburō NAKANISHI, Yoshinori NANIWA, and Yoshio ŌTSUJI

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture (Mozu, Sakai, Osaka)

The alkali-fusion reactions of six sodium alkanesulfonates were studied. The reaction of sodium 2-(*p*-substituted phenyl) ethanesulfonates and sodium 1-hexanesulfonate with sodium deuterioxide afforded *p*-substituted styrenes and 1-hexene respectively, which contained one or two deuterium atoms on the terminal olefinic carbons, whereas the reaction of 1-phenylethanesulfonate with sodium deuterioxide afforded styrene which contained one deuterium atom on the α -carbon and also one to three deuterium atoms on the phenyl carbons. Furthermore, the reaction of sodium 2,2- d_2 -2-phenylethanesulfonate with sodium hydroxide afforded mainly α - d -styrene. From these results, it was suggested that the alkalifusion reaction of sodium alkanesulfonates to produce olefins is E2 elimination accompanied with the hydrogen exchange on the α -carbon to the sulfonyl group, prior to the elimination.

1 緒 言

既報^{1),2)}において、アルカンスルホン酸塩のアルカリ溶融によってオレフィンを生成する反応は、E2 機構を経由する脱離反応であることを報告した。

ところが、2-フェニルエタンスルホン酸ナトリウムと NaOD との溶融反応を行うと、 β 位が重水素化されたスチレンが生成した³⁾。この重水素化スチレンの生成することから、アルカンスルホン酸のアルカリ溶融反応では、1) 亜硫酸水素ナトリウムの脱離に先立ち 1 位の水素交換が起こり、さらに、2) E2 脱離以外に 1,1-脱離が併発する、などの可能性が考えられる。

そこで、本報では、これらの可能性を詳細に検討する目的で、各種のアルカンスルホン酸ナトリウムと NaOD または NaOH との反応を詳細に検討した。

2 実 験

2.1 試料の合成

2-フェニルエタンスルホン酸ナトリウム [1], 2-(*p*-メチルフェニル)エタンスルホン酸ナトリウム [2], 2-

(*p*-メトキシフェニル)エタンスルホン酸ナトリウム [3] および 1-フェニルエタンスルホン酸ナトリウム [4] はいずれも既報^{1),2)}の方法で合成した。1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム [5] は、1-ブロモヘキサンと亜硫酸ナトリウムとの Strecker 反応により合成した。2,2- d_2 -2-フェニルエタンスルホン酸ナトリウム [6] は、まず Saunders ら⁵⁾の方法にしたがって 2,2- d_2 -2-フェニルエチルブロミドを合成し、ついで、これと亜硫酸ナトリウムとの Strecker 反応を行い、合成した。

2.2 アルカリ溶融反応

アルカリ溶融反応は既報²⁾と同じ方法で行った。

生成するオレフィンは液体窒素で冷却したトラップ管に捕集し、その NMR スペクトル (四塩化炭素溶液、日立-Perkin-Elmmer 社製 R-20) および質量スペクトル (日立製作所製 RMU-6 E) とを測定し、構造式の決定および定量を行った。

3 結果および考察

3.1 アルカンスルホン酸ナトリウムと溶融 NaOD との反応における水素交換

[1] と溶融 NaOD との反応において、亜硫酸水素ナトリウムを脱離する反応に先立ち、式(1) および (2) に示すような 1 位の水素交換反応が起こる可能性があるかどうかを確かめる目的で、[1] と溶融 NaOD との反応について、NaOD 量と生成スチレン中の重水素含有量との関係を検討した。生成スチレン中の重水素の位置は、既報³⁾ に述べた方法にしたがい、生成物の NMR スペクトルから決定した。重水素化スチレンの定量は質量スペクトル (イオン化電圧 12 eV) で行った。その結果を Fig-1 に示す。

Reaction time: 1 hr
Reaction temperature: ~250°C

Fig-1 Variation of the yields of deuterated styrenes with NaOD/sulfonate ratio in the reaction of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

NaOD 量の増加に伴い、スチレン ($m/e=104$) の生成率は減少し、 β -d-スチレン ($m/e=105$) と β,β -d₂-スチレン ($m/e=106$) は増加した。また、 β -d-スチレンの生成率は、[1] に対し NaOD を約 10 倍量用いたときに最大となった。これらの結果は、式(1) および (2) の重水素交換反応を仮定すれば説明することができる。さらに、 α,β,β -d₃-スチレン ($m/e=107$) が少量生成したことから、[1] では 1 位の水素交換以外に 2 位の水素交換もいくらか併発するものと考えられる。

[2], [3] および [5] と NaOD との溶融反応では、Table-1 および 2 に示すように、1-d-オレフィンのみが生成した。したがって、これらの化合物でも、式(1), (2) と同様な 1 位の水素交換反応があるものと考えられる。

一方、[4] と NaOD との反応では、[1] の場合と異なり、 α -d-スチレンとベンゼン環の 2,4,6 位が重水素

置換されたスチレンが生成した (Table-3)。

これらの結果から、[4] の場合には、亜硫酸水素ナトリウムが脱離する反応に先立ち式(3)の平衡が考えられる。

Table-1 Reaction of p -X- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ with NaOD*.

Product	Yield (%)	
	X=CH ₃	X=CH ₃ O
X- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$	61	55
X- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHD}$	34	30
X- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CD}_2$	5	15

* The reaction was carried out by heating the reaction mixture for 1 hr below 250°C. The reaction mixture contained NaOD and the respective sulfonates in a molar ratio of 5 : 1.

Table-2 Reaction of Sodium 1-hexanesulfonate with NaOD*.

Product	Yield (%)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	43
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHD}$	42
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CD}_2$	15

* Reaction time: 1 hr, Reaction temperature: 300°C, NaOD/sulfonate=5 : 1

Table-3 Reaction of $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$ with NaOD*.

Number of D	Deuterated styrene				
	0	1	2	3	4
Yield (%)	18	36	28	14	4

* Reaction time: 1 hr, Reaction temperature: 250°C, NaOD/sulfonate=5 : 1

3.2 亜硫酸水素ナトリウムの脱離機構

3.1 で述べたように、亜硫酸水素ナトリウムを脱離する反応に先立ち、式(1), (2) および (3) の平衡反応が存在すると、亜硫酸水素ナトリウムの脱離過程として、1,2-脱離ばかりでなく、式(4)に示すような、1,1-脱離⁹⁾も可能である。

ところで、式(1), (2)の平衡反応生成物である [1], [1-d] および [1-d₂] が、それぞれ 1,1-脱離または 1,2-脱離をうけると式(5)に示す重水素化スチレンが生成するはずである。式(5)からわかるように、β,β-d₂-スチレンは、1,2-脱離では生成するが、1,1-脱離では生成しない。Fig.-1 と Table-1 に示すように [1] と NaOD との反応では、多量の β,β-d₂-スチレンが生成した。したがって、亜硫酸水素ナトリウムを脱離する反応は、1,1-脱離でなく、1,2-脱離である。

さらに、[6] と NaOH との溶融反応では、Table-4 に示すように、多量の α-d-スチレンが生成した。したがって、この結果からも 1,1-脱離は否定される。ただし、アルカリ量が少ないと、α,β-d₂-スチレンが生成した。これはアルカリ量が少ない場合、[6] と NaOH との反応によって生じた NaOD が、さらに未反応の [6] と反応して、式(1)および(2)に示すプロトン交換が

おこり、その結果生成したものと推定される。

Table-4 Reaction of C₆H₅CD₂CH₂SO₃Na (D₂ 79%, D₁ 20%) with NaOH*.

Product	NaOH/Sulfonate (mol/mol)		
	5.2	27	71
C ₆ H ₅ CH=CH ₂	14(%)	17(%)	19(%)
C ₆ H ₅ CD=CH ₂	67	76	76
C ₆ H ₅ CD=CHD	18	7	5
C ₆ H ₅ CD=CD ₂	1	0	0

* Reaction time : 1 hr, Reaction temperature : 250°C

以上の結果、アルカンスルホン酸塩の溶融アルカリによる亜硫酸水素ナトリウムを脱離する反応は、1,1-脱離でなく、1,2-脱離であって、この反応に先立ち 1 位の水素交換反応が併発するものと結論される。

1974 年 11 月 第 13 回油化学研究発表会講演

(昭和 50 年 8 月 30 日受理)

文 献

- 1) 中西三郎・吉村 太, 工化, **74**, 407 (1971)
- 2) 中西三郎・吉村 太, 工化, **74**, 410 (1971)
- 3) 中西三郎・吉村 太, 工化, **74**, 2404 (1971)
- 4) 中西三郎・吉村 太, 工化, **74**, 2294 (1971)
- 5) W.H. Saunders, D.H. Edison, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 138 (1960)
- 6) W.H. Saunders, Jr., A.F. Cockerill, "Mechanism of Elimination Reaction", John Wiley & Sons, New York (1973) p. 29