スルホンアミドのビニル化反応

(昭和41年2月18日受理)

村橋俊介・吉岡 斌・梅原 明・野桜俊一・行松慶二^{*1}

新しい複合触媒系を用いてアセチレン加圧下における脂肪族、芳香族スルホンアミドのビニル化反応を行ない、その反応条件を検討した。通常活性水素をもつ有機化合物のビニル化反応の触媒として有効な亜鉛化合物、カドミウム化合物、またはアルカリ金属化合物単独では、スルホンアミドのビニル化反応はほとんど進行しないか、または非常に遅い。しかしカドミウム化合物とアルカリ金属化合物の共用により、これらスルホンアミドのビニル化反応はすみやかに進行し、対応する *N*-ビニル化合物が好収率で得られることを見出した。スルホンアミド 0.045 mol, 触媒 KOH-CdO 各 0.005 mol 使用し、アセチレン初圧 25~30 kg/cm², 反応温度 150°C でのビニル化合物の収率は 40~90% である。アルカリ金属水酸化物-CdO 系触媒を用いたビニル化反応において、その見かけの反応速度はアセチレンの1次、触媒濃度の1次に比例する。触媒に関しては、アルカリ金属の種類により $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ の順となり、その組成について K/Cd 当量比1で反応速度は極大となる。一方、スルホン-*p*-置換アニリドの同触媒によるビニル化反応速度の置換基効果は、 $\text{CH}_3\text{O} < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl}$ の順に速度は大となる。これらの複合触媒系では、スルホンアミドのカドミウム塩とアルカリ金属塩の間のコンプレックス形成による Cd-N 結合のイオン性の増加が触媒活性の原因であると推定される。

1 緒 言

アセチレンによるビニル化反応は Reppe¹⁾ によって見出されて以来、活性水素を有する化合物の多くのものについて検討が進められてきた。総合的な立場から、これら化合物の酸性度 $\text{p}K_A$ とビニル化反応触媒との関連を眺めてみると、表1のようにスルホン酸、カルボン酸などの比較的酸性の強い化合物では Hg や Zn, Cd 塩が触媒となり^{1,2)}、アミン、アルコールなどのように酸性が弱くなると、アルカリ金属またはその化合物が有効である³⁾ことがわかる。最近、活性メチレン基をもつ化合物の C-H へのビニル化反応で、フルオレン、インデンなどが NaOH, KOH でビニル化されることが報告されている³⁾。カルボン酸が KOH で全くビニル化されず、また芳香族第二アミンが亜鉛またはカドミウム属ではほとんど反応しないことから考えて $\text{p}K_A$ とビニル化反応の有効触媒との対応は一応明確であるが、 $\text{p}K_A$ が酸とアルコール、アミン群との中間に位するイミド、フェノール、スルホンアミドなどについては有効触媒がはっきりしていない。例えばイミド、フェノールは亜鉛塩、カドミウム塩を触媒として詳細な検討がなされているが^{4,5)}、これらは有効なビニル化触媒とはならないようである。イミド、フェノールと同程度の酸性を有するスルホンアミドのビニル化反応に関して、*N*-置換基が脂肪族のスルホンアミドでは、アルカリが有効な触媒となる一方、芳香族のスルホンアミドではアルカリ、亜鉛、カドミウム系触媒単独ではい

ずれも有効でないことが知られていたが、著者らはこの場合において、アルカリとカドミウム塩が共存するとビニル化反応がすみやかに進行することを見出した。本報ではこの2成分系の触媒について、スルホンアミドのビニル化反応を検討し触媒の作用機構を考察した。

2 実 験

2.1 スルホンアミド

主なスルホンアミドは対応するスルホンクロリドとアミンの反応により得た。ベンゼンスルホンアニリド (BSA) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, mp 107°C, 収率 89%。ベンゼンスルホン-*p*-トルイド $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, mp 121°C, 収率 80%。ベンゼンスルホン-*p*-クロルアニリド $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, mp 120°C, 収率 84%。ベンゼンスルホン-*p*-アニシジド $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, mp 95°C, 収率 90%。ベンゼンスルホン-*p*-ニトロアニリド⁶⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, mp 138°C, 収率 66%。N-メチルメタンスルホンアミド $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$, bp 117°C/2 mmHg, 収率 83%。

ベンジルサルタム は *o*-ベンゾイックスルフィミド (サッカリン) をエタノール-硫酸水溶液中 50°C で電解還元し、得られた粗生成物を水で再結晶した⁶⁾。mp 108~109°C (文献値 108~109°C⁶⁾), 収率 78%。

ナフトサルタム は 1,8-ナフトルアミンスルホン酸カリウムとオキシン三塩化リンとの反応により得た粗生成物をベンゼンで再結晶した⁷⁾。mp 177~178°C (文献値 177~178°C⁷⁾), 収率 70%。

2.2 触 媒

ベンゼンスルホンアニリド (BSA) のカリウム塩はエタノール中で BSA と水酸化カリウムを反応させて生じた沈殿をエタノールで再結晶し、130°C で減圧乾燥したものをを用いた。酢酸カドミウムを無水物として用いる場合は、130°C で減圧乾燥した。その他の触媒は市販品1級をそのまままたは微粉末化して用いた。

表1 活性水素をもつ化合物の酸性度とビニル化反応触媒

$\text{p}K_A$	5	10	20
活性水素をもつ化合物 有効触媒	スルホン酸 Hg 塩	カルボン酸 Zn 塩, Cd 塩	イミド, フェノール, スルホンアミド アルコール, アミン K, Na

^{*1} Shunsuke MURAHASHI, Akira YOSHIOKA, Akira UMEHARA, Shun'ichi NOZAKURA, Keiji YUKIMATSU 大阪大学理学部高分子学科：大阪府豊中市北刀根山。

1) W. Reppe, *Ann.*, 601, 81 (1956).

2) J. C. Sauer, J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3793 (1956).

3) P. P. Karpukhim, A. I. Levchenko, *Zh. Priklad. Khim.*, 32, 1354 (1959).

4) 古川, 大西, 有機合成化学協会誌, 9, 報 69 (1951).

5) 有富, 秦, 高分子化学, 10, 396 (1953).

6) M. Matsui, T. Sawamura, T. Adachi, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, A 15, 151 (1932).

7) F. Dannenrath, *J. Am. Chem. Soc.*, 29, 1319 (1907).

2・3 実験方法

内容量 100 ml のふりまぜ式オートクレープにスルホンアミド、触媒および必要に応じて溶媒を入れ、オートクレープをスルホンアミドの融点以上に加熱して系を均一とし、冷却後オートクレープ内部の空気をアセチレンに置換したのち、アセチレンを所定の圧力まで圧入し、ふりまぜながら、所定の反応温度にまで加熱する。オートクレープのゲージ圧と時間の関係よりアセチレン吸収曲線を求め、この曲線上、反応温度上昇後 10~30 分の誘導期を過ぎて後、急激にアセチレンの吸収が始まる点でのゲージ圧の低下速度を、アセチレンの吸収初速度として、ビニル化反応の目安とした。

2・4 生成物の確認

BSA の場合、反応混合物をアルカリ水溶液で数回洗浄して未反応物を除去した後、粗生成物を *n*-ヘプタン-*n*-ブタノール溶液で数回再結晶して *N*-ビニルベンゼンスルホンアニドの白色針状結晶を得た。mp 80°C, bp 162°C/2 mmHg。

分析値 C 64.94%, H 5.05%, N 5.31%

$C_{14}H_{13}NSO_2$ としての計算値

C 64.84%, H 5.05%, N 5.40%

また、生成物の IR, UV スペクトルより *N*-ビニル化物であることを確認した。すなわち、BSA の *N*-ビニル化物は、IR スペクトルで 1620 cm^{-1} にビニル基にもとづく吸収を示し、また UV スペクトルでは $209\text{ m}\mu$ (16500), $245\text{ m}\mu$ (10000) に極大吸収を示す。他のスルホンアニドについてもこれに順じて精製、確認を行なった。

サルタム類について、ベンジルサルタムの場合は未反応物をアルカリ水溶液で除去した後、ヘプタン-ベンゼン混合溶液で再結晶し、*N*-ビニルベンジルサルタムの白色針状結晶を得た。mp 99°C, 収率 66%。

分析値 C 55.32%, H 4.87%, N 7.27%, S 16.27%

$C_9H_9NSO_2$ としての計算値

C 55.43%, H 4.65%, N 7.18%, S 16.44%

ナフトサルタムの場合は反応混合物の *n*-ヘキサン抽出物を *n*-ヘキサンで再結晶して、*N*-ビニルナフトサルタムの淡黄色針状結晶を得た。mp 89~91°C, 収率 21%。

分析値 C 62.16%, H 3.72%, N 6.01%, S 13.68%

$C_{12}H_9NSO_2$ としての計算値

C 62.32%, H 3.92%, N 6.06%, S 13.86%

N-ビニルサルタム類についても IR, UV スペクトルでその生成を確認した。

3 結果と考察

ビニル化反応に有効な触媒を見出すために、ベンゼンスルホンアニド (BSA) およびメタンスルホンアニドについて種々の触媒を用いてビニル化反応を行ない、表 2 に示すような結果を得た。これより *N* 置換基が芳香族のスルホンアミドについては、KOH, BSA のカリウム塩, ZnO, CdO など通常のビニル化反応に用いられる触媒単独ではビニル化反応は進まないが、KOH または BSA のカリウム塩と、カドミウム化合物の 2 成分の触媒系が有効で、ほとんど副反応を伴うことなく、対応する *N*-ビニル化物が得られることがわかる。なおこれらスルホンアミドに、そのカリウム塩と酢酸カドミウムを加えた系を、熔融混合すると、

表 2 スルホンアニドのビニル化反応

スルホンアニド 0.045 mol, 触媒: 各成分につき 0.005 mol, 反応温度 150°C, アセチレン初圧 (150°C) 25~30 kg/cm²

スルホンアニド	触 媒	反応時間 (hr)	<i>N</i> -ビニル化物の収率 (%)
$C_6H_5SO_2NHC_6H_5$ (BSA)	KOH	7	0
"	BSA カリウム塩	"	"
"	ZnO	"	"
"	CdO	"	"
"	Cd(OAc) ₂	"	"
"	KOH + ZnO	"	"
"	KOH + CdO	1	86
"	BSA カリウム塩 + Cd(OAc) ₂	"	82
"	KOH + Cu(OAc) ₂	7	0
$CH_3SO_2NHC_6H_5$	KOH	"	"
"	Cd(OAc) ₂	"	"
"	KOH + CdO	1.5	84

淡緑色の透明な溶液が得られることから、これらビニル化反応は見かけ上均一系で進行するものと考えられる。

3・1 触媒組成比

KOH-CdO 系触媒による BSA のビニル化反応において、全触媒当量を一定にして KOH と CdO の割合を変えた場合のアセチレン吸収初速度の変化を図 1 に示す。ここで KOH/CdO の当量

図 1 KOH/CdO 比とビニル化反応速度 (全触媒当量数一定)

BSA 10 g (0.045 mol), 反応温度 150°C, KOH + CdO 0.011 当量, 溶媒: トルエン 10 ml, アセチレン初圧 (150°C) 27 kg/cm²

図 2 実効触媒量とビニル化反応速度

反応条件は図 1 と同じ

比1のときアセチレン吸収初速度が極大を示すことは、BSAのカリウム塩1と、カドミウム塩1/2がコンプレックスを形成し、それが活性触媒となることを示すものと考えられる。

また図1より、有効な触媒系の濃度 $[\text{KOH}+1/2 \text{ CdO}]$ を横軸に、これと対応するアセチレンの吸収初速度を縦軸にとったのが図2である。ビニル化反応速度が近似的にアセチレンの吸収初速度で表わせるものとする、BSAのビニル化反応速度は、カルボン酸アミドのビニル化反応の場合⁸⁾と同様、触媒濃度の1次に比例することが認められ、 $[\text{KOH}-1/2 \text{ CdO}]$ に対し、いずれの成分が過剰に存在してもビニル化反応速度に影響をおよぼさないことを示している。さらにこの事実は触媒の当量比1に対し、新たに一方の成分を過剰に添加して、ビニル化反応を行なった場合でも、その速度に変化が認められないことから確かめられた。またこれらの結果はこの系の有効触媒が、KOH, CdO, およびBSA間の平衡関係により生成するものではないことを示している。

3.2 アルカリ金属の種類

BSA-KOH-CdO系において、KOHの代りに種々のアルカリ金属水酸化物を用いてビニル化反応を行ない、アセチレン吸収初速度と、アルカリ金属の電気陰性度との関係をみたのが図3である。アセチレンの吸収初速度は、アルカリ金属の電気陰性度とはほぼ直線関係にあり、電気陰性度が減少するほど、すなわち $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} = \text{Rb} < \text{Cs}$ の順に大きくなっている。この事実は、アルカリ金属とBSAの塩が形成された場合、BSAとアルカリ金属とのイオン結合性が増加するほど、ビニル化反応の速度が大きいことを示す。

図3 触媒のアルカリ金属水酸化物の種類とビニル化反応速度

BSA 10 g (0.045 mol), 反応温度 150°C, MOH/CdO 当量比 3 (M: アルカリ金属), BSA/MOH 当量比 10

3.3 カドミウム化合物の種類

アルカリ金属水酸化物との組合わせで有効なものは、本実験の範囲内ではカドミウム化合物に限られるようである。またCdOとCd(OAc)₂について、BSAのビニル化反応速度の比較を行なったが、ほとんど差は認められない。このことは、それぞれとBSAとの反応により、生成するBSAのカドミウム塩が、アルカリ金属塩とともに有効なビニル化反応の触媒として働くことを示すものである。

3.4 水の影響その他

KOH, CdO はともに 150°C で容易に BSA と反応して BSA

との塩を形成するが、その場合、触媒と等モルの水を生成する。BSAのビニル化反応におよぼす系中の水分の影響をしらべるために、あらかじめBSAのカリウム塩無水物をつくり、これと無水酢酸カドミウムを用いた触媒系でビニル化反応を行なったところ、そのアセチレン吸収速度はKOH-CdO系触媒を用いた場合とほとんど差は認められなかった(表2)。またBSAにKOHとCdOを加え150°Cで溶融し、できるだけ水分を追出したのちに、ビニル化を行なった場合でも、その操作を行なわない場合とアセチレン吸収初速度はほとんど差が認められない。したがって、カルボン酸アミド類のビニル化⁸⁾と異なり、触媒量と等モル程度の系中の水分は、反応に影響をおよぼさないものと考えられる。

また触媒の添加順序は、はじめにBSAにKOHを加え、アセチレン加圧下に150°Cで3時間ふりまぜた後CdOを添加した場合、またはこの添加順序を逆にした場合でも、そのアセチレン吸収初速度は触媒を同時に添加した場合と変わらない。

3.5 BSAの酸性

BSAのNH基の酸性とビニル化反応速度の関係をしらべるために、種々のp-置換基をもつBSAについてビニル化反応を行なってそのアセチレン吸収初速度を比較したのが表3である。こ

表3 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ のビニル化反応

スルホンアミド 0.045 mol, KOH/CdO 当量比 1, 触媒量 7% 当量, 反応温度 150°C, アセチレン初圧 (150°C) 25 kg/cm², 溶媒 なし

置換基 R	スルホンアミドの $\text{pK}_A^{(9)}$	アセチレン吸収初速度 (kg/cm²·hr)	N-ビニル化物の収率 (%)	N-ビニル化物の mp (°C)
CH ₃ O	8.74	1.3	40	69
CH ₃	8.64	12.0	87	81
H	8.31	12.0	86	80
Cl	7.93	15.0	88	87
NO ₂	6.20	2.4	51	150

れによると、ニトロ基置換体を除き、置換BSAの pK_A 値と、そのビニル化反応速度の間には対応関係が見られ、 $\text{CH}_3\text{O} < \text{CH}_3 \approx \text{H} < \text{Cl}$ の順、すなわちBSAのNH基の酸性の強いものほどビニル化反応速度が大である。この事実は3.2の結果と一致し、BSA塩において、金属とスルホンアミドの結合がイオン性であるほど反応速度大であることを示す。ニトロ基置換体において、ニトロ基が電子吸引性が大なるにもかかわらず、ビニル化反応速度は小さいが、これは分解反応などの副反応によりビニル化反応が抑制されたものと考えられ、また触媒と置換基との反応による失活¹⁰⁾も考えねばならず、問題は複雑となる。

3.6 N-アルキルスルホンアミドその他のビニル化反応

N-アルキルスルホンアミドのビニル化反応については、触媒としてKOHを用いた二、三の合成例が報告されている¹¹⁾。ここではKOH単独とKOH-CdO系触媒の活性の比較を行なった(表4)。

$\text{RNHSO}_2\text{R}'$ において R' はNH基の酸性にそれほど影響しない。一方、Rが脂肪族基のものは芳香族基の場合に比べて酸性はかなり低下する。例えばBSAとN-メチルベンゼンスルホンアミドで、その pK_A は8より12に低下する。そのため、後者は

9) A. V. Willi, *Helv. Chim. Acta.*, 39, 46 (1956).

10) H. Hopff, H. Lüssi, *Makromol. Chem.*, 18, 227 (1956).

11) T. L. Cairns, J. C. Sauer, *J. Org. Chem.*, 20, 627 (1955).

表 4 *N*-アルキルスルホンアミドおよび

サルタムのビニル化反応

スルホンアミド 0.045 mol, KOH/CdO 当量比 1, 触媒各成分につき 0.005 mol, 反応温度 150°C, アセチレン初圧 (150°C) 27 kg/cm², 溶媒: トルエン 10 ml

スルホンアミド	触 媒	アセチレン吸収初速度 (kg/cm ² ・hr)
CH ₃ SO ₂ NHCH ₃	{ KOH KOH-CdO	{ 3.7 9.8
{ KOH KOH-CdO	{ 0.4 0.8
{ KOH KOH-CdO	{ 1.7 15.5
{ KOH ナフトサルタムの カリウム塩-CdO	{ 0 2.4*

* 反応温度 140°C, スルホンアミド 0.04 mol, 触媒 0.008 mol, アセチレン初圧 (140°C) 30.8 kg/cm²

KOH 単独でもビニル化されるのであろう。しかしこれら *N*-アルキルスルホンアミドについても, KOH-CdO 系触媒は各単独の場合より大きな活性をもつことが認められる。

サルタムのアセチレンによるビニル化反応では, プタンサルタムが KOH 触媒でビニル化されることが知られている¹²⁾。ここでは, ベンジルサルタムおよびナフトサルタムについてビニル化反応を試みた。ベンジルサルタムは表4に示すように, KOH 単独でビニル化されるが, ナフトサルタムはそのカリウム塩と CdO との組合わせではじめてビニル化される。これより前者は *N*-アルキル系スルホンアミド, 後者は *N*-芳香族系スルホンアミドのビニル化反応における挙動と一致することがわかる。

3・7 反応機構

これまでアセチレンによるビニル化反応の反応機構は種々提案されているが, いずれの場合にもまず被ビニル化物の金属塩とアセチレンとの反応を考えることに於いて共通している。

ここでスルホンアミドの金属塩において, 金属と窒素の結合がビニル化に適当なイオン性をもつ場合のみビニル化反応が進行するものと考えれば, 芳香族スルホンアミドの場合, それがアルカリ金属単独でビニル化されない原因は, そのアルカリ金属塩が強固なイオン結合を形成しているからであろう。一方, カドミウム塩単独で反応しない理由は明確でないが, スルホンアミドとカドミウムの結合のイオン性が, カルボン酸とカドミウムのそれに比べて少ないことが主な原因ではないかと考える。以上の理由および上述の実験結果より, 触媒としてはアルカリ金属とカドミウムをともに考慮しなければならないが, その触媒の作用機構として, 次の二つの可能性があげられる。

1) KOH+CdO の反応生成物が触媒作用を示す

2) スルホンアミドのカリウム塩とカドミウム塩とのコンプレックスが触媒作用を示す

1) については, これと類似した系として KOH と ZnO の反応した場合には, K₂ZnO₂ の生成が知られているが, これは, スルホンアミドのビニル化触媒とはならない。亜鉛の場合には, Zn(OH)₂ ⇌ H₂ZnO₂ の平衡が存在するが, カドミウムでは, Cd(OH)₂ は酸としては働かないので, このような平衡は考えられない。またトルエン中に KOH と CdO を加えた系は, 150°C でアセチレンを全く吸収しないことから, KOH-CdO 系のみではアセチレンに対する親和性は考え難い。さらに KOH-CdO の代りにスルホンアミドカリウム塩-酢酸カドミウム系触媒を用いても活性が変わらないことから, 2) のようにスルホンアミドの2種の塩が関与した系が触媒作用を呈すると考えてよいであろう。さて既述のように, スルホンアミドがカドミウム触媒でビニル化されないのは, スルホンアミドとカドミウムのイオン結合性がカルボン酸の場合に比べて少ないためであると考えたが, ここで共存するスルホンアミドのカリウム塩と (I) のようなイオンの相互作用の結果, カドミウム-窒素結合のイオン性が増し, アセチレンとの反応に好都合なイオン性になると考えれば, アルカリ金属-カドミウム-スルホンアミドを含む 2) の考え方が説明できる。

一方, 前述のようにビニル化反応速度は実効触媒量の1次に比例することから, 一つの可能な反応機構としてつぎの過程が考えられる。

ここで $cd = 1/2 Cd$

(II), (III) のように, カリウム塩は直接には反応に関与せず, アセチレンとのコンプレックスのカドミウム-窒素結合上で, アセチレン-窒素結合が生成すると, 他のスルホンアミドカドミウム塩と新たなコンプレックス生成に移るものと考えられる。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

12) C. J. Berg, S. Smith, U. S. P. 3,002,957.