(日本化学会誌, 1978, (5), p. 771~772)

ミセルを触媒としたメチルフェニルスルホンとアルデヒドとの反応

(1977 年 10 月 6 日 受理)

山 本 忠*

1 緒 言

α, β -不飽和スルホンの合成は多くの方法が知られている。そのおもなものは、相当する *cis*-あるいは *trans*-ビニルスルフィドの酸化¹⁾、アセチレン化合物へのチオール付加後酸化して得る方法²⁾、オレフィンへのハロゲン化スルホニル付加後脱ハロゲン化水素による方法³⁾、および Cardillo らの相間移動触媒を用いる方法⁴⁾などである。

著者は、Cardillo らの方法を応用してメチルフェニルスルホン [1] とアルデヒド類とをミセルの存在下で反応させ、いくつかの新規 *trans*- α, β -不飽和スルホンを合成した。またシリルメチルスルホンとアルデヒドとの反応でも同様に *trans*- α, β -不飽和スルホンが得られることが明らかとなったので報告する。

2 結果および考察

ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=プロミド(以下 HTAB と略記する)、40% NaOH 水溶液⁵⁾の存在下でメチルフェニルスルホン [1] とベンズアルデヒドとを反応させると、82% の収率で *trans*-スチリルフェニルスルホン [2] が得られた。

各種溶媒中で [2] を合成しその溶媒効果を調べたところ、ジクロロメタンに加えてトルエンやジオキサン中でも好収率で [2] が得られ、これらが良好な溶媒であることが明らかとなった。また、メタノール、エタノール中では [2] はまったく生成せず、Cannizzaro 反応生成物のみを与えることがわかった。ベンゾイン縮合生成物を与える例⁶⁾と併せて、この結果はきわめて特徴的なことである。

以上の結果を応用して、[1] とフルフラール、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド、*p*-アニスアルデヒド、およびシナナムアルデヒドとから、ジオキサン中 HTAB あるいはテトラブチルアンモニウム=プロミド (TBAB) を用いて α, β -不飽和スルホン

[3]~[6] を合成した。結果は表 1 に示すとおりである。

さらに[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニルスルホン [7] と *p*-アニスアルデヒドについても同様の条件下で反応を行なってみた⁷⁾。その結果、[1] と *p*-アニスアルデヒドの反応の場合と同一の生成物 [5] を 61% の収率で得た。この反応では中間体として [8] のようなアニオンを生じ⁸⁾、これがアルデヒドと反応し [5] を生成するものと思われる。

3 実 験

3.1 メチルフェニルスルホン [1]

mp 87~88°C (文献値⁹⁾ 86~88°C)。

3.2 *trans*-スチリルフェニルスルホン [2]

一般合成法、780 mg (5 mmol) の [1]、500 mg の HTAB、583 mg (5.5 mmol) のベンズアルデヒド、5 ml の溶媒、5 ml の 40% NaOH 水溶液を混合し、窒素気流下で 20 時間かきまぜた。反応終了後 30 ml の冷水を加え、酢酸エチル (5×30 ml) で抽出した。酢酸エチル溶液は 30 ml の飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでベンゼンを溶媒として展開し、精製した。収量 1.004 g (82.3%)、mp 73~74°C (文献値⁹⁾ 75~76°C)。

溶媒効果の実験は、一般合成法にしたがい (HTAB のみ 200

Table 1 Syntheses of α, β -unsaturated sulfones

Comp. No.	R	mp(°C)	J_{AB} (Hz)	Yield(%)
[3]	2-Furyl	83~84	16	67
[4]	C ₆ H ₄ NMe ₂ (-p)	170~172	15	75
[5]	C ₆ H ₄ OMe(-p)	120~121	16	84
[6]	CH=CHPh(<i>trans</i> -)	— ^{a)}	15	44

a) Compound [6] is unstable, mp could not be measured.

7) (トリメチルシリルメチル)フェニルスルホンとベンズアルデヒドとから、テトラヒドロフラン中ブチルリチウムを用いて [2] を 61% の収率で得た(未発表データ)。

8) H. Sakurai, K. Nishiwaki, M. Kira, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 4193.

9) "Organic Synthesis", Coll. Vol., 4, p.676(1963).

* 佐賀大学理工学部化学教室, 840 佐賀市本庄町

1) V. Baliah, T. K. Rathinasamy, *Indian J. Chem.*, 9, 220 (1971).

2) A. A. Oswald, K. Griesbaum, B. E. Hudson, Jr., J. M. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2877(1964).

3) W. E. Truce, C. T. Goralski, *J. Org. Chem.*, 36, 2536 (1971).

4) G. Cardillo, D. Savoia, A. Umani-Ronchi, *Synthesis*, 1975, 453.

5) 50% NaOH 水溶液を用いて同様の反応を行なったが、結果は 40% NaOH 水溶液の場合とほぼ同じ収率を示した。そのため本実験ではすべて 40% NaOH 水溶液を用いた。

6) J. Solodar, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 287.

mg に変えて実験した), 5 種の溶媒を順次変えて行なった。単離した〔2〕の重量から求められた収率は, ジオキサン (69%), トルエン (62%), ジクロロメタン (67%), メタノール (0%) およびエタノール (0%) であった。

メタノールを溶媒として用いた反応では, 生じた白色沈殿を濾過し, 希塩酸に溶かしたのちクロロホルムで抽出した。クロロホルム溶液を乾燥後, 濃縮して得られた残留物を四塩化炭素で再結晶し白色結晶を得た。この結晶は mp 120°C で 100~105°C で昇華する性質を有することから, 安息香酸 (mp 122°C) であると思われる。また, 母液は一般合成法にしたがって処理し 525 mg の残留物を得た。この残留物の NMR スペクトルは, 原料〔1〕のほかにベンジルアルコールに一致する吸収 $\delta(\text{CCl}_4)$ ppm: 4.52(s), 4.76(s), 7.08~7.32(m), 積分比 2:1:5) を示した。原料〔1〕とベンジルアルコールのモル比は 2:1 であった (NMR の積分比 22:11)。エタノール溶媒中でも同様の結果を与えることから, アルコール中では Cannizzaro 反応のみが進行することが結論された。

一般合成法にしたがい, α, β -不飽和スルホン〔3〕~〔6〕が合成された。なお生成物〔4〕は上記反応条件では低収率 (27%) であったので, 55°C, 44 時間という条件で反応を行なった。

3.3 *trans*-2-フリル(フェニルスルホニル)エチレン〔3〕

IR(KBr) cm^{-1} : 1620($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1315, 1140($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 965(*trans* C=C)

NMR $\delta(\text{CCl}_4)$ ppm: 6.54(m, 1H), 6.92(d, 1H, $J_{\text{ab}}=16$ Hz), 6.94(d, 1H), 7.56(d, 1H, $J_{\text{ab}}=16$ Hz), 7.56~8.16(m, 6H)

分析値 C 61.85%, H 4.33%

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ としての計算値 C 61.54%, H 4.30%

3.4 *trans*-(*p*-ジメチルアミノフェニル)(フェニルスルホニル)エチレン〔4〕

NMR $\delta(\text{CCl}_4)$ ppm: 3.00(s, 6H), 6.56(d, 1H, $J_{\text{ab}}=15$ Hz), 6.61(d, 2H, $J=9$ Hz), 7.35(d, 2H, $J=9$ Hz), 7.58(d, 1H, $J_{\text{ab}}=15$ Hz), 7.44~8.0(m, 5H)

3.5 *trans*-(*p*-メトキシフェニル)(フェニルスルホニル)エチレン〔5〕

IR(KBr) cm^{-1} : 1605($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1320, 1140($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 975(*trans* C=C)

NMR $\delta(\text{CDCl}_3)$ ppm: 3.92(s, 3H), 6.72(d, 1H, $J_{\text{ab}}=16$ Hz),

6.88(d, 2H, $J=8$ Hz), 7.42(d, 2H, $J=8$ Hz), 7.64(d, 1H, $J_{\text{ab}}=16$ Hz), 7.50~8.04(m, 5H)

分析値 C 65.51%, H 5.07%

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ としての計算値 C 65.67%, H 5.14%

3.6 (1*E*, 3*E*)-1-フェニル-4-(フェニルスルホニル)ブタジエン〔6〕

NMR $\delta(\text{CCl}_4)$ ppm: 6.45(d, 1H, $J=14$ Hz), 6.78(d, 1H, $J=14$ Hz), 6.90(d, 1H, $J_{\text{ab}}=15$ Hz), 7.64(d, 1H, $J_{\text{ab}}=15$ Hz), 7.2~8.0(m, 10H)

3.7 [ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニルスルホン〔7〕の合成¹⁰⁾

200 ml の二つ口フラスコに 6.24 g (40 mmol) の〔1〕と 60 ml の無水テトラヒドロフランとをまぜ, 窒素気流下でドライアイス-アセトン浴中で冷却した。これに 54 ml のブチルリチウム/ヘキサン溶液 (90 mmol) を滴下した。滴下終了後 1 時間かきまぜたのち, この溶液に 8.72 g (80 mmol) のトリメチルクロシランを 10 ml の無水テトラヒドロフランに溶かしたものを滴下し, さらに同じ温度で 1 時間かきまぜをつづけた。反応液は常法にしたがって処理し, 得られた濃縮液はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した (展開溶媒: ベンゼン/酢酸エチル = 9/1)。収量 7.77 g (64.8%), mp 112~113°C。

IR(KBr) cm^{-1} : 1315, 1130($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1285, 1250

NMR $\delta(\text{CCl}_4)$ ppm: 0.20(s, 18H), 2.70(s, 1H), 7.26~7.84(m, 5H)

分析値 C 51.82%, H 8.02%

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ としての計算値 C 51.75%, H 8.05%

3.8 *p*-アニスアルデヒドと〔7〕の反応

一般合成法にしたがい, 5 mmol の〔7〕, 5.5 mmol の *p*-アニスアルデヒド, 500 mg の HTAB を用いジオキサン中で 72 時間反応が行なわれた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーでヘキサン/ベンゼン/酢酸エチル (4/1/1) の混合溶媒を用いて展開し精製した。得られた化合物の NMR スペクトルは〔5〕と完全に一致した。収量 829 mg (60.5%)。なおこの反応で, シス異性体は得られなかった。

10) この反応においては〔7〕のほかにモノシリル化された(トリメチルシリルメチル)フェニルスルホンが 28.4% の収率で得られた。

Micelle-catalyzed Reaction of Methyl Phenyl Sulfone with Aldehydes

Makoto YAMAMOTO

Department of Chemistry, Saga University; Honjo-cho,
Saga-shi 840 Japan

In the presence of micelles of HTAB and TBAB in aqueous basic media, new *trans*- α, β -unsaturated sulfones〔2〕~〔6〕 were prepared in good yield (Table 1) from methyl phenyl sulfone and aldehydes. Whereas dichloromethane, toluene or dioxane proved to be a good solvent for the reaction, the condensation reaction did not take place in alcoholic solvents. The reaction of bis(trimethylsilyl)methyl phenyl sulfone with aldehyde was also discussed.