diphenyl sulfoxide 2.5 g を加え 120~130° で 8 時間加熱後水中に投入, 常法でヨウ素を脱色クロロホルムで抽出, 抽出残渣を減圧蒸留すれば bp₄ 100~105° の油 1.5 g を得. 収率 54.3%. C₁₂H₁₀S 計算値 S 17.20, 実験値 S 16.98.

大日本製薬株式会社研究部

UDC 547.569.3.07

214. 河原 清：ジアリルジサルファイド系化合物の製造法の研究 (第6報)

ヨウ素触媒の存在下で赤磷を用いるフェニルメタンスルホニクロライドの還元反応 その 1

Kiyoshi Kawahara: Studies on Synthesis of Diaryl Disulfide. VI. Reduction of Phenylmethanesulfonyl Chloride by Red Phosphorus in the Presence of Iodine as a Catalyst. (1).

(Research Laboratory, Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.)

Some considerations were made on the mechanism of the formation of dibenzyl sulfide (II) by the reaction of phenylmethanesulfonyl chloride (I) with red phosphorus, in the presence of iodine catalyst. A part of (I) is reduced through dibenzyl disulfide to phenylmethanethiol (V). The remaining part of (I) undergoes pyrolysis at the same time to form benzyl chloride (III), which is changed to benzyl iodide (IV) by the action of hydriodic acid. Finally, (II) is formed by the condensation of (V) and (IV).

(Received April 30, 1957)

第2報¹⁾で述べた如く alkane 及び arenesulfonyl chloride をヨウ素触媒の存在下赤磷を用いて還元すれば相当する dialkyl 及び diaryl disulfide が得られるに拘わらず, aralkanesulfonyl chloride である phenylmethanesulfonyl chloride (I) からは dibenzyl disulfide が得られずに dibenzyl sulfide のみが捕捉されることを明らかにした. このように phenylmethanesulfonyl chloride のみが特異的な還元をうけることはいささか興味ある知見と考えられるので, 著者はこの反応機構を解明するために検討を加えた. Fromm は phenylmethanesulfonyl chloride (I) に亜鉛末を反応させて dibenzyl sulfone を得ている. Fromm の還元結果を著者の場合に当てはめてみると (1) 式の如き sulfone を中間体とする反応が予想される.

著者は赤磷及び水の存在で dibenzyl sulfone に少量のヨウ素を添加して 80° で還元を行つたが, dibenzyl sulfide (II) を捕捉できずに原料の回収に終つた. 従つて (1) 式の如き sulfone を中間体とする反応機構は妥当でないものと考えた. 次に反応機構の解明に資するために phenylmethanesulfonyl chloride (I) の酢酸溶液について著者法の還元を行い, 還元生成体を検索した. またこの還元で著者は水の使用量の如何によつて反応生成物の種類及び収量に変動を来すことを知つた. この結果を Table I に示す.

即ち赤磷 1 原子量に対し水 4 mol を使用する反応では dibenzyl sulfide (II), benzyl chloride (III), benzyl iodide (IV) 及び無水亜硫酸が捕捉され, 前記の計算量より過剰の水を使用するときは dibenzyl sulfide (II) が得られず, benzyl chloride (III) と無水亜硫酸が得られた. 以上の知見から著者は phenylmethanesulfonyl

1) 河原: 本誌 77, 963(1957).

Table I. Reduction Products of Phenylmethanesulfonyl Chloride in the Presence of Water of Theoretical Amount

Products	m.p. °C (b.p. °C/mm.)	Yield (%)
49	46
(54~56/4)
(64~66/4)	
SO ₂		

in the presence of water more than theoretical amounts.

(54~56/4)	80
SO ₂		

chloride (I) から dibenzyl sulfide (II) を生成する機構を Chart 1 の如く考えたい。即ち phenylmethanesulfonyl chloride の一部は一般 sulfonyl chloride の還元反応と同様に (2) 式の如く disulfide を經由して phenylmethanethiol (V) を生成することが考えられる。

他の一部は加熱の影響をうけ (3) 式の如き無水亜硫酸離脱反応を伴なつて benzyl chloride (III) を生成するものと考えられる。これは反応生成体中に benzyl chloride (III) 及び無水亜硫酸を得たことによつて実証された。benzyl chloride (III) はヨウ化水素酸と反応して benzyl iodide (IV) を生ずる。これは反応物中に benzyl iodide (IV) が得られたことによつて裏付けされた。ついで phenylmethanethiol (V) と benzyl iodide (IV) とが反応して dibenzyl sulfide (II) を生ずるものとする。 (2) 式を実証するために必要な disulfide を捕捉できなかつたが、これについては (3) 式の如き無水亜硫酸離脱反応によつてヨウ化水素酸の割合が増加するために還元反応が促進され中間生成の考えられる disulfide が速やかに thiol になるものと考えられる。そこで著者は phenylmethanethiol (V) と benzyl iodide (IV) から dibenzyl sulfide を生成するという想定を確認するために benzyl chloride (III) と phenylmethanethiol (V) とをエタノール中に加熱して dibenzyl sulfide (II) を少量 (約 2%) 得た。これに対して phenylmethanethiol (V) と benzyl iodide (IV) との縮合反応からは好収量 (50%) で dibenzyl sulfide (II) を得た。phenylmethanesulfonyl chloride (I) の還元反応では dibenzyl sulfide (II) の収量は計算値の 46% に達するもので、phenylmethanesulfonyl chloride (I) の還元反応では phenylmethanethiol (V) と benzyl iodide (IV) とが縮合して dibenzyl sulfide が生成すると考えるのが妥当であろう。この様な中間体に対する検討結果から著者の想定した phenylmethanesulfonyl chloride (I) より dibenzyl sulfide (II) を生成する機構は一応根拠があるものといふことができる。なお phenylmethanesulfonyl chloride の還元反応で加水量が計算量より多い場合に dibenzyl sulfide (II) 及び benzyl iodide (IV) が捕捉できなかつたのは、ヨウ化水素酸の濃度が希薄となり dibenzyl sulfide (II) を生成する還元反応及び benzyl iodide を生成する置換反応が困難となるため phenylmethanesulfonyl chloride の脱亜硫酸反応のみが進行するものと考えられよう。このように phenylmethanesulfonyl chloride (I) より dibenzyl sulfide を生成

する反応は水を計算量使用した場合にのみ進行することを明らかにし、またその反応機構についても推論を加えることができた。

実 験 の 部

Phenylmethanesulfonyl chloride の還元生成物 i) 計算量の水を用いた場合 赤燐 3.1 g, ヨウ素 0.6 g, 水 7.2 cc, 氷酢 30 cc の混合物を加温し、これに phenylmethanesulfonyl chloride 19 g を投入して約 1~2 時間加熱反応。この際亜硫酸特有の臭気を認めた。冷後反応混合物を氷水中に注入し、析出した油状物質をクロロホルムで抽出し、常法によりヨウ素、赤燐を除去した後塩化カルシウムで乾燥。クロロホルムを除去すれば残渣に結晶性物質と油状物質を得。これをエタノールに溶解し濃縮すれば mp 49° の dibenzyl sulfide 5 g を得。収率 46%。エタノール母液を完全に乾固し、残渣を減圧蒸留すれば bp₄ 54~56° の留分及び bp₄ 64~66° の留分を得。両者はジメチルアニリンと反応し前者よりは mp 110° の benzyl chloride のジメチルアニリン塩、後者から mp 160° の benzyl iodide のジメチルアニリン塩を得。

ii) 計算量より多量の水を用いた場合 i) と同様の処方により水 15 cc を用いて反応。i) と同様に亜硫酸ガスの発生を認めた。反応温度 90~100° で 1~2 時間反応させた後冷却し、反応物を氷水中に注入すると油状物質を析出。これをクロロホルムで抽出、常法により処理し十分に水洗した後乾燥し溶媒を留去、残渣を減圧蒸留すれば bp₄ 54~56° の benzyl chloride 10 g を得。収率 80%。ジメチルアニリン塩は mp 110°。

Dibenzyl sulfone の還元 赤燐 0.63 g, ヨウ素 0.15 g, 水 2 cc, 氷酢 20 cc の混合物を加温し、これに dibenzyl sulfone 6.2 g を投入し、90° に 2 時間加熱反応。冷後析出した結晶を母液し充分水洗後エタノールから再結晶、mp 151~152°。原料の dibenzyl sulfone と混融、融点降下なし。

Phenylmethanethiol と benzyl chloride との縮合反応 phenylmethanethiol 20 g, benzyl chloride 20 g, エタノール 30 cc の混合物を水浴中 1 時間加熱後エタノールを留去し、残渣をクロロホルムに溶解し、3% 水酸化ナトリウム溶液、次いで水洗乾燥、クロロホルムを回収し残渣の油状物質を減圧蒸留、bp₄ 55° の benzyl chloride (回収率 90%) と bp₄ 134~136° の dibenzyl sulfide 0.7 g を得。収率 2%。

Phenylmethanethiol と benzyl iodide の縮合反応 phenylmethanethiol 20 g, benzyl iodide 36 g, エタノール 30 cc の混合物を水浴中約 1 時間加温、エタノールを留去後残渣に水を加えて析出した結晶を母液、エタノールから再結晶すれば mp 49° の dibenzyl sulfide 17.2 g を得。収率 50%。

大日本製薬株式会社研究部