UDC 547.569.3.07

215. 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7報)

ヨウ素触媒の存在下で赤燐を用いるフェニルメタンスルホニルクロライドの
還元反応 その2

Kiyoshi Kawahara: Studies on Synthesis of Diaryl Disulfide. VII. Reduction
of Phenylmethanesulfonyl Chloride by Red Phosphorus in the Presence
of Iodine as a Catalyst. (2).

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

It had earlier been concluded⁴⁾ that the formation of dibenzyl sulfide from phenylmethanesulfonyl chloride by red phosphorus and iodine involved the formation of phenylmethanethiol by reduction. It was assumed that, if phenylmethanesulfonyl chloride is reduced to the thiol, addition of 4-nitrobenzyl chloride in the reaction system of phenylmethanesulfonyl chloride would afford a mixed-type sulfide, benzyl 4-nitrobenzyl sulfide, together with dibenzyl sulfide. The experiment, however, afforded only the symmetrical bis(4-nitrobenzyl) sulfide alone. The reason for this was clarified as follows: phenylmethanesulfonyl chloride is reduced to form phenylmethanethiol, as expected. On the other hand, 4-nitrobenzyl chloride added into this reaction system is changed to 4-nitrobenzyl iodide by hydriodic acid and the condensation of the thiol and the iodide results in the formation of a mixed-type benzyl 4-nitrobenzyl sulfide as an intermediate. This mixed-type sulfide undergoes substitution reaction with 4-nitrobenzyl iodide present in excess and the symmetrical bis(4-nitrobenzyl) sulfide is formed. This substitution is a new reaction in sulfide-type compounds.

(Received April 30, 1957)

著者は前報¹⁾でヨウ素触媒の共存下赤燐で phenylmethanesulfonyl chloride (I) を還元する場合に dibenzyl sulfide を生成する機構について推論を加えた。即ち phenylmethanesulfonyl chloride (I) は1部benzyl chloride を経由して benzyl iodide となり、他の1部は phenylmethanethiol (II) となり、次いで benzyl iodide と phenylmethanethiol とが相反応して dibenzyl sulfide を生成するものと考えた。この推論に関連して反応の中間体として (II) が生成するものとすれば 4-nitrobenzyl chloride (III) の如き核置換 benzyl chloride を共存させるならば混合型の benzyl 4-nitrobenzyl sulfide (IV) が得られる筈である。著者はこの様な見解の下に混合型 sulfide が得られるかどうかを知るために (I) に (III) の共存下でヨウ素触媒を添加し赤燐で還元する反応を検討した。本反応を行うに当つては phenylmethanesulfonyl chloride (I) に当 mol の (III) を加え約5倍量の氷酢に溶解し、他の実験条件は第1報²⁾に述べたところと同様にして反応を行つた。反応生成物を検索した結果予想された (IV) 及び dibenzyl sulfide が捕捉されずに bis(4-nitrobenzyl) sulfide (V) のみを得た。そこでこの反応機構を解明するために phenylmethanethiol (II) に 4-nitrobenzyl chloride を酢酸溶液中に於いて反応させたが原料の回収に終つた。次に (II) に 4-nitrobenzyl iodide (VI) を酢酸中で反応したところ (IV) が捕捉されずに (V) を得た。ここで (II) が (III) と酢酸中で反応しないにも拘わらず、元の還元反応で (V) を生成するのは反応液中で (III) がヨウ化水素酸と反応して 4-nitrobenzyl iodide (VI) となり、これが (I) から生成したのと考えられる (II) と反応して bis(4-nitrobenzyl) sulfide が生成するものと考えれば説明がつく筈である。なお (II) と (III) から (IV) を生成しないで bis(4-nitrobenzyl) sulfide (V) のみを生成する機構を説明するために benzyl 4-nitrobenzyl sulfide (IV) を作りこれに 4-nitrobenzyl iodide (VI) を反応させたところ benzyl 残基と 4-nitrobenzyl 残基とが置換されて (V) が生成することを認めた。この置換反応は 4-nitrobenzyl iodide の代りに 4-nitrobenzyl chloride (III) を使用する時には反応が行われないことを確めた。この様な知見を取まとめてもとの還元反応を考察すると次の様に説明することができる。

1) 河原: 本誌 77, 977(1952).

2) 河原: 本誌 77, 959(1957).

phenylmethanesulfonyl chloride (I) は還元されて (II) を生成し同時に 4-nitrobenzyl chloride (III) はヨウ化水素酸と反応して (VI) を生成する。ここで (II) と (VI) とが反応して仮定中間体として (IV) を生成し、これに再び (VI) が置換反応を行い結局 (V) を生ずるものと考えられる。この置換反応は sulfide 型化合物では未知の反応に属し少なからず興味があるものといえる。以上第6報及び第7報により phenylmethanesulfonyl chloride をヨウ素触媒の共存下赤燐で還元して dibenzyl sulfide を生成せしめる場合の可能な反応機構について推論することができた。

実験の部

4-Nitrobenzyl chloride の共存における phenylmethanesulfonyl chloride の還元 赤燐 0.8 g, 水 2 cc, 氷酢 20 cc の混合物にヨウ素 1.5 g を加え加温し、これに 4-nitrobenzyl chloride 4.3 g を添加し、攪拌し乍ら phenylmethanesulfonyl chloride (I) 4.9 g を加える。反応温度 90° で亜硫酸ガスの発生を認め、約2時間攪拌を続ける。冷後酢酸液を濾過し濾液に水を加え、クロロホルムで抽出、チオ硫酸ナトリウム水溶液、次いで水で充分洗浄乾燥後クロロホルムを留去、残渣は冷却すれば一部固化する。この結晶を濾取、エタノールで洗浄後酢酸エチルから再結晶、mp 158~159°, 黄色結晶 1.9 g を得。収率 50%。本品は硫黄を含有し Beilstein 反応陰性。C₁₄H₁₂O₄N₄S 計算値 C 55.26, H 3.93, N 9.21, S 10.52, 実験値 C 55.21, H 3.85, N 8.70, S 10.18。なお結晶を濾取したエタノール液を濃縮、残渣を減圧蒸留すれば次の留分を得。1) bp₄ 64°, 2) bp₄ 138~140°。1) は benzyl iodide でジメチルアニリン塩として確認、2) は Beilstein 反応を示す。エタノールから再結晶、mp 70° で原料の 4-nitrobenzyl chloride である。

4-Nitrobenzyl chloride (III) と phenylmethanethiol (II) との縮合 4-nitrobenzyl chloride 4.3 g, benzenemethanethiol 3 g, 氷酢 30 cc の混合物を 90° で2時間加熱反応し、冷後酢酸液を回収し、残渣を濾取、少量のエーテルで洗浄後乾燥すると mp 71° の結晶 4.27 g を得。本品は原料の 4-nitrobenzyl chloride (III) と混融、降下を認めず。回収率 99%。

4-Nitrobenzyl iodide (VI) と phenylmethanethiol (II) との縮合 (VI) 5.3 g, (II) 1.5 g, 氷酢 30 cc の混合物を温度 80~90° で2時間反応し、冷後酢酸液を濾過し、濾液に水を加えてクロロホルムで抽出、クロロホルム層を 2%水酸化ナトリウム液、次いで水で洗浄乾燥、クロロホルム残渣をエタノールから再結晶、mp 159° の黄色結晶 2.94 g を得。収率 80%。本品は phenylmethanesulfonyl chloride の還元で得た (V) と混融、融点降下せず。

Benzyl 4-nitrobenzyl sulfide (IV)³⁾ と 4-nitrobenzyl chloride との置換反応 (IV) 2.6 g, (III) 1.7 g, 氷酢 20 cc の混合物を 90° で3時間加熱反応し、冷後水で希釈し、エーテルで抽出するとエーテルの下層にエーテル不溶の物質が沈積。エーテル層は水洗乾燥後エーテル残渣を酢酸エチルから再結晶すれば mp 56~57° の原料 (IV) 2.5 g を回収。回収率 96%。エーテル不溶物質を濾取。本品は mp 71° (III) で収量 1.68 g。

Benzyl 4-nitrobenzyl sulfide (IV) と 4-nitrobenzyl iodide (VI) との置換反応 (IV) 2.6 g, (VI) 2.6 g, 氷酢 20 cc の混合物を 90° で3時間加熱反応。冷後析出した結晶を濾取し充分洗浄、酢酸エチルから再結晶、mp 158~159° の黄色結晶 3 g を得。収率 98.3%。本品は phenylmethanesulfonyl chloride の還元で得た (V) と混融、融点降下を認めず。結晶を濾別した濾液に水を加え、クロロホルムで抽出、水洗乾燥後クロロホルム残渣を減圧蒸留。bp₄ 68° の留分 2 g を得。本品は benzyl iodide でジメチルアニリン塩として確認。

大日本製薬株式会社研究部

3) C. G. Overberger, S. P. Ligthelm, E. A. Swire: J. Am. Chem. Soc. **72**, 2856(1950).