(昭和45年6月9日)

β, β -ジクロルビニルスルホンの合成と二, 三の反応

谷本重夫*・保田晋一**・岡野正弥*

Syntheses and some Reactions of β, β -dichlorovinyl Sulfones.

Shigeo TANIMOTO*, Shinichi YASUDA** and Masaya OKANO*

The syntheses and some reactions of β, β -dichlorovinyl sulfones were investigated. The condensation of arylsulfonyl chloride with vinylidene chloride followed by dehydrochlorination with the aid of triethylamine gave the following; β, β -dichlorovinyl-phenyl sulfone (mp 48~51°C), β, β -dichlorovinyl-*p*-tolyl sulfone (mp 50~53°C), β, β -dichlorovinyl-2,4-dimethylphenyl sulfone (mp 45~48°C) and β, β -dichlorovinyl-2,5-dimethylphenyl sulfone (mp 112~115.5°C).

The reaction of β, β -dichlorovinyl sulfone with aniline or with *p*-chloroaniline could be achieved, and the corresponding β, β -dianilinovinyl sulfone or β, β -di(*p*-chloroanilino) vinyl sulfone was prepared.

β, β -Di (*p*-nitrophenoxy) vinyl sulfone was also obtained by the reaction of β, β -dichlorovinyl sulfone with sodium *p*-nitrophenolate, suspended in dimethyl sulfoxide.

I. 緒 言

塩化ビニルや塩化ビニリデンの塩素が比較的反応性に乏しいのにくらべ、 β -クロルビニルケトンや β, β -ジクロルビニルケトンの塩素はアルコールやアミンと容易に反応することが知られており、むしろ塩素がカルボニル基に直接ついている場合に近い。たとえばつぎのような Searles ら¹⁾の研究をあげることができる。

カルボニル基とスルホニル基が似ているという点から考えて、 β -クロルビニルスルホンや β, β -ジクロルビニ

ルスルホンの末端塩素も同じく反応性に富むことは当然予想されることである。Friedel-Crafts 触媒を用いた塩化スルホニルと塩化ビニルの反応による β -クロルビニルスルホンの合成、さらにはそれとアルコールもしくはアミンとの反応については、すでに筆者ら²⁾が報告している。

しかし、 β, β -ジクロルビニルスルホンについての報告は今までにない。ここではその末端塩素が同じように反応性に富むかどうかを調べる目的で、先づ合成をおこない、つぎにえられたものについて若干の反応を試みた。すなわち、筆者らは Friedel-Crafts 触媒を用いた塩化スルホニルと塩化ビニリデンの反応をおこない β, β -トクロルエチルスルホンをえた。さらに、トリエチルアミンで脱塩化水素すると目的の β, β -ジクロルビニルスルホンになることを見出した。このものの2ヶ

* 京都大学化学研究所 ()

* The Institute for Chemical Research, Kyoto University ()

** 広栄化学工業株式会社 ()

** Koei Chemical Co. Ltd. ()

の末端塩素はアニリンと容易に反応して β, β -ジアニリノビニルスルホンになる。あるいはナトリウム-*p*-ニトロフェノレートとジメチルスルホキシド中で容易に反応して、 β, β -ジ(*p*-ニトロフェノキシ)ビニルスルホンになることがわかった。すなわち、予想通りに反応性に富むものであるという結果をえたので報告する。また、最後の反応の溶媒としてジメチルスルホキシドが効果的であるのも興味ある事実である。

II. 結果と検討

1. 塩化スルホニルと塩化ビニリデンの反応 塩化ビニリデンは塩化スルホニルに対し 3 mol 当量の過剰に用いてある。また、この反応において 50~60°C に 2.5 時間かきまぜ反応させる代りに、40~45°C に 5~6 時間かきまぜ反応させた場合はタールしかえられなかった。

表 2 $\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{CCl}_2$

Ar	再結晶溶媒	収率(%)	mp(°C)	元素分析		IR (cm ⁻¹)
				C(%)	H(%)	
C_6H_5	リグロイン	63	48~51*	41.06 40.53	2.59 2.55	1326
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	"	95	50~53	43.33 43.04	3.25 3.21	
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	"	95	45~48	45.23 45.23	3.93 3.80	1311
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	"	90	112~115.5	45.59 45.23	3.85 3.80	1305

* 文献値 mp 54~55°C⁴⁾

2. β, β -トリクロルエチルスルホンとトリエチルアミンの反応 えられたものはすべてリグロインで再結晶してあるが、粗製のままでもほとんど純粋な状態でえられた。

3. β, β -ジクロルビニルスルホンとアニリンの反応 アニリンとの反応生成物を表 3 に示す。この反応で水酸化ナトリウムを反応系に加えてもほぼ同じ結果であるが、過剰のアニリンが脱塩化水素剤の働きもかねている。 β, β -ジアニリノビニルフェニルスルホンの IR を図 1 に示す。

4. β, β -ジクロルビニルスルホンと *p*-クロルアニリンの反応 *p*-クロルアニリンとの反応生成物を表 4 に示す。この反応を

適当な溶媒、例えばベンゼン中でおこなってもよい。 β, β -ジ(*p*-クロルアニリノ)ビニル-*p*-トリルスルホンの IR を図 2 に示す。

5. β, β -ジクロルビニルスルホンとナトリウム-*p*-ニトロフェノレートの反応 ナトリウム-*p*-ニトロフェノレートとの反応生成物を表 5 に示す。 β, β -ジクロルビニルスルホンとメタノール、エタノール、フェノー

表 1 $\text{ArSO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$

Ar	再結晶溶媒	収率(%)	mp (°C)	元素分析		IR (cm ⁻¹)
				C(%)	H(%)	
C_6H_5	リグロイン	24	65~69* (bp 125~132°C/0.08 mmHg)	36.06 35.12	2.76 2.58	1321
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	"	21	53~55	37.29 37.59	3.02 3.15	
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	"	22	90~93	37.69 37.59	3.01 3.15	
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	リグロインさらに石油エーテル、リグロイン混合溶媒 (1:1 容積比)	37	98~99.5	39.77 39.82	3.55 3.68	1319
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	リグロイン	14	141.5~143	39.99 39.82	3.71 3.68	1317

* フェニル- β, β -トリクロルエチルスルホンは蒸留してえた、() 内は bp を示す。留出物をリグロインで再結晶した。このものは既知化合物で、文献値 mp 72~73°C³⁾。

表 3 $\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Ar	再結晶溶媒	収率(%)	mp (°C)	元素分析 { 分析値 計算値			IR (cm ⁻¹)		
				C(%)	H(%)	N(%)	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{SO_2}
C_6H_5	エタノール	45	160~163	68.09 68.55	5.23 5.18	7.78 7.99	3450	1650	1308
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	"	46	180~182	68.63 69.21	5.53 5.53	7.50 7.69	3440	1652	1312
CH_3 - - CH_3	"	47	182~184.5	69.02 69.82	5.91 5.86	7.16 7.40	3420	1640	1305
"	47	122.5~125	69.28 69.82	5.84 5.86	7.19 7.40	3450	1644	1310

図 1 β, β -ジアニリノビニルフェニルスルホンの IR (Nujol)表 4 $\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{matrix}$

Ar	再結晶溶媒	収率(%)	mp (°C)	元素分析 { 分析値 計算値			IR (cm ⁻¹)		
				C(%)	H(%)	N(%)	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{SO_2}
C_6H_5	エタノール	57	192~193.5	57.52 57.29	3.65 3.85	6.74 6.68	3480	1658	1308
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	"	43	234.5~236.5	59.64 58.20	4.89 4.19	5.76 6.46	3440	1652	1315
CH_3 - - CH_3	"	89	197.5~199	59.07 59.06	4.52 4.51	6.14 6.26	3460	1650	1309
"	90	170~172	58.85 59.06	4.45 4.51	6.06 6.26	3450	1648	1308

図 2 β, β -ジ(*p*-クロルアニリノ)ビニル-*p*-トリルスルホンの IR (Nujol)

ル, *p*-ニトロフェノールを加熱するだけでは反応はうまくおきなかった。また, ジメチルスルホキシドを溶媒にした反応でも, ナトリウムメチラート, ナトリウムエチラート, ナトリウムフェノラートが相手では, 結晶性

の化合物の単離に成功しなかった。また, β, β -ジ(*p*-ニトロフェノキシ)ビニル-2,4-ジメチルフェニルスルホンの IR を 図 3 に示す。

表 5 $\text{ArSO}_2\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \end{matrix}$

Ar	再結晶溶媒	収率(%)	mp (°C)	元素分析 (分析値/計算値)			IR (cm ⁻¹)			
				C(%)	H(%)	N(%)	$\nu_{\text{C-O-C}}$	ν_{NO_2}	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{SO_2}
C ₆ H ₅	ベンゼン	36	180.5~182.5	54.29 54.30	3.13 3.19	6.26 6.33	1080	1525	1634	1320
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	"	55	202.5~205	55.16 55.26	3.51 3.53	6.01 6.13	1080	1523	1631	1317
"	84	179~182	55.92 56.17	3.83 3.85	5.91 5.95	1058	1530	1640	1307
"	86	171.5~173	56.45 56.17	3.85 3.85	5.80 5.95	1054	1520	1629	1305

図 3 β, β' -ジ(*p*-ニトロフェノキシ)ビニル-2,4-ジメチルフェニルスルホンの IR (Nujol)

III. 実験

1. *p*-トルエンスルホクロリドと塩化ビニリデンの反応 塩化メチレン 50 ml に *p*-トルエンスルホクロリド 9.6 g (0.050 mol) および塩化アルミニウム 7.3 g (0.055 mol) を加え、塩化アルミニウムが完全に溶解したのをたしかめたのち、外部から冷却したかきまぜ式オートクレーブに仕込み、さらに塩化ビニリデン 14.6 g (0.151 mol) を加えて、50~60°C に 2.5 時間 かきまぜ反応させた。反応後、多量の氷水に加え、塩化メチレンで抽出、塩化メチレン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧で塩化メチレンおよび過剰の *p*-トルエンスルホクロリドを留去し、残留をとった。

2. 2,5-ジメチルフェニル- β, β' -トリクロルエチルスルホンとトリエチルアミンの反応 2,5-ジメチルフェニル- β, β' -トリクロルエチルスルホン 1.0 g (0.0033 mol) をベンゼン 30 ml にとかし、これにトリエチルアミン 0.6 g (0.0059 mol) をベンゼン 10 ml にとかした溶液を加え、そのまま 0.5~1 時間かきまぜた。反応後、多量の希塩酸に加えてよくかきまぜ、水層が酸性であるのをたしかめてからベンゼン層をとり、これを十分水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ベンゼンを留去して残留をとった。

3. β, β' -ジクロルビニルフェニルスルホンとアニリンの反応 β, β' -ジクロルビニルフェニルスルホン

0.3 g (0.0013 mol) とアニリン 5 g (0.054 mol) を冷却しながら混合し、室温にもどしてから 3 時間かきまぜた。さらに、100°C に 5~6 時間加熱しかきまぜ反応させた。反応後、多量の炭酸ナトリウム水溶液に加えてからエーテル抽出、エーテル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルおよび過剰のアニリンを留去し、残留をエタノールで再結晶した。

4. β, β' -ジクロルビニル-*p*-トリルスルホンと *p*-クロルアニリンの反応 β, β' -ジクロルビニル-*p*-トリルスルホン 0.2 g (0.00080 mol) と *p*-クロルアニリン 2 g (0.016 mol) を混合し、100°C に加熱すると溶解するので、そのまま 5~6 時間加熱反応させた。反応後、多量の炭酸ナトリウム水溶液に加え、エーテル抽出。エーテル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルおよび *p*-クロルアニリンを減圧留去し、残留をエタノールで再結晶した。

5. β, β' -ジクロルビニル-2,4-ジメチルフェニルスルホンとナトリウム-*p*-ニトロフェノラートの反応 *p*-ニトロフェノール 0.9 g (0.0065 mol) を水酸化ナトリウム 0.3 g (0.0075 mol) を含む水溶液 200~300 ml にとかし、蒸発皿上で蒸発乾燥してナトリウム-*p*-ニトロフェノラートをつくった。このもの 0.3 g (0.0019 mol) と β, β' -ジクロルビニル-2,4-ジメチルフェニルスルホン 0.2 g (0.00075 mol) をジメチルスルホキシド 20 ml にとかし、室温で 24 時間かきまぜ反応させた。反応後、多量の水に加え、クロロホルムで抽出。クロロホルム溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去し、残留をベンゼンから再結晶した。

文献

- 1) S. Searles, *J. Org. Chem.* **32** 2611, 2655 (1967)
- 2) 谷本, 黒崎, 小田, 有合化 **26** 361 (1968)
- 3) M. Asscher, D. Vofsi, A. Katchalsky, *Belg. P.* 654,544; *Chem. Abst.* **65** 5404 (1966)
- 4) W.E. Parham, S.H. Groen, *J. Org. Chem.* **30** 3181 (1965)