

1,1-ジクロロ-2-メチル-2-フェニルスルホニルシクロプロパン 誘導体のナトリウムアルコキッドによる開環

梶返 昭二*・松本 五郎**・西田 晶子*
藤崎 静男*

Ring Opening of 1,1-Dichloro-2-methyl-2-
phenylsulfonylecyclopropane Derivatives with Sodium Alkoxide

Shoji KAJIGAESHI, Goro MATSUMOTO, Akiko NISHIDA
and Shizuo FUJISAKI

Abstract

Oxidations of 1,1-dichloro-2-methyl-2-phenylmercaptocyclopropane derivatives [15] - [20] with hydrogen peroxide in acetic acid gave the corresponding 1,1-dichloro-2-methyl-2-phenylsulfonylecyclopropane derivatives [1] - [6]. Reactions of [1] - [6] with sodium methoxide in methanol or sodium ethoxide in ethanol under reflux gave a mixture of phenylsulfinic acid and unstable compounds such as acetyleneketals and ketoacetylenes as ring opening products. Reactions of both trans- and cis-1,1-dichloro-3-phenyl-2-phenylsulfonylecyclopropane with sodium methoxide in methanol gave same cis-1,1-dimethoxy-3-phenyl-2-phenylsulfonylecyclopropane [30], respectively. The above reaction mechanism was also discussed.

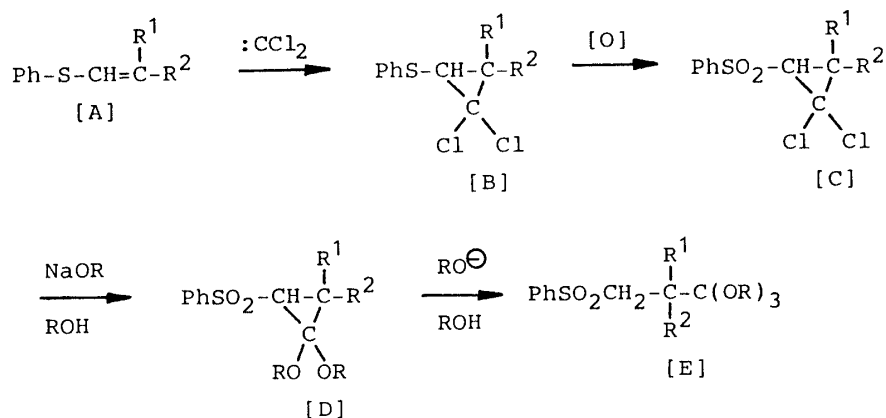
1. 緒 言

エノールエーテルとジクロロカルベンとの反応で得られる1,1-ジクロロシクロプロパン誘導体の開環反応については、すでに Parham¹⁾や Skattebø²⁾らにより報告され、さらに綜説³⁾もなされている。我々もまた、2,2-ジクロロシクロプロピルフェニルスルフィド類のt-ブチルアルコール中カリウムt-ブトキッドや、ピリジンなどの塩基による開環反応でフェニルメルカプト基をもつエンイン体、ブタジエン体、アレン体などが生成することを報告した⁴⁾。さらにまた、Scheme 1 に示すように、フェニルメルカプト基が結合しているオレフィン炭素に1ケのHをもつビニルスルフィド類 [A] に、

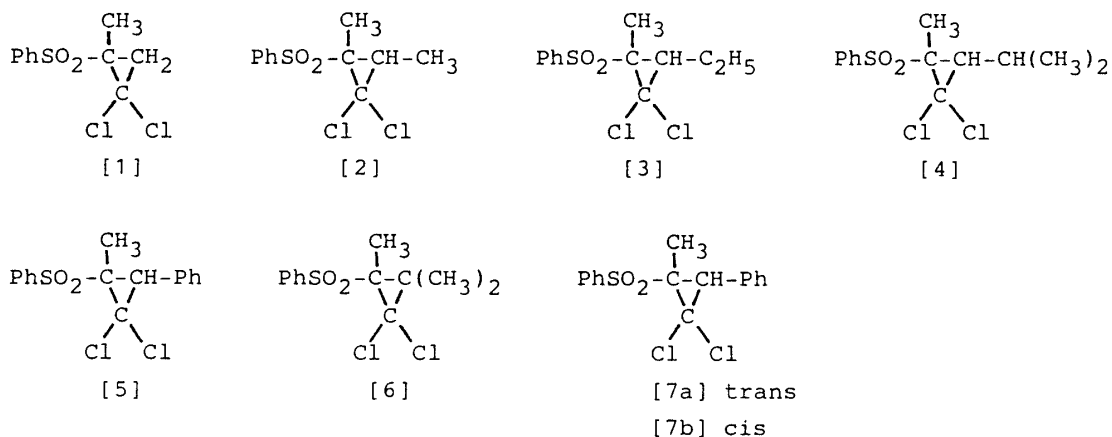
ジクロロカルベンが付加した2,2-ジクロロシクロプロピルフェニルスルフィド類 [B] を、酸化して得られる1,1-ジクロロ-2-フェニルスルホニルシクロプロパン類 [C] は、アルコール中アルコキッドによりシクロプロピルケタール [D] を与え、[D] はさらにアルコキッドにより、安定なオルソエステル [E] へ変換できることを報告した⁵⁾。このたび我々は、上記誘導体 [C] に類似の、フェニルメルカプト基が結合した炭素にメチル基をもついくつかの1,1-ジクロロ-2-メチル-2-フェニルスルホニルシクロプロパン誘導体 [1]—[6] (Scheme 2) を合成し、これらのアルコール中アルコキッドによる開環反応をおこなったところ、誘導体 [C] の場合とは全く異った反応がおこって、フェニルメルカプト基の脱離した種々の不飽和化合物が生成したので、これらの結果を報告する。さらにまた、誘導体 [C] の一種である1,1-ジクロロ-3-フェニル-2-フェニルスルホニルシクロプロパンの trans 体 [7a], cis 体 [7b] の両異性

* 工業化学科

** 大学院工業化学専攻(現, 化成オプトニクス棟)



Scheme 1



Scheme 2

体を単離し、これらをメタノール中ナトリウムメトキシドで処理したところ、興味ある結果が得られたので、併せて報告する。

2. 結果と考察

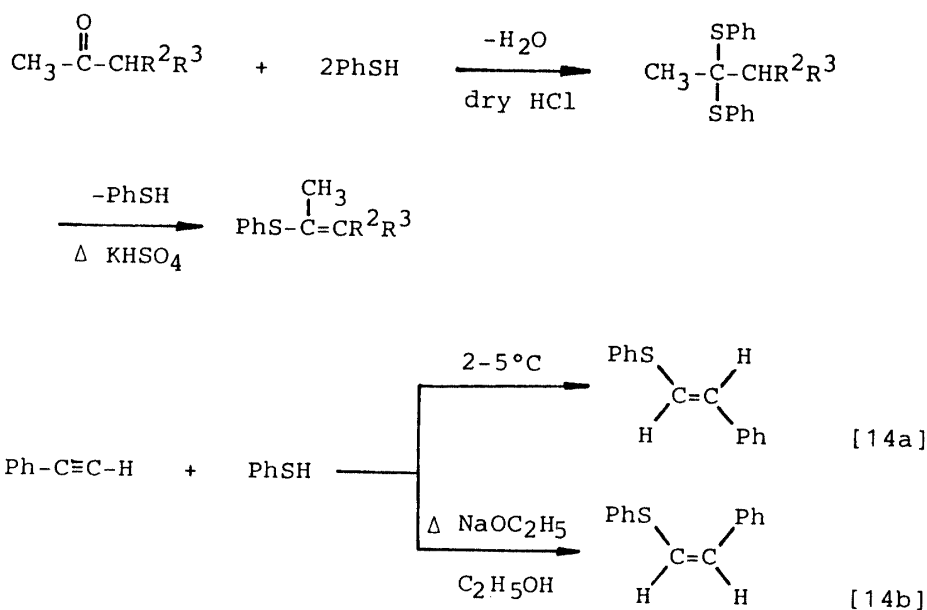
2.1 α , β -不飽和スルフィド類の合成

化合物 [1]—[6] の合成出発物質である α , β -不飽和スルフィド類 [8]—[13] は、常法によりアルキルメチルケトンとチオフェノールとの混合物に乾燥 HCl を通じて得られるチオケタールに、加熱下 KHSO_4 を作用させて合成した (Scheme 3)。また冷却下フェニルアセチレンにチオフェノールを作用させて trans-フェニル ω -スチリルスルフィド [14a] を、エタノール中ナトリウムメトキシドを用い、加熱下フェニルアセチレ

ンとチオフェノールを作用させて cis-フェニル ω -スチリルスルフィド [14b] を合成した。得られた α , β -不飽和スルフィド類の沸点, 融点, 収率などを Table 1 に示し, 新規化合物 [10]—[12] のスペクトルデータを Table 2 に示す。

2.2 1,1-ジクロロ-2-フェニルメルカプトシクロプロパン誘導体の合成

常法⁴⁾により, 化合物 [8]—[14] に, オレフィンに含まない石油エーテル中トリクロロ酢酸エチルとナトリウムメトキシドから発生するジクロロカルベンを付加させて, 1,1-ジクロロ-2-フェニルメルカプトシクロプロパン類 [15]—[21] を, それぞれ合成した。得られた化合物の沸点, 融点, 収率などを Table 3 に示し, 新規化合物 [17], [18], [19] および [21] のスペク



Scheme 3

Table 1 Syntheses of α , β -unsaturated sulfides $\text{Ph}-\text{S}-\overset{\text{R}^1}{\text{C}}=\text{CR}^2\text{R}^3$

Compd.	R ¹	R ²	R ³	Yield(%)	Bp°C/mmHg(Mp)
[8] ⁴⁾	CH ₃	H	H	67	90-95/12
[9] ^{4)a)}	CH ₃	H	CH ₃	94	81-84/3
[10] ^{a)}	CH ₃	H	C ₂ H ₅	84	125-132/19-27
[11] ^{a)}	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	48	98-104/4-5
[12] ^{a)}	CH ₃	H	Ph	70	128-140/3-5×10 ⁻²
[13] ^{a)}	CH ₃	CH ₃	CH ₃	68	114-116/7
[14a] ⁶⁾ (trans)	H	H	Ph	91	163-168/4
[14b] ⁷⁾ (cis)	H	H	Ph	94	(39-42)

a) A mixture of cis and trans isomers.

Table 2 Spectral data of [10]—[12]

Compd.	¹ H NMR (CCl ₄) : δ (ppm)	IR(neat) cm ⁻¹
[9]	0.99(3H, t, J=8Hz, CH ₃ -CH ₃), 1.82 and 1.83 (3H, two s, CH ₃ -C=), 1.98-2.48(2H, m, CH ₂ -CH ₃), 5.53-5.80(1H, m, =CH-), 6.20-7.30(5H, m, H _{arom.})	2920, 1730 (CH ₃) 1635 (C=C)
[11]	0.98(6H, d, J=7Hz, CH(CH ₃) ₂), 1.81(3H, s, CH ₃ -C=), 2.27-3.10(1H, m, CH(CH ₃) ₂), 5.34- 5.58(1H, m, =CH-), 6.84-7.20(5H, m, H _{arom.})	2910, 1370 1355 (CH ₃)
[12]	0.89 and 0.98(3H, two s, CH ₃), 6.59(1H, s, =CH-), 7.00-7.48(10H, m, H _{arom.})	1368 (CH ₃) 1610 (C=C)

トルデータを Table 4 に示す.

を Table 6 に示す.

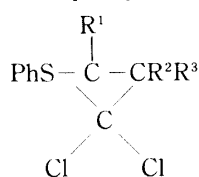
2.3 1,1-ジクロロ-2-フェニルメルホニルシクロプロパン誘導体の合成

1,1-ジクロロ-2-フェニルメルカプトシクロプロパン誘導体〔15〕—〔21〕を酢酸にとかし、過酸化水素(30%)を加え、加熱して酸化させた。1,1-ジクロロ-2-フェニルメルホニルシクロプロパン体〔1〕—〔7〕がそれぞれ固体として得られた。合成した化合物の融点、収率を Table 5 に示し、スペクトルデータ並びに元素分析値

2.4 化合物〔1〕—〔7〕のアルコール中アルコキシドとの反応

ナトリウムアルコキシドのアルコール溶液に化合物〔1〕—〔7〕を加え、加熱還流した。〔1〕および〔6〕ではメタノール中ナトリウムメトキシドと長時間加熱還流させても、原料回収にとどまった。〔1〕や〔2〕のエタノール中ナトリウムエトキシドとの反応や、〔3〕—〔5〕のメタノール中ナトリウムメトキシドとの反応では、

Table 3 Syntheses of 1,1-dichloro-2-phenylmercaptocyclopropanes.



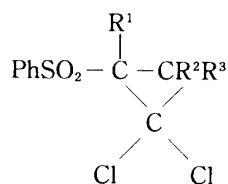
Compd.	R ¹	R ²	R ³	Yield (%)	Bp°C/mmHg(Mp)
〔15〕 ⁴⁾	CH ₃	H	H	90	70-73/10 ⁻³
〔16〕 ^{4)a)}	CH ₃	H	CH ₃	73	90-92/10 ⁻²
〔17〕 ^{a)}	CH ₃	H	C ₂ H ₅	73	92/9.5x10 ⁻²
〔18〕 ^{a)}	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	92	96-110/0.12-0.24
〔19〕 ^{a)}	CH ₃	H	Ph	85	—
〔20〕 ⁴⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	74	85-87/5x10 ⁻³
〔21a〕(trans)	H	H	Ph	45	(59-60)
〔21b〕(cis)	H	H	Ph	75	(72.5-73)

a) A mixture of cis and trans isomers.

Table 4 Spectral data of 〔17〕, 〔18〕, 〔19〕 and 〔21〕.

Compd.	¹ H NMR (CCl ₄) : δ(ppm)	IR(neat) cm ⁻¹
〔17〕	1.31-1.92(6H, m, CH-C ₂ H ₅), 1.46 and 1.63 (3H, two s, PhS-C(CH ₃)-), 6.84-7.40(5H, m, H _{arom.})	2920, 2900, 2835 1374 (CH ₃)
〔18〕	0.79-2.2(11H, m, CH-CH(CH ₃) ₃), 1.45 and 1.60 (3H, two s, PhS-C(CH ₃)-), 6.77-7.3(5H, m, H _{arom.})	2930, 2850 1370(CH ₃)
〔19〕	1.60 and 1.85(3H, two s, PhS-C(CH ₃)-), 2.82 and 2.92(1H, two s, Ph-CH-), 6.90-7.78(10H, m, H _{arom.})	2940, 2890 1375(CH ₃)
〔21a〕	2.80(1H, d, J=8Hz, Ph-CH), 3.17(1H, d, J=8Hz, PhS-CH-), 6.95-7.40(10H, m, H _{arom.})	
〔21b〕	3.18(1H, d, J=11.5Hz, Ph-CH-), 3.23(1H, d, J=11.5, PhS-CH-), 6.97-7.40(10H, m, H _{arom.})	

Table 5 Syntheses of 1,1-dichloro-2-phenylsulfonylcyclopropanes.



Compd.	R ¹	R ²	R ³	Yield(%)	Mp(°C)
[1]	CH ₃	H	H	91	94-95
[2] ^{a)}	CH ₃	H	CH ₃	82	94-96
[3] ^{a)}	CH ₃	H	C ₂ H ₅	86	86-87
[4] ^{a)}	CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	72	91-93
[5] ^{a)}	CH ₃	H	Ph	59	172-129
[6]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	92	110-112.5
[7 a](trans)	H	H	Ph	97	133-134.5
[7 b](cis)	H	H	Ph	98	191-193

a) A mixture of cis and trans isomers.

Table 6 Spectral data and elemental analytical values of [1]-[7].

Compd.	¹ H NMR (CCl ₄) : δ(ppm)	IR(nujol) cm ⁻¹	Found(Calcd.) C(%) H(%)
[1]	1.60 and 1.73(1H, two d, J=8Hz, CH(H)-), 2.56 and 2.69(1H, two d, J=8Hz, CH(H)-), 1.67(3H, s, CH ₃), 7.44-8.20(5 H, m, H _{arom.})	1320, 1310 1140 (SO ₂)	45.28 3.79 (45.30 3.80)
[2]	1.50-1.94(4H, m, CH-CH ₃), 1.75 (3H, s, PhSO ₂ -C(CH ₃)-), 7.40-8.11(5H, m, H _{arom.})	1320, 1310 1140(SO ₂)	47.52 4.54 (47.32 4.33)
[3]	1.15 and 1.28(3H, two t, J=8Hz, CH ₂ CH ₃), 1.54 and 1.65(3H, two s, PhSO ₂ -C(CH ₃)-), 1.78-2.81(3H, m, CH-CH ₂ -CH ₃), 7.80-8.42(5H, m, H _{arom.})	1315, 1140 1105(SO ₂)	49.14 4.82 (49.15 4.81)
[4]	1.36-1.40(6H, m, CH(CH ₃) ₂), 1.52 and 1.66(3H, two s, PhSO ₂ -C(CH ₃)-), 2.27 and 2.58(1H, two d, J=11Hz, CH-), 2.71-3.02(1H, m, CH(CH ₃) ₂), 7.75-8.48(5H, m, H _{arom.})	1303, 1140 (SO ₂)	50.94 5.13 (50.82 5.24)
[5]	1.51 and 1.95(3H, two s, PhSO ₂ -C(CH ₃)-), 3.43 and 4.24(1H, two s, CH-Ph), 7.53-8.81(10H, m, H _{arom.})	1315, 1300 1135(SO ₂)	56.13 3.92 (56.31 4.13)
[6]	1.33 and 1.37(6H, two s, C(CH ₃) ₂), 1.83(3H, s, PhSO ₂ -C(CH ₃)-), 7.20-7.84(5H, m, H _{arom.})	1315, 1158, (SO ₂)	49.31 4.78 (49.15 4.81)
[7a]	3.45(1H, d, J=8Hz, PhCH-), 3.82(1H, d, J=8Hz, PhSO ₂ -CH-), 7.04-7.40(10H, m, H _{arom.})	1325, 1150 (SO ₂)	54.81 3.48 (55.06 3.70)
[7b]	3.44(1H, d, J=12Hz, PhCH-), 3.60(1H, d, J=12Hz, PhSO ₂ -CH-), 7.28-8.10(10H, m, H _{arom.})	1325, 1150 (SO ₂)	55.40 3.52 (55.06 3.70)

ベンゼンスルフィニル酸の脱離を経た反応生成物を得た。生成物の多くは不安定で、主としてIR, ^1H NMRなどのスペクトルデータによりそれらの構造を推定した。結果を Table 7 にまとめて示し、また生成物の得られる反応機構を Scheme 4 に示した。

例えば Scheme 4 に示すように、化合物〔1〕はエタノール中ナトリウムエトキシドと長時間反応させると、ベンゼンスルフィニル酸 (PhSO_2H) を脱離してシクロプロペン体〔G〕 ($\text{R}'=\text{H}$) となり、このものの二重結合にエタノールが付加した中間体〔H〕より Cl^- が脱離して開環し、エトキシ基の付加と脱 HCl 反応が引き続きおこって〔I〕となり、さらに〔I〕の脱 HCl によって3,3-ジエトキシ-1-ブチン²⁾〔22〕が生成する。化合物〔2〕では、エトキシドイオンにより $\text{Ph-SO}_2\text{H}$ が脱離して得られる中間体〔G〕 ($\text{R}'=\text{CH}_3$) より、化合物〔1〕の場合と同じステップで得られるケタール〔J〕から、酸による脱アルコールでアセチルメチルアセチレン〔23〕の生成が説明される。化合物〔3〕や〔4〕のメトキシドとの反応では、上記ケタール体やケトアセチレン体のほか、不安定なシクロプロペノン体の生成を、それらのIRスペクトルから推定した。

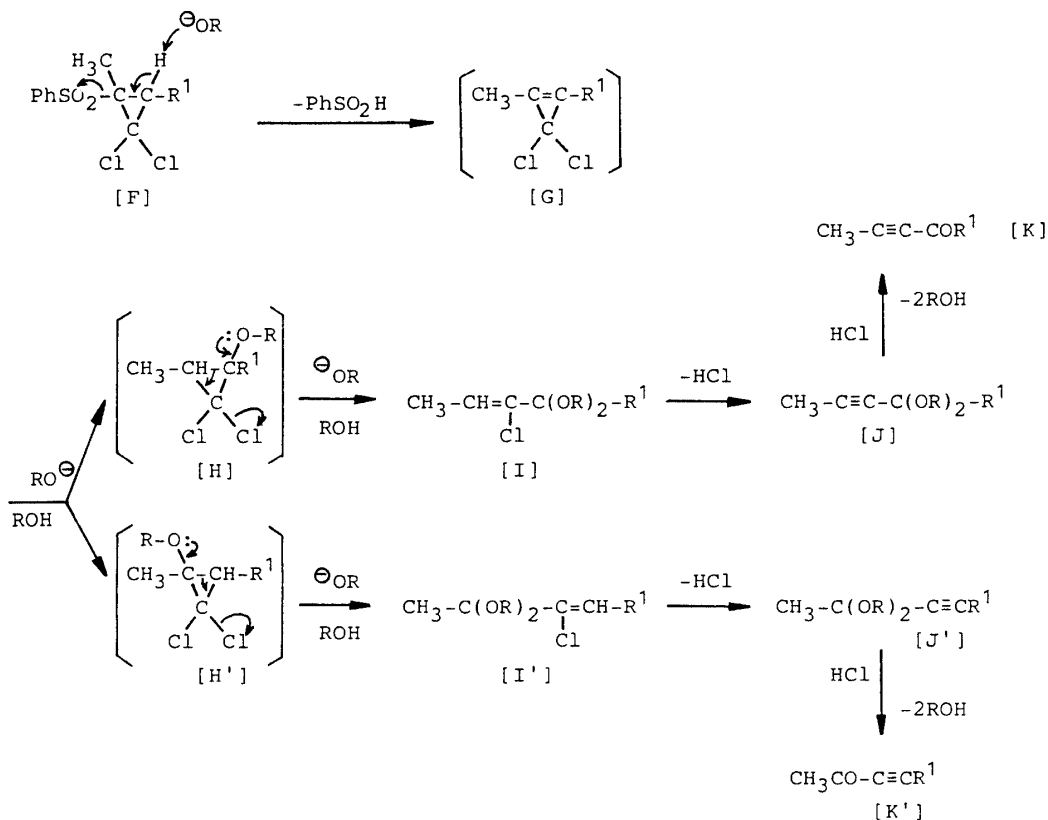
化合物〔7a〕および〔7b〕は Scheme 1 に示した誘導

体〔C〕のアナログで、これらをメタノール中ナトリウムメトキシドと加熱下反応させると、どちらからも cis 体の1,1-ジメトキシ-3-フェニル-2-フェニルスホニルシクロプロパン〔30〕が生成した (Scheme 5)。

〔7a〕および〔7b〕から、共に cis 体のシクロプロピルケタール〔30〕が得られる機構を、Scheme 6 で説明した。なお、〔7a〕および〔7b〕の混合物をエタノール中ナトリウムエトキシドと加熱還流したところ、エチル α -フェニル- β -フェニルスホニルプロピオネート〔33〕が定量的に得られた。これは Scheme 5 に示すように、一旦生成したケタール〔31〕がさらにアルコールキッドにより開環してオルトエステル体〔32〕となり、〔32〕より2分子のエタノールが脱離して〔33〕へ変化したものとして説明できる。

2.5 化合物〔30〕の酸による加水分解

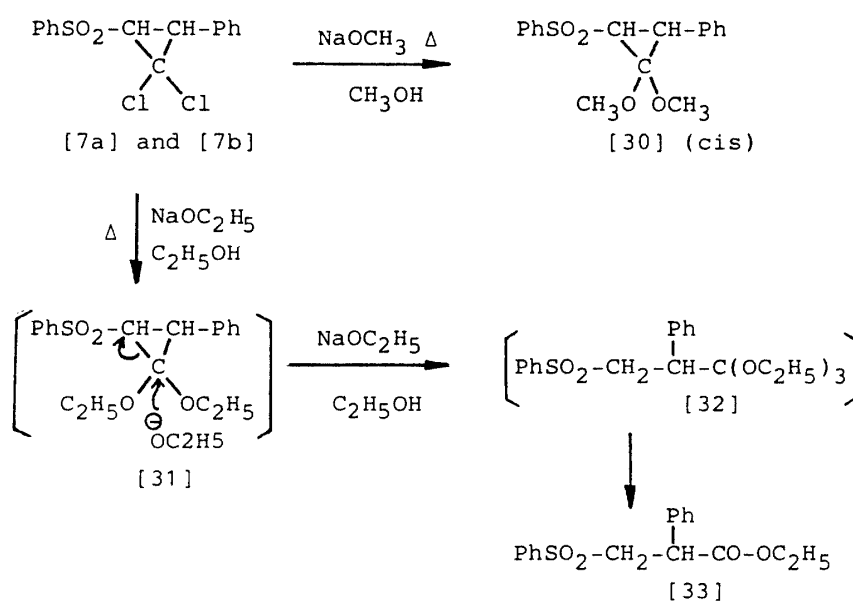
〔30〕はメタノール中室温で塩酸により容易に加水分解されて開環し、定量的にメチル α -フェニル- β -フェニルスホニルプロピオネート〔34〕を与えた。反応式を Scheme 7 に示す。



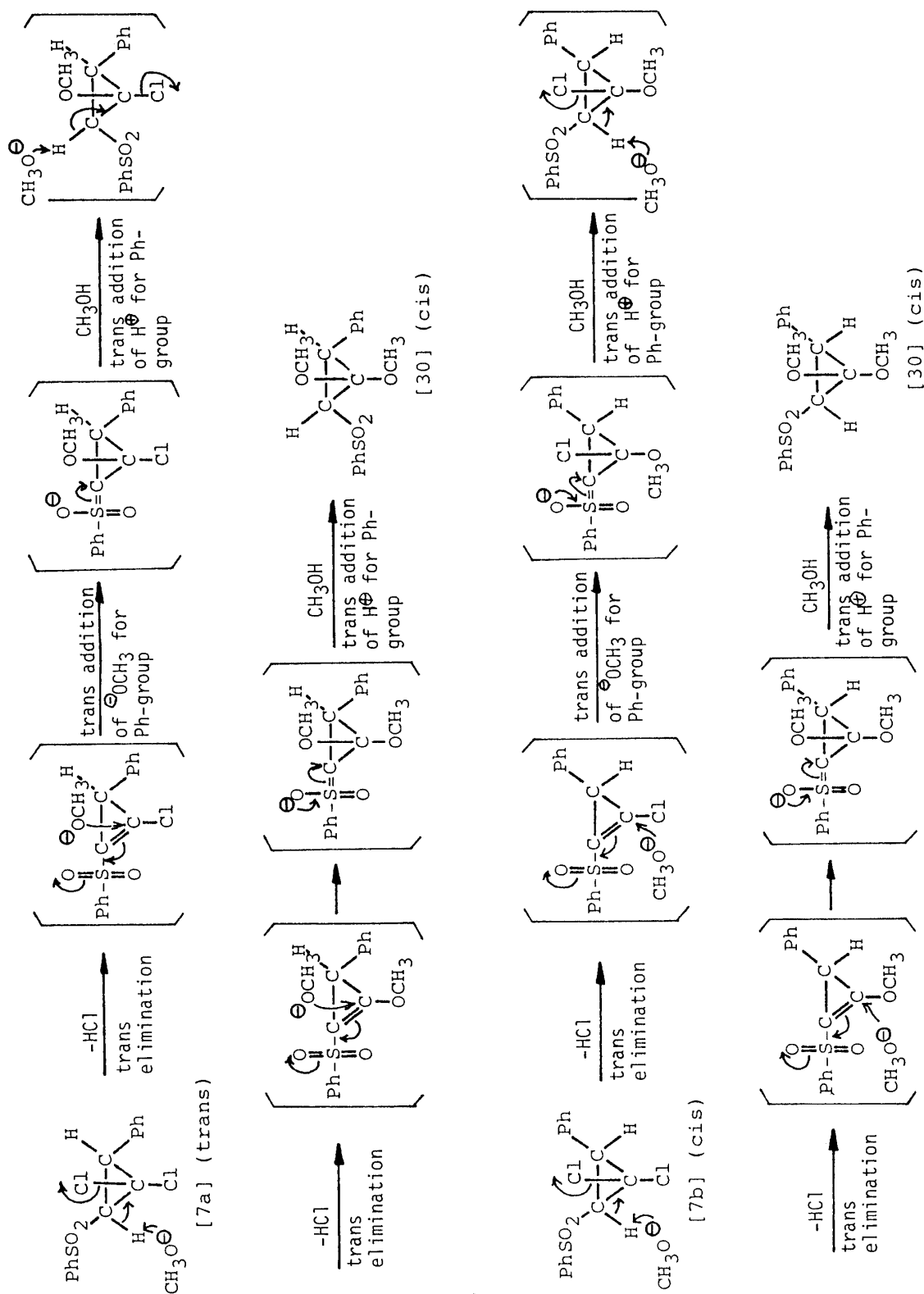
Scheme 4

Table 7 Reaction of 1,1-dichloro-2-phenylsulfonylcyclopropanes with sodium alkoxide.

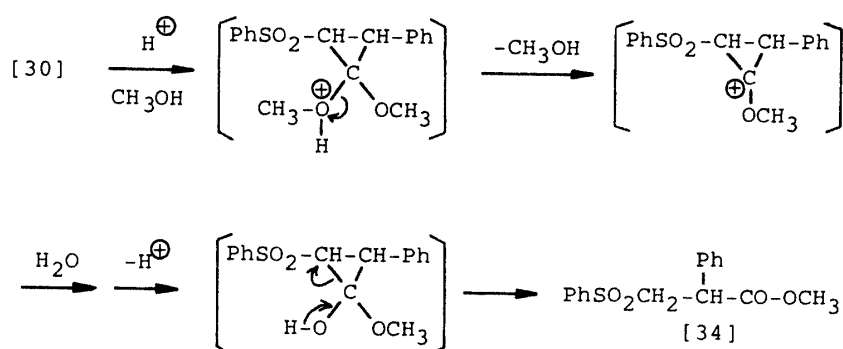
Sul- fone	Sodium alkoxide (ROH)	Reaction conditions		Product
		time (h)	temp. (°C)	
[1]	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	19	reflux	recovered starting material
[2]	NaOC ₂ H ₅ (C ₂ H ₅ OH)	20	reflux	PhSO ₂ H CH ₃ C(OC ₂ H ₅) ₂ -C≡CH [22]
	NaOC ₂ H ₅ (C ₂ H ₅ OH)	16	reflux	PhSO ₂ H CH ₃ -C≡C-CO-CH ₃ [23], Unknown comp.
[3]	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	22	reflux	PhSO ₂ H CH ₃ -C≡C-C(OCH ₃) ₂ -C ₂ H ₅ [24] CH ₃ -C(OCH ₃) ₂ -C≡C-C ₂ H ₅ [25]
	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	22	reflux	PhSO ₂ H CH ₃ -C≡C-C(OCH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂ [26] CH ₃ -C≡C-CO-CH(CH ₃) ₂ [27]
[5]	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	20	reflux	PhSO ₂ H CH ₃ -C(OCH ₃) ₂ -C≡C-Ph [28] CH ₃ -CO-C≡C-Ph [29]
	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	91	reflux	recovered starting material
[7a] (trans)	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	6	reflux	
[7b] (cis)	NaOCH ₃ (CH ₃ OH)	4	reflux	(cis) [30]



Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7

3. 実験

¹HNMR スペクトルは日本電子 MH-100型により、TMS を内部標準として測定した。IR スペクトルは日本分光 IRA-1型を用いて測定した。元素分析値は柳本 MT-2型を用いておこなった。融点はすべて補正していない値である。

3.1 2-フェニルメルカプト-2-ペンテン〔10〕

α 、 β -不飽和スルフィドの合成の代表例として〔10〕の合成について述べる。メチルプロピルケトン (60g, 0.7mol) とチオフェノール (153.5g, 1.4mol) の混合物を氷冷下で攪拌しておき、これに塩化水素ガスを通じた。この場合混合物の温度は20°C まで上昇する。1h 塩化水素ガスを通じたのち室温で一昼夜攪拌した。ついでこの混合物に KHSO₄ を加え水流ポンプで引きながら、あらかじめ氷冷し攪拌しておいた NaOH 水溶液中へ留出させた。留出物とアルカリ水溶液の混合物をベンゼンで抽出し、そのベンゼン溶液を MgSO₄ で乾燥させ、濃縮し、生成物を蒸留した。bp125—132°C /19—27 mmHg, 106(84%)。¹HNMR および IR データは Table 2 に示す。

3.2 1,1-ジクロロ-3-エチル-2-メチル-2-フェニルメルカプトシクロプロパン〔17〕

1,1-ジクロロ-2-フェニルメルカプトシクロプロパン誘導体合成の代表例として〔17〕の合成について述べる。窒素気流中、化合物〔10〕(44.5g, 0.25mol)、n-ヘキサン (200ml) およびナトリウムメトキッド (20.3g, 0.38mol) の混合物を氷冷下攪拌しておき、この冷溶液にトリクロロ酢酸エチル (71.8g, 0.38mol) を1h かけて滴下した。ついでこの反応物を冷時2h 攪拌した

のち、室温で一昼夜攪拌した。内容物を水中にあげ、有機層を分けとり、水層はエーテルで抽出した。両者を一緒にして MgSO₄ で乾燥し濃縮した。残留物を蒸留して〔15〕を得た。bp92°C /9.5×10⁻²mmHg, 47.5g (73%)。スペクトルデータは Table 4 に示した。

3.3 1,1-ジクロロ-2-メチル-2-フェニルスルホニルシクロプロパン〔1〕

1,1-ジクロロ-2-フェニルスルホニルシクロプロパン誘導体合成の代表例として〔1〕の合成について記述する。〔15〕(9.3g, 0.04mol)、酢酸 (80ml)、および過酸化水素水 (30%, 23g) の混合物を攪拌下70—75°C で2h 反応させた。反応物を冷し水中へ添加すると固体が得られる。このものをエタノールから再結晶した。無色結晶、mp94—95°C, 9.6g (91%)。スペクトルデータ並びに元素分析結果を Table 6 に示した。

3.4 〔1〕のエタノール中ナトリウムメトキッドによる開環

ナトリウム (1.4g, 0.06gatm) をエタノール (80ml) にとかしてナトリウムメトキッドを調製した。この温エタノール溶液に〔1〕(5.3g, 0.02mol) を加え、混合物を20h 加熱還流した。反応物を水中へ添加し、エーテルで2度抽出した。水層を蒸発皿上で蒸発乾固させると固体が残る。このものを少量の希塩酸で処理してベンゼンスルフィニル酸 (PhSO₃H) を得た。2.4g (82.5%)、mp82—83°C, IR (nujol) : 1080cm⁻¹ (SO₂)。上記エーテル抽出液のエーテル層は MgSO₄ で乾燥したのち分留管を付けて濃縮し、ついで残留物を水流ポンプで蒸留した。留出物 : bp73—74°C /60mmHg, 1.0g (32%) このものは IR や¹HNMR スペクトルから、3,3-ジエトキシ-1-ブチン⁸⁾〔22〕と同定した。IR (neat) ; 3260 (≡C-H), 2110 (C≡C), 1220—1050cm⁻¹ (C-O-C)。

^1H NMR (CCl_4) ; δ 1.15 (6H, t, $J=12\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.51 (3H, s, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.33 (1H, s, $\equiv\text{C}-\text{H}$), 3.55 (4H, q, $J=12\text{Hz}$, CH_2-CH_3).

3.5 [2] のエタノール中ナトリウムエトキシドによる開環

上記3.4と同じ操作で [3] のナトリウムエトキシドによる開環反応をおこなった。得られた生成物を示す。PhSO₂H : 70.4%。アセチルメチルアセチレン⁸⁾[23] : bp58—68°C/40mmHg, 61%。IR(neat) ; 2970, 2920, 1360 (CH_3), 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1675 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR (CCl_4) ; δ 2.00 (3H, s, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 2.21 (3H, s, $\text{CO}-\text{CH}_3$)。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン : 黄色針状晶, mp150°C。

他に bp69—78°C/40mmHg の無色液体を得たが、構造不明である。

3.6 [3] のメタノール中ナトリウムメトキシドによる開環

上記3.4と同じ操作で [3] のナトリウムメトキシドによる開環反応をおこなった。得られた生成物を示す。PhSO₂H : 75%。4,4-ジメトキシ-2-ヘキシン [24] : bp40—43°C/10mmHg。IR(neat) ; 2900, 2790, 1362 (CH_3), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1138, 1085 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。 ^1H NMR (CCl_4) ; 1.2 (3H, t, $J=8\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.46 (3H, s, $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), 2.25 (2H, q, $J=8\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.20 (6H, s, OCH_3)。2,2-ジメトキシ-3-ヘキシン [25] : bp53—54°C/9mmHg。IR(neat) ; 2900, 2790, 1362 (CH_3), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1138, 1085 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。 ^1H NMR (CCl_4) ; δ 0.93 (3H, t, $J=8\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.69 (2H, q, $J=8\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.90 (3H, s, CH_3-C), 3.20 (6H, s, OCH_3)。なお蒸留残渣に僅かながら、1-エチル-2-メチルシクロプロペンと思われる不安定な油状物質が見出された (IR(neat) ; 1845 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$))。

3.7 [4] をメタノール中ナトリウムメトキシドによる開環

上記3.4と同じ操作で [4] をナトリウムメトキシドで処理した。得られた生成物を示す。PhSO₂H : 80%。5-メチル-4,4-ジメトキシ-2-ヘキシン [26] と 2-メチル-4-ヘキシン-3-オン [27] との混合物 : bp65—73.5°C/24mmHg。[26] ; IR(neat) ; 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2980, 1360 (CH_3), 1145, 1105 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。[27] ; IR(neat) ; 1718 ($\text{C}=\text{O}$)。なお蒸留残渣に1-イソプロピル

2-メチルシクロプロペンと思われる不安定な油状物質が見出された (IR(neat) ; 1845 ($\text{C}=\text{O}$), 1638 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$))。

3.8 [5] のメタノール中ナトリウムエトキシドによる開環

得られた生成物を示す。PhSO₂H : 75%。3,3-ジメトキシ-1-フェニル-1-ブチン [28] とアセチルフェニルアセチレン [29] との混合物 : bp42—52°C/0.03mmHg。[28] ; IR(neat) ; 2280 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2940, 1374 cm^{-1} (CH_3)。[29] ; IR(neat) 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1710 $^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$)。

3.9 [6] のメタノール中ナトリウムエトキシドによる開環の試み

[6] (5.9g, 0.02mol) を、ナトリウム (1.4g, 0.06 g_{atm}) とメタノール (70ml) とから得られたナトリウムメトキシドのメタノール溶液と90h加熱還流したが、5.8g (98%) の [6] を回収した。

3.10 [7a] のメタノール中ナトリウムメトキシドとの反応

ナトリウム (8.05g, 0.35g_{atm}) をメタノール (40ml) にとかしてナトリウムメトキシドを調製した。このメタノール溶液に [7a] (1.63g, 0.05mol) を加え 6 h 加熱還流した。反応物を水中へ添加し、得られた白色結晶をろ別し水洗した。この結晶をベンゼン—石油ベンジンから再結晶して、cis-1,1-ジメトキシ-3-フェニル-2-フェニルスルホニルシクロプロパン [30] を得た。mp116—118°C, 1.38g (98%)。IR (nujol) ; 1300, 1140 cm^{-1} (SO_2)。 ^1H NMR (CDCl_3) ; δ 3.20 (6H, s, OCH_3), 3.70 (1H, d, $J=12\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{CH}-$), 3.84 (1H, d, $J=12\text{Hz}$, $\text{PhSO}_2-\text{CH}-$), 7.08 (5H, s, Ph), 7.20—7.70 (5H, m, $\text{Ph}-\text{SO}_2$)。

分析値 C64.15%, H5.83%

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ としての計算値 C64.13%, H5.70%

3.11 [7b] のメタノール中ナトリウムメトキシドとの反応

上記3.10と同じ操作で [7b] をメタノール中ナトリウムメトキシドと反応させた。生成物として白色結晶を得た。mp116—118°C, 93%。このものは3.10で得た [30] と混融一致した。

3.12 [7a], [7b] の混合物のエタノール中ナトリウムエトキシドとの反応

ナトリウム(0.7g, 0.03gatom)とエタノール(130ml)にとかしてナトリウムメエキシドを調製した。このエタノール溶液に[7a], [7b]の混合物(3.27g, 0.01mol)を加え, 4 h 加熱還流した。反応物を水中へ添加し, エーテルで抽出し, このエーテル溶液を濃縮した。残留物を減圧蒸留してエチル α -フェニル- β -フェニルスルホニルプロピオネート[33]を得た。bp190—191°C/0.09mmHg, 3.2g (97%)。IR(nujol); 1300, 1140 (SO₂), 1725cm⁻¹ (C=O)。¹HNMR(CDCl₃); δ 1.10 (3H, t, J=7Hz, CH₂-CH₃), 3.24—3.54 (1H, m, Ph-CH-), 3.84—4.32 (4H, m, PhSO₂-CH₂- and -CH₂-CH₃), 7.16 (5H, s, Ph), 7.30—7.94 (5H, m, Ph-SO₂-)。

分析値 C64.20%, H5.61%

C₁₇H₁₈O₄S としての計算値 C64.13%, H5.70%

3.13 [30] のメタノール中酸による開環

[30] (0.2g, 0.63mmol) のメタノール (20ml) 溶液に濃塩酸 (1 ml) を加え, 室温で 2 h 攪拌した。ついでこれを濃縮し, 残留物をエーテルで抽出した。エーテル溶液を MgSO₄ で乾燥したのちエーテルを留去した。得られた結晶をシクロヘキサンから再結晶してメチル α -フェニル- β -フェニルスルホニルプロピオネート[34]を得た。mp86—88°C, 0.18g(98%)。IR(nujol); 1300, 1140 (SO₂), 1725cm⁻¹ (C=O)。¹HNMR(CDCl₃);

δ 3.36 (1H, t, J=8Hz, Ph-CH-), 3.60 (3H, s, OCH₃), 3.96—4.20 (2H, m, CH₂-CH-), 7.20 (5H, s, Ph-), 7.40—8.00 (5H, m, Ph-SO₂-)。

分析値 C62.76%, H5.34%

C₁₀H₁₆O₄S としての計算値 C63.14%, H5.30%

参考文献

- 1) W. E. Parham, R. W. Soeder, and R. M. Dodson. J. Am. Chem. Soc. **84**, 1755 (1962).
- 2) L. Skattabø, J. Org. Chem., **31**, 1554 (1966).
- 3) W. E. Parham, and E. E. Schweizer, "Organic Reactions," Vol. 13, p.55 (1963).
- 4) W. E. Parham, S. Kajigaeshi, and S. H. Groen, Bull. Chem. Soc. Jpn., **45**, 509 (1972).
- 5) W. E. Parham, W. D. McKown, V. Nelson, S. Kajigaeshi, and N. Ishikawa, J. Org. Chem., **38**, 1361 (1973).
- 6) L. I. Smith and H. R. Daris, Jr., J. Org. Chem., **15**, 824 (1950).
- 7) W. E. Truce and V. V. Badiger, J. Org. Chem., **29**, 3278 (1964).
- 8) E. A. Braude, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, and J. B. Toogood, J. Chem. Soc., **1949**, 607.

(平成元年 4 月 14 日受理)