

テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-) によるスルフィド類の酸化反応

Oxidation of Sulfides with Tetraalkylammonium Dichlorobromate(1-)

根来 武司 神西 健 根来 志帆
Takeshi NEGORO Ken ZINZAI Shiho NEGORO

前田 路代 飯干 笑加 辻本 千恵
Michiyo MAEDA Emika IIBOSHI Chie TSUJIMOTO

綾部 美希 松本 篤 松岡 寛子 中村 文子
Miki AYABE Atsusi MATSUMOTO Hiroko MATSUOKA Fumiko NAKAMURA

2007年10月4日受理

Abstract

The oxidation of aliphatic sulfides with a nearly equimolar amount of tetrabutylammonium (or benzyltrimethylammonium) dichlorobromate(1-) in aqueous sodium hydroxide and dichloromethane, in aqueous acetic acid, or in aqueous pyridine gave the corresponding sulfoxides in good yields. Meanwhile, the reaction of aromatic sulfides such as diphenyl sulfide and thianthren depends on the oxidation methods and reaction conditions. The reaction of benzyl phenyl and dibenzyl sulfide in aqueous acetic acid gave the corresponding sulfoxides with a small amount of cleavage products of the C-S bond. The reaction of benzyl phenyl sulfide in aqueous sodium hydroxide and dichloromethane gave the brominated sulfones.

1. 緒言

スルフィド類のスルホキシドへの選択的な酸化反応は、有機合成にとって非常に重要なものである。古くからよく使用されている酸化剤として、過酸化水素および過酸化物¹⁾、ピリジン中のクロム酸²⁾、二酸化マンガ²⁾、四酢酸鉛³⁾等が挙げられる。

一方、ハロゲン類も酸化剤としてよく使用され、亜臭素酸ナトリウム⁴⁾、過ヨウ素酸ナトリウム⁵⁾、臭素ービス(トリブチルスズ)オキシド⁶⁾、次亜塩素酸 *t*-ブチル⁷⁾、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロマイド⁸⁾等が報告されている。

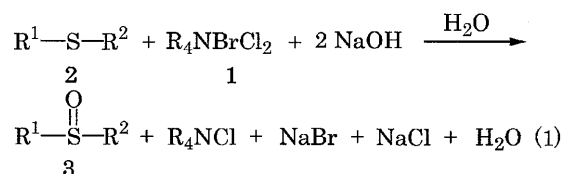
しかしながら、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)によるスルフィド類の酸化については報告されていない。著者らは先にテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)によるヒドロキノ⁹⁾ン類及びアルコール類の酸化反応について研究し、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)は、有効な酸化剤であることを報告した⁹⁾。そこで本報では、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート(1-)と有機化合物の反応に関する研究の一環として、スル

フィド類の酸化反応について報告する¹⁰⁾。

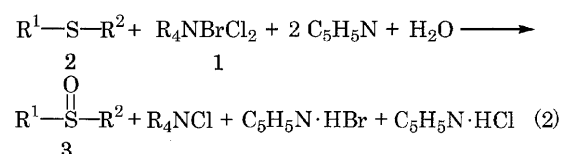
2. 結果および考察

テトラブチルアンモニウムジクロロブロメート(1-) (**1a**)およびベンジルトリメチルアンモニウムジクロロブロメート(1-) (**1b**)と脂肪族スルフィド(**2**)との反応を、次に示す3種の異なる実験条件下で行った(式1、2、3)。

(A)水酸化ナトリウム-水系での反応



(B)ピリジン-水系での反応



(C)酢酸-水系での反応

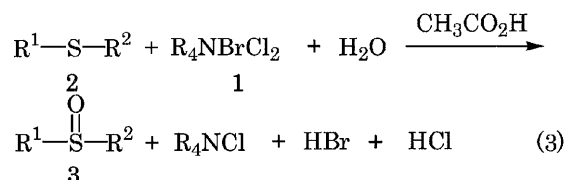


表1に示すように、水酸化ナトリウム-水系(実験方法A)、ピリジン-水系(実験方法B)および酢酸-水系(実験方法C)いずれにおいても、高収率でスルホキシド(3)を与えた。

表1. R₄NBrCl₂(1)によるスルフィド類(2)の酸化

原料	実験方法 ^{a)}	反応時間/h	生成物(3)の収率(%) ^{b)}
[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₂ S (2a)	A	2.5	3a 62 ^{c)}
[(CH ₃) ₃ C] ₂ S (2b)	A	2.0	3b 27 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₅] ₂ S (2c)	B	1.6	3c 66 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₅] ₂ S (2c)	C	1.6	3c 99 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₆] ₂ S (2d)	A	1.0	3d 83 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₆] ₂ S (2d)	B	48	3d 98 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₆] ₂ S (2d)	C	0.03	3d 98 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₆] ₂ S (2d)	B	2.6	3d 88 ^{d)}
[CH ₃ (CH ₂) ₆] ₂ S (2d)	C	0.03	3d 91 ^{d)}
[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₂ S (2e)	B	30	3e 96 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₂ S (2e)	C	0.5	3e 98 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₁] ₂ S (2f)	A	2.5	3f 80 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₁] ₂ S (2f)	B	24	3f 81 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₁] ₂ S (2f)	C	2.0	3f 87 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₅] ₂ S (2g)	A	2.0	3g 86 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₅] ₂ S (2g)	B	24	3g 84 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₅] ₂ S (2g)	C	2.0	3g 98 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₇] ₂ S (2h)	A	2.5	3h 94 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₇] ₂ S (2h)	B	24	3h 93 ^{c)}
[CH ₃ (CH ₂) ₁₇] ₂ S (2h)	C	2.0	3h 97 ^{c)}
CH ₃ (CH ₂) ₇ SCH ₃ (2i)	A	3.0	3i 83 ^{c)}
CH ₃ (CH ₂) ₇ SCH ₃ (2i)	B	3.0	3i 34 ^{c)}
CH ₃ (CH ₂) ₇ SCH ₃ (2i)	C	0.3	3i 58 ^{c)}

a) 実験の項参照 b) 単離収率

c) 反応試薬: (C₄H₉)₄NBrCl₂ (1a)d) 反応試薬: PhCH₂N(CH₃)₃BrCl₂ (1b)

一般に、ピリジン-水系では、反応が遅く、長い反応時間が必要であった。酸化剤として1aおよび1bいずれを用いても、スルホキシド(3)の収率に影響を与えなかった。以上のように著者等のスルフィドのスルホキシドへの酸化剤は、臭素や塩素のように扱いにくく危険性のある物質でなく、安定な固体であり、反応の進行に従って橙色から無色になることより、反応の終点が明白で、非常に良好であることが明らかになった。

表2に示すように、ジフェニルスルフィド(2j)のピリジン-水系における1aによる酸化は、定量的な収率でジフェニルスルホキシド(3j)を与えた。ピリジン-水系においては、ジフェニルスルホキシド(3j)と1aの反応は起こらず、ジフェニルスルホン(4j)が得られなかった。このことはピリジン-水系においては1aの酸化力が弱く、スルホキシドをスルホンに酸化する能力を持たないことを示している。水酸化ナトリウム-水系での反応は、ジフェニルスルホキシド(3j)を与えたが、さらに酸化されたジフェニルスルホン(4j)が副生成物として得られた。このように、ジフェニルスルフィド(2j)と1aの反応においては、使用する塩基に生成物が依存する。

表2. ジフェニルスルフィド(2j)と1aの塩基-水系での反応

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph}_2\text{S} + (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2 \longrightarrow \\
 \text{2j} \quad \quad \quad \text{1a} \\
 \text{Ph}_2\text{S} + \text{Ph}_2\text{SO} + \text{Ph}_2\text{SO}_2 \\
 \text{2j} \quad \quad \quad \text{3j} \quad \quad \quad \text{4j}
 \end{array}$$

実験条件	2j	3j	4j
ピリジン-水(単離収率)		97%	
NaOH-水(GLC分析)	44%	48%	8%

表3. ジフェニルスルフィド(2j)と1aの酢酸-水系での反応^{a)}

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph}_2\text{S} + (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2 \xrightarrow{\text{AcOH}\cdot\text{H}_2\text{O}} \\
 \text{2j} \quad \quad \quad \text{1a} \\
 \text{Ph}_2\text{S} + \text{Ph}_2\text{SO} + \text{Ph}_2\text{SBr} + \text{BrPh}_2\text{S} \\
 \text{2j} \quad \quad \quad \text{3j} \quad \quad \quad \text{5j} \quad \quad \quad \text{6j}
 \end{array}$$

実験条件	2j	3j	5j	6j
室温, 48h	10%	72%	18%	—
70°C, 7h	42%	54%	1%	3%

a) 生成物分布は混合物のガスクロマトグラフ分析により決定

酢酸-水系での反応は、上の表3に示すように室温では、副生成物として一臭素置換された(*p*-プロモフェニル)フェニルスルフィド(5j)を与え、70°Cでは、二臭素置換されたビス(*p*-プロモフェニル)スルフィド(6j)を与えた。70°Cでの反応は、室温での反応とは異なり、出発物質のジフェニルスルフィド(2j)がかなり回収された。

これらの結果を明らかにするために、ジフェニルスルホキシド(3j)の1aによる酸化を85°Cの温度条件下で行った(表4)。ジフェニルスルホキシド(3j)が還元

されたジフェニルスルフィド(2j)がかなり生成した。等モルの反応では、反応時間を長くするとジフェニルスルホキシド(3j)が減少し、還元されたジフェニルスルフィド(2j)が増加した。また、1aのモル数を増加させると、ジフェニルスルホキシド(3j)が酸化されたジフェニルスルホン(4j)が生成した。

表4. 85°Cでの3jと1aの酢酸-水系での反応^{a)}

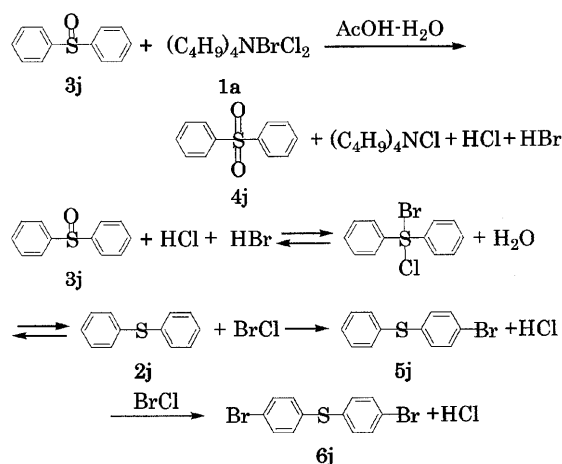
<chem>c1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccccc2</chem> (3j) + <chem>(C4H9)4NBrCl2</chem> (1a)		$\xrightarrow[85^\circ\text{C}]{\text{AcOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}$				
モル比 (1a/3j)	反応時間 (h)	2j	3j	4j	5j	6j
1	48	34	24	23	13	6
1	100	46	15	22	11	6
2	48	7	7	72	4	10
2	100	3	3	69	11	14
3	48	0	1	87	1	11
3	100	0	0	86	1	13

a) 生成物分布は混合物のガスクロマトグラフ分析により決定

一般に、スルホキシドの酸触媒下でのラセミ化反応および酸素交換反応の反応機構は明らかにされている¹¹⁾。1aによるジフェニルスルホキシド(3j)の酸化反応において、競争的に起こるジフェニルスルフィド(2j)への還元反応も同様な機構で進行するものと考えられる。

次の図1に示すように、酢酸水溶液中でジフェニルスルホキシド(3j)が1aと反応し、ジフェニルスルホン(4j)を生成する。この反応で発生する塩化水素、及

図1. ジフェニルスルホキシド(3j)の1aによる還元反応と臭素置換反応の機構



び臭化水素が3jと反応し、スルフィド(2j)と塩素および臭素の結合した中間体を生成する。次に、この中間体が分解し2jと塩化臭素が生成する。生成した塩化臭素と2j間の芳香族親電子置換反応の結果、臭素置換生成物5j及び6jが生成すものと考えられる。

表5. 種々の条件下におけるチانسレン(2k)と1aとの反応^{a)}

実験条件	2k	3k	4k	5k	6k
1 ^{b)} ピリジン(10cm ³) 水(20cm ³) 室温, 72h	—	96%	—	—	—
2 ピリジン(10cm ³) 水(20cm ³) 60°C, 24h	—	98%	1%	—	—
3 90%酢酸水溶液 (20 cm ³) 85°C, 150h	52.1%	0.3%	—	47.0%	0.6%
4 70%酢酸水溶液 (30 cm ³) 室温, 240h	38%	48%	14%	—	—
5 ^{c)} 70%酢酸水溶液 (30 cm ³) 60°C, 144h	—	50%	50%	—	—
6 ^{d)} 50%酢酸水溶液 (30 cm ³) 80°C, 408h	—	17%	83%	—	—

a) 生成物分布は混合物のガスクロマトグラフ分析により決定
b) 単離収率 c) 2k=1mmol, 1a=2.6mmol d) 2k=1mmol, 1a=2.2mmol

上の表5に示すように、チانسレン(2k)の1aによるピリジン-水中での反応は、室温では定量的にチانسレン5-オキシド(3k)を与えたが、60°Cでの反応ではチانسレン5、10-ジオキシド(4k)が少量(約1%)生成した。90%酢酸水溶液中では3kはほとんど生成せず、臭素化物(5k)が主生成物であった。この臭素化物の生成機構は上に述べたジフェニルスルフィド(2j)の酢酸水溶液中での反応と同様であると考えられる。一方、水の量を増加させた70%酢酸水溶液中での反応では、3kおよび4kが得られ、臭素化物が得られなかった。このように、生成物は酢酸中の水の量に依存する。2倍モル以上の1aによる反応ではチانسレン5、10-ジオキシド(4k)が主生成物であった。

表6に示すように、ベンジルフエニルスルフィド(2l)と1のピリジン-水系での反応

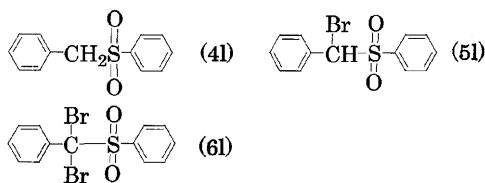
2l	1	3l
<chem>c1ccc(cc1)CS(=O)c2ccccc2</chem>	<chem>R4NBrCl2</chem>	<chem>c1ccc(cc1)CS(=O)c2ccccc2</chem>
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2$ (1a)		78%
$\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{BrCl}_2$ (1b)		77%

1)と1a及び1bの反応は、ピリジン-水系では好収率でスルホキシド(31)を与えた。

表7. ベンジルフェニルスルフィド(21)と1aの水酸化ナトリウム-水系での反応^{a)}

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2 \xrightarrow{\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}$	
21	1a
モル比	生成物分布
1a/21	21 + 31 + 41 + 51 + 61
1.1	87.5 1.6 0 5.2 5.7
2.1	37.1 29.4 0 18.7 14.8

a) 生成物分布は混合物のガスクロマトグラフ分析により決定



上の表7に示すように、水酸化ナトリウム-水系の反応ではスルホキシド(31)の収率が低くベンジル位の炭素が臭素化された化合物(51および61)を与えた。ベンジルフェニルスルフィド(21)に対して1aの使用量(約2倍モル)を増加させると51および61の生成量が増加した。

これらの臭素化物の生成過程を検討する目的で、同実験条件下でベンジルフェニルスルホキシド(31)と1aの反応を行った(表8)。生成物はベンジルフェニル

表8. ベンジルフェニルスルホキシド(31)と1aの水酸化ナトリウム-水系での反応^{a)}

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2 \xrightarrow{\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}$	
31	1a
モル比	生成物分布
1a/31	41 + 51 + 61
2.0	31.0 69.0 0
3.0	3.5 2.8 93.7

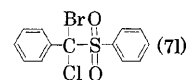
a) 生成物分布は混合物のガスクロマトグラフ分析により決定

スルホン(41)と臭素化されたスルホン(51および61)であり、臭素化物は反応系で生成したスルホン(41)から生成していることは明らかである。1aの31に対するモル数を増加させると良好な収率で二臭化物(61)が単離された。

表9. ベンジルフェニルスルホン(41)と1aの水酸化ナトリウム-水系での反応^{a)}

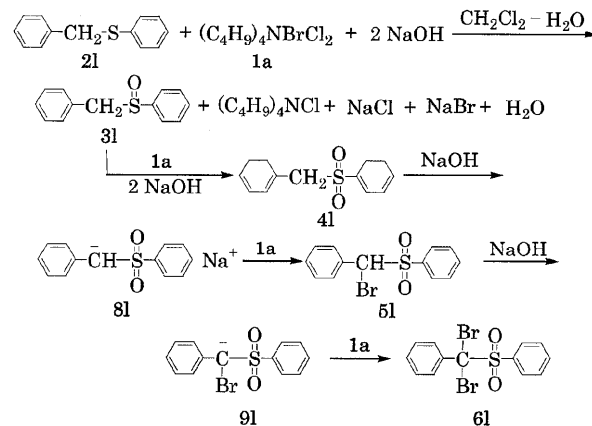
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_5 + (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2 \xrightarrow{\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}$	
41	1a
モル比	生成物分布
1a/41	41 + 51 + 61
1.0	19.0 81.0 0
3.0	0 0 100

a) 生成物分布は混合物のガスクロマトグラフ分析により決定



上の表9に示すように、スルホン(41)と1aの反応を水酸化ナトリウム-水系で行った。1aとスルホン(41)を等モルで反応させると高収率で一臭素置換されたスルホン(51)が得られた。さらにスルホン(41)を3倍モルの1aと反応させると、定量的に二臭素置換されたスルホン(61)が得られた。また、この反応においては臭素と塩素が置換した化合物(71)が質量分析で確認された。以上の結果より、水酸化ナトリウム-水系におけるベンジルフェニルスルフィド(21)と1aの反応において生成する臭素化物(51および61)の生成機構は次のように説明される(図2)。ベンジルフェ

図2. 水酸化ナトリウム-水系におけるベンジルフェニルスルフィド(21)と1a反応において生成する臭素置換体の生成機構



ニルスルフィド(21)が1aによって酸化され、ベンジルフェニルスルホキシド(31)が生成し、さらに31が酸化されスルホン(41)が生成する。生成したスルホン(41)のベンジル位の水素の酸性度が高いので、反応系内に存在する水酸化物イオンによってベンジル位の水素が引き抜かれ、中間体81で示される炭素陰イオンが生成する。この中間体(81)が1aと反応し(α-プロモベンジル)フェニルスルホン(51)と塩化ナトリウムを与える。このようにして生成した51のベンジル位の水素がさらに反応系内に存在する水酸化物イオンに引き抜かれ、中間体91で示される炭素陰イオンが生成し、

9**l**が**1 a**と反応して(α 、 α' -ジプロモベンジル)フェニルスルホン(6**l**)と塩化ナトリウムを与える。

90%酢酸水溶液中の**1 a**と**2 l**の反応は、70%収率でスルホキシド(3**l**)を与えたが、副生成物として、炭素-硫黄結合が開裂して生成した、ベンジルアルコール、塩化ベンジル、臭化ベンジル、酢酸ベンジル、およびベンジルアルコールが**1 a**によって酸化されたベンズアルデヒドが、¹H-NMR、¹³C-NMRおよびガスクロマトグラフによって確認された(表10)。同様に、水の濃度を高めた70%酢酸水溶液中の反応も好収率でスルホキシドを与えたが、炭素-硫黄結合が開裂した生成物も生成した。**2 l**と2倍モル以上の**1 a**の反応においては、スルホキシドの収率が31%と低下し、開裂生成物が増加した。しかしながらスルホキシドが酸化されたスルホンが生成しなかった。PhCH₂N(CH₃)₃BrCl₂(**1 b**)とベンジルフェニルスルフィド(**2 l**)の90%酢酸水溶液中での反応において、79%収率でスルホキシドが得られたが、**1 a**による反応と同様に、炭素-硫黄結合が開裂した生成物、ベンジルアルコール、塩化ベンジル、臭化ベンジル、酢酸ベンジル、およびベンジルアルコールが**1 b**によって酸化されたベンズアルデヒドが生成した。

表10. 酢酸-水系におけるベンジルフェニルスルフィド(**2 l**)と**1 a**の反応

実験条件		収率(%)
5.00 mmol	5.50 mmol	70
90%酢酸 r.t., 2h		
2.00 mmol	2.20 mmol	76
70%酢酸 r.t., 1h		
2.00 mmol	4.20 mmol	31
70%酢酸 55°C, 7h ~ 70°C, 2h		
副生成物:	PhCH ₂ OH PhCH ₂ OAc	PhCH ₂ Cl PhCH ₂ Br PhCHO

このようなベンジル位の炭素-イオウ結合の開裂反応過程を明らかにする目的で、次のような種々の実験をおこなった。ベンジルフェニルスルフィド(**2 l**)とR₄NBrCl₂(**1**)の酢酸-水系での反応で生成するハロゲン化水素の反応に対する影響を確かめるために、過剰の塩酸および臭化水素酸とスルホキシド(3**l**)とを反応させたが、ほぼ100%の**3 l**が回収された(実験21、22参照)。従って、スルホキシド(3**l**)は塩化水素および臭化水素と反応しないことがわかった。またベンジルフェニルスルホン(4**l**)と**1 a**の酢酸-水系での反応においても炭素-イオウ結合の開裂反応生成物は得られなかった(実験23参照)。

酢酸水溶液中のベンジルフェニルスルホキシド(3**l**)と**1 a**の反応では開裂生成物のベンジルアルコール、

塩化ベンジル、臭化ベンジル、酢酸ベンジル、およびベンジルアルコールが**1 a**によって酸化されたベンズアルデヒドが確認された(実験24参照)。この反応において、ベンジルフェニルスルホン(4**l**)は得られなかった。

以上の結果より、図3に示すような炭素-硫黄結合開裂反応の機構が考えられる。スルフィド(**2 l**)が酢酸水溶液中で**1 a**によって酸化されスルホキシド(3**l**)が生成し、**3 l**と**1 a**の反応によりプロモスルホニウムイオン中間体が生成し、この中間体のベンジル位の炭素を反応系内に存在する臭化物イオン、塩化物イオン、水および酢酸が攻撃し、炭素-イオウ結合が開裂するものと考えられる。またベンズアルデヒドはベンジルアルコールが**1 a**によって酸化されたものである^{9b)}。

図3. 酢酸水溶液中でのベンジルフェニルスルフィド(**2 l**)と**1 a**の反応における炭素-硫黄結合開裂反応の機構

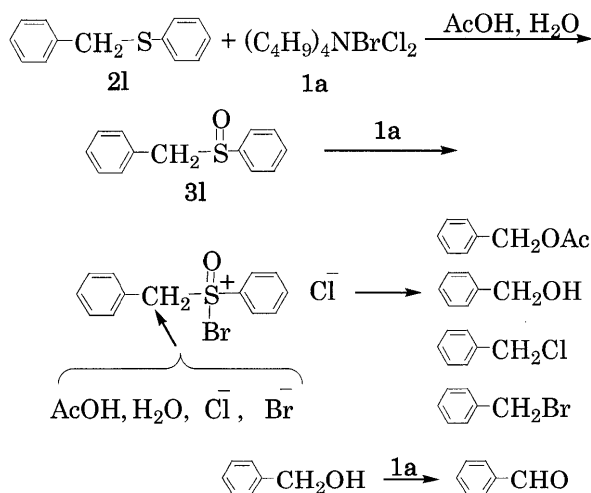
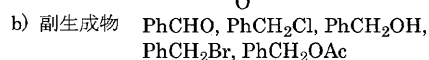
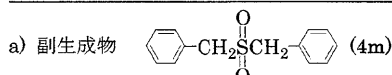


表11. ジベンジルスルフィド(**2 m**)の種々の条件下における**1**との反応

2m	1	3m
実験条件	酸化剤	収率(%)
NaOH-H ₂ O	1 a	71 ^{a)}
NaOH-H ₂ O	1 b	87 ^{a)}
C ₅ H ₅ N-H ₂ O	1 a	97
C ₅ H ₅ N-H ₂ O	1 b	90
AcOH-H ₂ O	1 b	65 ^{b)}



上の表11に示すように、ジベンジルスルフィド(**2 m**)と**1 a**のピリジン-水系での反応は定量的にスルホキシド(3**m**)を与えた。同様に、**1 b**による反応も高収

率でスルホキシド (**3 m**) を与えた。R₄NBrCl₂ (**1 a** および **1 b**) によるスルフィド (**2 m**) の水酸化ナトリウム-水系の反応ではスルホキシド (**3 m**) が酸化されたスルホン (**4 m**) が¹H-NMR およびガスクロマトグラフによって確認された。酢酸-水系の反応では、スルホキシド (**3 m**) の収率が65%と低く、副生成物として、ベンジルアルコール、塩化ベンジル、臭化ベンジル、酢酸ベンジル、ベンズアルデヒドが得られた(表11)。このように、ジベンジルスルフィド (**2 m**) のスルホキシドへの酸化はピリジン-水系で反応を行なうのが適切である。

結論として、テトラアルキルアンモニウムジクロロプロモート (1-) は安定な物質で、塩素、臭素、塩化臭素のように揮発性がなく、安全に扱うことができるスルフィドのスルホキシドへの良好な酸化剤であることが明らかになった。一般に脂肪族スルフィドのスルホキシドへの酸化は、酢酸-水系、水酸化ナトリウム-水系、ピリジン-水系いずれの反応系においても良好であった。一方、芳香族スルフィドのスルホキシドへの酸化はピリジン-水系では高収率でスルホキシドを与えたが、酢酸-水系、水酸化ナトリウム-水系の反応では副生成物として種々の物質が生成した。

3. 実験

スペクトルは次の装置を用いて測定した。日本電子JNM-EX90型核磁気共鳴装置、日本電子JMS-AX505 HA型質量分析装置。ガスクロマトグラフは柳本製作所製(Yanako Gas Chromatograph GCG 550T)を使用し、カラム充填剤としてSilicon DC 550(25%)-Chromosorb WAW(1 m)(カラム1)及びSilicon SE 30(2.5%)-Chromosorb WAW(1 m)(カラム2)を使用した。キャリアガスとしてヘリウムを使用した。融点は柳本製作所製微量融点測定装置で測定した。

テトラブチルアンモニウムジクロロプロモート (1-) (**1 a**) およびベンジルトリメチルアンモニウムジクロロプロモート (1-) (**1 b**) は既報の方法で合成した^{10a,b)}。

1 スルフィド(2)と1 aとの反応(実験方法A)。

一般的方法：ジヘプチルスルフィド (**2 d**) 0.576 g (2.50mmol) を、ジクロロメタン (20cm³)、水 (10cm³)、水酸化ナトリウム 0.275 g (6.88mmol) の混合物に入れ、室温で攪拌しながら、**1 a** 1.180 g (3.00mmol) を加えたのち、反応混合物を約1時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に無色に変化した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、有機層を分離した。水層をジエチルエーテルで抽出し、有機層と合わせ水で3回洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥して濃縮すると、ジヘプチルスルホキシド (**3 d**) が得られた。収量0.510 g (2.07mmol、収率83%)。ヘキサンから再結晶。Mp66~67°C(文献値¹²⁾、70°C)。¹H-NMR

(CDCl₃) δ(ppm) : 0.89(t)、1.33~1.77(m)、2.57~2.74(m)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ(ppm) : 14.0、22.5、22.7、28.9、31.6、52.6。MS(15eV)m/z(相対比)246(M+; 1.79)、230(28)、229(100)、131(45)。

2 スルフィド(2)と1 aとの反応(実験方法B)。

一般的方法：ジヘプチルスルフィド (**2 d**) 1.152 g (5.00mmol) をピリジン (18cm³)、水 (2cm³) の混合物に入れ、室温で攪拌しながら、**1 a** 2.163 g (5.50mmol) を加えたのち、反応混合物を約48時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。希塩酸で弱酸性にすると、白色の粗結晶、ジヘプチルスルホキシド (**3 d**) が析出した。収量1.21 g (4.91mmol、98%)。ヘキサンから再結晶。Mp67~69°C(文献値¹²⁾、70°C)。

3 スルフィド(2)と1 aとの反応(実験方法C)。

一般的方法：ジヘプチルスルフィド (**2 d**) 1.150 g (5.00mmol) を90%酢酸水溶液 (20cm³) に入れ、室温で攪拌しながら、**1 a** 2.160 g (5.50mmol) を少しずつ加えると、溶液の橙色が徐々に無色に変化した(約2分)。飽和炭酸ナトリウム水溶液を加え、弱アルカリ性にすると、白色の粗結晶、ジヘプチルスルホキシド (**3 d**) が析出した。収量1.21 g (4.91mmol、98%)。ヘキサンから再結晶。Mp67~69°C(文献値¹²⁾、70°C)。

4 スルフィド(2)と1 bとの反応(実験方法B)。

一般的方法：ジヘプチルスルフィド (**2 d**) 0.576 g (2.50mmol) をピリジン (9 cm³)、水 (1 cm³) の混合物に入れ、室温で攪拌しながら、**1 b** 0.828 g (2.75mmol) を加えたのち、反応混合物を約2.6時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。希塩酸で弱酸性にすると、白色の粗結晶、ジヘプチルスルホキシド (**3 d**) が析出した。収量0.540 g (2.19mmol、88%)。ヘキサンから再結晶。Mp70.5°C(文献値¹²⁾、70°C)。

5 スルフィド(2)と1 bとの反応(実験方法C)。

一般的方法：ジヘプチルスルフィド (**2 d**) 0.576 g (2.50mmol) を90%酢酸水溶液 (20cm³) に入れ、室温で攪拌しながら、**1 b** 0.828 g (2.75mmol) を少しずつ加えると、溶液の橙色が徐々に無色に変化した(約2分)。反応混合物に、飽和炭酸ナトリウム水溶液を加え弱アルカリ性にすると、白色の粗結晶、ジヘプチルスルホキシド (**3 d**) が析出した。収量0.558 g (2.26mmol、91%)。ヘキサンから再結晶。Mp70.6°C(文献値¹²⁾、70°C)。

6 ジフェニルスルフィド(2 j)と1 aとの反応(実験方法B)。

ジフェニルスルフィド (**2 j**) 0.930 g (4.99mmol) をピリジン (10cm³)、水 (20cm³) の混合物に入れ、室温で攪拌しながら、**1 a** 2.37 g (6.03mmol) を加え、混合物を約48時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。希塩酸で弱酸性にすると、白色の粗結晶、ジフェニルスルホキシド (**2 j**) が析出した。収量0.980 g (4.84mmol、97%)。Mp69~71°C(文献値^{11b)}、70~71°C)。

7 ジフェニルスルフィド(2j)と1aとの反応(実験方法A)。

ジフェニルスルフィド(2j) 0.950 g (5.10mmol) をジクロロメタン(20cm³)、水(8cm³)、水酸化ナトリウム 0.470 g (1.20mmol) の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、1a 2.140 g (5.44mmol) を加え、反応混合物を約10時間攪拌した。ついで、反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、有機層を分離し、水層をジクロロメタンで抽出後、有機層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のジクロロメタン溶液のガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度：230℃；インジェクタ温度：210℃；キャリアガス(He)流速：20ml/min)は、44%の2j(2.9分)、48%の3j(9.54分)、8%のジフェニルスルホン(4j)(11.8分)(ピークの保持時間を示す。%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。

8 室温でのジフェニルスルフィド(2j)と1aとの反応(実験方法C)。

ジフェニルスルフィド(2j) 0.373 g (2.00mmol) を90%酢酸水溶液(20cm³)にいれ、室温で攪拌しながら、1a 0.788 g (2.00mmol) を加え、約48時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に無色に変化した。ついで、反応混合物に飽和炭酸ナトリウム水溶液を加えると白色の結晶が析出した。ジエチルエーテルを加え結晶を溶かし、ジエチルエーテル溶液を水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のジエチルエーテル溶液のガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度：200℃；インジェクタ温度：200℃；キャリアガス流速：40ml/min)は、10%の2j(4.26分)、18%の(p-プロモフェニル)フェニルスルフィド(5j)(12.8分)、72%の3j(15.3分)(ピークの保持時間を示す。%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。ついで、ジエチルエーテル溶液を濃縮したのち、残留物をカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200/ヘキサン：酢酸エチル=1：4)で分離精製すると、15mmgの(p-プロモフェニル)フェニルスルフィド(5j)が得られた。¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm)：7.11~7.70(m)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm)：120.8、127.5、129.4、131.5、132.1、132.2、134.8、135.5。MS(15eV)m/z(相対比)266(M⁺+2；100)、264(M⁺；100)、184(93)。精密質量：m/e263.9647(計算値、263.9608)。

9 70℃でのジフェニルスルフィド(2j)と1aとの反応(実験方法C)。

ジフェニルスルフィド(2j) 0.188 g (1.01mmol) と1a 0.394 g (1.00mmol) を90%酢酸水溶液(20cm³)にいれ、約7時間70℃で攪拌したのち、水を加えジエチルエーテルで抽出、ジエチルエーテル層を水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のジエチルエーテル溶液のガスクロマトグラフ分析(カラム

1、カラムオープン温度：200℃；インジェクタ温度：200℃；キャリアガス流速：40ml/min)は、42%の2j(5.1分)、1%の(p-プロモフェニル)フェニルスルフィド(5j)(12.8分)、54%の3j(15.3分)、3%のビス-(p-プロモフェニル)スルフィド(6j)(18.7分)(ピークの保持時間を示す。%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。ついで、ジエチルエーテル溶液を濃縮したのち、残留物をカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200/ヘキサン：酢酸エチル=1：4)で分離精製すると、5mmgのビス-(p-プロモフェニル)スルフィド(6j)が得られた。Mp110~111℃(文献値^{11b)}、111~112℃)。¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm)：7.17(d, J=8.79Hz)、7.43(d, J=8.79Hz)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm)：121.5、132.5、132.6、134.5。MS(15eV)m/z(相対比)346(M⁺+4；69)、344(M⁺+2；100)、342(M⁺；66)、184(70)。精密質量：m/e343.8694(計算値、343.8687)。

10 85℃でのジフェニルスルホキシド(3j)と1aとの反応(実験方法C)。

ジフェニルスルホキシド(3j) 0.200 g (0.99mmol) と1a 0.390 g (0.99mmol) を90%酢酸水溶液(20cm³)にいれ、混合物を約48時間85℃で攪拌したのち、水を加え、クロロホルムで抽出し、クロロホルム層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。クロロホルム層のガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度：210℃；インジェクタ温度：220℃；キャリアガス流速：30ml/min)は、34%の2j(2.4分)、13%の5j(6.6分)、24%の3j(7.4分)、23%のジフェニルスルホン(4j)(9.1分)、6%の6j(18.5分)(ピークの保持時間を示す。%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。

11 チアンスレン(2k)と1aとの反応(実験方法B)。

チアンスレン(2k) 0.541 g (2.50mmol) をピリジン(10cm³)、水(20cm³)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、1a 1.08 g (2.75mmol) を加えたのち、反応混合物を約72時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。希塩酸で弱酸性にすると、白色の粗結晶、チアンスレン5-オキシド(3k)が析出した。収量0.558 g (2.40mmol, 96%)。酢酸エチル-ヘキサンから再結晶。Mp145~146℃(文献値¹³⁾、143~144℃)。¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm)：7.38~8.03(m)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm)：124.5、128.4、129.0、129.8、141.5。MS(30eV)m/z(相対比)232(M⁺；68)、216(100)、184(35)。

12 90%酢酸水溶液中でのチアンスレン(2k)と1aとの反応

チアンスレン(2k) 0.540 g (2.50mmol) と1a 1.08 g (2.75mmol) を90%酢酸水溶液(20cm³)にいれ、反応混合物を約150時間85℃で攪拌した。反応後水を加えクロロホルムで抽出、クロロホルム層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウム無水塩上で乾燥

した。クロロホルム層のガスクロマトグラフ分析(カラム2、カラムオープン温度:200℃;インジェクタ温度:200℃;キャリアガス流速:26ml/min)は、52.1%の**2k**(1.94分)、0.3%のチアンスレン5-オキシド(**3k**)(3.89分)、47.0%のプロモチアンスレン(**5k**)(4.81分)、0.6%のジプロモチアンスレン(**6k**)(12.6分)(ピークの保持時間を示す。%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。

13 70%酢酸水溶液中でのチアンスレン(**2k**)と**1a**との反応。

チアンスレン(**2k**)0.219 g (1.01mmol)と**1a** 1.02 g (2.59mmol)を70%酢酸水溶液(30cm³)にいたのち、反応混合物を約144時間60℃で攪拌した。実験12と同様に処理し、クロロホルム層をガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフ分析(カラム2、カラムオープン温度:200℃;インジェクタ温度:200℃;キャリアガス流速:26.5ml/min)は、50%のチアンスレン5-オキシド(**3k**)と50%のチアンスレン5、10-ジオキシド(**4k**)(%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。ついで、クロロホルムを除去すると白色の固体が得られた。この固体をアセトンで再結晶すると、0.18gのチアンスレン5、10-ジオキシド(**4k**)が単離された。Mp265~267℃(文献値¹⁴⁾、275℃)。¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm):7.60~8.10(m)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ (ppm):123.7、136.8、138.5。MS(30eV)m/z248(M⁺)。

14 ベンジルフェニルスルフィド(**2l**)と**1a**の反応(実験方法B)。

ベンジルフェニルスルフィド(**2l**)0.402 g (2.00 mmol)をピリジン(18cm³)、水(6cm³)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、**1a** 0.946 g (2.40mmol)を加えたのち、反応混合物を約18時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、希塩酸で弱酸性にすると、白色の粗結晶、ベンジルフェニルスルホキシド(**3l**)が析出した。収量0.340 g (1.57mmol、78%)。ヘキササン-酢酸エチルから再結晶。Mp124~124℃(文献値¹³⁾、122~123℃)。¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm):3.95(d, J=12.7Hz)、4.12(d, J=12.7Hz)、6.91~7.41(m)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ (ppm):63.7、124.5、128.2、128.4、128.8、129.2、130.4、131.1、142.9。MS(30eV)m/z(相対比)216(M⁺;15)、200(22)、91(100)。

15 ベンジルフェニルスルフィド(**2l**)と**1b**の反応(実験方法B)。

ベンジルフェニルスルフィド(**2l**)0.500 g (2.50 mmol)をピリジン(9 cm³)、水(1 cm³)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、**1a** 1.082 g (2.75mmol)を加えたのち、反応混合物を約22時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、希塩酸で弱酸性にす

ると、白色の粗結晶、ベンジルフェニルスルホキシド(**3l**)が析出した。収量0.414 g (1.92mmol、77%)。ヘキササン-酢酸エチルから再結晶。Mp123~124℃(文献値¹³⁾、122~123℃)。

16 ベンジルフェニルスルフィド(**2l**)と**1a**の反応(実験方法A)。

ベンジルフェニルスルフィド(**2l**)0.400 g (2.00 mmol)をジクロロメタン(10cm³)、水(5 cm³)、水酸化ナトリウム0.272 g (6.8mmol)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、**1a** 0.865 g (2.20mmol)を加えた。約1時間室温で攪拌したのち、反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、有機層を分離した。水層を酢酸エチルで抽出し、有機層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥したのち濃縮し、ガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフ分析(カラム2、カラムオープン温度:220℃;インジェクタ温度:220℃;キャリアガス流速:25ml/min)は、87.5%の**2l**(0.96分)、1.6%の**3l**(2.03分)、5.2%の(α -プロモベンジル)フェニルスルホン(**5l**)(3.78分)、5.7%の(α 、 α' -ジプロモベンジル)フェニルスルホン(**6l**)(7.20分)(ピークの保持時間を示す。%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。

17 ベンジルフェニルスルホキシド(**3l**)と**1a**の反応(実験方法A)。

ベンジルフェニルスルホキシド(**3l**)0.433 g (2.0 mmol)をジクロロメタン(10cm³)、水(10cm³)、水酸化ナトリウム0.600 g (15mmol)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、**1a** 2.360 g (6.0mmol)を加え、2時間室温で攪拌した。反応後、反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、有機層を分離した。水層を酢酸エチルで抽出し、有機層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥したのち濃縮し、ガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフ分析(カラム2、カラムオープン温度:220℃;インジェクタ温度:220℃;キャリアガス流速:25ml/min)は、3.5%の**4l**、2.8%の**5l**、93.7%の**6l**を示した(%はピーク面積の全積分値を100にした計算値)。結晶をヘキササン-酢酸エチルで再結晶をすると、収量0.427gで純粋な(α 、 α' -ジプロモベンジル)フェニルスルホン(**6l**)が得られた。Mp124~125℃。¹H-NMR(CDCl₃) δ (ppm):7.37~7.73(m)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ (ppm):79.2、127.9、128.2、130.8、131.2、131.4、132.4、133.8、134.8。MS(30eV)m/z(相対比)392(M⁺+4;1.22)、390(M⁺+2;1.55)、388(M⁺;1.06)、251(60)、249(100)、247(59)。

18 ベンジルフェニルスルホン(**4l**)と**1a**の反応(実験方法A)。

ベンジルフェニルスルホン(**4l**)0.465 g (2.0mmol)をジクロロメタン(10cm³)、水(10cm³)、水酸化ナトリウム0.200 g (5 mmol)の混合物にいれ、室温で攪拌しな

がら、**1 a** 0.787 g (2.0mmol)を加え、その後約1時間攪拌した。反応後、反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、有機層を分離した。水層を酢酸エチルで抽出し、有機層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥したのち溶媒を除去すると白色の粗結晶(α -プロモベンジル)フェニルスルホン(**5 I**)0.315gが得られた。粗結晶をヘキサンから再結晶。Mp189~191°C。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, CDCl₃) δ (ppm): 5.95(s), 7.34~7.65(m)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, CDCl₃) δ (ppm): 65.4, 128.5, 128.9, 129.9, 130.2, 131.2, 134.5, 134.9。MS(30eV)m/z(相対比)312(M⁺⁺2; 4.4), 310(M⁺; 4.9), 171(100), 169(99)。

19 ベンジルフェニルスルフィド(**2 I**)と**1 a**の反応(実験方法C)。

ベンジルフェニルスルフィド(**2 I**)1.00 g (5.00 mmol)と**1 a** 2.16 g (5.50mmol)を90%酢酸水溶液(40cm³)にいれ、反応混合物を約2時間室温で攪拌した。反応後水を加え、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥、溶媒を除去すると白色の粗結晶(**3 I**)が得られた。収量0.757 g (3.50mmol, 70%)。粗結晶をヘキサン-酢酸エチルから再結晶。Mp125~127°C(文献値¹³⁾, 122~123°C)。再結晶後の濾液のガスクロマトグラフ分析(カラム2、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 50ml/min)は、4.1%のベンズアルデヒド(3.1分)、8.2%の塩化ベンジル(3.4分)、14.4%のベンジルアルコール(3.6分)、2.2%の臭化ベンジル(4.7分)、71.1%のベンジルアセテート(5.3分)(ピークの保持時間を示す。%)はピーク面積の全積分値を100にした計算値を示した。濾液の¹Hおよび¹³C-NMRを次に示す。¹H-NMR(CDCl₃): δ =4.48(PhCH₂Br), 4.59(PhCH₂Cl), 4.69(PhCH₂OH), 5.11(PhCH₂OAc), 10.0(PhCHO)。¹³C-NMR δ =46.2(PhCH₂Cl), 65.4(PhCH₂OH), 66.3(PhCH₂OAc)。同じ結果がベンジルフェニルスルフィド(**2 I**)と**1 b**の反応によって得られた。

20 ベンジルフェニルスルフィド(**2 I**)と2モルの**1 a**の反応(実験方法C)。

ベンジルフェニルスルフィド(**2 I**)0.400 g (2.00 mmol)と**1 a** 1.653 g (4.20mmol)を70%酢酸水溶液(20cm³)にいれ、混合物を55°Cで7時間、70°Cで2時間攪拌したのち、水および飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した。ついで、抽出液を硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥後、溶媒を除去すると白色の粗結晶(**3 I**)が得られた。収量0.135 g (0.62mmol, 31%)。粗結晶をヘキサン-酢酸エチルから再結晶。Mp124~125°C(文献値¹³⁾, 122~123°C)。再結晶後の濾液のガスクロマ

トグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 220°C; キャリアガス流速: 30ml/min)は、4.0%のベンズアルデヒド(2.1分)、8.1%の塩化ベンジル(2.5分)、2.2%のベンジルアルコール(2.81分)、0.30%の臭化ベンジル(4.02分)、71.0%のベンジルアセテート(5.32分)(ピークの保持時間を示す。%)はピーク面積の全積分値を100にした計算値を示した。また濾液の¹H-NMR及び¹³C-NMR測定によっても上記の化合物が確認された。

21 ベンジルフェニルスルホキシド(**3 I**)と塩酸との反応。

ベンジルフェニルスルホキシド(**3 I**)0.216 g (1.00 mmol)と濃塩酸(36%)0.26cm³を70%酢酸水溶液(10 cm³)にいれ、反応混合物を約90時間室温で攪拌したのち、水を加え、20%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥後、ガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 220°C; キャリアガス流速: 27.5ml/min)は、出発物質の**3 I**のみを示した。

22 ベンジルフェニルスルホキシド(**3 I**)と臭化水素酸との反応。

ベンジルフェニルスルホキシド(**3 I**)0.216 g (1.00 mmol)と臭化水素酸(48%)0.33cm³を70%酢酸水溶液(10cm³)にいれ、約90時間室温で攪拌した。ついで、水を加え20%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥後、ガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 220°C; キャリアガス流速: 27.5ml/min)は、出発物質の**3 I**のみを示した。

23 ベンジルフェニルスルホン(**4 I**)と**1 a**の反応。

ベンジルフェニルスルホン(**4 I**)0.465 g (2.00 mmol)と**1 a** 0.865 g (2.2mmol)を70%酢酸水溶液(20cm³)にいれ、約336時間室温で攪拌した。反応後、水を加え20%の水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥後、ガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 220°C; キャリアガス流速: 27.5ml/min)は、出発物質の**4 I**のみを示した。溶媒を除去すると白色の粗結晶(**4 I**)が得られた。回収量0.323 g (1.39 mmol, 69%)。

24 ベンジルフェニルスルホキシド(**3 I**)と**1 a**の反応(実験方法C)。

ベンジルフェニルスルホキシド(**3 I**)0.432 g (2.00 mmol)と**1 a** 0.8682 g (2.20mmol)を70%酢酸水溶液(20cm³)にいれたのち、約336時間室温で攪拌し、ついで、水および飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウム無水塩で乾燥後、溶媒を除去すると白色の粗結晶(**3 I**)が回収された。0.194 g (0.90mmol、

45%)。粗結晶をヘキサン-酢酸エチルから再結晶。Mp124~126°C (文献値¹³⁾、122~123°C)。再結晶後の濾液のガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:220°C;キャリアガス流速:27.5ml/min)は、15.9%のベンズアルデヒド(2.1分)、2.7%の塩化ベンジル(2.5分)、16.5%のベンジルアルコール(2.83分)、64.8%のベンジルアセテート(5.33分)(ピークの保持時間を示す。%)はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。また濾液の¹H-NMR及び¹³C-NMR測定によっても上記の化合物が確認された。**31**が酸化されたベンジルフェニルスルホン(**41**)がガスクロマトグラフ分析によって検出されなかった。

25 ジベンジルスルフィド(**2m**)と**1a**との反応(実験方法A)。

ジベンジルスルフィド(**2m**)0.535 g (2.50mmol)をジクロロメタン(20cm³)、水(10cm³)、水酸化ナトリウム0.283 g (7.07mmol)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、**1a** 1.179 g (3.00mmol)を加え、約48時間攪拌した。溶液の橙色が徐々に無色に変化した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、有機層を分離した。水層を酢酸エチルで抽出し、有機層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥したのち濃縮するとジベンジルスルホキシド(**3m**)が析出した。収量0.410 g (1.78mmol, 71%)。ヘキサン-酢酸エチルから再結晶。Mp129~133°C (文献値¹⁴⁾、134~135°C)。¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 3.89(s)、7.33(br.s)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ(ppm): 57.4、128.4、128.9、130.1、130.2。MS(15eV)m/z(相対比)230(M⁺;19)、91(100)。

また、ジベンジルスルフィド(**2m**)と**1b**との反応において87%の収率で**3m**が得られた。

26 ジベンジルスルフィド(**2m**)と**1a**の反応(実験方法B)。

ベンジルフェニルスルフィド(**2m**)1.070 g (5.00mmol)をピリジン(18cm³)、水(2cm³)の混合物にいれ、室温で攪拌しながら、**1a** 2.160 g (5.50mmol)を加え、約48時間攪拌する。溶液の橙色が徐々に淡黄色に変化した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、希塩酸で弱酸性にすると、白色の粗結晶、ジベンジルスルホキシド(**3m**)が析出した。収量1.120 g (4.87mmol, 97%)。

また、ジベンジルスルフィド(**2m**)と**1b**との反応において90%の収率で**3m**が得られた。

27. ジベンジルスルフィド(**2m**)と**1b**の反応(実験方法C)。

ジベンジルスルフィド(**2m**)1.070 g (5.00mmol)と**1b** 1.660 g (5.51mmol)を90%酢酸水溶液(40cm³)にいれ、約2時間室温で攪拌したのち、反応混合物に、水および飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、飽和炭酸ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥、溶媒を除去すると白色の粗結晶が得られた。収量0.745 g (3.23mmol, 65

%)。粗結晶をヘキサン-酢酸エチルから再結晶。Mp135~136°C (文献値¹⁴⁾、134~135°C)。再結晶後の濾液のガスクロマトグラフ分析(カラム2、カラムオープン温度:200°C;インジェクタ温度:200°C;キャリアガス流速:50ml/min)は、1.1%のベンズアルデヒド(3.1分)、41.3%の塩化ベンジル(3.4分)、8.6%のベンジルアルコール(3.6分)、9.7%の臭化ベンジル(4.7分)、39.3%のベンジルアセテート(5.3分)(ピークの保持時間を示す。%)はピーク面積の全積分値を100にした計算値)を示した。また濾液の¹H-NMR及び¹³C-NMR測定によっても上記の化合物が確認された。同じような結果がベンジルフェニルスルフィド(**21**)と**1a**の反応によっても得られた。

文献

- 1) a) J. L. Herrmann, M. H. Berger, and R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7923 (1973); b) C. G. Venier, T. G. Squire, Y.-Y. Cheng, G. P. Hussmann, J. C. Shei, and B. F. Smith, *J. Org. Chem.*, 47, 3773 (1982).
- 2) D. Edwards and J. B. Stenlake, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3272.
- 3) G. Galliani and Rindone, *J. Chem. Res. (S)*, 1981, 74.
- 4) a) T. Kageyama, Y. Ueno, and M. Okawara, *Synthesis*, 1983, 815; b) T. Kageyama, Y. Tobito, A. Katoh, Y. Ueno, and M. Okawara, *Chem. Lett.*, 1983, 1481.
- 5) C. R. Johnson and J. E. Keiser, *Org. Synthesis*, V, 791 (1974).
- 6) Y. Ueno, T. Inoe, and M. Okawara, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2413.
- 7) K. Kikukawa, W. Tagaki, N. Kunieda, and S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 831 (1969).
- 8) S. Kajigaeshi, K. Murakawa, S. Fujisaki, and T. Kakinami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 3376 (1989).
- 9) a) T. Negoro, H. Yamada, and T. Koizumi, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 50, 33 (2000); b) T. Negoro, T. Tanaka, H. Taketomo, Y. Fujita, and K. Yano, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 53, 7 (2003).
- 10) a) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2111 (1984); b) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2116 (1984); c) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3655 (1985); d) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 2547 (1986); e) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3515 (1986); f) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3519 (1986); g) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 35, 15 (1986); h) T. Negoro and S. Oku, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 41, 33 (1992); i) T. Negoro and N. Nakasujii, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 48, 17 (1997); j) T. Negoro, M. Wada, and M.

- Someya, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 48, 1 (1998); k) T. Negoro and M. Okada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 48 (1998); l) T. Negoro, S. Sato, A. Toyota, and H. Yamada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, 49, 37 (1999).
- 11) a) K. Mislow, T. Simmons, J. T. Melillo, and A. L. Ternav, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1452 (1964); b) W. Tagaki, K. Kikukawa, N. Kunieda, and S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 614 (1966).
- 12) *Beil.*, 1, 415.
- 13) S. Oae, Y. Ohnishi, S. Kozuka, and W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 364 (1966).
- 14) G. Barbieri, M. Cinquini, S. Colonna, and Montanari, *J. Chem. Soc.*, (C), 659 (1968).