

• 研究简报 •

合成烯丙基砜的新方法*

苏镜娱 张维汉 曾陇梅

(中山大学化学系)

摘 要 报道一种简单、便利的一步合成烯丙基砜的新方法。

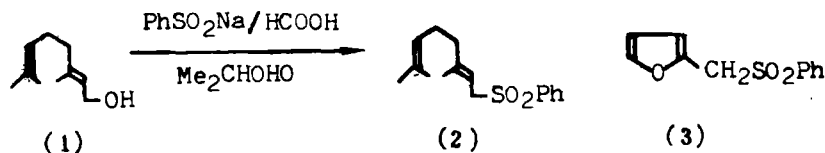
关键词 烯丙基砜, 香叶醇, 糠醇, 苯基亚磺酸钠, 一步合成法

砜是一类重要的有机合成中间体^[1]。它具有 $\text{>C}^{\ominus} - \text{S}^{\oplus} \leftrightarrow \text{>C} - \text{S}$ 共振结构。砜的 α -氢很活泼, 有一定的酸性。在碱的作用下, 能形成较稳定的 α -砜基碳负离子, 可以与各种亲电试剂进行取代反应。其中特别重要的是烯丙基砜与烷基化试剂的反应, 形成新的碳碳键。烯丙基砜与另一个烯丙基溴化物反应是合成含有1,5-二烯的天然产物的通用方法^[2]。反应后, 砜基团可以用还原^[3]、消除或取代等方法除去。

1 实验结果

砜的合成有下列各种方法: 亚磺酸盐与烷基化试剂反应^[4]、叔醇亚磺酸酯重排^[5]、磺酸酯与有机镁化合物作用^[6]、亚磺酸盐与烯丙基酯在金属有机化合物存在下反应^[7]、和乙烯基砜转变为烯丙基砜^[8]。

本工作提出一种改良的 *Manchand*^[9] 的方法, 可适用于烯丙基砜的合成。 *Manchand* 的方法仅适用于叔醇。如果是烯丙醇为原料, 则产物的红外光谱出现强的 1735, 1207 cm^{-1} 吸收峰, 而且没有预期的苯环吸收, 所以判断产物不是砜而是相应的酯。若用强酸(例如硫酸)催化, 则所产生的砜会进一步发生分子内关环反应^[9]。本法用甲酸催化, 以异丙醇为溶剂, 薄层层析跟踪以控制最佳反应时间, 成功地获得烯丙基砜(2); 产率高达91%。(2)是合成西松烯内酯的一个中间体^[10]。实验结果见表1。



本文1992年5月27日收到

* 国家自然科学基金及国家教委博士点基金资助项目

表1 烯丙基砜(2)的合成

Tab. 1 The synthesis of allylic sulfone

催化 剂(ml)		溶 剂	反应时间 (h)	水 (ml)	产 物	产 率 (%)
甲酸	乙酸					
—	30	异丙醇	24	—	酯	>86
20	—	异丙醇	28	—	环化产物及其他	
30	—	叔丁醇	24	—	环化产物及其他	
25	—	异丙醇	13	—	砜	61
25	—	异丙醇	14	5	砜	80
25	—	乙 腈	18	7	酯	89
25	—	异丙醇	12	10	砜	91

• 反应物为香叶醇(1)(0.05 mol),反应时间指回流时间.对每种条件至少进行了二次重复实验

由表1的数据可以看出,用乙酸催化时,产物主要是乙酸香叶醇酯.回流时间不宜过长,否则会产生环化产物及其他副产物.薄层析跟踪表明反应时间以12-13h为宜.在反应混合物中如果加入一定量的水,可大大提高砜的产率.因为水可降低酯化反应的平衡常数.曾改用乙腈为溶剂,但产物也主要是甲酸香叶醇酯.

糠醇在相似的条件反应,也顺利地获得相应的烯丙基砜(3).本法适用于由烯丙醇合成烯丙基砜.一步合成法具有操作简单、反应条件温和的特点.

1 实验部分

2.1 仪器和试剂 实验所用有机溶剂均为CP级.仪器: JEOL 公司 FX-90Q FT核磁共振仪, Nicolet 5DX-FT红外光谱仪.

2.2 砜(2)-(2E,6E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯苯基砜的合成 10g(0.05mol) $\text{Ph SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于25ml 异丙醇、10ml H_2O 和25ml HCOOH 中.在搅拌下,加入7.5g(0.05mol)香叶醇,加热回流12.5h.冷却,加入50ml H_2O ,用 $3\times 30\text{ml}$ 乙醚萃取.分出有机层,用饱和 Na_2CO_3 溶液洗至中性.依次用盐水、水洗.用无水 Na_2SO_4 - MgSO_4 干燥,蒸去溶剂.减压层析纯化,得淡黄色油状物(2),12.5g,产率为91%.

TLC展开剂 石油醚-乙酸乙酯(8:17), $R_f=0.6$. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2930, 1580, 1300, 1150, 1080. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$: 1.49 (s, 3H, C_3-CH_3), 1.64 (d, 6H, $\text{C}_6-2\times\text{CH}_3$), 1.98 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$), 3.80 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$), 5.10 (br s, 1H, =CH), 5.38 (1H, =CH), 7.5-7.9 (m, 5H, C_6H_5-).

2.3 糠醇的砜化 步骤及投料比例与上述相同.反应后,按常规处理.粗产物经减压层析提纯,得淡棕黄色液体(3),产率为81%. TLC展开剂 石油醚-乙酸乙酯(1:1), $R_f=0.75$. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$: 4.44 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$), 7.54-7.67 (dt, 5H-), 6.26 (2H, $2\times=\text{CH}-$), 7.30 (s, 1H, =CH-).

参 考 文 献

- 1 Magnus P D *et al.* Tetrahedron, 1977, 33:2019
- 2 Grieco P A *et al.* J Org Chem, 1974, 39:2135
- 3 Mohri M *et al.* Chem Lett, 1985, 451
- 4 Sandler S R *et al.* Organic Functional Group Preparations, Academic press, New York and London, 1968, 1:503
- 5 Manchand P S *et al.* Helv Chim Acte, 1976, 59:387
- 6 黄宪等. 有机合成化学. 北京: 化学工业出版社, 1983, 675
- 7 Inomata K *et al.* Chem Lett, 1981, 1357
- 8 Inomata K *et al.* Chem Lett, 1986, 341
- 9 Tori S *et al.* Chem Lett, 1975, 479
- 10 苏镜娱等, 中山大学学报(自然科学版), 1991, 30:62

A New Route to the Synthesis of Allylic Sulfone

Su Jingyu Zhang Weihai Zeng Longmei*

Abstract This paper reports an improved sulfonation method in one step, using formic acid as catalyst. The yield of phenyl geranyl sulfone was as high as 91%.

Keywords allylic sulfone, geraniol, furfural, sodium phenylsulfonic acid, one step synthesis

* Department of Chemistry, Zhongshan University