

§ 研究简报 §  
§ §

## 过硼酸钠氧化硫醚生成砜

周卫清 张立康 徐小青 张正

(南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 过硼酸钠 氧化反应 硫醚 砜

过硼酸钠是一种价廉易得的氧化剂, 近来受到不少人的注意<sup>(1,2)</sup>。为了探讨这种试剂能否用于使带有羟基、羰基、酯基、酰胺基和氰基的硫醚选择氧化生成相应的砜, 我们合成了一系列硫醚 ( $1_{a-m}$ ), 并研究了它们在冰醋酸中与过硼酸钠的反应。

### 实验部分

熔点未校正。元素分析用 240C 型仪器测定。IR 用岛津 IR-408 型仪器测定。<sup>1</sup>H NMR 用 JEOL PMX 60 SI 型仪器测定。MS 用 ZAB-HS 型仪器测定。

#### 一. 苯磺酰基乙酸异丙酯( $2_b$ )的合成

1.05g(5mmol)苯磺基乙酸异丙酯 ( $1_b$ ), 15ml 冰醋酸和 1.69g(11mmol)过硼酸钠在 50-55℃ 搅拌 4h。减压下蒸去部分醋酸, 加水稀释后用二氯甲烷提取。水洗至中性, 用无水硫酸钠干燥。浓缩液经硅胶柱层析 (洗脱剂: 60-90℃ 石油醚-乙酸乙酯 3:1), 得无色透明液体, 产率 91%。

$C_{11}H_{14}O_4S$  计算值: C, 54.52; H, 5.84. 实验值: C, 54.25; H, 5.71.

化合物  $2_a$ 、 $2_c$ 、 $2_{e-g}$  和  $2_{k-m}$  可按类似方法制备, 反应条件见表 1。柱层析时所用的洗脱剂: 化合物  $2_e$  用 3:1 石油醚-乙酸乙酯;  $2_l$  用乙酸乙酯; 其余均为 1:1 石油醚-乙酸乙酯。

#### 二. 2-甲基-3-苯磺酰基丙酸甲酯( $2_d$ )的合成

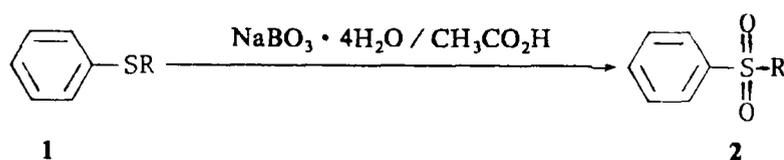
1.05g(5mmol)2-甲基-3-苯磺基丙酸甲酯 ( $1_d$ ), 15ml 冰醋酸和 1.69g(11mmol)过硼酸钠在 50-55℃ 搅拌 3h 减压蒸去部分醋酸后, 加水析出固体。过滤、水洗, 用乙醇重结晶。熔点 56-57℃ [文献值<sup>(3)</sup> 57℃], 产率 95%。

化合物  $2_{h-j}$  可按类似方法制备, 反应条件见表 1。

### 结果与讨论

氧化反应中所用的苯硫醚都是由苯硫酚制备。 $1_{a-c}$ 、 $1_{g-h}$  和  $1_{j-m}$  是用苯硫酚钠与相应卤化物在水溶液中于季铵盐存在下反应制得; 其余的苯硫醚是用苯硫酚于 DBu 催化下与相应的不饱和化合物起共轭加成反应制得。

制得的苯硫醚( $1_{a-m}$ )用稍过量的过硼酸钠在冰醋酸中, 于 50-55℃ 进行氧化反应 3-7h 可生成相应的砜 ( $2_{a-m}$ ), 分子内的其他官能团未受影响。反应式如下。



- |  |   |
|--|---|
| a) R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     | h) R = CH <sub>2</sub> CN                       |
| b) R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>     | i) R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN       |
| c) R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>    | j) R = CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>        |
| d) R = CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | k) R = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH       |
| e) R = CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | l) R = CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH |
| f) R = CH(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | m) R = CH <sub>2</sub> CH = CH <sub>2</sub>     |
| g) R = CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>   |   |

硫醚氧化反应的条件以及砜的产率和物理常数列于表1; 砜的波谱数据列于表2。新化合物 2<sub>c</sub>、2<sub>e</sub>、2<sub>f</sub> 和 2<sub>l</sub> 均做了碳、氢元素分析, 实验值与计算值一致。

在我们的实验条件下酯基、酰胺基和氰基均未发生水解; 化合物 1<sub>m</sub> 中的双键没有发生环氧化反应。

2<sub>l</sub> 的水溶性较大, 提取困难, 因此产率稍低。

本文报道的方法操作简便, 适用范围广, 砜的产率一般较好, 在有机合成方面具有一定的使用价值。

表1 过硼酸钠氧化硫醚(1<sub>a-m</sub>)生成砜(2<sub>a-m</sub>)的结果

Table 1 Oxidation of Sulfides (1<sub>a-m</sub>) to Sulfoxes (2<sub>a-m</sub>) with Sodium Perborate

product 2	reaction condition		yield (%)	m.p.(b.p., mmHg) °C	
	NaBO <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O / PhSR (molar ratio)	reaction time (h)		obsd.	lit.
a	2.2	4	98	oil	b.p.145° / 0.01torr <sup>(4)</sup>
b	2.2	4	91	oil	—
c	2.2	6	79	oil	—
d	2.2	3	95	56-57	57 <sup>(3)</sup>
e	2.2	3	92	oil	—
f	3.0	6	73	oil	—
g	2.2	4	74	54-55	57 <sup>(5)</sup>
h	2.2	4	93	112-113	113-115 <sup>(4)</sup>
i	2.2	4	97	92-93	95.5-96 <sup>(3)</sup>
j	2.2	5	95	154-155	153-155 <sup>(4)</sup>
k	2.2	6	97	oil	b.p.190° / 4mm <sup>(6)</sup>
l	2.2	5	52	59-59.5	—
m	2.2	7	99	13-14	b.p.110-113° / 0.5mm <sup>(7)</sup>

表2 磺(2<sub>n</sub>-m)的波谱数据Table 2 Spectral Data of Sulfones (2<sub>n</sub>-m)

compounds 2	IR(cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR(δ in CDCl <sub>3</sub> )	MS(m/z, rel. int.%)
a	1740,1325,1150	3.65(3H,s),4.12(2H,s),7.40-8.05(5H,m)	243([M+1] <sup>+</sup> ,87.9),201(100.0), 141(61.8),125(44.2),77(31.6)
b	1730,1325,1152	1.12(6H,d,J = 6.0Hz),4.03(2H,s), 4.87(1H,h,J = 6.0Hz),7.30-8.00(5H,m)	258([M] <sup>+</sup> ,0.09),243(0.07),141(33.20), 125(3.83),58(100.00)
c	1735,1325,1150	3.23(3H,s),3.43(2H,t,J = 5.0Hz),4.15(2H,t, J = 5.0Hz),4.20(2H,s),7.33-8.07(5H,m)	242([M] <sup>+</sup> ,2.1),211(9.1),141(18.4), 125(55.9),101(100.0),77(80.7), 59(61.6)
d	1732,1300,1150	1.32(3H,d),2.83-3.30(2H,m,SO <sub>2</sub> CH and CHCO),3.60(3H,s),3.73(1H,q), 7.35-8.05(5H,m)	243([M+1] <sup>+</sup> ,0.09),211(1.34),141(0.72),125 (11.33),101(92.42),77(27.95),59(100.00)
e	1735,1305,1145	1.33(3H,d),2.40(1H,q),3.05(1H,q),3.60(1H m,SO <sub>2</sub> CH),3.67(3H,s),7.40-8.05(5H,m)	255([M-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> ,5.2),222(15.4),190(8.3), 162(6.5),141(43.9),125(37.2),114(76.1), 77(100.0)
f	1735,1325,1150	3.12(2H,d,J = 7.0Hz),3.67(6H,s),4.45 (1H,t,J = 7.0Hz),7.40-8.05(5H,m)	185([M-CH <sub>2</sub> OH] <sup>+</sup> ,54.74),141(58.89), 125(8.37),77(100.00)
g	1720,1310,1150	2.40(3H,s),4.15(2H,s),7.40-8.05(5H,m)	
h	2240,1318,1150	4.10(2H,s),7.45-8.30(5H,m)	
i	2260,1310,1158	2.80(2H,t,J = 7.0Hz),3.40(2H,t,J = 7.0Hz), 7.40-8.10(5H,m)	
j	1675,1305,1165	4.22(2H,s),7.00-7.40(2H,broad), 7.40-8.10(5H,m)	
k	3400,1300,1140	3.33(2H,t,J = 6.0Hz),3.45(1H,s),3.90 (2H,t,J = 6.0Hz),7.10-8.00(5H,m)	
l	3300,1300,1145	3.35(4H,m,SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> and 2 × OH),3.65 (2H,m),4.28(1H,m),7.40-8.10(5H,m)	
m	1635,1315,1145	3.75(2H,d),4.90-6.13(3H,m), 7.30-8.00(5H,m)	

\* compounds 2a and 2m were determined in CCl<sub>4</sub>

## 参 考 文 献

- [1] Kataoka, M., Hemmi, H., Kambara, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**(4),1083(1984).  
 [2] Xie, G.Y., Xu, L.X., Hu, J., Ma, S.M., Hou, W., Tao, F.G., *Tetrahedron Lett.*, **29**(24), 2967(1988).  
 [3] Hurd, C.D., Gershbein, L.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**(10), 2328(1947).  
 [4] Beck, G., Gunther, D., *Chem. Ber.*, **106**(9), 2758(1973).  
 [5] Otto, R., Otto, W., *J. Prakt. Chem.*, **36**, 401(1887).  
 [6] Nambara, T., *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **74**(1), 17(1954).  
 [7] Cope, A.C., Morrison, D.E., Field, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(1), 59(1950).

## CHEMOSELECTIVE OXIDATION OF ORGANIC SULFIDES TO SULFONES WITH SODIUM PERBORATE

Zhou Weiqing      Zhang Likang      Xu Xiaoqing      Zhang Zhen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Phenylsulfides were readily oxidized by sodium perborate(NaBO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O) in glacial acetic acid medium to the corresponding sulfones in good to excellent yields. The reaction may be used in the presence of various other functional groups such as OH, COCH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CONH<sub>2</sub> as well as cyano to give only sulfide oxidation.

**Keywords:** sodium perborate      oxidation      phenylsulfide      sulfone