

〔Chem. Lett., 1979, 1235〕

New Stereospecific Synthesis of Vinyl Sulfides via Cis-Trans Olefin Inversion

YUKIO MASAKI, KAZUHIKO SAKUMA, KENJI KAJI

シス、トランスオレフィン反転を経由するビニルスルフィド類の新しい立体特異的合成

正木幸雄, 佐久間和彦, 鍛冶健司

シスまたはトランスであれ、幾可異性のはっきりしている各種置換ビニルスルフィド類は、その脱硫反応又は適当な方法で硫黄置換基を炭素残基で置換する事により高立体選択的な各種オレフィン類の合成にとって有用である。我々は各種三置換オレフィン (1) に PhSCl を付加させ、次いで t-BuOK により脱塩化水素を行なう事により、原料オレフィンの立体を完全に反転させたビニルスルフィド類 (4) を合成する方法を見出した。

合成したビニルスルフィド類 (4) のシス、トランスの決定は、相当するスルホキサイド類 (5) に誘導し、それらの NMR を検討する事により行なった。この合成法によりトランス三置換オレフィンからはシスビニルスルフィドが、又、シスオレフィンからはトランスビニルスルフィドが立体特異的に得られる事がわかった。付加体 (2) の脱塩化水素反応において、Et₃N の存在下 DMF 中で加温すればアリルスルフィド (3) が、DMSO 中 t-BuOK を室温で作用させる事によりビニルスルフィド (4) がそれぞれ一方的に得られる事は興味深い。また、この事からビニルスルフィドへの脱塩化水素反応は中間に (3) を経由するのではなく、直接付加体 (2) のトランス脱離反応によって進行する事がわかった。

