



## 钯配合物催化的亚磺酸烯丙酯重排反应

陆熙炎\* 黄煜津

(中国科学院上海有机化学研究所)

在杂原子酸烯丙酯和低价过渡金属配合物反应的系统中, 我们发现在四(三苯膦)钯的催化下, 亚磺酸烯丙酯能够容易地重排成相应的砜。反应温度要比相应的热重排低得多<sup>[1]</sup>, 而且时间短, 产率高。

重排反应的典型实例如下: 在 25°C 氩气氛下, 向溶有 91 mg (0.5 mmol) 苯基亚磺酸烯丙酯(1a) 的 5 mL 四氢呋喃溶液中加入 25 mg (0.022 mmol) 四(三苯膦)钯, 搅拌反应混合物, 薄层层析跟踪直至原料消失, 耗时约 70 分钟。减压除去四氢呋喃, 残渣用四氯化碳萃取, 硅胶制备薄层层析分离[5:1 石油醚 (30~60°C)-乙酸乙酯], 得 79 mg 油状物, 产率 87%, b. p. 130°C (浴温)/0.2 mm (文献值<sup>[1]</sup>: 111~113°C/0.25 mm)。结果如表 1 所示。

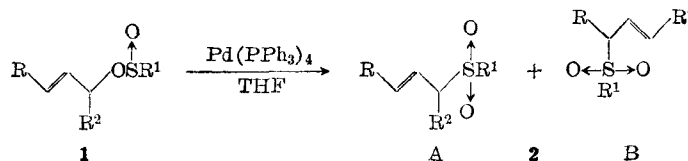


表 1 亚磺酸烯丙酯-烯丙基砜重排反应<sup>(i)</sup>

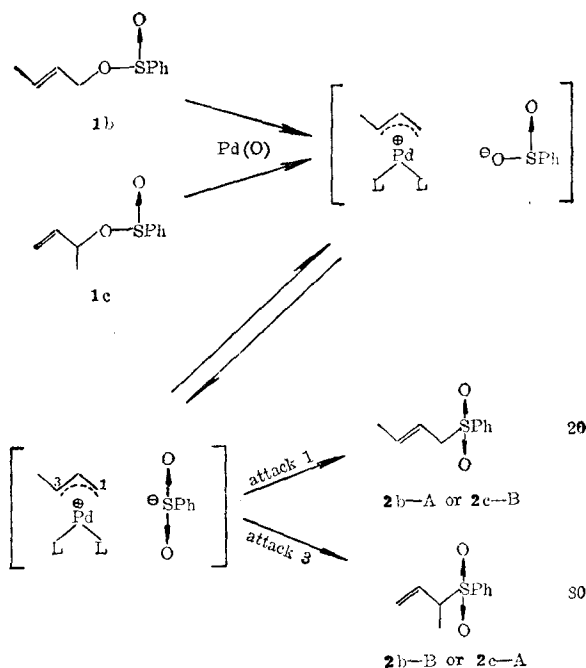
化合物 1	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T (°C)	t (min)	产率 <sup>(ii)</sup> (%)	产 物 2		热 反 应		参 考 文 献
							A	B <sup>(iii)</sup>	°C/h	产率 (%)	
a	H	Ph	H	25	70	87			100/29	20	1
b	Me	Ph	H	25	150	95	20	80	100/6.5	18	1
c	H	Ph	Me	25	150	81	82	18	80/6.5	20	1
d	Ph	Ph	H	25	30	76	60 <sup>(iv)</sup>	40	65/10	0	
e	H	Et	H	25	70	75			65/8	0	

(i) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 5 mol%; 所有化合物均由 m. p. 或 b. p., IR, NMR 和 MS 鉴定, 并和文献数据比较。新化合物 2d-B m. p. 131~132.5°C (己烷-乙酸乙酯结晶), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (计算值: C, 69.75; H, 5.46; S, 12.39。实测值: C, 69.44; H, 5.29; S, 12.10)。ν<sub>max</sub>(KCl): 1290, 1120(—SO<sub>2</sub>—)cm<sup>-1</sup>。δ<sub>H</sub>: 7.5~8.0 (5H, m), 7.5 (5H, s), 6.15~6.8 (1H, m), 5.2~5.7 (2H, m), 4.7 (2H, d, J=9Hz) ppm。m/z: 253 (M<sup>+</sup>), 117 (M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>Ph), 77 (Ph); (ii) 分离得率: (iii) 由 NMR 测定; (iv) NMR 测定为 E 式构型 (J=16.5Hz)。

1984 年 3 月 6 日收到。本工作得到中国科学院科学基金的部分资助, 系黄煜津硕士研究生论文的一部份, 曾在 IUPAC 第二次“金属有机化合物在有机合成中应用讨论会”(OMCOS-II, Dijon, 1983) 上作墙报展出。

\* 通讯联系人。

二价钯配合物如氯化钯, 二(三苯膦)二氯化钯以及二(三苯膦)苯基溴化钯均不能催化这个反应。因此杂原子烯丙基酯和低价过渡金属的反应与羧酸烯丙基酯和低价过渡金属的反应相似<sup>[2]</sup>, 其重排机理可能是这样的: 首先亚磺酸烯丙酯氧化加成到零价钯配合物上, 发生烷氧断裂形成  $\pi$ -烯丙基钯配合物。生成的亚磺酸阴离子是两中心的亲核试剂<sup>[3]</sup>, 较软的硫原子进攻较软的烯丙基碳原子形成了重排产物烯丙基砜。这一机理可能和 Yoshida 的钯催化硫代磷酸或硫代膦酸-O-烯丙基酯的烯丙基重排相似<sup>[4]</sup>。从不同化合物 **1b** 和 **1c** 得到同一比例的产物 A 和 B 明确地表明反应是通过  $\pi$ -烯丙基钯中间体的。



在室温下这个反应可能是动力学控制的, 因此亲核进攻倾向于正电荷更稳定的 3-C 上<sup>[5]</sup>, 从而从 **1b** 得到 **2b-A** 和 **2b-B** 之比为 1:4 的混合物(或从 **1c** 得 **2c-B** 和 **2c-A** 之比)。但在 **1d** 中, 由于苯基和双键的共轭效应可能使 1-C 正电荷更稳定, 因而产物 **2d-A** 和 **2d-B** 之比为 3:2。

溶剂对产品的比例也有影响。当四氢呋喃、丙酮、苯以及乙腈作溶剂时, 用 **1b** 作原料, 25°C, 四(三苯膦)钯催化下, 得到 **2b-A** 和 **2b-B** 之比为 1:4 的混合物; 但当用 10:1 丙酮-水、200:1 乙腈-水及 1:1 四氢呋喃-甲醇作溶剂时, 产物 **2b-A** 和 **2b-B** 的比例会变化。溶剂对反应的影响正在作进一步的探讨。

感谢黄耀曾教授对本工作的鼓励和有益的讨论。

## 参 考 文 献

- [1] Cope, A. C.; Morrison, D. E.; Field, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 59.
- [2] Komiya, S.; Yamamoto, A.; Yamamoto, T., *J. Syn. Org. Chem. Japan*, **1980**, *38*, 633.
- [3] Schank, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1967**, *702*, 75.
- [4] Tamaru, Y.; Yoshida, Z.; Yamada, Y.; Mukai, K.; Yoshioka, H., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 1293.
- [5] Hutchins, R. O.; Learn, K., *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 4380.

## PALLADIUM COMPLEX CATALYZED REARRANGEMENT OF ALLYLIC SULFINATES

LU XI-YAN\* HUANG YU-JIN

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Allylic sulfinates can be rearranged to the corresponding allylic sulfones through Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> catalysis under mild conditions with high yields.