

## コーリー・チャイコフスキー反応の実験手法を改良した実用的なビニルオキシラン合成

(千葉大院工<sup>1)</sup>) ○水原 義葵<sup>1</sup>・松本 祥治<sup>1</sup>・赤染 元浩<sup>1</sup>

A Practical Vinyloxirane Synthesis Based on An Improved Experimental Method for The Corey-Chaykovsky Reaction (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Yoshiki Mizuhara,<sup>1</sup> Shoji Matsumoto,<sup>1</sup> Motohiro Akazome<sup>1</sup>

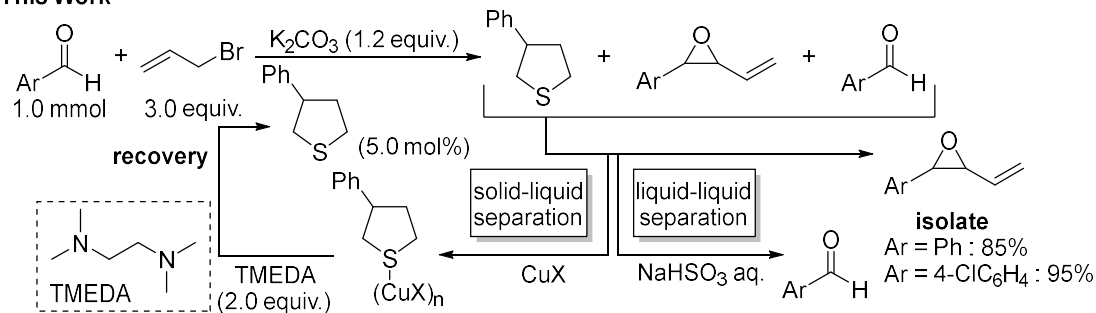
To suppress bad odor of the Corey-Chaykovsky reaction, we reported that the molecular weight of sulfide was increased and the sulfide was reduced to a catalytic amount.<sup>1)</sup> However, 3-phenyltetrahydrothiophene (PhTHT) is not easily volatilized to separate from the reaction mixture. At this meeting, we will report the separation of PhTHT from the reaction mixture was achieved by complexation with copper halide. We successfully recovered the free sulfide by adding a chelating agent (TMEDA). The residual aldehyde was removed by working up with aqueous sodium hydrogen sulfite,<sup>2)</sup> and the purposed vinyloxirane could be isolated without column chromatography.

For example, 4-chlorobenzaldehyde was reacted with allyl bromide in the presence of potassium carbonate and a catalytic amount (5.0 mol%) of PhTHT. The reaction mixture was treated with copper(I) iodide to give the vinyloxirane at 95% without column chromatography.  
**Keywords :** Corey-Chaykovsky Reaction; Oxirane; Copper Halide; Chelate Exchange; Sulfide

コーリー・チャイコフスキー反応の悪臭を抑制するため、スルフィドの分子量を大きくした 3-フェニルテトラヒドロチオフェン(PhTHT)を開発し、触媒量に低減した反応を報告した<sup>1)</sup>。しかし、PhTHT は揮発しにくいいため、分離の問題が生じた。そこで今回、PhTHT とハロゲン化銅を錯体化し、固液分離することで問題を解決した。さらにキレート剤(TMEDA)を加えることで遊離した PhTHT を回収した。残存原料のアルデヒドは、亜硫酸水素ナトリウム水溶液との分液操作で除去でき<sup>2)</sup>、目的とするビニルオキシランをカラム操作なく単離できた。

例えば、PhTHT (5.0 mol%) および炭酸カリウム存在下、4-クロロベンズアルデヒドと臭化アリルと反応させた。反応混合物にヨウ化銅(I)を加え、固液分離することで、カラム操作なくビニルオキシランを 95%で得た。

### This Work



1) 水原, 望月, 松本, 赤染 日本化学会第 103 春季年会, P1-1vn-52 (2023). 2) M. M. Boucher, M. H. Furigay, P. K. Quach, C. S. Brindle, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1394.