上式における k_2 (前報の Table-2) と k_3 (Table-3) の各反応温度における相違は Diels-Alder 反応においてジェンとしては共通の *trans, trans*-共役オクタデカジエン酸メチルが働くので、ジェノファイルとしての *trans, trans*-共役体と *cis, trans*-共役体のジェノファイルとしての反応性の違いによるものと考えられる。そのジェノファイルとしての反応性は速度定数 k_2 と k_3 の相違から *trans, trans*-共役体は *cis, trans*-共役体よりも 270°C において約 3 倍, 290°C において約 2 倍の反応性を持っている。また、その活性化エネルギーにおいて約 6 kcal/mol の差が認められた。

本実験における試料の提供を受けた綜研化学株式会社に厚くお礼を申し上げます。また、本報文は昭和 42 年 10 月, 第 6 回油化学討論会(名古屋)で講演した。

(昭和 43 年 3 月 19 日受理)

文 献

- 1) 橋本, 鈴木, 田辺 油化学, 投稿中
- 2) R.F. Raschke *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1113 (1952)
- 3) P.L. Nichols, Jr. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 247 (1951)
- 4) 橋本, 椎名, 油化学, **9**, 376 (1960)
- 5) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 299 (1968)
- 6) R.F. Paschke *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 724 (1964)
- 7) V.V. Katarov, V.A. Lutsenko, *International Chem. Eng. (USSR)*, **5**, 623 (1965)
- 8) R.O. Butterfield *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 29 (1964)
- 9) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 529 (1954)
- 10) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 535 (1962)

チオールとアルコールの脱水縮合による スルフィドの合成

中 野 紘 一・板 橋 国 夫

日本大学理工学部(東京都千代田区神田駿河台)

The Synthesis of Sulfides by Dehydration of Alcohols with Thiol

Kōichi NAKANO and Kunio ITABASHI

Faculty of Science & Engineering, Nihon University
(Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

The synthesis of sulfides by the dehydration of various alcohols with *n*-octanethiol (1) has been investigated.

The reactions proceed in the presence of acid catalysts, and the use of Lewis acids as catalysts was usually more effective in the yield of sulfides than protonic acids.

The reactivity of butanols was in the order of tertiary > secondary > primary alcohol, but the reaction of (1) with primary alcohol was scarce.

The effect of Lewis acids for the reaction of benzylalcohol (2) with (1) was in the order $\text{ZnCl}_2 > \text{SbCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3$.

The rates of formation of the sulfide and activation energy were measured for the reaction of (2) with (1). The reaction was of the first-order with respect to the concentration of (2) but it was independent of (1). The apparent activation energy was about 26.3 kcal/mol.

From the above results, it seems that the formation of carbonium ion takes a rate-determining step in the reaction of (2) with (1).

1 緒 言

スルフィドの合成法としては総説¹⁾にも見られるように、主として硫化アルカリのアルキル化、メルカプチド

のアルキル化、二重結合へのチオールの付加などによるものがあるが、チオールとアルコールの脱水縮合によるスルフィドの生成は二三の例が知られているのみである。すなわちベンズヒドロール²⁾、第三ブタノールとチ

オグリコール酸の反応³⁾により、カルボキシメチルスルフィドが得られているが、第一、第二アルコールについての例は見当たらない。

本研究においては、各種アルコールと *n*-オクタンチオールとの反応によるスルフィドの生成について検討を加え、酸触媒の効果について調べた。

2 実験方法

2.1 試料

アルコール類は市販の試薬を、*n*-オクタンチオールは花王石鹼株式会社製のものをそれぞれ精留し、Table-1 の物理定数を有するものを用い、ほかの試薬は市販一級品をそのまま使用した。

Table-1 Properties of materials.

Materials	bp(°C/mmHg)	n_D^{20}
<i>n</i> -Octanethiol	95/28	1.4547
<i>n</i> -Butanol	117/760	1.4001(15°C)
<i>sec</i> -Butanol	99/760	1.3978
<i>tert</i> -Butanol	82~83/760	1.3871
Cyclohexanol	92~93/100	1.4665
Benzylalcohol	75~76/23	1.5412
β -Phenylethyl alcohol	96~100/12	1.5319(15°C)

2.2 反応の方法

カキマゼ機、還流冷却器、温度計をつけた内容 200 ml の三ツ口フラスコに、*n*-オクタンチオール、アルコール各 0.1 mol、触媒 1~5 g を入れ、100°C で 5 hr かきまぜながら反応を行なった。

2.3 反応生成物の処理

反応終了後、反応液を水洗し触媒を除去し、油層を分取した。洗液はエーテルで 2 回抽出し、エーテル層を油層と合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した。エーテルを留去し、その残分を生成物とした。

生成物は窒素気流中で精留し、bp 95°C/25 mmHg までの留分と残分とに分けた。留分は未反応のアルコールとチオールで、チオールはヨウ素滴定法により⁴⁾、チオールの定量を行なった。残分は対応するスルフィドであり、それぞれの方法により生成物の確認、ガスクロマト

Fig.-1 Gas chromatogram of standard materials.

グラフィーによる定量を行なった (Fig.-1)。

2.4 各生成物の確認

2.4.1 ベンジルオクチルスルフィド

bp 181~182°C/5mmHg, n_D^{20} 1.5161, この留分を Reinbolt, Giesbrecht の方法⁵⁾ に準じて酸化して, mp 67~68°C のスルホンに変えて確認した。すなわちスルフィドを約 3 倍量の氷酢酸に溶解し, 50~60°C でかきまぜながら過剰の 30% 過酸化水素水を滴加して酸化した。反応後水中に注ぎ, 得られた粗結晶をエタノールで再結晶した。元素分析値 C 67.30%, H 8.95% ($C_{15}H_{24}O_2S$ としての計算値 C 67.12%, H 9.01%)。

また、塩化ベンジルとナトリウムメルカプチドから別途合成したスルフィド、スルホンとの混融点および IR が一致した。

2.4.2 第二ブチルオクチルスルフィド

bp 123°C/4 mmHg (文献値⁶⁾ bp 78~80°C/0.3 mmHg), n_D^{20} 1.4588 (文献値⁶⁾ n_D^{20} 1.4453) など物理定数が文献値と一致した。スルホンの融点は 30°C 以下であった。別途合成によるスルフィドの IR が一致した。

2.4.3 第三ブチルオクチルスルフィド

bp 113~115°C/4 mmHg (文献値⁶⁾ bp 79~82°C/0.6 mmHg), n_D^{20} 1.4619 (文献値⁶⁾ n_D^{20} 1.4530)。

2.4.4 シクロヘキシルオクチルスルフィド

bp 142°C/7 mmHg, n_D^{20} 1.4792, スルホン mp 28~29°C, 元素分析値 C 64.89%, H 10.76% ($C_{14}H_{26}O_2S$ としての計算値 C 64.56%, H 10.86%)。

2.4.5 β -フェニルエチルオクチルスルフィド

bp 178~179°C/4 mmHg, n_D^{20} 1.5099, スルホン mp 44~45°C, 元素分析値 C 67.43%, H 9.84% ($C_{16}H_{26}O_2S$ としての計算値 C 68.04%, H 9.28%)。

3 結果と考察

3.1 各種アルコールの反応

n-オクタンチオールと各種アルコールとの反応の条件と結果については Table-2 にまとめた。

反応には酸触媒が必要であって、一般にルイス酸を用いた方がプロトン酸に比べてスルフィドの収率は良好であった。

ブタノールの反応性は第三 > 第二 > 第一級の順で、第一級の場合スルフィドは認められなかった。

これらの反応性はカルボニウムイオン生成の容易さの順序⁷⁾と一致している。

なお第一アルコールが反応するためには加圧下 200°C 以上が必要であった⁸⁾。

ブタノールの反応経路は次式のように考えられる。すなわち陽性炭素へのチオールの求核的反応 [(1), (2) 式] と脱水生成したオレフィンへのチオールの付加反応 [(3), (4)] に分けられる。

Table-2 Reaction conditions and results. Octanethiol-alcohol 0.1 mol; Temp. 100°C, Time 5 hr.

Alcohol	Catalyst (g)	Yield of sulfide (%)
<i>n</i> -Butanol	PTS* (1)	—
	ZnCl ₂ (5)	—
<i>sec</i> -Butanol	PTS (5)	trace
	ZnCl ₂ (5)	24.9
<i>tert</i> -Butanol	PTS (1)	21.3
	PTS (5)	40.6
	ZnCl ₂ ** (5)	87.6
Cyclohexanol	PTS (1)	trace
	ZnCl ₂ (5)	35.1
	FeCl ₃ (5)	12.4
Benzylalcohol	PTS (1)	45.0
	PTS (2)	56.8
	PTS (3)	64.4
	PTS (5)	68.2
	ZnCl ₂ (5)	97.5
	FeCl ₃ (5)	86.7
	PPA*** (1)	17.8
β -Phenylethylalcohol	ZnCl ₂ (5)	4.4

* *p*-Toluenesulfonic acid ** Temp. 80°C

*** Polyphosphoric acid

第三ブタノールの反応において、ZnCl₂ の存在では、第三ブチルオクチルスルフィド [I] のみが得られたが PTS の場合はそのほか少量の *iso*-ブチルオクチルスルフィド [III] が認められた。[III] は PTS 触媒では脱水によりイソブテン [II] を生じ、これに対してチオールが付加反応した [(4) 式] ことを示している。

第二ブタノールの場合は、PTS の存在下で封管中 170°C の反応においても生成物は第二ブチルオクチルスルフィドのみであって、脱水反応が起こらないことがわかった。ZnCl₂ の反応でも同様であった。

ベンジルアルコールの反応は最も容易であるが、PTS 触媒では常にベンジルエーテルが副生した。PTS 添加量、反応温度と生成物収率の関係を Fig.-2, 3 に示した。100°C においてベンジルオクチルスルフィドの収率は、PTS の添加量の増加とともに増したが、ベンジルエーテルの収率は 15~20% の範囲で、あまり変化しなかった。スルフィドの生成しやすい高温ではエーテルの収率が減少し、170°C ではエーテルはわずかであった。

PTS に比 ベルイス 酸は有効でいずれも好収率でスルフィドを得た。それらの触媒効果は Table-3 に示すように、ZnCl₂ > SbCl₃ > SnCl₄ > FeCl₃ > AlCl₃ の順

Fig.-2 Effect of addition of PTS (100°C, 5 hr). **Fig.-3** Influence of temperature (PTS 2 g, 5 hr).**Table-3** Effect of Lewis acids. Lewis acid 0.03mol; benzylalcohol, *n*-octane thiol 0.1 mol 100°C, 5 hr.

Lewis acids	Yield of product (%)			
	Sulfide	Benzyl-ether	Diethyl-disulfide	Others
ZnCl ₂	98.1	++	—	
SbCl ₃	94.2	++	4.0	
SnCl ₄	91.2	—	6.3	
FeCl ₃	86.7	—	11.7	
AlCl ₃	82.5	—	—	
TiCl ₃	30.7	+	—	{ Benzyl-chloride 36.6

で、酸性が弱く⁹⁾、加水分解を受けにくいものほどスルフィドの収率は良好であった。

またベンジルエーテルはほとんど生成しなかったが、ジオクチルジスルフィドが副生し、 FeCl_3 では 10% を越えた。これは FeCl_3 による酸化作用の結果であろう。

TiCl_4 では多量の塩化ベンジルを生じ、スルフィドの収率は 30% に止まった。

3.2 ベンジルオクチルスルフィド生成の速さ

トルエン溶媒中ベンジルアルコール、チオール濃度を変え、PTS を触媒として反応の速さを調べた。この際チオール過剰ではスルフィドのみが、アルコール過剰の場合でもエーテルが副生するにすぎなかったため、チオールの減少量⁴⁾とガスクロマトグラフィーとの結果とを合わせて反応速度を測定した。

アルコール過剰での反応の速さは **Fig.-4** のようにほぼ直線的に進行し、チオールの初濃度を変えてもほとんど変化しなかった。これらのことから初期反応速度はチオール濃度に関してほぼ 0 次であることがわかった。

またチオール過剰での反応において、一次反応の速度

Fig.-4 Concentration vs. time curves.

Fig.-5 First order plots.

式に当てはめると **Fig.-5** に示すように直線となるのでアルコール濃度に関して一次であることがわかった。

90~110°C においてそれぞれの反応速度定数 k を求めると **Table-4** の結果が得られた。これらの結果から、Arrhenius 式に従い見かけの活性化エネルギーを求めると (**Fig.-6**)、約 26.3 kcal/mol の値を得た。

Table-4 Rate constants and Arrhenius activation energy.

Temp. (°C)	k (min ⁻¹)	E (kcal/mol)
90	1.2×10^{-3}	26.3
100	2.9×10^{-3}	
110	7.7×10^{-3}	

Concentration of octanethiol 0.20 mol, benzylalcohol 0.05 mol in toluene 100 ml solution.

Addition of PTS 1 g.

Fig.-6 Arrhenius plot.

3.3 β -置換アルコールとの反応

第一ブタノールでは反応が起らなかったが、 β -位に置換基を有する第一アルコールについて、 ZnCl_2 5 g の存在下、**Table-2** の反応条件で反応を試みた。

β -置換エタノールとしては、 β -フェニル-(a)、 β -メトキシ-(b)、 β -シアノエタノール (c)、イソブタノール (d) を用いたが、(a) のみが反応し、その他は反応しなかった。これは生成したカルボニウムイオンが π 共鳴により安定化するためと思われる¹⁰⁾。

以上の結果を総括すると、本反応はチオールのアルコールに対する求核置換反応で、ベンジルアルコールの PTS 触媒存在での反応においては、カルボニウムイオン生成が律速段階と思われる。

最後に本研究を行なうに当たりまして御指導いただきました日本大学理工学部、庄野信司教授、実験に協力せられた田畑雅利氏および試料を恵与された花王石鹼株式会社様に深謝いたします。

(昭和 43 年 4 月 17 日受理)

文 献

- 1) a) R.B. Wagner, H.D. Zook "Synthetic Organic Chemistry" p. 787 (1953), John Wiley, New York
b) 日本化学会編 "実験化学講座" 20, 有機化合物の合成 II, p. 57 (1956), 丸善, 東京
- 2) R. Dahlbom, L.E. Oesterberg, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 856 (1948)
- 3) N. Hellström, T. Lauritzson, *Ber.*, 1999, 2003 (1936)
- 4) J.W. Kimball *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1199 (1921)
- 5) H. Reinboldt, E. Giesbrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 973 (1946)
- 6) W.E. Truce, J.J. Breiter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1621 (1921)
- 7) E.R. Alexander, 後藤ら訳 "イオン有機反応要説" p.38 (1957), 南江堂, 東京
- 8) 板橋, 中野 "第 6 回油化学討論会講演要旨集" p. 27 (1967)
- 9) 田部, 竹下 "酸塩基触媒" p. 116 (1965), 産業図書, 東京
- 10) P. Sykes, 久保田訳 "有機反応機構(上)" p. 90 (1964), 東京化学同人, 東京

酸化防止剤に関する研究 (第1報)

ヒドロキノン誘導体の酸化防止性について

原 田 基 夫

国立衛生試験所 (東京都世田谷区上用賀)

Studies on Antioxidants. I.

Antioxidant Ability of Hydroquinone Derivatives

Moto-o HARADA

Material Institute of Hygienic Sciences
(Kamiyōga-machi, Setagaya-ku, Tokyo)

Antioxidant ability of alkylen-bis-phenol derivatives was investigated. The methyl ester of fatty acids used for the test was prepared by alkali-catalyzed methanolysis of soybean oil, followed by distillation in vacuum under nitrogen stream. The derivatives were added to the methyl ester at 0.01% level, and were measured by active oxygen method (AOM) and electron donor effect.

p-Dimethoxy derivatives (I, V, VI) did not show any effect. Hydroxy derivatives (II, III, IV, VII) improved the oxidative stability of the methyl ester, but the effect of derivatives containing carbonyl in the chain (II, III, IV) was less than half of the effect of the sample without containing carbonyl group (VII), 1, 16-bis (2, 5-dihydroxyphenyl) hexadecane (BDPH). The difference observed in the antioxidant ability may probably due to a result of hydrogen-bonding between hydroxyl and carbonyl radical, which reduces hydrogen or electron donative ability from the molecule.

The antioxidant ability of BDPH was also compared with the commonly used antioxidant for vegetable oils, such as nordihydroguaiaretic acid (NDGA), α -tocopherol (α -Toc), propyl gallate (PG), ethyl protocatechuate (EP), butylated hydroxyanisole (BHA) and dibutyl hydroxytoluen (BHT). BDPH was more effective than these antioxidants. The effect of BDPH increased proportionally with the concentration within 0.005 to 0.1%.

Additivity in the antioxidant ability of BDPH with other typical antioxidants was observed at 0.01% levels. The systems of BDPH plus BHT, and BDPH plus α -Toc showed super-additivities, while BDPH plus NDGA was less effective than BDPH plus BHA.

From these observations BDPH might be a useful antioxidant practically.

1 緒 言

われわれの食生活において油脂の酸化防止はきわめて

重要な問題である。なぜなら油脂の酸化はその風味を劣化させるばかりでなく、栄養価を低下¹⁾させ、ついには毒性²⁾を示すようになるからである。これらのために従