濃度では KLS 沈殿を形成するが、NaLS 濃度が高くなり溶液中の LS^- が cmc に達すると、KLS は解離して LS^- はミセル形成に関与し、 K^+ は Na^+ に比べ水和度が低いので、ミセル表面に Na^+ と交換吸着されると考えられる。

この実験にあたり、暖かいご助言を下さいました遠藤文男教授をはじめ、この実験に協力下さいました渡辺能子さん、岩本喜久子さんに深く感謝の意を表します。

(昭和 46 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 目黒, 近藤, 油化学, **9**, 346 (1960); 目黒ら, 日化, **77**, 1236 (1956); 目黒, 近藤, 同誌, **80**, 818 (1959); S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 371 (1960)
- 2) 目黒, 近藤, 日化, **80**, 821 (1959)
- 3) R. Matuura *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 552 (1962); E.K. Mysels, K.J. Mysels, *J. Colloid. Science*, **20**, 315 (1965); 西, 今井, 笠井 “界面活性剤

- 便覧”, p.137, 264 (1960), 産業図書
- 4) R.D. Vold, H. Singh, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 424 (1962)
- 5) H.B. Klevens, *Chem. Rev.*, **47**, 1, (1950)
- 6) J.T. Pearson, A.S.C. Lawrence, *Trans. Faraday. Soc.*, **63**, 488 (1967)
- 7) S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 371 (1960)
- 8) 青木, 岩山, 薬誌, **79**, 522 (1958)
- 9) 向山, 化学の領域, **10**, 103 (1956); H. Flaschka, H. Abdine, *Z. Anal. Chem.*, **144**, 415 (1955)
- 10) K. Tamaki, B. Tamamushi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 555 (1955)
- 11) 伊能, 日化, **79**, 166 (1957)
- 12) 遠藤, 五島, 薬剤学, **30**, 142 (1970); 遠藤, 五島, 同誌, **31**, 83 (1971)
- 13) 近藤, 目黒, 日化, **81**, 1047 (1960)
- 14) M.F. Emerson, A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3718 (1965)
- 15) D. Stigter, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3603 (1964)

チオステアリン酸 S-エステルの合成と性状

水田政輝・加藤晋二・石原秀晴・平林芳夫

岐阜大学工学部 (岐阜県各務原市那加門前町)

Syntheses and Properties of S-thiostearates

Masateru MIZUTA, Shinji KATO, Hideharu ISHIHARA and Yoshio HIRABAYASHI

Faculty of Engineering, Gifu University (Nakamonzen-cho, Kagamigahara-shi, Gifu-ken)

Most of the S-thiostearates ($C_{17}H_{35}COSR'$) were prepared by heating the appropriate alkyl halides with S-potassium thiostearates in ethanol-ether. The S-thiostearates prepared were as follows: R' = methyl, *n*-butyl, *iso*-butyl, *sec*-butyl, *tert*-butyl, *n*-hexyl, heptyl, octyl and dodecyl. S-*sec*-butyl, S-heptyl and S-octyl thiostearates thus prepared are believed to be new compounds and they showed the melting points of 24.4~24.6, 45.0~45.2 and 44.5~45.0°C, respectively. S-*n*-hexyl thiostearate showed the melting point of 37.3~37.5°C, which was lower than that reported before.

Each of the series of the S-thiostearates shows an alternation of the melting points. Fig.-5 represents the plot of the melting points of S-thiostearates against the number of carbon atoms (R') in the S-thiostearates. The odd members in the S-thiostearates melt at higher temperature than the even members.

The ultraviolet absorption spectra of the S-thiostearates were also measured in cyclohexane solution, and the effect of R' on the $\pi \rightarrow \pi^*$ band (234 m μ) and $n \rightarrow \pi^*$ band (270~300 m μ) was studied. The λ_{max} and ϵ_{max} did not appear which might be affected by the R' (Table-2).

Further, the infrared absorption spectra of the S-thiostearates were measured in a KBr disk. The S-thiostearates having straight chain R' give no influence on the ν_{max} of $\nu C=O$ band and $\nu C \leq S$ band, but ν_{max} of the $\nu C=O$ band seems to shift toward small wave numbers (cm^{-1}) according to the branches of R' (Fig.-2).

1 結 言

チオカルボン酸 S-エステルの合成法 および性状については二、三の報告があるが、その合成法の多くは式 (1) のように、酸ハロゲン化物とメルカプタンを反応させる方法である^{1), 2), 3)}。しかし、この方法では純品の収率がやや低く、またメルカプタンが非常に悪臭を持つため好ましい方法ではない。本報では式 (2) のように、チオカルボン酸 S-カリウムとハロゲン化アルキルを反応させて、チオカルボン酸 S-エステルを合成する方法について検討した。すなわち、チオカルボン酸 S-カリウムと

してチオステアリン酸 S-カリウムを使用し、チオステアリン酸 S-メチル、*n*-ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、*n*-ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ドデシルの各エステルを合成し、その結果について検討した。これらの中で、第二ブチル、ヘプチル、オクチルの各チオエステルは新合成物であり、*n*-ヘキシルチオエステルは文献に示された融点に疑問があるので再合成したものである。

さらに、得られたチオステアリン酸 S-エステルの性状、特に融点の規則性、紫外線および赤外線吸収スペクトルについて検討した。

2 実験および結果

2.1 試 薬

2.1.1 チオステアリン酸 S-カリウム

すでに報告した方法⁴⁾により、ステアリン酸塩化物と水酸化ナトリウムから S-チオステアリン酸を合成した。(mp 39.8~40.3°C, 中和価 185.7, ヨウ素法による SH 型のイオウ含有率 10.47%, カリウス法による全イオウ含有率 10.62%) この S-チオステアリン酸をエーテルに溶解し、水酸化カリウム-エタノールで中和し、不溶物を別採取し、さらにエーテル-エタノールで数回洗浄してチオステアリン酸 S-カリウムを得た。

2.1.2 ハロゲン化アルキル

使用したハロゲン化アルキルは臭化ヘプチルを除き市販品を分留して、つぎのような沸点留分を使用した。ヨウ化メチル 42~43°C; 臭化 *n*-ブチル 100~101°C; 臭化 *n*-ヘキシル 155~156°C; 塩化オクチル 183~184°C; 臭化イソブチル 90~91°C; 臭化第二ブチル 90.5~91.5°C, 臭化ヘプチルは Cristol の方法⁵⁾で合成し、bp 59~60°C/12 mmHg の留分を使用した。

2.1.3 メルカプタン

a) ドデシルメルカプタン

市販品を減圧分留して、bp 106~107°C/10 mmHg の留分を使用した。

b) 第三ブチルメルカプタン

市販品を分留して、bp 63.7~64.2°C の留分を使用した。

2.2 チオステアリン酸 S-エステルの合成

チオステアリン酸 S-ドデシル およびチオステアリン酸 S-第三ブチルを除いたチオステアリン酸 S-エステルを式 (3) の反応により合成した。すなわちチオステア

リン酸 S-カリウム 0.11 mol をエタノール-エーテル (1 : 1 vol/vol) に懸濁させ、これにハロゲン化アルキル 0.1 mol を加えて、約 5 hr 加熱還流を行なった。反応終了後、不溶物を別し、溶液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。これを *n*-ヘキサンで再結晶して純品を得た。純品の収率および性状をまとめて Table-1 に示した。

Table-1 Properties of S-thiostearates* (C₁₇H₃₅COSR')

R'	Yield (%)	mp (°C)	S%	
			Found	Calcd.
CH ₃	67.2	50.3~50.5	10.1	10.19
<i>n</i> -C ₄ H ₉	81.2	33.1~33.2	9.1	8.99
<i>iso</i> -C ₄ H ₉	17.0	24.6~24.8	9.0	8.99
<i>sec</i> -C ₄ H ₉	20.1	24.4~24.6	9.1	8.99
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	61.4	37.3~37.5	8.3	8.33
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	66.2	45.0~45.2	8.0	8.04
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	73.1	44.5~45.0	7.8	7.77
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	57.7	53.5~53.7	6.9	6.84
<i>tert</i> -C ₄ H ₉	48.4	30.7~31.0	9.0	8.99

* These esters are colorless crystals.

チオステアリン酸 S-第三ブチル およびドデシルは式 (4) に示したように、酸塩化物とメルカプタンの反応による従来の合成法により合成した。前者は式 (3) の方

法では合成できなかったためであり、後者は式 (3) の方法と式 (4) に示した従来法を比較検討するために行なったものである。ステアリン酸塩化物 0.1 mol にメルカプタン 0.11 mol を加え、一夜静置後、水浴上で約 6 hr 加熱した。その後アセトンで抽出し、6 *N*-水酸化カリウム水溶液で中和し、生じた不溶物を別除去した。ろ液を冷却するとチオステアリン酸 S-エステルを析出するので、これを別採取した。ドデシルエステルは *n*-ヘキサンを使用し、また第三ブチルエステルはアセトンを使用して再結晶を繰り返して、それぞれ純品を得た。純品の収率および性状を Table-1 に示した。

2.3 チオステアリン酸 S-エステルの紫外線吸収スペクトル

合成した チオステアリン酸 S-エステルの 紫外線吸収スペクトルをシクロヘキサン溶液で測定した。Fig.-1 にヘプチルエステルおよび第三ブチルエステルを例として示した。測定したエステルは 234 m μ にイオウ原子とカルボニル基との共役による $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯が認められた。また 270~300 m μ 付近に“ふくらみ”が認められた。主吸収帯の極大吸収波長 $\lambda_{\max}$ と極大における分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$ をまとめて Table-2 に示した。使用した分光光度計は日立製 EPS-2 U 型で、10 mm の石英セルを使用した。

Fig.-1 Ultraviolet absorption spectra of S-tert-butyl thioheptearate and S-n-heptyl thioheptearate in cyclohexane solution.

Table-2 $\lambda_{\max}$ and $\epsilon_{\max}$ of $\pi \rightarrow \pi^*$ band on the ultraviolet absorption spectra of S-thioheptearates in cyclohexane solution.

R'	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\max}$
CH ₃	233	4,200
n-C ₄ H ₉	234	4,000
n-C ₆ H ₁₃	234	4,200
n-C ₇ H ₁₅	234	4,100
n-C ₈ H ₁₇	234	4,100
n-C ₁₂ H ₂₅	234	4,100
iso-C ₄ H ₉	234	4,000
sec-C ₄ H ₉	234	3,900
tert-C ₄ H ₉	234	4,200

2.4 チオステアリン酸 S-エステルの赤外線吸収スペクトル

合成した チオステアリン酸 S-エステルの 赤外線吸収スペクトルを KBr 錠剤法で測定した。試料濃度は 1% (5 mg/KBr 500 mg)、錠剤の直径は 20 mm である。測定に使用した赤外分光器は日本分光製の IR-G 型である。Fig.-2, 3, および 4 に 1,600~1,800 cm⁻¹, 800~1,000 cm⁻¹ および 600~800 cm⁻¹ 各領域における数種

のチオエステルの赤外線吸収スペクトルを示した。また比較のため、ステアリン酸メチルおよびエチルも図示した。

Fig.-2 Infrared absorption spectra of S-thioheptearates and stearates in the 1600~1800 cm⁻¹ region (KBr disk).

Fig.-3 Infrared absorption spectra of S-thioheptearates and stearates in the 800~1000 cm⁻¹ region (KBr disk).

Fig.-4 Infrared absorption spectra of S-thiostearates and stearates in the 600~800 cm⁻¹ region (KBr disk).

3 考 察

3.1 合成結果

Table-1 に示した純品の収率は精製(再結晶)の難易による相違が大きいが、再結晶の結果および粗生成物の性状から、粗生成物中の各チオステアリン酸 S-エステルの含有率を算出すると Table-3 のようになる。

Table-3 The estimated contents of S-thiostearates (C₁₇H₃₅COSR') in the crude products.

R'	Estimated content (%)	R'	Estimated content (%)
CH ₃	84.4	n-C ₆ H ₁₃	90.0
n-C ₄ H ₉	95.6	n-C ₇ H ₁₅	95.5
iso-C ₄ H ₉	59.8	n-C ₈ H ₁₇	73.1
sec-C ₄ H ₉	56.5		

Table-3 から明らかなように、ハロゲン化アルキルのアルキル基が直鎖の場合には、かなり定量的に反応が進行しているが、枝分れしていると収率が低下し、第三ブチルの場合には本法では合成することができなかった。動力学的検討をしていないので、明確な考察はできないが、このような合成結果およびエーテル溶液ではこの反応がまったく進行しない事実から、この反応は式(5)のような S_N2 型の置換反応で進行するものと考えられる。したがって、ハロゲン化アルキルのアルキル基が枝分れすると、反応中心炭素が電子供給を受けるため、δ⁺性が減少し、反応速度を減少させるものと推定される。しかし、第三ブチルの場合は立体障害のため合

成できなかったとも考えられる。

なお、本合成法は悪臭のメルカプタンを使用せず、R' が直鎖の場合は式(1)に示した従来法と収率がほとんど変わらないので充分使用できる。しかし R' が枝分れしている場合は収率が悪く良法ではない。

3.2 融 点

チオステアリン酸 S-エステルの融点をアルキル基 R' の炭素数に対してプロットすると Fig.-5 が得られる。図から明らかなように、チオステアリン酸 S-エステルの融点は n-ブチルエステル以上では R' の炭素数の増加とともに、偶数炭素と奇数炭素のものが別々の曲線に上がって上昇し、いわゆる“ノコギリ型”に融点が上昇する。この現象は Sasin らによりすでに報告されているが¹⁾、n-アルカンの場合と同様に偶数炭素のアルキル基と奇数炭素のアルキル基の結晶格子の相違によるものと推定される⁶⁾。なお、この規則性からすると文献記載の n-ヘキシルエステルの融点は高過ぎ、本実験で合成したものの融点が規則性をみだしている。また、新合成物のヘプチルおよびオクチルエステルの融点もそれぞれ規則性をみだしている。

Fig.-5 Relation between mp and carbon number of alkyl groups (R') of S-thiostearates (C₁₇H₃₅COSR').

3.3 紫外線吸収スペクトル

Fig.-1 および Table-2 に示したように、カルボニル基とイオウ原子の共役に基づく、234 mμ の π → π* 吸収帯の極大吸収波長および極大における分子吸光係数はアルキル基 R' の構造の影響をまったく受けていないの

で、紫外線吸収スペクトルでチオステアリン酸 S-エステルの構造を推定することはできない。また 270~300 $\text{m}\mu$ に“ふくらみ”として出現する $n \rightarrow \pi^*$ 吸収帯も同様である。

3・4 赤外線吸収スペクトル

一般に、チオカルボン酸 S-エステル (RCOSR') の $\nu \text{C}=\text{O}$ 吸収帯は R および R' が飽和で直鎖のアルキル基の場合は 1,690~1,695 cm^{-1} にあると報告されている⁷⁾。本実験でも、得られたこの系列のチオステアリン酸 S-エステルはすべて 1,695 cm^{-1} に $\nu \text{C}=\text{O}$ 吸収帯を認めた。しかし、R' が枝分れすると小波数側に移動し、特に第三ブチルエステルは 14 cm^{-1} の移動を示した。このように、チオカルボン酸 S-エステルの $\nu \text{C}=\text{O}$ 吸収帯は、相当するカルボンエステルに比較して、40~50 cm^{-1} 小波数側へ移動している。カルボン酸と S-チオカルボン酸、酸無水物とジアシルスルフィドを比較した場合も、このような $\nu \text{C}=\text{O}$ 吸収帯の小波数側への移動が認められている^{8), 9)}。そして、このようにカルボニル基の隣接酸素原子をイオウ原子に変えた場合に認められる $\nu \text{C}=\text{O}$ 吸収帯の移動は、単なる質量効果によって生ずるのではなく、誘起効果と共鳴効果が大きく寄与していると考えられている^{10), 11)}。

一方、チオカルボン酸 S-エステルの $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯に関しては、現在なお明らかでない点が多い。Nyquist らは 950 cm^{-1} 付近に $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯があると報告している¹¹⁾。本実験で得られたチオステアリン酸 S-エステルは、Fig.-3 に示したように、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、ヘプチル、オクチルエステルは、963 cm^{-1} 、メチルエステルは 945 cm^{-1} 、イソブチルエステルは 960 cm^{-1} 、第二ブチルエステルは 962 cm^{-1} 、第三ブチルエステルは 966 cm^{-1} に $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯と考えられる大きな吸収帯を認めた。これらの吸収帯はそれぞれ相当するカルボン酸エステルでは認められない。また、チオ酢酸 S-エチルは 673 cm^{-1} 、トリフロロチオ酢酸 S-エチルは 693 cm^{-1} に $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯が現われると報告されている¹²⁾。本実験で得られたチオステアリン酸 S-エステルでは、Fig.-3 に示したように、メチルエステルを除いて、*n*-ブチルおよび *n*-ヘキシルエステルのように直鎖の R' のチオエステルは、すべて 778, 754, 726, 717 cm^{-1} に 4 本の吸収帯を示した。ステアリン酸メチルおよびエチルのようなカルボン酸エステルにも 783, 759, 727, 718 cm^{-1} に

4 本の吸収帯があり、この波数領域には、 CH_2 の横ゆれ変角振動などがあるので、上述のような $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯がこの領域に存在するか否かを明らかにすることができなかった。しかし、778 cm^{-1} の吸収帯がカルボン酸エステルの 783 cm^{-1} に比べ、5 cm^{-1} 小波数側にあり、吸収強度が非常に大きくなる特徴を認めた。さらに、Knuth¹²⁾ および Noda¹³⁾ によれば、チオエステルの $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯が 1,100 cm^{-1} 付近に存在するとされているので、この波数領域についても検討した。本実験で得られたチオエステルは 1,107~1,112 cm^{-1} に強い吸収帯が認められたが、相当するカルボン酸エステルにも 1,105~1,119 cm^{-1} に強い吸収帯が存在するので、 $\nu \text{C}-\text{S}$ 吸収帯が存在するか否かを明らかにすることはできない。

また、カルボン酸エステルの固体スペクトルでは 1,350~1,180 cm^{-1} にメチレン連鎖の長さに応じて、 CH_2 の縦ゆれに由来する band progressions が現われるが¹⁴⁾、チオステアリン酸 S-エステルは相当するカルボン酸エステルほど明らかに認められなかった。

昭和 43 年 10 月、日本化学会東海支部大会講演。

(昭和 46 年 5 月 25 受理)

文 献

- 1) R. Sasin *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 192 (1958)
- 2) L.P. Witnauer, D.A. Lutz, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 71 (1957)
- 3) G. Sasin *et al.*, *J. Org. Chem.*, **21**, 852 (1956)
- 4) Y. Hirabayashi, M. Mizuta, T. Mazume, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **37**, 1002 (1964)
- 5) S.J. Cristol, W.C. Firth Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 280 (1961)
- 6) R.Q. Brewster, W.E. McEwen, (中西訳) “有機化学”, 上, p. 40 (1967), 東京化学同人
- 7) R. Mecke, H. Spiessecke, *Chem. Ber.*, **89**, 1110 (1956)
- 8) 水田, 平林, 日化東海支部大会, 講演要旨集, p. 156 (1967)
- 9) 水田, 平林, 日化第 21 年会, 講演要旨集, p. 2448 (1968)
- 10) A.W. Baker, G.H. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1923 (1960)
- 11) R.A. Nyquist, W.J. Potts, *Spectrochim. Acta.*, **7**, 514 (1959)
- 12) C. Knuth *et al.*, *J. Org. Chem.*, **19**, 845 (1954)
- 13) L.H. Noda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 914 (1953)
- 14) R.A. Meikeljohn *et al.*, *Anal. Chem.*, **29**, 329 (1957)