— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1986, (4), p. 619~621)

© 1986 The Chemical Society of Japan

酸塩化物-*N,N*-ジメチルチオホルムアミド付加体と

硫化水素との反応——チオカルボン酸の合成——

(1985 年 11 月 2 日 受 理)

小林良夫・滝戸俊夫*・板橋国夫

1 緒 言

チオカルボン酸の合成にはカルボン酸塩化物, 酸無水物と硫化水素¹⁾, 硫化水素アルカリ²⁾の反応が一般的であり, ピリジン溶媒中, 酸塩化物と硫化水素の反応³⁾が広く用いられている。この方法ではチオ安息香酸 (以下 BzSH と略記する) の収率は 80% に達するが, 脂肪族チオカルボン酸の収率⁴⁾はやや低下する。

著者らはさきに塩化ベンゾイル (以下 BzCl と略記する) が *N,N*-ジメチルチオホルムアミド (以下 DMTF と略記する) と容易に付加体を形成し, この付加体はメタノールにより分解されて BzSH と DMF を生成することについて報告⁵⁾した。またこの付加体は水, 硫化水素, アミンなどの求核試剤によっても分解され BzSH などを生成する⁶⁾が, これらの反応についてはほとんど検討されていない。この付加体を硫化水素で分解すると BzSH がほぼ定量的に得られたことから, 脂肪族, 芳香族酸塩化物と DMTF 付加体の加硫化水素分解を行ない, それぞれ対応するチオカルボン酸が高収率で得られたことについては一部報告⁷⁾した。さらに各種のチオカルボン酸の合成とともに, この反応による BzSH の生成経路について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

DMTF は DMF と五硫化二リンの加熱反応から合成し⁷⁾ bp 92~93°C/5 Torr の留分を使用した。その他の試料は市販品またはそれを精製して所定の物理定数を示すものを使用した。

2.2 反応方法と生成物の処理

内容 100 ml の三口フラスコに BzCl 7.03 g (0.05 mol), DMTF 4.45 g (0.05 mol) と溶媒ジクロロメタン 50 ml をとり

日本大学理工学部工業化学科, 101 東京都千代田区神田駿河台

- 1) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol. 4, Chemical Publishing Co., Inc., New York (1962) p. 13.
- 2) P. Noble, Jr., D. S. Tarbell, "Organic Synthesis", Coll. Vol. IV. (1963) p. 924.
- 3) H. Adkins, Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2242(1949).
- 4) A. Fredga, H. Bauer, *Arkiv Kemi*, **2**, No. 3, 113 (1950). *Chem. Abstr.*, **45**, 541.
- 5) 日比野 哲, 窪田正男, 滝戸俊夫, 板橋国夫, 日化, 1985 898.
- 6) Y. Kobayashi, K. Itabashi, *Synthesis*, 1985, 671.
- 7) R. Willstätter, T. Wirth, *Ber.*, **42**, 1908(1909).

25°C で窒素ガスを 30 分間通じたのち, かきまぜながら 3 時間で硫化水素 (0.1 mol) を導入した。反応後, 溶媒を減圧下に留去し残分に石油エーテル 50 ml を加え, 水洗により DMTF を除いた。石油エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち, 溶媒を留去し残分を得た。残分は減圧蒸留により BzSH 6.5 g (収率 95%) を与えた。

この反応において, BzCl に対し 1/2 モル比の硫化水素を導入し, 反応後ジクロロメタンを留去した残分にベンゼン 50 ml を加え, 希炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。ベンゼン溶液を乾燥後減圧下に溶媒を留去し, 得られた固形残分をベンゼンで再結晶し二安息香酸チオ無水物 (以下 Bz₂S と略記する) 2.96 g (収率 49%) を得た。

mp 45~46°C (文献値⁸⁾ mp 48°C)。

その他の酸塩化物を用いた反応も同様に行なった。水に易溶なチオカルボン酸 (たとえばチオ酢酸) が得られる場合は反応液をそのまま精留した。

3 結果と考察

BzCl と DMTF を混合, かきまぜても固体の析出は認められなかったが, 既報⁵⁾で述べたように *S*-ベンゾイル化された付加体が平衡的に一部形成されていると考えられる。これにこのまま硫化水素を反応させると BzSH と DMTF がほぼ定量的に得られ

Table 1 Effect of molar ratio on the thiolysis of Ph-COCl-DMTF adduct^{a)}

Mole. ratio ^{b)}	Yield of products (%)		Recovered (%) (PhCOCl)
	PhCOSH	(PhCO) ₂ S	
1 : 1 : 2	95(95) ^{c)}		
1 : 0 : 2	<1		97
1 : 0.2 : 2	84		
1 : 1 : 0.5	27	49	7
1 : 0.5 : 0.5	17	64	11
1 : 1 : 2 ^{d)}	(92) ^{c)}		
1 : 1 : 2 ^{e)}	96		

a) Conditions ; 25°C 3 h, Solvent ; Dichloromethane.

b) Mole. ratio ; PhCOCl : DMTF : H₂S.

c) Parentheses indicate the conditions at 0°C 3 h.

d) Benzene was used as solvent.

e) Absence of solvent.

- 8) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. 4, Chemical Publishing Co., Inc., New York (1962) p. 63.

Table 2 Thiolytic of RCOCl-DMTF adduct^{a)}

RCOCl R	Yield ^{b)} of products (%) & its physical properties RCOSH [bp (°C/Torr) or mp(°C); IR: ν_{SH} , ν_{CO} (cm ⁻¹)]
CH ₃ -	90 [34~35/100; 2554, 1709]
n-C ₄ H ₉ -	93 [140/760; 2550, 1708]
n-C ₅ H ₁₁ -	92 [62~63/9; 2560, 1685]
n-C ₆ H ₁₃ -	93 [72~73/9; 2564, 1705]
n-C ₇ H ₁₅ -	90 [95~96/3; 2550, 1710]
n-C ₈ H ₁₇ -	95 [105~106/10; 2540, 1710]
cyclo-C ₆ H ₁₁ -	92 [78~79/7.5; 2564, 1699]
ClCO(CH ₂) ₄ - ^{c)}	89 ^{d)} [26~27 (26~26.5 ⁹⁾]; 2566, 1698]
C ₆ H ₅ -	91 [82~85/7; 2563, 1664]
p-NO ₂ C ₆ H ₄ -	91 [96~98 (94 ¹⁰⁾]; 2550, 1669]
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	95 [81~83 (82~83 ¹¹⁾]; 2512, 1638]
p-ClCOC ₆ H ₄ - ^{c)}	96 ^{d)} [127~128 (127~127.5 ⁹⁾]; 2489, 1696]
o-ClCOC ₆ H ₄ -	99 ^{e)} [110~111 (114 ¹²⁾]; —, 1695]
C ₁₀ H ₇ - ^{f)}	90 [47~48 (48 ¹⁰⁾]; 2563, 1623]

a) Conditions; 25°C 3 h, Solvent; Dichloromethane.
Mole. ratio; RCOCl : DMTF : H₂S = 1 : 1 : 2.

b) Yield of pure isolated product based on RCOCl.

c) Mole. ratio; RCOCl : DMTF : H₂S = 1 : 2 : 4.

d) Bis(thioic acid) was obtained.

e) Phthalic thioanhydride.

f) 2-Naphthyl.

た。硫化水素は若干反応液中を通過逃失するので2倍モル使用した。溶媒は非極性溶媒としてベンゼンを、また Vilsmeier 反応において多用されるジクロロメタンを用いたが BzSH の収率はいずれも良好であった。反応温度の変化 (0, 25°C) による収率の差異も認められなかった。ジクロロメタン中、BzCl と硫化水素のみでの反応はほとんど起こらなかったが、DMTF が少量でも存在すると十分進行した。しかし、この場合一部 Bz₂S が副生した。また硫化水素量を 1/2 モル比 (BzCl に対し) で止めた場合は Bz₂S が主生成物となった (表1)。

p-置換ベンゾイル=クロリドでは電子供与性基を有する場合やチオカルボン酸の収率が増加したが、いずれも 90% 以上の収率であった。その他の芳香族酸塩化物の場合も同様であった。テレフタロイル=ジクロリドでは硫化水素を4倍モル導入したがフタロイル=ジクロリドは一塩基酸塩化物と同様2倍モルの硫化水素によってほとんど定量的にフタル酸チオ無水物を生成した。脂肪族脂環状酸塩化物も同様条件でチオカルボン酸を 90% 以上の収率で生成した (表2)。

ハロゲン化アルキル-DMTF 付加体の加水分解では副生するハロゲン化水素のためイミニウム炭素-窒素間が開裂してチオギ酸エステルが生成した¹³⁾のにくらべ、本反応は酸性条件下で進行するにもかかわらず生成物は対応するチオカルボン酸と DMTF のみである点が特徴であった。

3.1 反応経路

3.1.1 BzSH の生成: 臭化ベンゾイル (以下 BzBr と略記する) と DMTF の同モルを混合、かきまぜると結晶を析出し固化する。これをベンゼンで洗浄し、S-ベンゾイル化された付加体、N,N-ジメチル(ベンゾイルチオ)メタンイミニウムブロミド⁵⁾を得る。この付加体をジクロロメタンに懸濁溶解させ、硫化水素を導入し反応させると BzSH と DMTF がほぼ定量的に得られることから、BzSH の生成はこの付加体の加硫化水素分解によるものである。しかし、BzCl/DMTF/ジクロロメタン系内に硫化水素を導入しながら反応過程を追跡すると、反応の初期は BzCl が減少するにもかかわらず BzSH は生成せず、理論量の 1/3 を導入した時点で BzCl は大部分消失して BzSH が生成しはじめた。理論量の 1/2 で反応を止めると BzSH 27%, BzCl 7%, Bz₂S 49% が得られた。また Bz₂S はジクロロメタン中、DMTF 存在下、硫化水素との反応で2倍モルの BzSH に変化した。これらのことから BzSH の生成は付加体の硫化水素による直接分解¹⁴⁾経路 [A] とともにいったん Bz₂S を生成し、さらに Bz₂S の加硫化水素分

Scheme

9) C. S. Marvel, E. A. Kraimann, *J. Org. Chem.*, **41**, 706(1976).

10) F. S. Ritter, Rubber-Stiching, *Deft. Commun.*, No. 342, p. 130 (1956).

11) I. Broch, M. Bergman, *Ber.*, **53**, 975(1920).

12) A. Reissiert, H. Holle, *ibid.*, **44**, 3027(1911).

13) 服部和美, 滝戸俊夫, 板橋国夫, 日化, 1979, 101.

14) 炭素-硫黄間の開裂を意味する。

解による経路 [B] が考えられる。Adkins ら³⁾はピリジン溶液中、 $BzCl$ と硫化水素との反応から Bz_2S を得、さらにこれと硫化水素との反応により $BzSH$ を得ている。さきの $BzCl$ -DMTF 付加体のメタノール分解では Bz_2S または安息香酸無水物などの二量化物は得られていないが、多量のメタノール中の速やかな反応では付加体の直接分解¹⁴⁾が優先するためであろう。 Bz_2S の生成には付加体と $BzCl$ の反応と、生成した $BzSH$ と $BzCl$ の反応が考えられる。しかし、ジクロロメタン中、単離した $BzBr$ -DMTF 付加体と $BzBr$ の反応、 $BzSH$ と $BzCl$ の反応ではいずれも Bz_2S は生成しなかった。また塩化水素存在下に付加体と $BzBr$ の反応

を行なってもいくぶん Bz_2S を生成したにすぎない。したがって硫化水素が関与する中間過程が予想される。以上の結果から本反応は付加体形成に引きつづきこれが硫化水素とから四面体型中間体となり、[A]、[B] の経路で進行するが、反応初期に $BzCl$ がほとんど消費され Bz_2S を形成し、その後 $BzSH$ が生成されることから経路 [B] での進行が優先されると考えられる。

本反応はチオカルボン酸合成に広く用いられている酸ハロゲン化物/ピリジン/硫化水素法³⁾にくらべ、簡単な操作で高純度チオカルボン酸が高収率で得られる点、および DMTF はそのまま再使用が可能である点で有利な方法である。

The Synthesis of Thiocarboxylic Acids by the Reaction of Acid Halide- *N,N*-Dimethylthioformamide Adducts with Hydrogen Sulfide

Yoshio KOBAYASHI, Toshio TAKIDO* and Kunio ITABASHI

*Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology,
Nihon University; Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101 Japan*

The thiolysis of acid halide-*N,N*-dimethylthioformamide (DMTF) adducts has been investigated. In this reaction, aliphatic, alicyclic, aromatic, substituted aromatic acid halides and these dibasic acid halides gave the corresponding thiocarboxylic acids in quantitative yield.

Thiocarboxylic acid, in the presence of hydrogen sulfide, was preferentially generated from the reaction of the adduct with acid halide *via* acid thioanhydride rather than the direct cleavage of C-S bond of the adduct.

~~~~~