ジ-*n*-プロピルポリスルフィドおよび これらのモノスルホキシドの合成

小 湊 潔, 西村昇二
(理研化学工業株式会社研究部)

昭和 48 年 7 月 13 日 受 理

Oxidation of Di-*n*-propyl Polysulfides to Monosulfoxides by Perbenzoic Acid

By Kiyoshi KOMINATO and Syozi NISHIMURA
Department of Chemistry, Research Laboratories,
Riken Chemical Industry Co., Ltd.

In general, monosulfoxides of di-alkyl disulfides have characteristic odor and some antibacterial activity, for instance, allicin extracted from garlic *Allium sativum* has strong odor and antibacterial activity but less stability.

Di-*n*-propyl disulfide, di-*n*-propyl trisulfide, and di-*n*-propyl tetrasulfide were synthesized, oxidized to monosulfoxides by perbenzoic acid, and their chemical structures speculated by UV, IR spectra and molecular refraction. They showed some antibacterial activity and more stability than allicin.
(Received July 13, 1973)

ジアルキルジスルフィドの酸化物の一であるモノスルホキシドは特有の香を有し, また一定の抗菌力を有する化合物である. たとえば allicin⁽¹⁾ は, ジアリルジスルフィドの 1 個のイオウに 1 個の酸素が結合した構造をもち, 特有の香と抗菌力を示すが, 比較的不安定で分解する.

著者らは, まず di-*n*-propyl disulfide, di-*n*-propyl trisulfide および di-*n*-propyl tetrasulfide を常法により, または常法をモディファイして合成し, これらをさらに過安息香酸を用いて酸化し, 生成した各物質につき, 紫外線, 赤外線スペクトルおよび分子屈折測定を行ない, それらの構造式を推定した. また, これらの物質は微生物に対して一定の抗菌力を示し, 比較的安定であった.

まず Fig. 1 に見られるように, 化合物の結合イオウ数が増加するに従って, 紫外吸収の山または肩は次第に長波長へ移動し, また強度も増加している. これらポリスルフィドにおける波長と強度の関係は, ポリエン結合の二重結合数の規則性に類似している⁽²⁾ため, 結合イオウ

ウはポリエン系と同じように鎖状に結合しているものと考えられる. また, 酸化物質についての紫外スペクトルにおいても, Fig. 2 のように測定波長域に吸収の山はないが, 強度に関してはポリスルフィドの場合とほとんど変わらず, これより酸化物においてもイオウの鎖状構造

Fig. 1. UV Absorption Spectra of Sulfides.
(1) di-*n*-propyl disulfide, (2) di-*n*-propyl trisulfide, (3) di-*n*-propyl tetrasulfide.

Fig. 2. UV Absorption Spectra of Sulfoxides.

- (1) di-*n*-propyl disulfide monosulfoxide,
 (2) di-*n*-propyl trisulfide monosulfoxide,
 (3) di-*n*-propyl tetrasulfide monosulfoxide.

Table I. Wave Number of Sulfides and Sulfoxides in IR Spectra

Compound	C-S	S-S	S=O	Method
R-SS-R	633	484		oil film
R-SSS-R	634	480		"
R-SSSS-R	635	483		"
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{SS}-\text{R} \end{array}$	682	510	1021	"
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{SSS}-\text{R} \end{array}$	685	512	1023	"
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{SSSS}-\text{R} \end{array}$	682	509	1022	"
R=-CH ₂ CH ₂ CH ₃				

に変化はないものと考えられる。次に、赤外スペクトルの吸収波数をまとめた Table I を見ると、ポリスルフィドのスペクトルには存在しない S=O 伸縮振動の吸収帯が酸化物のスペクトルでは現われており、これによってスルホキシンドの生成は確かと思われる。また、C-S 結合の吸収帯はスルフィドでは 630 cm⁻¹ 付近であるが、スルホキシンドでは 680 cm⁻¹ 近辺へシフトし、これは C の隣接イオウに酸素が結合したためであろうと考えられる。次に、S-S 結合の吸収帯について面積の測定を行なうと、Fig. 3 のように結合イオウ数が増加するに従って、比例的ではないが、面積が増加し、この傾向はスルフィドもスルホキシンドもほぼ同様である。

次に分子屈折の計算を行なったところ、Table II に見られるようにスルフィド、スルホキシンドともに結合イオウ数が 1 個増加するごとに、その分子屈折は約 10 の

Fig. 3. S-S Absorption Area of Sulfides and Sulfoxides in IR Spectra.

○—○ sulfides, ●—● sulfoxides.

Table II. Molecular Refraction of Sulfides and Sulfoxides

Compound	Molecular refraction
Di- <i>n</i> -propyl disulfide	42.6
Di- <i>n</i> -propyl trisulfide	51.3
Di- <i>n</i> -propyl tetrasulfide	60.1
Di- <i>n</i> -propyl disulfide monosulfoxide	45.8
Di- <i>n</i> -propyl trisulfide monosulfoxide	53.9
Di- <i>n</i> -propyl tetrasulfide monosulfoxide	62.0

増加を示している。分子屈折が規則的に増加⁽³⁾することは、同じ結合様式が繰り返されているためと推定され、すなわちスルホキシンドにおいてもイオウの鎖状構造に変化はないものと考えられる。

これらのスルホキシンドについて、数種の微生物に対し抗菌力を調べたところ、Table III に見られるように一定の抗菌力を示したが、薬剤濃度を低くすると再び微生物が繁殖する状態から考えて、この場合も allicin と同様であり、殺菌力というよりは多分に静菌の抗力であろうと考えられる。しかし一方、本物質は常温中で 6 月以上放置しても構造および抗菌力に変化はなく、allicin に比較して安定と考えられる。

実 験

1. di-*n*-propyl disulfide monosulfoxide の合成

Table III. Antibacterial Activity of Monosulfoxides

	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{SS}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{SSS}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{SSSS}-\text{R} \end{array}$
	(ppm)	(ppm)	(ppm)
<i>B. subtilis</i> IAM 1193	15.6	15.6	31.3
<i>E. coli</i> 26T	62.5	125.0	500.0
<i>Aspergillus niger</i>	62.5	125.0	250.0
<i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	15.6	15.6	7.8
<i>Lactobacillus acidophilus</i>	15.6	31.3	1000.0

Di-*n*-propyl disulfide: 芳香族化合物で行なわれた方法⁽⁴⁾をモディファイして行なった。硫化ナトリウム 144 g (0.6 モル) とイオウ末 19.2 g に水 200 ml を加え、加熱溶解させ、この溶液を *n*-propyl bromide (bp 67~72°) 73.8 g (0.6 モル) 中へ滴下攪拌し、2 時間加熱還流を行なうと生成物が上層に分離した。これを分取し、水洗後、芒硝で乾燥し、減圧蒸留を行なった。bp 50~55°/5 mmHg, 収量 31.6 g (70.3%), 玉葱臭を有する淡黄色液体。元素分析 C: 47.99%, H: 9.51%, S: 42.61%。C₆H₁₄S₂ の計算値 C: 47.94%, H: 9.39%, S: 42.67%。

Di-*n*-propyl disulfide monosulfoxide: di-*n*-propyl disulfide 6 g (0.04 モル) をクロロホルム 100 ml に溶解し、寒剤で冷却し、攪拌しながら di-*n*-propyl disulfide と等モルの過安息香酸クロロホルム溶液を滴下し、-5~0°C で反応させた。反応後、室温中に 1 時間放置し、希重曹水および水で洗浄し、芒硝で乾燥後、溶媒を減圧留去した。収量 6.7 g (71.6%), やや刺戟臭を持つ淡黄色液体。元素分析 C: 43.58%, H: 8.38%, S: 38.41%。C₆H₁₄OS₂ の計算値 C: 43.33%, H: 8.48%, S: 38.56%。

2. Di-*n*-propyl trisulfide monosulfoxide の合成

Di-*n*-propyl trisulfide: 常法⁽⁶⁾により行なった。沸点 115~125°/5 mmHg, 収量 15.0 g (80.0%), di-*n*-propyl disulfide よりも、さらに重厚な玉葱臭を有する黄色液体。元素分析 C: 39.30%, H: 7.91%, S: 52.60%。C₆H₁₄S₃ の計算値 C: 39.51%, H: 7.74%, S: 52.75%。

Di-*n*-propyl trisulfide monosulfoxide: di-*n*-propyl trisulfide 5.64 g (0.031 モル) をクロロホルム 100 ml に溶解し、寒剤で冷却し、攪拌しながら di-*n*-propyl trisulfide と等モルの過安息香酸クロロホルム溶液を滴

下し、-5~0°C で反応させた。反応後、室温中に 1 時間放置し、希重曹水および水で洗浄し、芒硝で乾燥後、溶媒を減圧留去した。収量 4.7 g (77.0%)。やや刺戟臭を持つ淡黄色液体。元素分析 C: 36.45%, H: 7.07%, S: 48.39%。C₆H₁₄OS₃ の計算値 C: 36.33%, H: 7.11%, S: 48.50%。

3. Di-*n*-propyl tetrasulfide monosulfoxide の合成

Di-*n*-propyl tetrasulfide: 芳香族化合物で行なわれた方法⁽⁶⁾をモディファイして行なった。*n*-propyl mercaptan (bp 66~69°) 76.2 g (1 モル) を脱水したエチルエーテル 100 ml に溶解し、このものに一塩化イオウ (bp 136~139°) 67.5 g (0.5 モル) を水冷攪拌下に滴下した。反応後、減圧で溶媒と塩酸を留去し、水洗後、エチルエーテルに溶解し、芒硝で乾燥し、溶媒を減圧留去した。収量 51 g (85.0%) 黄褐色液体。元素分析 C: 33.82%, H: 6.41%, S: 59.88%。C₆H₁₄S₄ の計算値 C: 33.61%, H: 6.58%, S: 59.81%。

Di-*n*-propyl tetrasulfide monosulfoxide: di-*n*-propyl tetrasulfide 9.1 g (0.05 モル) をクロロホルム 100 ml に溶解し、寒剤で冷却し、攪拌しながら di-*n*-propyl tetrasulfide と等モルの過安息香酸クロロホルム溶液を滴下し、-3~-2°C で反応させた。反応後、室温中に 1 時間放置し、希重曹水および水で洗浄し、芒硝で乾燥後、溶媒を減圧留去した。収量 7.4 g (75.0%), 特有の香をもつ黄褐色液体。元素分析 C: 31.45%, H: 6.11%, S: 55.54%。C₆H₁₄OS₄ の計算値 C: 31.28%, H: 6.12%, S: 55.66%。

4. 紫外吸収スペクトルの測定

溶媒には濃硫酸、過マンガン酸カリウムで精製した *n*-hexane を用い、測定には島津分光光度計 QR-50 を用いた。

5. 赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは、島津自記赤外分光光度計 IR-27 G を用いて測定した。試料が油状であるため、そのまま油膜状で測定した。S-S の吸収帯の定量には、二硫化炭素を溶媒として測定した。

6. 分子屈折の測定

四塩化炭素は常法により精製し、bp 76~77° の部分を用い、各試料を溶解して、種々の濃度の溶液および溶媒につき、屈折率ならびに比重を測定し、Lorenz-Lorenz の式⁽⁷⁾を用い、分子屈折を計算した。屈折率はアッペ型

の屈折計, 比重はオストワルトの比重計をそれぞれ使用した.

終りに本研究の発表を許可された当社小湊社長, 細菌試験を担当された当社研究部竹山喜盛氏に深く感謝します.

-
- (1) C. J. Cavallito and J. H. Bailey : *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1950 (1944).
 - (2) G. Schwarzenbach : *Z. Elektrochem.*, **47**, 40 (1941); N. Ferguson : *Chem. Revs.*, **43**, 385 (1948); 森吉 孝, 箕浦有二 : 日化, **83**, 904

(1962).

- (3) F. Fehér, K. Naused und H. Weber : *Z. anorg. allg. Chem.*, **290**, 52, 303 (1957); *ibid.*, **283**, 79 (1956); *Chem. Ber.*, **83**, 1634 (1955); 森吉 孝, 箕浦有二 : 日化, **83**, 907 (1962).
- (4) C. Märcker : *Ann.*, **136**, 88 (1965); *Ber.*, **6**, 455 (1873).
- (5) J. O. Clayton and D. H. Etzler : *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 974 (1941).
- (6) J. R. Smythe and A. Forster : *J. Chem. Soc.*, **97**, 1198 (1910).
- (7) L. Lorenz : *Wied. Ann.*, **11**, 70 (1880); H. A. Lorenz : *ibid.*, **11**, 641 (1880).