(昭和34年2月20日受理)

チオール酸エステルのラネーニッケルによる 脱硫還元分解 (第1報)

Reductive Desulfurization of Thiolacid Esters by Raney Nickel. I

高級脂肪族チオール酸エステルについて*

Studies on the higher aliphatic thiolacid esters

奥村 重雄**・増村 光雄**・堀江 徳愛**

Shigeo OKUMURA

Mitsuo MASUMURA

Tokunaru HORIE

The formation of alcohols from catalytic desulfurization decomposition of thiol ethyl esters or thiol benzyl esters of caprylic, capric, lauric and stearic acids has been investigated. In these cases, aldehydes are formed as intermediate products by regulating the conditions for reaction. The best yield of aldehyde in this experiment was obtained by reacting 10 g Raney nickel for 0.009 mole of the thiol ester for 2 hours at room temperature. Also, the effect of ester group on the formation of aldehyde has been investigated and it was found that the yield of aldehyde was 10% higher in thiol ethyl ester than thiol benzyl ester.

カルボキシ基の還元法の一つとしてチオール酸エステルをラネーニッケルで還元する脱硫還元分解法¹⁾が知られている。これは J. Bougault²⁾ らがチオール酢酸ナトリウムよりアセトアルデヒドを得たことに始まり、その後 Jeger³⁾ らおよび Wolfrom⁴⁾ らによりそれぞれ独立的に各種チオール酸エステルにつき検討が加えられ、前者はチオールを酸エステルを無水溶媒中常温常圧で還元してアルコール得ているが、後者は含水アルコール中で還元してアルデヒドを得たと報告している。また Levin⁵⁾ らにより活性なラネーニッケルを用いると大部分アルコールを生ずるが、アセトン中で加熱処理して活性度を低下させたラネーニッケルを用いてアルデヒドの収量を高められることが明らかにされた。

そこでわれわれはこれらのアルコールおよびアルデヒドの生成過程を推測する目的で各種高級脂肪族チオール酸エステルの活性ラネーニッケルによる還元分解条件について検討し次のような結果を得た。

I. アルコールの生成条件

この脱硫還元分解はラネーニッケル量、反応時間、反

表1 ラウリン酸チオールベンジルエステルの脱硫還元分解

反応時間 (min)	反応温度 (°C)	生成物収率 (%)		未反応物 (%)
		アルデヒド	アルコール	
2~3	30~35	10.5	36	24
5~7	"	11.5	38	19
20~23	"	1.5	78	—
60	"	—	83	—
120	"	—	"	—

ラネーニッケル 20 g, 溶媒アルコール (濃度 90%), チオールエステル 0.009 mol.

表2 ラウリン酸チオールベンジルエステルの脱硫還元分解

溶媒アルコール 濃度 (%)	反応温度 (°C)	生成物収率 (%)	
		アルデヒド	アルコール
100	20~30	—	85
95	5~10	—	83
"	-5~-10注	—	82.5
90	30~35	—	83
"	3~6	—	82.5
80	30~35	—	"
"	還流	—	"

ラネーニッケル 20 g, 反応時間 2 hr, チオールエステル 0.009 mol

[注] この温度にてチオールエステルは溶媒に不溶であるがそのままかくはん下 8 hr 反応させた。

*昭和29年7月(1954)日本化学会中国四国支部高知地方大会講演

**徳島大学工学部応用化学教室(徳島市南常三島町2)

表3 各種高級脂肪酸チオールエステルの脱硫還元分解

チ オ ー ル エ ス テ ル	溶 媒	生 成 物	収率%
カプリル酸チオールエチルエステル	水飽和エーテル	オクチルアルコール	90
カプリル酸チオールベンジルエステル	"	"	89
カプリン酸チオールエチルエステル	95%アルコール	デシルアルコール	82
カプリン酸チオールベンジルエステル	"	"	"
ラウリン酸チオールエチルエステル	"	ラウリルアルコール	84
ラウリン酸チオールベンジルエステル	"	"	83
ステアリン酸チオールエチルエステル	"	オクタデシルアルコール	96
ステアリン酸チオールベンジルエステル	"	"	94

ラネーニッケル 20 g, 反応時間 2 hr, 反応温度 25~35°C, チオールエステル 0.009 mol.

底温度および溶媒の含水度にも関係すると考えられる^{2,3)}ので十分量のラネーニッケル⁶⁾を用いて他の条件について検討した結果を表1~3に示した。

考 察 表1によれば十分量のラネーニッケルを使用しても反応時間が不足すればアルコール以外にアルデヒドを副生し未反応物も残る。これよりして反応初期にアルデヒドが生ずることが推測される。また表2, 表3によればラネーニッケル量および反応時間が十分であれば溶媒の含水度(ただし80~100%アルコールの範囲内において) および反応温度(ただし-10~還流温度の範囲)には無関係に高収率にてアルコールを得る。この実験範囲内におけるアルコール生成の最適条件はチオールエステル 0.009 mol に対しラネーニッケル 20 g, 反応時間 2 hr である。

II. アルデヒドの生成

Wolf from ら⁴⁾は低級

表4 ラウリン酸チオールベンジルエステル [A] およびエチルエステル [B] の脱硫還元分解

	ラネーニッケル使用量 (g)	溶媒アルコール濃度 (%)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	生成物収率 (%)		未反応物 (%)
					アルデヒド	アルコール	
[A]	3.5	80	6	還流	13.5	20	38
	7	"	"	"	18.5	38	14
	"	100	"	"	8	40	18
	"	90	2	30~35	20	27	24
	10注	80	6	還流	13	60	—
	10	90	2	30~35	21	50	5
	20	80	6	還流	0	85	—
[B]	7	80	6	還流	9	42	28
	7	"	2	30~35	10	33	35
	10注	"	6	還流	17.5	65	—
	"	"	2	30~35	33	49	—
	"	100	"	"	13	5	—

チオールエステル使用量 0.009 mol. 注 Wolf from らの条件と同一条件である。

脂肪酸チオールエステルの還元分解にてアルデヒドを得るには含水溶媒を用いることを報告している。われわれはラウリン酸チオールベンジルエステルおよびエチルエステルについて前記アルコールの生成条件よりラネー

ニッケルの量を減じて検討した結果を表4に示した。

考 察 これによればラネーニッケルの使用量が減ずるにしたがって還元生成物中のアルデヒドの量が増大するが未反応物も同時に増加し、また同一条件においては溶媒の含水度の高い場合にアルデヒドの収率が高く、同一条件においてはベンジルエステルよりもエチルエステルの方がアルデヒドの収率が高くなる傾向がみられる。この範囲内におけるアルデヒドの生成最適条件はチオール酸エステル 0.009 mol に対してラネーニッケル 10 g, 溶媒は 80%アルコール, 室温, 2 hr であり、こ

表5 チオールエステルの脱硫還元分解

チ オ ー ル エ ス テ ル	溶媒アルコール濃度 (%)	生成物収率 (%)		未反応物 (%)
		アルデヒド	アルコール	
カプリル酸チオールエチルエステル	80	37	38	—
カプリル酸チオールベンジルエステル	"	23	41	10
カプリン酸チオールエチルエステル	"	37.5	42	—
カプリン酸チオールベンジルエステル	"	23	50	7
ラウリン酸チオールエチルエステル	"	33	49	—
ラウリン酸チオールベンジルエステル注1	90	21	50	5
ステアリン酸チオールエチルエステル注1	"	32	51	10
ステアリン酸チオールベンジルエステル注2	95	20	54	14

ラネーニッケル 10 g, 反応時間 2 hr, 反応温度 30~35°C, チオール酸エステル 0.009 mol.

注1 80%アルコールには不溶である。

注2 95%アルコールでも難溶性であるため反応温度を 40~45°C とした。

のラネーニッケルの量は前記アルコール生成条件の場合の半量に相当する。

次にこの条件下における二, 三の高級脂肪酸チオール酸ベンジルエステルとエチルエステルの還元分解反応の結果を表5に示した。

どの場合においても還元生成物の収率およびアルデヒドの収率はベンジルエステルよりもエチルエステルを原料とした場合が高い。

従来ラネーニッケルによる還元分解機構には Hauptmann ら⁷⁾ (ジスルフィドおよびチオールエステル) および三井ら⁸⁾ (エーテルおよびトシルエス

テル類)の数多くの報告がみられるが殊に後者は立体化学的な立場より還元分解機構を究明して興味ある結果を得ている。いずれにおいても反応の第1段階として官能基の触媒上への吸着がとり上げられている。このチオール酸エステルの還元分解においても同一過程をたどり、

図1

図1のようにカルボニル基の酸素とチオエーテル基のイオウにおける触媒上への吸着が問題になる。このさいR'に電子吸引性のベンジル基をつけたものは電子放出性のエチル基の場合より同一条件で還元生成物の収量の低下することは前者に比して後者のイオウにおける電子密度が高くなり、したがって触媒上への吸着が容易になるためと考えられる。これは第2報におけるジカルボン酸モノチオールエステルの還元分解結果によっても支持される。

III. 実験の部

1. チオール酸エステルの合成

a法) Jeger³⁾ 法にしたがい縮合剤としてはピコリンを用いた。

b法) 1.5~1.7 molのメルカプタンを1.5 molの30%カセイソーダ溶液に溶解し、これに酸塩化物 1 molの10~20%ベンゼン溶液を水冷下にかくはんしながら滴下する。滴下終れば2 hr かくはんを続け1夜放置後反応

混液を水、5%カセイソーダ溶液、5%硫酸溶液、水の順で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を去り残留物を蒸留または再結晶法(アルコールより)によって精製した。これらの反応結果および分析値を表6に示した。

2. ラネーニッケルの展開法 川上研究所ラネー N. D. を20%カセイソーダ溶液 60°Cで50 minを要して展開し¹⁰⁾、フェノールフタレイン中性まで水洗後アルコールで洗浄し、ついで反応溶媒におきかえる。

3. チオール酸エステルの脱硫還元分解法

i. 常温にて反応させる場合はラネーニッケルを20~30 ccの溶媒に懸垂し、強くまぜながらチオールエステルの3~5%溶液(上記溶媒使用)を加え、さらに規定時間までかくはんし、ただちにラネーニッケルをロ去する。

ii. 還流下で反応させる場合は i にしたがひ、チオールエステルを加えたのちただちに規定時間まで還流する。

IV. 生成物の処理

1. アルコール生成の場合 還元液を減圧濃縮後エーテルに溶解し、5%カセイソーダ溶液、5%塩酸、水の順で洗い、粗アルコールを得た。この粗アルコール分中にイオウは全く認められない。

2. アルデヒド生成の場合 常法により溶媒の大半を留去後(原料が結晶の場合はこの濃縮に少量のアルコ

表 6

合成法	チ オ ー ル エ ス テ ル	沸点または融点 (°C)	結晶形	収率 (%)	分子式	S 分析値(%)	
						実測値	理論値
a	カプリル酸チオールエチルエステル	bp 94~96/6	—	90	C ₁₆ H ₃₀ OS	16.98	17.02
b	カプリル酸チオールベンジルエステル	" 169~170/6	—	95	C ₁₈ H ₃₂ OS	12.55	12.80
a	カプリン酸チオールエチルエステル	" 124~125/6	—	94	C ₁₂ H ₂₄ OS	14.80	14.82
b	カプリン酸チオールベンジルエステル	" 186~188/5	—	96	C ₁₄ H ₂₆ OS	11.45	11.51
a	ラウリン酸チオールエチルエステル ⁹⁾	" 145~147/5	—	92	C ₁₄ H ₂₈ OS	13.04	13.11
b	ラウリン酸チオールベンジルエステル	mp 37~38	リン片状	"	C ₁₈ H ₃₆ OS	10.65	10.46
"	ステアリン酸チオールエチルエステル ⁹⁾	" 36~37	針 状	53	C ₂₀ H ₄₀ OS	9.81	9.76
"	ステアリン酸チオールベンジルエステル	" 58~59	リン片状	91	C ₂₂ H ₄₂ OS	8.04	8.21

表 7

還元生成物	沸点または融点 (°C)	誘 導 体	誘 導 体 の 融 点 (°C)	誘導体の 分子式	誘導体N分析値	
					実測値	理論値
オクチルアルコール	bp 83~84.5/8.53	3-ニトロフタル酸モノエステル ¹¹⁾	127~128	C ₁₆ H ₂₁ O ₆ N	4.44	4.33
デシルアルコール	" 94~95.5/4.53	3-ニトロフタル酸モノエステル ¹¹⁾	122~123	C ₁₈ H ₂₅ O ₆ N	3.97	3.99
ラウリルアルコール	" 120~122/5	3-ニトロフタル酸モノエステル ¹¹⁾	123.5~124	C ₂₀ H ₂₉ O ₆ N	3.79	3.69
オクタデシルアルコール	mp 58~59	p-ニトロ安息香酸エステル	63.5~64.5	C ₂₆ H ₄₁ O ₄ N	3.06	3.34
カプリルアルデヒド	—	2,4-ジニトロフェニールヒドラゾン ¹²⁾	105.5~106	C ₁₄ H ₂₀ O ₄ N ₄	18.04	18.18
カプリンアルデヒド	—	2,4-ジニトロフェニールヒドラゾン ¹²⁾	103.5~104	C ₁₆ H ₂₄ O ₄ N ₄	16.72	16.67
ラウリンアルデヒド	—	2,4-ジニトロフェニールヒドラゾン ¹²⁾	106.5~107	C ₁₈ H ₂₈ O ₄ N ₄	15.14	15.38
オクタデシルアルデヒド	—	2,4-ジニトロフェニールヒドラゾン	104.5~105	C ₂₄ H ₄₀ O ₄ N ₄	12.41	12.50

ールを加えて冷却すると未反応物が析出する) エーテルに溶解し、飽和酸性亜硫酸ソーダ溶液でアルデヒドを付加物として分離し、残存するアルコール性生成物および未反応物の混合物の溶液は 20% カセイカリ溶液で加水分解し、未反応物をカルボン酸として除去し、アルコール性生成物を分取する。

V. 生成物の確認

以上のごとく分離したアルコール性生成物は蒸留した後結晶性エステルとして確認する。アルデヒドの酸性亜硫酸ソーダ付加物は炭酸ガス気流中で 5% 硫酸で加水分解したのちエーテルで抽出し、2,4 ジニトロフェニールヒドラゾンとして確認する。その結果および分析値を表 7 に示した。

文 献

- 1) M. L. Wolfrom, J. V. Karabinos, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 909 (1944); S. Berustein, L. Dorfman, *ibid.* **68** 1152 (1946); R. B. Woodward, W. J. Brehm; *ibid.* **70** 2107 (1948); E. Mosettig, *Org. Reaction* **8** 229 (1954); H. Adkins, A. A. Paylic, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 3039 (1947)
- 2) J. Bougault, E. Cattelain, P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim.* **7** 781 (1940)
- 3) O. Jeger, J. Norymberski, S. Szpilfogel, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **29** 684 (1946); V. Prelog, J. Narymberski, O. Jeger, *ibid.* **29** 360 (1946)
- 4) M. L. Wolfrom, J. V. Karabinos, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 724, 1455 (1946)
- 5) A. V. McIntosh, A. M. Searcy, E. M. Meinzer, R. H. Levin, *ibid.* **71** 3317 (1949); G. B. Spero, A. V. McIntosh, R. H. Levin, *ibid.* **70** 1907 (1948); A. V. McIntosh, E. M. Meinzer, R. H. Levin, *ibid.* **70** 2955 (1948)
- 6) L. Mozingo, D. E. Wolf, S. Harris, K. Folker, *J. Am. Chem. Soc.* **65** 1013 (1943)
- 7) H. Hauptmann, B. Wladislaw, *Ann.* **576** 45 (1952); *J. Am. Chem. Soc.* **72** 710 (1950)
- 8) 三井, 今泉, 日化誌 **77** 1516 (1956), 三井, 今泉, 熊谷, 山岸, 日化誌 **79** 1432 (1958)
- 9) A. W. Ralston, E. W. Segelrecht, *J. Org. Chem.* **4** 502 (1939)
- 10) 和井田, 安村, 無機有機合成法Ⅱ集 p. 1
- 11) G. M. Dickinson, Leo H. Grosson, J. E. Copenhaver, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1094 (1937)
- 12) Charles F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 2957 (1930)

次 号 予 定 目 次

総 説

- 絹-パラジウム触媒 泉 美 治
化学工業におけるオートメーション 竹 中 治 夫

報 文

- チオール酸エステルのラネーニッケルによる脱硫還元分解 (第3報) 奥 村, 増 村 他
硫化モリブデン触媒による有機化合物の加圧接触還元 (第3報) 板 橋 国 夫

資 料

- ヒダントインの化学 角 田 勤

業界情勢

- プラスチック業界の話題 折 美 僣