(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2報)

Reductive Desulfurization of Thiol acid Esters by Raney Nickel. II

ジカルボン酸モノチオールエステルについて*

Studies on the dicarbonicmonothiol acid esters

奥村 重雄**・増村 光雄**・堀江 徳愛**

Shigeo OKUMURA

Mitsuo MASUMURA

Tokunaru HORIE

Reductive desulfurization decompositions have been investigated on two series of following compounds:

[A] Monothiol benzyl esters of succinic, phthalic, and telephthalic acids, and salicylic acid thiol benzyl ester.

[B] Ethyl thiol benzyl diesters of succinic, phthalic, and telephthalic acids, and thiol benzyl ester of *o*-methoxybenzoic acid.

The result indicated that the compounds of [B] series showed far greater yield in reductive product than those of [A] series. The cause of this difference may be explained that thiol ester groups in [A] series with intramolecular or intermolecular hydrogen bonding have difficulty to be adsorbed on the catalyst than those of [B] series having thiol groups without such hydrogen bonding.

第1報においてはモノカルボン酸のチオールエステル
の還元分解について述べたが本報ではジカルボン酸のモノ
チオールエステルについて報告する。ジカルボン酸モノ
チオールエステルの還元分解についてはわずかに1,16
ヘキサデカンジカルボン酸メチルチオールメチルエステル
に関する Jeger¹⁾ の報文があり、著者の一人増村²⁾ も
ジベンジルコハク酸チオールエステルの還元分解を試み
た。

われわれはコハク酸モノチオールベンジルエステル
(1) の還元分解による γ -ブチロラクトン (3) の収率が
コハク酸エチルチオールベンジルエステル (2) の還元
分解による γ -オキシ酪酸エチルエステル (4) の収率に
比して異常に低いことを知ったからその原因を知る目的

で他の二、三のジカルボン酸類およびサリチル酸のチオ
ールエステルについて還元分解反応を検討した。それら
の結果をまとめて表1に示した。

考 察 表1より明らかなように同一反応条件下に
おいてはいずれの場合もジカルボン酸の一方のカルボキ
シル基またはサリチル酸の水酸基が遊離の場合はそれら
の遊離基をエチルまたはメチル基で保護した場合に比し

*昭和30年9月(1955)日本化学会近畿中国四国支部岡山地方大会講演

**徳島大学工学部応用化学教室(徳島市南常三島町2)

表 1

チ オ ール エ ス テ ル	還 元 溶 媒	生 成 物	収 率 %
1a コハク酸-モノチオール-ベンジルエステル	アルコール	ブチロラクトン	10
1b コハク酸-エチル-チオール-ベンジル-ジエステル	"	β -アルデヒドプロピオン酸	9
2a フタル酸モノチオール-ベンジルエステル	"	α -ヒドロキシ酪酸エチルエステル	52
2b フタル酸エチルチオール-ベンジル-ジエステル	"	フターリッド	5
3a サリチル酸チオール-ベンジルエステル	"	"	73
3b <i>o</i> -メトキシ安息香酸チオール-ベンジルエステル	"	サリゲニン	こんせき
4a テレフタル酸モノチオール-ベンジルエステル	酢酸エチル	<i>o</i> -メトキシベンジルアルコール	51
4b テレフタル酸エチルチオール-ベンジル-ジエステル	"	<i>p</i> -ヒドロキシメチル安息香酸	27
		<i>p</i> -ヒドロキシメチル安息香酸	74

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

て還元生成物の収率が常にいじむしく低下している。一方われわれは第1報において還元分解の第1段階がチオールエステル基の触媒上への吸着であると考えたが今回のように遊離基を持つ場合には吸着に先立って図1

図 1

がきわめて困難となり収率が低下するものと考えられる。しかしこの遊離基をエチル化またはメチル化した場合は水素結合の形成は不可能となりチオールエステル基の触媒上への吸着は正常となり高級脂肪酸チオールエス

テルの場合と同程度の収率で還元分解が行われる。に示すように、チオールエステル基のカルボニル基と遊離基との間に水素結合が形成される結果チオールエステル基の触媒上への吸着が妨げられることになり還元分解

がきわめて困難となり収率が低下するものと考えられる。しかしこの遊離基をエチル化またはメチル化した場合は水素結合の形成は不可能となりチオールエステル基の触媒上への吸着は正常となり高級脂肪酸チオールエス

実 験 の 部

1. チオール酸エステルの合成 コハク酸-モノチオール-ベンジルエステル (1a) コハク酸無水物 20 g を少量ずつ室温でかくはん下にベンジルメルカプタンナトリウム溶液 (ベンジルメルカプタン 38 g, カセイソーダ 9.6 g, 水 20 g) に加え、一夜放置後塩酸で弱酸性とし、ついで炭酸ソーダでアルカリ性としエーテル抽出してメルカプタンを除き、水層を塩酸性としベンゼン抽出して 30 g (67%) の (1a) を得た。ベンゼン-石油エーテル混液、ついでアルコールより再結晶して mp 86~7°C の板状晶を得た。

分析値 $C_{11}H_{12}O_3S$ として理論値 S 14.29%

実測値 S 14.20%

2. コハク酸-エチル-チオール-ベンジル-ジエステル

(1b) コハク酸モノエチルエステルの酸塩化物¹⁾ (bp 85.5~7°C/7mmHg) 18.5 g を前報実験の部 b) 法にしたがって縮合して bp 170~2°C/4.5 mmHg の (1b) 24.6 g (88%) を得た。

分析値 $C_{13}H_{16}O_3S$ として理論値 S 12.71%

実測値 S 12.38%

3. フタル酸-モノチオール-ベンジル-エステル (2a)

無水フタル酸 38 g とベンジルメルカプタン 38 g を 150~60°C に 3 hr 加熱した後炭酸ソーダ溶液を加えエーテル抽出し水層を酸性としてベンゼン抽出し 36 g (51.5%) の (2a) を得た。ベンゼン-石油エーテル混液より再結晶して mp 77~8°C の針状晶を得た。

分析値 $C_{15}H_{12}O_3S$ として理論値 11.77%

実測値 11.72%

4. フタル酸-エチル-チオール-ベンジル-ジエステル (2b)

フタル酸モノエチルエステル 19.5 g より得た粗製酸塩化物²⁾ を直ちに前報実験の部 b) 法にしたがって縮合して bp 211~4°C/4 mmHg の油状の (2b) 26 g (モノエチルエステルより 84%) を得た。

分析値 $C_{17}H_{16}O_3S$ として理論値 S 10.64%

実測値 S 10.40%

5. テレフタル酸-モノチオール-ベンジル-エステル

(4a) テレフタル酸ジクロリッド 24 g を 100 cc のベンゼンに溶解しベンジルメルカプタン 45 g とピリジン 22 g の混液をかくはん水冷下に滴下し、滴下終ればただちに炭酸ソーダ溶液ついでカセイソーダ溶液にて洗浄する。炭酸ソーダ洗浄液を塩酸性にして析出する結晶をベンゼンより再結晶して mp 198~200°C の (4a) 4.1 g (13%) の針状晶を得た。

分析値 $C_{15}H_{12}O_3S$ として理論値 S 11.77%

実測値 S 12.05%

ベンゼン溶液を濃縮し残留物をアルコールより再結晶して mp 115.5~6.5°C のテレフタル酸-ジチオール-ベンジルジエステル 29 g (70%) の針状晶を得た。

分析値 $C_{22}H_{18}O_2S_2$ として理論値 S 16.90%

表 2

還元生成物	沸点または融点 (°C)	還元生成物誘導体			
		誘導体	融点 (°C)	分子式	N 分析値 理論値実測値
γ -ブチロラクトン ⁷⁾ コハク酸 ^{注2}	bp 60~62/5.5	フェニールヒドラジッド ^{注1} フェニールヒドラジッド ⁸⁾	94~95 218~219	$C_{10}H_{12}ON_2$ $C_{16}H_{18}O_2N_4$	15.91 16.18 18.79 18.88
γ -ヒドロキシ酪酸 エチルエステル ⁹⁾ フターリッド ¹⁰⁾	bp 99~103/15 mp 72~73°C	3,5 ジニトロ安息香酸エステル フェニールヒドラジッド ¹¹⁾ ^{注1}	62~63 172.5~173.5	$C_{13}H_{14}O_8N_2$ $C_{14}H_{12}ON_2$	8.59 8.34 12.50 12.72
<i>o</i> -メトキシベンジル アルコール ¹²⁾ <i>p</i> -ヒドロキシメチル 安息香酸 ¹³⁾	bp 115~117/6~7 mp 181~182	3,5 ジニトロ安息香酸エステル $C_8H_8O_3$ として理論値 実測値 C 63.16%, H 5.26% C 63.41%, H 5.55%	140~141	$C_{15}H_{12}O_7N_2$	8.44 8.43

注1 これらの N 分析値はフェニールヒドラジッドから

の如く 1 分子脱水を受けた化合物の分析値に一致し融点も文献値に一致し混融試験によっても降下しないが文献¹¹⁾によればフェニールヒドラジッドの構造を報告している。

注2 β -アルデヒドプロピオン酸は bp 108~111/5.5 数日後空気酸化¹⁴⁾を受け固化したのでコハク酸として確認した。

実測値 16.91%

6. テレフタル酸-エチル-チオールベンジル-ジエステル (4b) テレフタル酸モノエチルエステル 16g を常法により五塩化リンで塩素化して得た粗製酸塩化物にベンジルメルカプタン 14g を加え水浴上で加温し冷後ピリジン 6g を加え 1 日放置後常法にて中性成分を分離しアルコールより再結晶を行い mp 52.5~53.5°C の (4b) 18g (72%) の針状晶を得た。

分析値 $C_{11}H_{16}O_3S$ として理論値 S 10.64%

実測値 S 10.93%

7. サリチル酸チオールベンジルエステル (3a)

サリチル酸塩化物 7g を前報実験の部 b) 法により縮合を行い反応液を炭酸ソーダ溶液、希塩酸、水の順で洗いベンゼンを留去したのち 5 mmHg にてメルカプタンを留去して氷室に放置する。析出する結晶を石油エーテルより再結晶して 4.5g (41%) の (3a) を得た。さらにアルコールより再結晶して mp 51.5~2°C の柱状晶を得た。

分析値 $C_{16}H_{12}O_2S$ として理論値 S 13.11%

実測値 S 13.05%

8. *o*-メトキシ安息香酸チオールベンジルエステル (3b) bp 101~2°C/9 mmHg の *o*-メトキシ安息香酸塩化物 8.5g を前報実験の部 a) 法にて縮合を行い bp 170~5°C/0.1 mmHg のチオールベンジルエステル 10g (78%) を得た。ただちに固化する。これをアルコールより再結晶し mp 47~8°C の柱状晶を得た。

分析値 $C_{15}H_{14}O_2S$ として理論値 S 12.40%

実測値 S 12.04%

9. チオール酸エステルの脱硫還元分解 ラネーニ

ッケルの展開、還元条件および操作は前報におけるアルコールの生成反応の場合にしたがった。また還元生成物は次の方法により分離確認した。

a) (1a), (1b) の還元生成物は水溶性のために分留しそれぞれ表 2 のような結晶性誘導体に導き確認した。

b) (2a), (2b) の還元生成物はただちにカセイソーダ溶液で加水分解した後塩酸で酸性としベンゼン抽出によりフタリッドを分離し、希アンモニア水または水より再結晶したのちフェニールヒドラジンと作用させて確認した。

c) (3a) の還元生成物はエーテルに溶解し 5% 炭酸ソーダ溶液で酸性分を除き、サリゲニンの呈色反応を有する油状物を 31% (サリゲニンとしての収率) の収率で得た。この油状物を長時間放置すれば結晶化するからこれを分離し 50~60°C/0.1 mmHg で昇華した極く少量の mp 83~5°C のサリゲニン⁶⁾を得た。このものはサリゲニンと混融し融点降下しない。

d) (3b) の還元生成物は 5% カセイソーダ溶液、希塩酸、水の順で洗い蒸留して 3,5-ジニトロ安息香酸エステルとして確認した。

e) (4a), (4b) の還元生成物はただちにカセイソーダ溶液で加水分解した後塩酸で酸性としエーテル抽出によって *p*-ヒドロキシメチル安息香酸を分離し、水より再結晶し分析を行った。

これらの確認結果を表 2 に示した。

文 献

- 1) O. Jeger, J. Norymbersky, S. Spilfogel, V. Prelog, *Helv. chim. Acta.* **29** 684 (1946)
- 2) 増村, 日化誌 **76** 1381 (1955)
- 3) N. S. Johary, L. N. Owen, *J. Chem. Soc.* **1955**

- 1302
 4) E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.* (3) **21** 645 (1899)
 5) H. Meyer, *Monat.* **22** 578 (1901)
 6) Lederer, *J. Pr.* (2) **50** 225 (1894); R. Piria, *Ann.* **56** 41 (1845)
 7) R. Fittig, *Ann.* **226** 331 (1884)
 8) E. Fischer, F. Passmore, *Chem. Ber.* **22** 2734 (1889)
 9) J. Curtius. E. Muller, *Chem. Ber.* **37** 1277 (1904)
 10) W. Schlenk, C. Bornhardt, *Chem. Ber.* **46** 1489 (1913)
 11) W. Wishicenus, *Chem. Ber.* **20** 401 (1877); V. Meyer, F. Munchmeyer, *Chem. Ber.* **19** 1706 (1876)
 12) E. Späth, *Monat.* **34** 1996 (1913)
 13) W. Löw, *Ann.* **231** 373 (1885)
 14) W. H. Perkin, C. H. G. Sprankling, *J. Chem. Soc.* **75** 16 (1899)

ヒュッケル 有機化学 I

監訳 高橋武雄
 永井芳男
 森野米三
 長倉三郎
 訳 安倍義人

W. Hückel 教授著の “*Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*” を全6巻にわけたうちの第1巻であって、ここでは第1部有機化学の体系として有機化合物の構造化学的考察が述べられている。第1章 体系の理論的基礎, 第2章 立体化学, 第3章 オキソニウム化合物, 有機分子化合物および有機錯化合物の4章よりなっている。各章ともに有機化学の初期の知識より説き, 最近 (1954年末) までの発展をのべ今日の有機化学の体系を示している。したがって極く初歩的知識から相当高級な程度にまでもち上げられていて有機化学者またこれを学ばんとする人々にとって原書のままではなかなかとりつきにくい著書であるが, 今日この訳が出たことにより, 言葉による不利が除かれて誠に有難いことである。第1章では原子価の概念が, そのものの有機化学体系成立はじめの基の概念からして説かれ, 歴史的発展

の過程を追って示されている。化学者がいかに努力して今日の体系をきづき上げたかをよく理解できると共に, 見方をかえれば自然科学一般の研究のありかたを示すものとも思われて興味深い。第2章立体化学では化学的実験事実に加えて物理化学的方法が大いに貢献しており, その協力の様子がよく示されている。有機化学書では従来ややもすれば物理化学的方法がないがしろにされる傾向にあったが, これは著者がこの方面の理解において十分ではないのであえて言及をさけたと解されるが, 本書ではその点とくに Hückel 教授の理解によって平易な形で物理化学的方法が提供されている。さらに監訳者の注があって読者の理解をたすけていることは有難い。なお欲をいえばもっと注の範囲をひろげ, 解説の意味で随所に注があるという型になればと思う。単なる訳本ではなく, 理解をたすける意味の注があってはじめて原語が日本語に訳された大きな目的が達せられる。注がなくともよいような人は原語でもよめるといふ意味である。一般有機化学者を啓もうする意味で回転対称の記号の解説ぐらいあっていいと思う。

全章を通じ引用文献の多いのは便利である。最後に訳語は非常に平滑でよみ易い。このことに関しては監訳者, 訳者のご努力を高く評価すべきである。

(末広唯史)

「合本用ファイル」のお知らせ

本誌保存用のファイル (12冊綴1ヶ年分) ができております。ご希望の方は代金を添えてお申し込み下さい。

定 価	1 部 120 円
送 料	18 円 (1 部増ごとに 18円)