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5報)

ジスルフィドの還元

Pressure-hydrogenation of Organic Compounds by
Molybdenum Sulfide Catalyst. V
Reduction of Disulfides

板 橋 国 夫*

Kunio ITABASHI

Catalytic reduction of disulfides consisting of a pair of the same octyl, dodecyl, benzyl, phenyl or *p*-tolyl radicals was carried out with molybdenum trisulfide catalyst and hydrogen with an initial pressure at around 100 atm at various temperatures. Each of these disulfides showed the cleavage of S-S bond at 130~140°C and gave mercaptans with good yield. The mercaptans formed in the intermediate stage were further decomposed at above 200°C to give hydrocarbons and the cleavage was almost completed at around 300°C. The same results were obtained by use of mercaptans as the sample.

I. 緒 言

著者は硫化モリブデン触媒を用いて各種の有機イオウ化合物の接触還元を行いつつあるが、メルカプタン¹⁾、スルフィド²⁾については適当な反応条件下ではいずれも炭化水素まで開裂が進行することをすでに報告した。

引続き各種のジスルフィドについて接触還元を行った結果についてのべる。

有機ジスルフィドは石油、タール油等に微量含まれているが、これは対応するメルカプタンの酸化により生じたもので、多くの場合メルカプタンと共存する³⁾。

また脂肪族および芳香族メルカプタンの重要な製法の一つとして対応するジスルフィドの還元開裂によるものがある⁴⁾。

よってジスルフィドの加圧接触還元反応における様相および生成物について検討すると共にメルカプタンを製造するための硫化モリブデン触媒の実際的使用に関する知見をうることを目的として本研究を行った。

ジスルフィドは亜鉛末と酸類により⁵⁾、あるいは金属

ナトリウム⁶⁾より容易にメルカプタンに開裂する。水素化アルミニウムリチウムによっても定量的にメルカプタンを生成する⁷⁾。またラネーニッケル触媒と処理すれば脱硫されて炭化水素を生成する⁸⁾。

しかし単一のジスルフィドを接触的に還元した例は少なく Broadbent ら⁹⁾は七硫化レニウム触媒を用いてジフェニルジスルフィドを 200°C, 150 atm で還元してチオフェノールを得ており、Hoog¹⁰⁾ はジオクチルジスルフィドをパラフィン系炭化水素を溶媒とし酸化コバルト-酸化モリブデン系触媒で処理してオクタンを得た例があるにすぎない。

ジスルフィドの還元分解は次の〔1〕式のごとく進行するものと考えられる。

すなわちまずジスルフィドの S-S 結合が開裂してメルカプタンを生じ、これがさらに炭化水素と硫化水素とに開裂する反応である。

あるいは〔2〕式のごとく R-S 結合の開裂が起ることも考えられるが、多くの還元反応では〔1〕式にしたがい

* 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

S-S 結合の開裂が先に行われている^{5,6)}。

一方ジスルフィドは高温で [3] 式のごとく熱解離により R-S フリーラジカルを生成し^{11,12)}、また次の [4] 式にしたがいイオウ原子の交換反応も行われる¹³⁾。

ジスルフィドの還元分解においては最終生成物は炭化水素であるが、以上の諸反応を考えれば途 intermediates かなる反応経路をたどるかは不明な点が多い。

著者がオクチル、ドデシル、ペンジル、フェニル、*p*-トリル基を有する単一ジスルフィドを三硫化モリブデン (MoS₃) 触媒を用いて水素加圧下に接触還元した結果は、前記のジスルフィドはいずれも 130~40°C において S-S 結合が開裂してメルカプタンのみが好収率で得られた。さらに高温ではメルカプタンの開裂が行われ 300°C においては大部分炭化水素に変化した。

その結果は反応は [1] 式にしたがって進行することを示しており、また反応条件を適当にえらべばこの方法はメルカプタンの製造法として利用できるであろうことを示している。

II. 結果および考察

還元に使った試料およびその物理定数は文献値と共に表 1 に示し、反応生成物の物理定数とその誘導体の融

表 1 試料の物理定数とその文献値

試 料 名	試 料			文 献 値		
	沸点または 融点 °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	沸点または 融点 °C	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
ジ オ ク チ ル ジ ス ル フ ィ ド	148~52/2	0.8879	1.4873	178~83/5		
ジ ド デ シ ル ジ ス ル フ ィ ド	[35]			[34]		
ジ ベ ン ジ ル ジ ス ル フ ィ ド	[70~1]			[71~2]		
ジ フェ ニ ル ジ ス ル フ ィ ド	[60]			[61]		
ジ, <i>p</i> -トリルジスルフィド	[45~6]			[48]		

表 2 反応生成物の物理定数およびその誘導体の融点に関する文献値

名 称	融点 (°C)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	誘導体の融点 (°C)	
				2,4-ジニトロフェ ニルチオエーテル	そ の スルホン
オ ク タ ン		0.7025	1.3974		
ド デ カ ン		0.7487	1.4216		
ベ ン ゼ ン		0.8790	1.5011		
ト ル エ ン		0.8669	1.4969		
オクチルメルカプタン		0.8433	1.4540	78	98
ドデシルメルカプタン		0.8453	1.4597	89	101
チ オ フェ ノール		1.074 ⁽²³⁾	1.5861 ⁽²³⁾	121	161
ペンジルメルカプタン		1.058	—	130	182.5
<i>p</i> -チ オ ク レ ゾール	45			103	189.5

表 3 脂肪族ジスルフィドの反応条件と結果

実 験 番 号		S-61	S-62	S-63	S-64	S-66	S-63	S-69
試 料	名 称	ジ オ ク チ ル ジ ス ル フ ィ ド	"	"	"	"	ジ ド デ シ ル ジ ス ル フ ィ ド	"
	重 量 (g)	29.0	"	"	"	"	20.1	"
	モ ル 数	0.1	"	"	"	"	0.05	"
MoS ₃ 重 量 (g)		1.9	"	"	"	"	0.95	"
反 応 条 件	温度 (°C)	130	140	165	200	300	140	300
	時間 (min)	105	130	60	80	145	95	120
	初圧 (0°C, atm)	103	102	100	105	101	101	102
	終圧 (0°C, atm)	87	88	84	87	64	94	86
生 成 物 重 量 (g)		28.8	28.0	28.4	28.7	21.8	19.4	16.1
生 成 物	炭 化 水 素	名 称				オ ク タ ン		ド デ カ ン
	収 率 (%)		—	—	—	82.2	—	82.2
	d ₄ ²⁰					0.706		0.706
	n _D ²⁰					1.4010		1.4010
メ ル カ プ タ ン	名 称	オ ク チ ル メ ル カ プ タ ン	"	"	"	"	ド デ シ ル メ ル カ プ タ ン	"
	収 率 (%)	90.7	86.6	92.1	91.4	7.6	82.3	4.2
	d ₄ ²⁰	0.838	0.840	0.837	0.832	—	0.841	—
回 収 試 料 (%)		8.4	10.7	4.3	3.7	(+)	12.6	—
d ₄ ²⁰		0.872	0.878	—	—		mp °C	
n _D ²⁰		1.4823	1.4836	—	—		[28~32]	

表4 ジベンジルジスルフィドおよび芳香族ジスルフィドの反応条件と結果

実験番号		S-71	S-72	S-73	S-74	S-76	S-77	S-78
試料	名称	ジベンジルジスルフィド	"	"	"	ジフェニルジスルフィド	"	ジプロピルジスルフィド
	重量 (g)	24.6	"	"	"	15.26	"	24.6
	モル数	0.1	"	"	"	0.07	"	0.1
MoS ₃ 重量 (g)		1.9	"	"	"	1.35	"	1.9
反応条件	温度 (°C)	130	140	180	200	140	300	140
	時間 (min)	105	90	60	70	70	90	100
	初圧 (0°C, atm)	102	101	102	104	102	100	106
	終圧 (0°C, atm)	88	89	78	69	93	79	92
生成物重量 (g)		23.4	23.1	18.4	17.6	15.1	9.5	24.1
生成物	炭化水素収率 (%)	—	—	トルエン 66.0 d ₄ ²⁰ 0.871 n _D ²⁰ 1.4984	" 83.0 0.867 1.4980	—	ベンゼン 77.0 0.874 1.4985	—
	メルカプタン収率 (%)	ベンジルメルカプタン 87.3 d ₄ ²⁰ 1.055 n _D ²⁰ 1.5702	" 85.1 1.052 1.5697	" 17.6 — 1.5527	++	チオフェン 93.1 1.072 1.5855	++	カーボキシル 92.5 mp °C [43~4]
	回収試料 (%)	5.8	9.6	4.3	—	2.2	—	4.8
	mp (°C)	68~70	69~70.5	68~70	—	—	—	45~6

点に関する文献値を表2に示した。

脂肪族のジスルフィドの反応条件とその結果は表3にまとめ、ジベンジルおよび芳香族ジスルフィドについては表4にまとめた。表3,4中のメルカプタンの収率および試料の回収率は実験の部で示す方法で定量した結果の数値であり、その比重、屈折率は分留したものの定数である。炭化水素の収率、比重、屈折率は共に分留した結果の数値である。

ジスルフィドの還元は MoS₃ 触媒を用いて水素初圧 100 atm 内外で反応温度を上げて行った。

ジオクチルジスルフィドの場合は反応温度が 100°C をこえれば水素の吸収が見られ 130°C 前後では速かに進行して見掛上の水素吸収量はモル比で 1.0 前後であった。

反応温度が 200°C をこえればさらに水素の吸収が見られた。

130°C における生成物は約 90% がオクチルメルカプタンでありそれ以外は未反応試料であって、140, 165, 200°C の場合もほとんど同様の結果であった。しかし 200°C の場合は反応後のオートクレーブよりの廃ガス中の硫化水素の量から推定して*, 試料の一部が開裂して

* 三硫化モリブデン触媒は反応に使用中に二硫化モリブデンに還元されそのためモル比で約 1.0 の硫化水素を発生する。この場合はそれを上回る硫化水素が硫化鉛として捕集された。

硫化水素を生成したことを示しており、また蒸留にさいしてメルカプタンの初留点はかなり低く、比重、屈折率も若干低下しているのて炭化水素もわずかに生成したものと想われた。

200°C 以下の反応では常に少量のジスルフィドが残存するがこれは未反応試料であると共に生成物の処理中にメルカプタンが酸化されることにも関連するのではないかと考えられる。反応温度 300°C ではオクタンが主生成物でメルカプタンが少量生成しているだけで試料の残存は認められなかった。

その他のジスルフィドに おいても 130~140°C でいづれも対応するメルカプタンのみが高収率で得られ、

300°C では対応する炭化水素を生成しその他はメルカプタンが少量残存するだけであった。

しかし、ジベンジルジスルフィドの場合はメルカプタンへの開裂は同様に行われたが、炭化水素への開裂は 200°C で十分進行した。このことは従来行った還元反応においてベンジル基を有するメルカプタン¹⁾、スルフィド²⁾、アルコール等¹⁴⁾ の場合にも認められたごとく脱ベンジル基反応¹⁵⁾ のためと考えられる。

以上の結果を総括すればジスルフィドは 130°C 前後で S-S 結合が還元開裂してメルカプタンを生ずるが、使用した試料の範囲では脂肪族、芳香族の差がなく大体同様に進行した。このような温度ではまだ [3] 式のごとき熱解離はほとんど起らないと考えられるのでメルカプタンの生成は接触還元の結果と推定された。また [4] 式によるスルフィド、トリスルフィド等は生成しなかった。

接触還元によって生成するメルカプタンは 200°C を超えれば炭化水素に開裂し 300°C では大体終了するが、その状態は試料としてメルカプタンを用いて反応を行った場合の結果と同様であった¹⁾。したがってジスルフィドの還元は [1] 式の反応経路を経ることが判明した。

またジスルフィドとメルカプタンとの開裂は必要温度にかなりの差があるので本方法は条件を適当にえらべば

メルカプタンの製造に応用できるであろうことが判明した。

III. 実験の部

1. 試料 使用したジスルフィドはいずれも Ritter の方法に¹⁶⁾準じて合成した。すなわちメルカプタンを同量の氷酢酸にかき氷冷下にかきまぜながら過酸化水素水で酸化した。生成物はジオクチルジスルフィドの場合は減圧下に精留し、その他の場合は溶媒で再結晶して精製した。その物理定数は表1に示した通りである。

2. 接触還元の方法 硫化モリブデン触媒は従来と同じく大体 MoS_2 の組成を有するものであり、反応は電磁かきまぜ式の内容 200 cc のオートクレーブを用いて行った。反応の方法は第1報¹⁴⁾に準じて行った。

3. 反応生成物の処理 反応生成物はエーテルでうすめて触媒をロ別し、ロ液は水洗、乾燥した。この溶液は硫化水素を含んでいるので窒素気流中で軽く還流煮沸し酢酸鉛紙で硫化水素が検出されなくなってからエーテルを除き残存量をもって生成量とした。この生成物について硝酸銀法¹⁷⁾によりメルカプタンの定量を行い、次で Kolthoff らの還元法¹⁸⁾によりジスルフィドの定量を行った。生成物は長さ 15 cm の Vigreux 型の分留管を用いておのおのの成分に別ち物理定数を測定し、誘導体の合成等により確認を行った。

4. ジオクチルジスルフィド還元生成物の処理

S-61 の反応生成物は淡黄色透明で、メルカプタン臭の強い液体 28.8 g を得た。その 15 g を減圧下に蒸留した。

表 5 S-61 の蒸留結果

留 分	bp °C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	97~102/30	13.4	0.838	1.4518
2	142~52/2	0.9	0.872	1.4823
残 分		0.3		

留分(1)はメルカプタン臭強くニトロプルシッドナトリウムによりメルカプタンの反応¹⁹⁾を示すので、Bost の方法²⁰⁾で、2,4ジニトロフェニルチオエーテル(DNPT)、およびそのスルホンを造った。すなわち留分(1)をカセイソーダ水溶液とし、2,4ジニトロクロルベンゼンのメタノール溶液と加熱して得た結晶は mp 76~7°C であり、これを氷酢酸溶液として過マンガン酸カリウムで酸化すると mp 96~8°C の結晶が得られた。したがって留分(1)はオクチルメルカプタンであった。

留分(2)はその物理定数から考えて未反応試料と思われるので Kolthoff の方法で定量したが、ジオクチルジ

スルフィドとして 94.8% であった。また(2)をメタノール溶液として亜鉛末と塩酸で還元したロ液からは留分(1)の場合と同様処理してオクチルメルカプタンの DNPT およびそのスルホンが得られたので留分(2)は未反応試料と認めた。

S-62~S-66 の反応生成物の処理は S-61 に準じて行った。

5. ジドデシルジスルフィドの還元生成物の処理

S-68 は暗色の液体 19.4 g を得、その 15 g を減圧下に蒸留した。

表 6 S-68 の蒸留結果

留分	bp °C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	119~23/5	11.8	0.841	1.4556
残分		2.8	[暗黄色泥状]	

留分(1)はメルカプタンの反応を示しその DNPT の mp は 87.5~8.0°C、そのスルホンの mp は 98~9°C を示すのでドデシルメルカプタンと判明した。

残分はエーテルで再結晶をくりかえすと mp 34°C の無色の結晶 1.9 g を得た。これをジドデシルジスルフィドとして定量したら 97.2% を示した。よって残分は大部分未反応試料である。

S-69 の反応生成物の処理は S-68 に準じて行った。

6. ジベンジルジスルフィドの還元生成物の処理

S-71 は微黄色の液体 23.4 g を得、その 15 g を蒸留した。

表 7 S-71 の蒸留結果

留分	bp °C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	88~92/20	13.4	1.055	1.5702
残分		1.1	[mp 68~70°C]	

留分(1)はメルカプタンの反応を示しそれより誘導した DNPT、およびそのスルホンの mp はそれぞれ 127~9°C、179~80°C を示すのでベンジルメルカプタンであった。残分は冷却すれば固結するのでエタノールから再結晶しウロコ片状の結晶 0.7 g を得た。その mp は 67~71°C を示しジベンジルジスルフィドと混融しても mp は降下しないので未反応試料と判明した。

S-72~S-74 の反応生成物の処理は S-71 に準じて行った。

7. ジフェニルジスルフィドの還元生成物の処理

S-76 はチオフェノール臭の強い微黄色透明液体 15.1 g を得、その 10 g を蒸留した。

表 8 S-76 の蒸留結果

留 分	bp °C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1 残 分	84~6/50	9.4 0.3	1.072	1.5855

留分(1)より誘導した DNPT およびそのスルホンの mp はそれぞれ 118~20°C, 158~60°C を示すので留分(1)はチオフェノールであった。残分を放置すれば固結したが、確認にいたらなかった。未反応試料であろう。

S-78 の生成物は S-77 の処理に準じて行った。

9. ジ β -トリルジスルフィドの還元生成物の処理

S-78 は無色のウロコ片状結晶 24.1g を得、その 15g を蒸留した。

表 9 S-78 の蒸留結果

留 分	bp °C/mmHg	収量 (g)	mp (°C)
1 残 分	95~8/30	13.3 1.3	43~4 42~5

留分(1)は p -チオクレゾールと混融しても mp は降下せず、それより誘導した DNPT, およびそのスルホンの mp はそれぞれ 101~2°C, 186~7.5°C を示したので p -チオクレゾールと判明した。残分はエーテルに溶解し希カセイソーダ水溶液で洗浄し水洗、乾燥してエーテルを除去すれば無色の結晶を得、これをエタノールから再結晶すれば無色ウロコ片状結晶 0.8g を得た。この結晶は mp 46~6.5°C を示しジ β -トリルジスルフィドと混融しても mp は降下しない。したがって残分の大部分は未反応試料である。

終りにご指導を賜った庄野信司教授、三羽忠広博士に感謝する。

文 献

- 1) 板橋, 本誌投稿中
- 2) 板橋, 本誌投稿中
- 3) P. H. Emmett, "Catalysis" Vol. V p. 406 (1957)
- 4) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol. I p. 36 (1958)
- 5) C. R. Noller, J. J. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **55** 1090 (1933)
- 6) R. E. Stutz, R. L. Shriner, *ibid.* **55** 1242 (1933)
- 7) R. C. Arnold, A. P. Lien, R. M. Alm, *ibid.* **72** 731 (1950)
- 8) R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers, *ibid.* **65** 1013 (1943)
- 9) H. S. Broadbent et al., *ibid.* **76** 1519 (1954)
- 10) H. Hoog, *Rec. trav. chim.* **69** 1289 (1950); *C.A.* **45** 4434 (1951)
- 11) J. L. Franklin, H. E. Lumpkin, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 1023 (1952)
- 12) 池田, 日化 **79** 103 (1958)
- 13) O. Hinsberg, *Ber.* **43** 1874 (1910)
- 14) 板橋, 有機化 **17** 287 (1959)
- 15) W. H. Hartung, "Organic Reactions" Vol. VII 263 (1953)
- 16) J. J. Ritter, E. D. Sharpe, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 2351 (1937)
- 17) W. M. Malisoff et al., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7** 86 (1935)
- 18) I. M. Kolthoff et al., *ibid.* **18** 442 (1946)
- 19) 船久保, 有機化合物確認法 下巻 p. 450 (1955)
- 20) R. W. Bost, J. O. Turner, R. D. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 1985 (1932)