(昭和34年12月28日受理)

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6報)

ジチオジグリコール酸の還元

板 橋 国 夫*

Pressure-hydrogenation of Organic Compounds by
Molybdenum Sulfide Catalyst. VI

Reduction of Dithiodiglycolic acid

Kunio ITABASHI

Catalytic reduction of dithiodiglycolic acid was carried out with molybdenum sulfide catalyst at high pressure. The reaction was started at around 100°C with an initial pressure of hydrogen at 50 atm and gave thioglycolic acid as a main product. The maximum yield was 64.3% at 130°C but it was mixed with unreacted sample. Reduction to acetic acid was accompanied with an increase of temperature and nearly all was converted into acetic acid at 180°C. Comparison of the result with that of general disulfides indicated that the cleavage of S-S bond of dithiodiglycolic acid was proceeded at low temperature and the mercapto group of thioglycolic acid formed also showed a tendency of cleavage to acetic acid; the yield of thioglycolic acid was low for this reason. Comparison of result of similar reduction of β -dithiodipropionic acid indicated that a characteristic reductive reaction of dithiodiglycolic acid was assumed to the effect of carboxyl group in α -position against the sulfur atom.

ジチオジグリコール酸(1)は還元によりチオグリコール酸(2)を生成するが、これは(2)を製造する最も一般的な方法である¹⁾。この還元は通常亜鉛末と塩酸、あるいは硫酸などで行われ²⁾、Friedländer³⁾はこの方法で収率よく(2)を得ている。一般に還元剤による還元ではそれ以上進行しない。

しかし(1)をラネーニッケルとエタノール中で煮沸すればほとんど酢酸(3)に変化する⁴⁾。その他電解還元を行った例⁵⁾もあるが、接触的に還元した例は見当らないようである。

著者は先に有機ジスルフィド類を硫化モリブデン触媒
日本大学理工学部(東京都千代田区神田駿河台)

(MoS_3)を用いて加圧還元し、水素初圧 100 atm, 反応温度 130~40°C で対応するメルカプタンが収率よく得られ、200°C 以上ではさらに炭化水素への開裂がおこることを報告した⁶⁾。(1)から(2)への還元が同様に進行すれば工業的に興味あることと考えられるので、 MoS_3 触媒を用いて(1)の加圧接触還元を行いその反応の様相について検討した。

(1)の還元はまず S-S 結合の開裂により(2)を生ずるが反応条件によってはさらに還元が進行して(3)を生成する。

図1 水素吸収状態に及ぼす反応温度の影響
(水素初圧約 50 atm)

図2 反応生成物の組成

還元が大部分進行したことを示しており、生成物もほとんど(3)であった。しかしこの場合でも未反応試料が少量回収されている点が注目される。

反応温度と生成物の関係は図2に示した。これによれば表2の反応条件では130°Cにおいて(2)の収率が最高の64.3%で(3)はほとんど副生せずかつ回収試料も少ない結果を示した。その他の生成物としては確認に到らなかったが、実験の部でのべるような方法で検出した自己縮合体と思われる物質が常に少量得られたが、予想されたよりもその量は少なかった。

II. 水素初圧の影響

反応温度を120°Cに保ち反応に及ぼす水素初圧の影響を調べ表3にまとめた。ゲージ圧の変化は図3に示した。図3においては各実験のゲージ初圧を零で表わした場合のゲージ圧の変化を示した。これによれば初圧の増加とともに吸収速度を増し、110 kg/cm²の場合は32 kg/cm²の場合の約1/2の時間で吸収が終了した。

各実験において見掛上の水素吸収量のmol比は1.1~1.3で、生成物はほとんど(2)でありいずれも60%前後で大差はないが初圧の増加とともに(2)の収率はやや向上し試料回収率はやや低下した。これには圧力の影響とともに試料対水素の比率も影響しているものと考えられる。

III. β-ジチオジプロピオン酸の還元との比較

(6)のmpは155°Cであるから溶剤として水を加え同様な条件下に140°Cで反応を行った。水素吸収は120°C前後で始まり生成物は(7)のみで回収試料はわずかであった。溶剤を用いず(6)の還元を180°Cで行えば試料のmp 155°C前後からすみやかな吸収が起った。この際の生成物も(7)のみで少量の試料が残ったがプロピオン酸は得られなかった。

以上の結果では(6)の還元は一般のジスルフィドの場合と同様に進行し生成する(7)は安定であった。これに反し(1)の還元はより低温で進行し生成する(2)はさら

表 3 ジチオジグリコール酸と β -ジチオジプロピオン酸の反応条件と結果

実 験 番 号	T ~ 27	T ~ 28	T ~ 29	T ~ 31*	T ~ 32
試 名	ジチオジ グリコール酸	"	"	β -ジチオジ プロピオン酸	"
重 量 (g)	18.2	"	"	10.5	"
料 重 量 (g)	1.9	"	"	0.95	"
反 應 条 件					
温 度 (°C)	120	120	120	140	180
時 間 (min)	215	130	125	80	75
初 圧 (°C, atm)	28	76	98	52	52
終 圧 (°C, atm)	13	62	82	44	45
見掛上の水素吸収量 (mol 比)	1.2	1.1	1.3	1.2	1.1
生 成 物 重 量 (g)	16.2	15.8	15.6	10.0	9.6
メルカプタン 収 率 (%)	58.9	58.8	61.7	85.8	79.8
回 収 試 料 (%)	22.0	16.8	14.2	2.9	4.8

* 溶剤として水 10cc を加えて行つた。

図 3 水素吸収状態に及ぼす初圧の影響
(反応温度 120°C)

に (3) まで還元される傾向があった。これは (1) における S-S 結合, (2) におけるメルカプト基は α -位のカルボキシル基により開裂しやすいためと考えられる。(6) のごとくカルボキシル基がイオウ原子に対して β -位にあればその影響は少なくなり一般のジスルフィドの場合とはほぼ同様の反応を行うことが判明した。

IV. 実 験 の 部

1. 試 料

i. ジチオジグリコール酸 市販の (2) を蒸留し 100 ~ 101°C/10 mmHg の留分を取り, この 184 g (2 mol)

に水を 50 g 加えかきまぜながら 30% 過酸化水素水を徐々に滴下反応させる。氷冷下に温度を 25~30°C に保ち, ヨウ化カリウムデンプン紙でやや過剰の過酸化水素が認められる点まで加える。約 115 g を要する。反応後減圧下に濃縮, 乾固し白色の結晶性粉末を得, これをデシケーター中で乾燥後, シクロロエタンで再結晶を 3 回繰返えし白色砂状の結晶を得た。mp 106~7°C。収率 86%。

ii. β -ジチオジプロピオン酸 β -ブロムプロピオン酸とチオ尿素から得た¹¹⁾ β -メルカプトプロピオン酸で bp 95~6°C/5 mmHg の部分 31.8 g (0.3 mol) を同様酸化すれば白色結晶を析出する。これを熱湯より 2 回再結晶すれば無色ウロコ片状結晶 28.5 g を得た。mp 153~4°C。

2. 接触還元の方法 反応に使用した硫化モリブデン触媒は従来と同様に大体 MoS₃ の組成を有するもので, 反応は電磁かきまぜ式オートクレープ内容 200 cc のものを用い第 1 報¹²⁾ に準じて行つた。

3. 反応生成物の処理 反応後オートクレープの内容物を排気し, 排気ガスは酢酸鉛の 5% 水溶液で洗い生成する硫化鉛を捕集し硫化水素の生成量を調べた。

内容物はエーテルで洗い出し, また溶剤として水を用いた場合はメタノールで洗い出し, 触媒をロ別し, ロ液は常圧または減圧下に溶剤を留去しその残存量を以て生成量とした。この中のメルカプタンは硝酸銀法¹³⁾で定量し, ジスルフィドは還元法¹⁴⁾により定量した。生成物の大部分は長さ 15 cm の Vigreux 型の精留塔を付して窒素気流中で減圧下に蒸留しそれぞれの成分に別けた。表 2 中の酢酸の収率は蒸留により得た結果である。

T~21 は暗黄色の液体 16.5 g を得た。その 10 g を減圧下に蒸留し表 4 に示す結果を得た。

表 4 T~21 の蒸留結果

留分	bp °C/mmHg	収量 (g)	d_4^{20}	n_D^{20}	チオグリコール酸 (%)
i	84~7/5	5.2	1.312	1.5046	96.2
残		4.2	灰色固体		7.3

留分 (i) は無色透明な特異臭ある液体で、Bost の方法¹⁵⁾により得た 2,4-ジニトロフェニルチオエーテルは mp 168~70°C であり、その収量から留分 (i) の中に含まれる (2) の量を計算すれば 96.2% であった。

残はやわらかい固体で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¹⁶⁾を呈し、この中に含まれる (2) を 2,4-ジニトロフェニルチオエーテルとして定量すれば 7.3% あった。またジクロルエタンで再結晶すれば mp 105~6°C の白色結晶 2.8 g を得、(1) と混合しても mp 降下せずしたがってこの結晶は (1) であった。

$C_6H_4O_4S_2$ に対する実測値	S 35.57%
計算値	S 35.19%

また残の再結晶に用いたジクロルエタンの母液は 2 回水洗後乾燥し、減圧でジクロルエタンを除けば約 0.1 g の粘稠な液体を得た。これは水に不溶であるが 1 N のカセイソーダ水溶液にしだいにとけてその溶液は強くメルカプタンの反応を呈する。したがってこの粘稠な液体は加水分解によりメルカプタンを生ずるので (2) の縮合物と推定されるが確認には到らなかった。

T~26 は淡黄色透明の液体 10.5 g を得、その 6.0 g を蒸留した。

表 5 T~26 の蒸留結果

留分	bp °C/mmHg	収量 (g)	d_4^{20}	n_D^{20}
i	56 ~ 8/80	5.1	1.052	1.3744
残		0.25		

留分 (i) は常圧で再蒸留すると 113~7°C で留出し強い酢酸臭とともに特異なイオウ化合物臭がわずかなり、その酸価は 908.5 でそのアニリド¹⁷⁾の mp は 113~4.5°C で、この留分が酢酸であることが確認された。しかしメルカプタンの反応が認められ若干の (2) を含むと推定される。残りは T~21 の場合と同様に処理し大部分が (1) であった。また縮合物と思われる物質もわずか含まれていた。

T~31 は淡黄色透明液体 10.0 g を得、その 7 g を蒸留した。

表 6 T~31 の蒸留結果

留分	bp °C/mmHg	収量 (g)	d_4^{20}	n_D^{20}	メルカプトプロピオン酸 (%)
i	95 ~ 6/5	6.5	1.220	1.4929	97.8
残		0.2			

留分 (i) はメルカプタンの反応を示しこれを水溶液としてヨウ素溶液を滴下するとヨウ素は退色し白色の結晶を析出する。熱湯から再結晶すれば mp 153~4°C の白色ウロコ片状結晶を得た。したがって留分 (i) は (7) であった。残は白色の固体でメルカプタンの反応を示す。これをよく水洗しメルカプタンを除き熱湯から再結晶すれば mp 153~4°C の結晶を得たのでその大部分は未反応試料であった。

$C_6H_{10}O_4S_2$ に対する実測値	S 30.27%
計算値	S 30.50%

終りに本研究のご指導をいただいた庄野信司教授、横手正夫教授、三羽忠広博士、実験に協力された山本周治、夏梅治二の各氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 横手, 加藤, 有合化 **13** 41 (1955)
- 2) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol. 1 p 437 (1958)
- 3) P. Friedländer, *Ber.* **39** 1065 (1906)
- 4) J. Bougault et al., *Bull. soc. Chim.* **7** 781 (1940); *C. A.* **36** 2198 (1942)
- 5) E. Larsson, *Ber.* **61 B** 1439 (1928)
- 6) 板橋, 有合化投稿中
- 7) D. S. Tarbell, D. P. Harnish, *Chem. Rev.* **49** 1 (1951)
- 8) A. Schöberl, F. Krumei, *Ber.* **77 B** 371 (1944)
- 9) E. E. Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol. 1 p 438 (1958)
- 10) J. Houben, R. Zivadinovich, *Ber.* **69 B** 2352 (1936)
- 11) L. C. Cheney, J. R. Piening, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 731 (1945)
- 12) 板橋, 有合化 **17** 287 (1959)
- 13) W. M. Malisoff et al., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** 86 (1935)
- 14) S. Siggia, R. L. Edsberg, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **20** 938 (1948)
- 15) R. W. Bost, J. O. Turner, R. D. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 1985 (1932)
- 16) 船久保, 有機化合物確認法下巻 450 (1955)
- 17) 船久保, 有機化合物確認法中巻 106 (1954)