(昭和35年2月16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7報)

スルホンの還元

板橋 国夫*

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

Reduction of Sulfones

Kunio ITABASHI

Catalytic reduction of monosulfones having *n*-octyl, benzyl and phenyl groups with molybdenum sulfide was carried out at high pressure. The reaction was proceeded at above 300°C with an initial pressure of hydrogen at 100 atm and it required to heat at 375°C for completion of the reaction. As to the reaction product, corresponding hydrocarbon was obtained with good yield. Sulfides and mercaptans, though small in amount, were found as the intermediate products, with the indication that the cleavage to hydrocarbon was proceeded through these intermediates.

It was clarified that the reductive decomposition of sulfone required higher temperature than the corresponding mercaptan, sulfide or disulfide and this fact indicated the stability of sulfone group.

I. 緒 言

一般のスルホン類は還元に対してきわめて安定である。Beckmann¹⁾によれば脂肪族スルホンは亜鉛と鉍酸、亜鉛末乾留、ナトリウムまたはカリウムアマルガム、発煙ヨウ化水素酸、五塩化リンと処理しても変化しない。

ジフェニルスルホンは赤リンまたは黄リンと250°Cで処理し、あるいは亜鉛末乾留しても変化しない²⁾。しかしイオウと加熱するとジフェニルスルフィドを生ずるがこれは単純な還元反応ではない³⁾。

スルホンを対応するスルフィドに還元する一般的な方法としては水素化アルミニウムリチウムで処理する方

法⁴⁾があるがその例は少ない。あるいはラネーニッケルと処理して脱硫する例もある⁵⁾。

しかしスルホンの接触的還元の見当らないようである。

著者は先きにメルカプタン、スルフィド、ジスルフィドについて硫化モリブデン触媒を用いて加圧接触還元を行ったが、これらは水素初圧 100 atm、反応温度 300°C 以下で対応する炭化水素に円滑に還元されることを報告した⁶⁾。これらはいずれも2価のイオウ化合物である。

引続き多価のイオウ化合物について同様に還元の様相について研究を進めているが、今回は単一スルホンの還元について報告する。

スルホンの正常な還元は(1)式のように進行するものと考えられる。

* 日本大学理工学部(東京都千代田区神田駿河台)

すなわちスルホオキシド、スルフィド、メルカプタンを経て炭化水素に開裂する経路である。接触還元反応においてこの還元が(1)式にしたがって進行しても、これら中間生成物がスルホンに比べて還元されやすい場合は反応は炭化水素まで速かに進行することも予想される。

またスルホンが(2)式のようにまずスルフィン酸と炭化水素とに開裂し⁷⁾、さらにスルフィン酸がメルカプタンを経て炭化水素に開裂する反応も考えられる。

しかしスルホンにおける C-S 結合は比較的安定でジフェニルスルホンはその bp 379°C でも分解しない²⁾。

表 1 試料およびその誘導体の融点の文献値

試 料 名	融 点 [°C]		誘 導 体	
	試 料	文献値	名 称	融点 [°C]
ジ <i>n</i> -オクチルスルホン	73~4.5	76	3,3'-ジニトロジフェニルスルホン	202
ジベンジルスルホン	148~9	151.7		
ジフェニルスルホン	122~3.5	α 型 125 β 型 128		

II. 結果および考察

反応に使用した試料の物理定数は表 1 に、生成を予想される物質の物理定数等については表 2 に示した。

スルホンの還元は試料を 0.1 mol, 硫化モリブデン触媒 (MoS₃) をその 10 mol % 用い、水素初圧 100 atm で

表 2 予想される生成物の物理定数およびその誘導体の融点の文献値

名 称	文 献 値			誘 導 体	
	沸点または融点 [°C]	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	名 称	融点 [°C]
n-オ ク タ ン	125.6	0.7025	1.3974	2,4-ジニトロフェニルチオエーテル 2,4-ジニトロフェニルスルホン ス ル ホ ン	78 98 76
n-オクチルメルカプタン	198~200	0.8433	1.4540		
ジ n-オクチルスルフィド	161.5/4	0.8447	1.46215		
ジ n-オクチルスルホオキシド	[95]	—	—		
ト ル エ ン	110.6	0.8669	1.4969	2,4-ジニトロフェニルチオエーテル 2,4-ジニトロフェニルスルホン ス ル ホ ン	130 183 151.7
ベンジルメルカプタン	194~5	1.058	—		
ジベンジルスルフィド	[49]	—	—		
ジベンジルスルホオキシド	[134]	—	—		
ベ ン ゼ ン	80.1	0.8790	1.5011	2,4-ジニトロフェニルチオエーテル 2,4-ジニトロフェニルスルホン ス ル ホ ン	121 161 α 型 125 β 型 128
シクロヘキサン	80.7	0.7786	1.4262		
チオフェノール	169.5	1.074 ²³⁾	1.5861 ²³⁾		
ジフェニルスルフィド	145/8	1.1136	1.6334		
ジフェニルスルホオキシド	[70.5]	—	—		

表 3 反 応 の 条 件 と 結 果

試料 0.1 mol 触媒 MoS_3 1.9 g

実験番号	4-31	4-32	4-33	4-34	4-41	4-42	4-43	4-44	4-51	4-52	4-53	4-54	4-55
試料名重量 (g)	ジ n-オクチルスルホン 29.0				ジベンジルスルホン 24.6				ジフェニルスルホン 21.8				
反応温度 (°C)	300	325	350	375	175	200	225	250	275	300	325	350	375
時間 (min)	75	295	215	125	65	280	130	85	100	100	85	90	320
初圧 (0°C, atm)	102	102	103	103	106	100	100	100	100	100	100	100	100
終圧 (0°C, atm)	92	49	46	45	104	63	51	47	95	90	76	55	39
生成物重量 (g)	27.5	22.7	22.0	22.3	23.4	22.1	16.9	17.2	20.9	21.1	21.0	15.3	14.1
炭化水素名収率 (%)		オクタン 84.9	" 91.4	" 92.9		トルエン 36.4	" 81.0	" 88.8			ベンゼン 27.9	" 70.0	ベンゼン として 84.9*
d_4^{20}		0.706	0.704	0.703		0.869	0.868	0.868			0.875	0.875	0.853
n_D^{20}		1.3996	1.3985	1.3980		1.4991	1.4983	1.4979			1.4993	1.4989	1.4849
その他	メルカプタン スルフィド スルホキシド	+				(+)	(+)			(+)	(++)		
回収試料 (%)	92.8	6.2	2.5	1.0	95.1	57.3	5.2	0.29	95.8	94.5	55.5	16.6	2.1
mp (°C)	73~4	73~4.5	—	—	147~9	147~8.5	147~8	—	122~3	122~3	122~3	122~4	122~3.5

* シクロヘキサン約 10%を含む。

反応温度を変えて行った。その条件と結果については表 3 にまとめた。

ジオクチルスルホンの場合は 300°C 付近から徐々に水素の吸収がみられたが見掛け上の吸収量はわずかであった。反応温度の上昇とともに吸収速度が速かになりまた吸収量も増加し 350°C 以上では mol 比で 4.0 をこえ炭化水素への開裂が大体終了したであろうことを示している。

反応生成物は未反応試料以外はいずれの場合も大部分が n-オクタンでありその生成量は大体見掛け上の水素吸収量に比例する。300°C の場合には実験の部でのべるような方法でメルカプタン、スルフィドが微量認められたが、スルフィン酸は認められなかった。したがって反応は (1) 式により進行するものと推定される。反応の中間生成物の量がわずかなのはこれらが試料に比べて還元されやすく速かに炭化水素に開裂する⁹⁾ためと考えられる。

ジフェニルスルホンの場合は 275°C ではほとんど未反応であった。300°C においては水素の吸収量および反応後の廃ガスから得られた硫化水素の量からみて若干の開裂が起ったものと推定されるが、生成物の確認には到らなかった。325°C 以上ではオクチルスルホンの場合と同様の傾向を示し未反応試料以外は大部分ベンゼンであった。375°C の生成物はベンゼンに換算して 84.9% の収率であったが、この中には約 10% のシクロヘキサンが含まれ、このような反応条件下では芳香核の一部が飽和されることを示している。

ジベンジルスルホンの開裂も同様の結果で未反応試料以外は大部分がトルエンである。しかし反応温度は他のスルホンに比べてかなり低く、反応は 200°C 付近から始まり 250°C では大体終了した。このように反応温度が低いことは脱ベンジル基反応のためと思われるが、従来のベンジル誘導体の場合^{6,9)}に比べてやや反応しにくいのはスルホン基の安定性によるものであろう。

以上の結果を総括すれば MoS_3 によるスルホンの接触還元は水素初圧 100 atm では 300°C 以上で進行し反応が終了するには 375°C を必要とした。反応生成物としては対応する炭化水素が収率よく得られた。反応の中間生成物としてわずかではあるがメルカプタン、スルフィドが認められるので反応は (1) 式にしたがって進行するものと推定される。従来の研究に使用したメルカプタン、スルフィド、ジスルフィド等と比べて、スルホンの還元には高温を必要とし予想されたとおり接触還元においても反応が進みにくいことが判明した。

III. 実験の部

1. 試料 反応に用いたスルホンは対応するスルフィドを Rheinboldt, Giesbrecht の方法¹⁰⁾に準じて酸化して合成した。すなわちそれぞれのスルフィドを約 3 倍量の氷酢酸に溶解し 50~60°C でかきまぜながら過剰の 30% 過酸化水素を滴下して酸化した。反応後に水中にそそぎ得られた粗結晶をエタノールで再結晶した。融点とその文献値は表 1 に示したとおりで、ジフェニルス

ルホンは α 型のものである。

2. 接触還元の方法 内容 200 cc の電磁かきまぜ式オートクレープに試料 0.1 mol をとり触媒をその 10 mol % 加え水素初圧 100 atm 内外で反応させた。触媒は大体 MoS_2 の組成を有するもので、反応の方法は第1報⁹⁾に準じて行った。

3. 反応生成物の処理 反応後オートクレープの内容物ガスを排気し、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。その後内容物を取り出し容器内をメタノールで洗い出した。両者を合せて熱口過して触媒をロ別し、ロ液はボウ硝で乾燥した。メタノールを除き残存量をもって生成量とした。生成物は長さ 15 cm の Vigreux 型の分留管を用いて蒸留しおのおの成分に分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 *n*-オクチルスルホンの還元生成物の処理

4-31 では白色の結晶 27.5 g を得た。これをエタノールから再結晶すれば 26.8 g の白色ウロコ片状の結晶を得た。mp は $73\sim 4^\circ\text{C}$ を示し試料と混融しても mp は降下しない。よってこの結晶は未反応試料である。

再結晶の母液からは結晶を混じった液体 0.3 g を得た。これを冷時エーテルでうすめると結晶が分離する。この結晶は未反応試料で 0.1 g あった。エーテル溶液は水で洗浄、乾燥しエーテルを除けば少量のやや粘潤なメルカプタン臭のある液体が残る。これについて次の実験を行った。

i. Bost の方法¹¹⁾ で 2,4-ジニトロフェニルチオエーテルを造ったが mp $75\sim 7^\circ\text{C}$ の黄色針状結晶が得られたのでオクチルメルカプタンを含んでいることが判明した。

ii. その残り (約 0.1 g) を 10 cc の氷酢酸にとかし 5 cc を取り、ヨウ素法¹²⁾によりメルカプタンの定量を行ったが、オクチルメルカプタンとして 0.008 g を含む結果を得た。

iii. 他の 5 cc について臭素酸カリウム-臭化カリウム法¹³⁾でスルフィドの定量を行いジオクチルスルフィドとして 0.04 g を含む結果を得た。

また先きにエーテル溶液を洗浄した際の水は過マンガン酸カリウム溶液を退色させないのでスルフィン酸は含まれないと思われる。

表 4 4-32 の蒸留結果

留分	bp $^\circ\text{C}/\text{mmHg}$	収量 (g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	79~83/200	13.8	0.706	1.3996
残分		0.6	液体を含む結晶	

4-32 では白色ウロコ片状結晶 1.6 g と無色透明液体 21.1 g を得た。結晶は未反応試料である。

液状生成物の 15 g を蒸留した。

留分 (1) は *n*-オクタンであり、残分はエタノールから再結晶すれば mp $74\sim 5^\circ\text{C}$ の白色ウロコ片状の結晶を得、大部分が未反応試料である。

4-33, 4-34 の生成物の処理は前記に準じて行った。

5. ジベンジルスルホンの還元生成物の処理 4-41 では白色結晶 23.4 g を得た。エタノールから再結晶すれば mp $147\sim 9^\circ\text{C}$ の白色ウロコ片状の結晶を得る。これは試料と混融しても融点は降下しないので未反応試料である。再結晶の際の母液からエタノールを除けば少量の未反応試料が残るだけで、これを氷酢酸に溶解し過酸化水素水を加えても酸化される物質はほとんどなかった。

4-42 では白色ウロコ片状の結晶 14.1 g と無色透明液体 8.0 g を得た。結晶はエタノールで再結晶すれば mp $147\sim 8.5^\circ\text{C}$ を示すので未反応試料であった。液状生成物の 7 g を蒸留した。

表 5 4-42 の蒸留結果

留分	bp $^\circ\text{C}$	収量 (g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	106~110	5.9	0.869	1.4991
残分		0.5	液体を含む結晶	

留分 (1) を混酸でニトロ化すれば黄色針状結晶を得る。この結晶の融点およびトルエンを同様ニトロ化して得た結晶との混融点はいずれも $69\sim 70^\circ\text{C}$ (2,4-ジニトロトルエンの融点の文献値 71°C) なので留分 (1) はトルエンである。残分の大部分は未反応試料である。残分中の液体部分について 4-31 の場合に準じてメルカプタン、スルフィドの定量を行い、それぞれ微量含まれる結果を得たが確認に到らなかった。

4-43, 4-44 の生成物の処理は前記に準じて行った。

6. ジフェニルスルホンの還元生成物の処理 4-51 は白色ウロコ片状の結晶 20.9 g を得、エタノールから再結晶すれば mp $122\sim 3^\circ\text{C}$ を示す。これを混酸でニトロ化すれば黄色針状結晶を得る。この結晶の融点、および試料を同様にニトロ化して得た結晶との混融点はいずれも $197\sim 9^\circ\text{C}$ で、3,3'-ジニトロジフェニルスルホンの融点の文献値 202°C ¹⁴⁾ と一致する。したがって先きの結晶は未反応試料である。また先きの再結晶の際の母液はエタノールを除くと結晶を含んだ液体が少量得られる。この氷酢酸溶液は過酸化水素水を消費するので (1) または (2) 式による中間生成物が存在すると思われるがその量はわずかである。

4-55 は無色透明液体 14.1 g を得、その 9 g を蒸留した。

表 6 4-55 の 蒸 留 結 果

留分	bp °C	収量 (g)	d_4^{20}	n_D^{20}
1	77~9	8.4	0.853	1.4849
残分		0.3	白色結晶	

留分 (1) は比重、屈折率ともにベンゼンにくらべて低い。ガスクロマトグラフィーの結果によりベンゼン中に約 10% のシクロヘキサンが含まれていることが判明した。残分はエタノールで再結晶したが融点は 122~3.5°C を示し未反応試料である。

4-52~4-54 の反応生成物は前記に準じて処理した。

終りにご指導を賜った庄野信司教授, 三羽忠広博士, 実験に協力された大西寛氏に深く感謝します。

文 献

- 1) E. Beckmann, *J. Prakt. Chem.* [2] 17 439

(1878)

- 2) F. Kraft, W. Vorster, *Ber.* 26 B 2813 (1893)
- 3) J. Böeseken, *Rec. trav. Chim.* 30 137 (1911); *C.A.* 5 3399 (1911)
- 4) F. G. Bordwell, W. E. McKellin, *J. Am. Chem. Soc.* 73 2251 (1951)
- 5) R. Mozingo, *USP* 2,371,642 (1945)
- 6) 板橋, 有合化 17 464 611 (1959), 18 48 (1960)
- 7) G. W. Fenton, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 1928 3127
- 8) W. H. Hartung, "Organic Reactions" Vol. VII 263 (1953)
- 9) 板橋, 有合化 17 287 (1959)
- 10) H. Rheinboldt, E. Giesbrecht, *J. Am. Chem. Soc.* 68 973 (1946)
- 11) R. W. Bost, J. O. Turner, R. D. Norton, *ibid.* 54 1985 (1932)
- 12) J. W. Kimball et al., *ibid.* 43 1199 (1921)
- 13) S. Siggia, R. L. Edsberg, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 20 938 (1948)
- 14) J. Martinet, A. Haehl, *C.A.* 16 557 (1922)

有 機 合 成 学 協 会 誌 バックナンバー在庫表

(昭和 35 年 7 月現在)

下記バックナンバーが在庫致しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上、代金・送料を添えてお申し込み下さい。

なを第3巻~第8巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol.	9 (昭和 26 年, 1951 年)	No.	5	6	7	8	9	10	11	12
"	10 (" 27 '52)	" 1 2 3 4	5	6	7	8	9	10	11	12
"	11 (" 28 '53)	"	5	6	7	8	9	10	11	12
"	12 (" 29 '54)	"	4	5	6	7	8	9	10	11 12
"	13 (" 30 '55)	" 2 3 4	5	6	7	8	9	10	11	12
"	14 (" 31 '56)	" 2 3 4*	5	6	7	8	9	10	11	12
"	15 (" 32 '57)	"	6	7	8	9	10	11	12	
"	16 (" 33 '58)	"				8				12
"	17 (" 34 '59)	" 2				8		10 [11]	12	
"	18 (" 35 '60)	" 2	4 (5)	6 (7)						

定価=150円・送料4円, [ ]=250円・送料8円, イタリック=150円・送料8円, * 印=250円・送料24円。本会会員に限り定価の二割引です。

なお, 第18巻より普通号 200 円送料4円, 増頁の時 ( ) 内 250 円送料8円と定価が変更致しました。ただし第17巻以前は上記の通りです。