(昭和40年5月8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14報)

カルボニル化合物の還元チオール化

板 橋 国 夫*

Catalytic Pressure-Hydrogenation of Organic Compounds by
Molybdenum Sulfide Catalyst. XIV

Reductive Thiolation of Carbonyl Compounds

Kunio ITABASHI*

Benzaldehyde, heptanal, and cyclohexanone were reductively thiolated using sulfur in cyclohexane in the presence of molybdenum sulfide catalyst at 130~200°C to obtain the corresponding thiols in approximately 90% yield.

It is assumed that the hydrogen sulfide possibly formed in situ upon reduction of sulfur would first add to the carbonyl groups to give thials or thiones VIA gem-olthiols or dithiols. The intermediates so formed would then be hydrogenated to form the product thiols.

The reactions proceeded more readily than the analogous ones previously conducted using fatty acids and their derivatives as starting compounds.

I. 緒 言

接触的な還元チオール化は Farlow らのアルデヒド, ケトン等のカルボニル化合物に関する報告が最初であり^{1,2)}, その他カルボン酸³⁾ およびその関連化合物^{4,5)} についてなされているにすぎない。

Farlow ら²⁾はカルボニル化合物についてその反応を式[1]のごとく述べているが, その後このような研究は特殊な例⁶⁾があるのみで, 反応について検討を加えた例は見当たらない。

カルボニル化合物の還元チオール化においてその反応の経路は種々推測される。

まずカルボニル基に硫化水素 (H₂S) が付加し生成する gem-オールチオール (2), さらに下に示すような反応により生成する gem-ジチオール (3), チオールまたはチオン (4), ジスルフィド (5) 等各種のイオウ化合物^{7,8)}が還元によりチオール化される経路が考えられる。

* 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

* College of Science & Engineering, Nihon University (Surugadai, Chiyodada-ku, Tokyo)

(2), (3) はいずれも不安定であり, 脱水または脱硫化水素によりチオールまたはチオン(4)を生ずるが, チオールは容易に重合し^{9,10}, チオンも立体障害のない場合は重合体になりやすい¹¹。

これらイオウ化合物の還元, 脱硫の例は各種ある。アルデヒドあるいはケトンに対して H_2S は還元作用があり, 特に高圧の場合は強力で, H_2S のみでも一部チオールを生成するが, 大部分はジスルフィド, ポリスルフィドに止まる¹²。しかし多硫化アンモニウムとの反応ではチオールとポリスルフィドが得られ¹³, さらに炭化水素まで還元される場合もある¹⁴。*gem*-ジチオールは水素化リチウムアルミニウムによりチオールへ好収率で還元される¹⁵。しかしながら接触的な水素化の例は少なく, チオベンゾフェノンをルテニウム触媒, 硫化モリブデン触媒で水素化した報告がみられるにすぎない¹⁶。

一方カルボニル化合物が対応するアルコールに水素化されて後, アルコールが H_2S により置換されチオールを生成する経路も考えられる。

しかし硫化モリブデン触媒によるカルボニル化合物の水素化には 150°C 以上の温度を必要とし, また反応が始まるとアルコール(6)の段階に止まらず, 炭化水素まで開裂してしまうことが知られている¹⁷。また[6]式のようなアルコールのチオール化にはかなりの高温を必要とすることが報告されている¹⁸。硫化モリブデン触媒によるカルボニル化合物の還元チオール化は比較的低温度で容易に起るので, [5], [6] のような過程をとらないで,

まずカルボニル基に対する H_2S の付加が起るのであらうと推論される。

その他副反応としてチオールへの中間は縮合, 脱硫化水素, イオウ原子についての不均化反応, さらにそれらと試料カルボニル化合物との反応も起り得るので, 生成物が複雑化することも予想される。

II. 還元チオール化反応と結果の考察

本研究においてはベンズアルデヒド, アセトフェノン, ヘプタナールおよびシクロヘキサノンを三硫化モリブデン触媒をもちいてイオウと共に溶媒の存在で水素加圧下に反応させ, 対応するチオールを収率よく得ることが出来た。

このような還元チオール化の条件下ではイオウは 100°C 以上で H_2S に変化し, 130°C の反応ではイオウは残存しない。

ベンズアルデヒドの還元チオール化の結果を表1に示す。 130°C の反応では僅かの未反応試料を残すのみで, 67% の α -トルエンチオールとジベンジルジスルフィドが得られた。

表1 ベンズアルデヒドの還元チオール化

試料ベンズアルデヒド 10.6 g (0.1 mol), イオウ 6.4 g (0.2 mol), 触媒 MoS_3 1.9 g, 溶媒シクロヘキサン 30 ml, 水素初圧約 100 atm

実験番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	生成物収率(%)			回収試料 (%)
		トルエン チオール	α -トル エンチ オール	そ の 他	
S-521	130		67.1	ジスルフィド 20.3	++
S-522	150	3.2	82.3		++
S-523	175	17.5	63.2		1.2
S-524	200	79.5	4.0	ビベンジル 6.6

図1 ベンズアルデヒドからの生成物の収率

150°C ではほとんどチオールのみであったが、より高温ではさらに開裂がおこり、200°C では大部分がトルエンに変化すると共にビベンジルが副生した。

反応温度と生成物収率との関係は図1に示した。

またチオール、ビベンジルの生成経路を知る目的で、表2に示すようにベンズアルデヒドと H_2S の反応、 β -トリチオベンズアルデヒドの水素化をおこなった。

表2 トリチオベンズアルデヒドの水素化分解

触媒 MoS_3 1.9 g, 溶媒シクロヘキサン 30 ml, 水素初圧約 100 atm

実験 番号	試 料		反応 温度 (°C)	生成物収率 (%)			回収 試料 (%)
	名 称	重量 (g)		トル エン	α -トル エンチ オール	その他	
S-537	β -トリチオ ベンズアル デヒド	8.5	150	57.4	27.7		2.8
S-538	"	"	175	78.8	0.5		—
*S-539	ベンズアル デヒド	10.6	100			<i>trans</i> -ス チルベン 91.0 その他 (5.0)	—

• H_2S 初圧約 15 kg/cm², H_2 は加えない。

MoS_3 触媒の存在でベンズアルデヒドと H_2S との反応は 90% 以上の *trans*-スチルベンと少量の液状物を生成した。*trans*-スチルベン (8) はポリチオベンズアルデヒドの熱分解により生成することが知られている^{7,10)} [式 (8)]。

したがって反応はベンズアルデヒドに H_2S が付加し [3] 式のような過程で生成したチオベンズアルデヒド $C_6H_5CH=S$ が環状のトリチオ体または線状のポリチオ体となり、ついで熱分解が進行したものと推定される。また同時に生成した少量の液状生成物はヨウ素を還元するが、ガスクロマトグラフィーの結果では α -トルエンチオールより高沸点の物質であった。

一方 β -トリチオベンズアルデヒドを試料として 150°C で水素化分解をおこなった場合の生成物は一部分が α -トルエンチオールで残り、大部分がトルエン迄開裂していった。しかしスチルベンおよびその水素化生成物は全く得られず、単純な水素化分解のみが進行し、[8] 式のごとき熱分解はおこらなかったと考えられる。

以上の点から考察するとチオールの生成は 100°C 以上でイオウが H_2S に還元されてアルデヒドと反応し、生成した (2), (3), (4) 等がそのまゝあるいはポリチオ体に変化して水素化されるのであろう。

200°C でビベンジルが少量得られたのは中間にポリチオ体の生成を考えるよりも (2), (3), (4) 等の還元縮合によって生成した²²⁾と考えるほうが、表2の実験結果をよく説明できる。

----- [9]

また高温の反応で主として得られることから、ベンズアルデヒドの単純な水素化も併発し、その還元縮合による¹⁷⁾と考えてもよい。

アセトフェノンの還元チオール化の結果は表3に示すとおりで、その反応性はベンズアルデヒドにくらべるとかなり低く、また生成する 1-フェニルエタンチオールは炭化水素まで開裂しやすい。したがってチオールの収率も 50% に達しなかった (表3, 図2)。

表3 アセトフェノンの還元チオール化

試料アセトフェノン 12.0 g (0.1 mol), その他表1に同じ

実験番号	反応温度 (°C)	生成物 収 率 (%)		回収試料 (%)
		エチル ベンゼン	1-フェニルエ タンチオール	
S-526	130		27.1	54.5
S-527	150	6.7	45.7	26.1
S-528	175	14.5	44.7	15.8
S-529	200	51.4	28.8	—

図2 アセトフェノンからの生成物の収率

ヘプタナールの場合には、表4に示すように 150°C で 50% 以上の 1-ヘプタンチオールを得たが、同時に縮合生成物と考えられる高沸点物がその半分程得られた。これらの生成物は分離、確認には到らなかったが、イオウを含有しており、チオールへの中間体の縮合、試料のアル

ドール型の縮合^{20,21)}等によるものと推定された。しかし 200°C では副生成物なくチオールのみが 95% の高収率で得られた。これは 1-ヘプタンチオールが第一級チオールで水素化に対して比較的安定なため²²⁾である。

表 4 ヘプタナール、シクロヘキサノンの還元チオール化
反応条件表 6 に同じ

実験 番号	試 料 名 称	重量 (g)	反応条件		生成物収率 (%)		回収 試料 (%)
			温度 (°C)	時間 (min)	チオ ール	その他	
S-532	ヘプタナール	11.4	150	150	55.5	27.3	11.0
S-533	"	"	175	270	72.7	14.2	++
S-534	"	"	200	100	95.0	—	—
S-536	シクロヘキサ ノン	9.8	150	155	89.6	—	—

* 対試料 %

図 3 ヘプタナールからの生成物の収率

シクロヘキサノンからはシクロヘキサントールのみが 90% の収率で得られた (表 4)。

以上のごとくカルボニル化合物の還元チオール化は主として [2], [3] 式を経て進行し, 途中に一部重縮合生成物も得られたが, 十分な条件下ではいずれもチオールへ水素化されることが判明した。

また従来おこなったアルコール, 脂肪酸およびその誘導体の反応にくらべると最も容易で, チオールの収率も良好であった。

III. 実験の部

1. 試料 ベンズアルデヒド, アセトフェノン, シクロヘキサノンは市販の試薬を, ヘプタナールは高砂香料工業株式会社製のものをそれぞれ精留し, 表 5 のごと

き物理定数を示すものもちいた。

表 5 試料の物理定数

名 称	bp または [mp] (°C)	d_4^{20}	n_D^{20}
ベンズアルデヒド	98/60~100/60	1.049	1.5460
アセトフェノン	77/10~78/10	1.027	1.5325
シクロヘキサノン	154~5	0.948	1.4496
ヘプタナール	86/90~87/90	0.821	1.4139
β -トリチオベンズ アルデヒド	[220~223]		

β -トリチオベンズアルデヒドは Stanfield らの方法¹⁰⁾に準じ, ベンズアルデヒドのエタノール溶液に -5°C で乾燥塩化水素と H_2S を飽和させ, 析出物をエタノールさらにベンゼンで再結晶して得た。

触媒硫化モリブデンはほぼ MoS_3 の組成を有するもの¹⁷⁾を使用した。

2. 実験の方法 前報³⁾と同様にして内容 200 ml の電磁かきまぜ式オートクレーブに試料 0.1 mol, 触媒 1.9 g, イオウ 0.2 mol, 溶媒シクロヘキサン 30 ml をとり, 水素初圧約 100 atm, 所定温度でゲージ圧の変化がみとめられなくなるまで反応させた。

3. 反応生成物の処理と分析 反応後のオートクレーブ内容物はシクロヘキサンまたはエーテルで洗い出し, 触媒をロ別し, ロ液から注意して溶媒を留去しその残分を生成物とした。この処理によって H_2S はほとんど残らなかった。

生成物はヨウ素滴定法によりチオールの定量²³⁾をおこない, ついでそれぞれの方法により生成物の確認, ガスクロマトグラフィーによる定量をおこなった。

i. ベンズアルデヒドの反応生成物 表 1 の実験 S-521 では 13.5 g の生成物を得た。その 1.2 g を窒素気流中で減圧下に精留し表 6 のごとき結果を得た。

表 6 S-521 の蒸留結果

留 分	bp°C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}	チオール (%)
1	85/20~92/20	8.3	1.050	1.568	89.0
残分		2.7	固体		

留分 (1) の赤外線吸収スペクトル (I.R.) はほぼ α -トルエンチオールに一致し, Bost らの方法²⁴⁾で得た 2,4-ジニトロフェニルチオエーテル (DNPT) は mp 126~8°C を示すので, この留分はほとんど α -トルエンチオール (その DNPT の融点の文献値 130°C) であった。残分は固体で, シクロヘキサンで再結晶して淡黄色のリン片状結晶 2.5 g を得た。この結晶の融点およびジベンジルジスルフィド (融点の文献値 72°C) との混融点はいずれも 69~71°C を示すのでジベンジルジスルフィドであることが確認された。

S-524 の蒸留残分を冷却し、析出する結晶を石油エーテルで再結晶し mp 48~51°C の結晶を得た。これを硝酸でニトロ化し mp 175~177°C の結晶を得た。これは 4,4'-ジニトロビベンジル (融点の文献値 178°C) に相当するのでさきの結晶はビベンジル (融点の文献値 52°C) であることが確認された。

表2の実験 S-539 の生成物 9.2 g は固化する。これをエタノールで再結晶し融点 115~120°C の結晶 8.2 g を得た。さらにリグロインで再結晶すれば mp 122.5~3.5°C を示す。これを二硫化炭素にとかし臭素を加え mp 233~4°C の無色の微針状結晶を得た。これは α,α' -ジブロムビベンジル (融点の文献値 237°C) と混融しても同一融点を示す。したがってさきの結晶は *trans*-スチルベン (融点の文献値 123°C) であった。

ii. アセトフェノンの反応生成物 表3の実験 S-526 では 14.2 g の生成物を得、その 12 g を蒸留し表7の結果を得た。

表7 S-526 の蒸留結果

留分	bp°C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}	チオール(%)
1	65/10~82/10	10.3	1.047	1.5102	28.5
残分		1.1	泥状物		

留分(1)のベンゼン溶液を希カセイソーダ水溶液で抽出し、抽出液を塩酸性にしてヨウ素溶液で酸化し析出する固体をリグロインで再結晶した。この結晶の融点およびビス(1-フェニルエチル)ジスルフィド (その融点の文献値 58°C) との混融点は共に 55~56°C を示すので、留分(1)に含まれるチオールは 1-フェニルエタンチオールであることがわかった。また留分(1)のエタノール溶液に 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬²⁵⁾を加えて赤色沈殿を得、エタノールから再結晶し融点 243~6°C の結晶を得た。したがって未反応のアセトフェノン (その 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの融点の文献値 249°C) を含むことが判った。

iii. ヘプタナールの反応生成物 表4の実験 S-532 の生成物 12.4 g 中の 10.0 g を蒸留し表8の結果を得た。

表8 S-532 の蒸留結果

留分	bp°C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	チオール(%)
1	65/30~82/30	8.1	0.835	64.5
残分		1.2	0.903	12.4

留分(1)はその I.R にカルボニルの吸収はみられないが水酸基の吸収はみられない。また得られた DNPT は mp 80~81°C を示すので、1-ヘプタンチオール (その DNPT の融点の文献値 82°C) が主成分であることが判

明した。残分は暗色や粘稠な油状物でチオール臭があった。

iv. シクロヘキサノンの反応生成物 表4の実験 S-536 は 11.8 g の生成物を得、その 10 g を蒸留し表9の結果を得た。

表9 S-536 蒸留結果

留分	bp°C/mmHg	収量(g)	d_4^{20}	n_D^{20}	チオール(%)
1	76/60~82/60	7.6	0.9510	1.4922	96.5
残分		1.3			74.7

留分(1)は、その DNPT の mp 144~6°C (文献値 148°C) で、シクロヘキサノチオールであった。生成物の I.R. にはカルボニルの吸収はみとめられず、ガスクロマトグラフの結果もシクロヘキサノチオールのみで、その他の生成物は認められなかった。

終りにご指導を賜った庄野信司教授、実験に協力された内海洋氏、小野沢峻正氏ならびに試料をいただいた高砂香料工業株式会社に対して深く感謝します。

文 献

- 1) M.W. Farlow et al., *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1392 (1948)
- 2) M.W. Farlow et al., *Ind. Eng. Chem.* **42** 2547 (1950)
- 3) 板橋, 有化 **21** 531 (1963)
- 4) 板橋, 有化 **19** 597 (1951)
- 5) 板橋, 小松, 第2回油化学討論会 (1963)
- 6) J.F. Harris, Jr., W.A. Sheppard, *J. Org. Chem.* **26** 354 (1961)
- 7) E. Campaigne, *Organic Sulfur Compounds* Vol 1, p. 134 (1961)
- 8) R. Mayer et al., *Angew. Chem.* **76** 157 (1964)
- 9) J.H. Wood, R.W. Bost, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1011 (1937)
- 10) J.A. Stanfield, L.B. Reynolds, Jr., *ibid.* **74** 2878 (1952)
- 11) E. Campaigne, *Chem. Revs.* **39** 16 (1946)
- 12) T.L. Cairns et al., *J. Org. Chem.* **18** 748 (1953)
- 13) H.E. Johnson, D.G. Crosby, *ibid.* **27** 3692 (1962)
- 14) G. Reddelien, H. Danilof, *Ber.* **54** 3132 (1921)
- 15) T.L. Cairns, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3982 (1952)
- 16) A.C. Cope, E. Farkas, *J. Org. Chem.* **19** 385 (1954)
- 17) 板橋, 有化 **17** 287 (1959)
- 18) R.L. Kramer, E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **43** 880 (1921)
- 19) J.K. Chine et al, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 1136 (1944)
- 20) S. Lande, J. Mostecky, *Chem. Listy.* **50** 565 (1956)
- 21) F.M. Scheidt, *J. Catalysis* **3** 372 (1964)
- 22) 板橋, 有化 **17** 464 (1959)
- 23) J.W. Kimball et al, *J. Am. Chem. Soc.* **43** 1199 (1921)
- 25) R.W. Bost, J.O. Turner, R.D. Norton, *ibid.* **54** 1985 (1932)
- 25) 杉山, 有機化合物の微量確認法 p. 157 (1957)