(昭和44年12月5日受理)

硫化モリブデン触媒を用いた安息香酸類の水素—硫化水素による還元

小 泊 満 生*・板 橋 国 夫*

The Reduction of Benzoic Acids with Hydrogen-Hydrogen Sulfide in the Presence of MoS_3 Catalyst.

Mitsuo KODOMARI* and Kunio ITABASHI*

Benzoic acids and sulfur were allowed to react under the initial hydrogen pressure 100 kg/cm^2 at 250°C in the presence of MoS_3 . Toluene and a little amount of α -toluenethiol were obtained. Similar results were also obtained from substituted benzoic acids, but in the case of benzoic acids containing electron-donating group the corresponding thiols were not obtained, the resulting compounds were mainly products of decarboxylation. In the case of phthalic anhydride, thiophthalide was obtained in good yield under the same reaction conditions. Depending on the conditions, thiophthalic anhydride and *o*-xylene sulfide were obtained in good yield respectively.

概 要

安息香酸とイオウを三硫化モリブデンの存在、 250°C 、水素初圧 100 kg/cm^2 で反応させたところ、トルエンと少量の α -トルエンチオールを得た。アミノ基を有する置換安息香酸の反応では、チオールは得られず、脱炭酸生成物が主として得られた。電子吸引性の置換基を有する場合、脱炭酸はみとめられず、チオールの収率もわずかにすぎなかった。無水フタル酸からは同様条件下で好収率でチオフタリドが得られたが、条件によりチオ無水フタル酸、*o*-キシレンスルフィドがそれぞれ好収率で得られた。

I. 緒 言

さきにドデカン酸の還元チオール化によりドデカンチオールが好収率で得られることを報告した¹⁾。芳香族カ

ルボン酸についての還元チオール化反応についてはまだ知られていない。よって安息香酸および置換安息香酸について、硫化モリブデン触媒の存在でイオウと加圧水素下の反応を行ない、その様相、置換基の影響などについて検討を加えた。

II. 実 験

1. 試料 安息香酸および置換安息香酸：試薬一級品を常法により精製してそれぞれ文献値に一致する融点を示すものを使用した。チオ無水フタル酸は無水フタル酸と硫化ナトリウムの反応²⁾により合成し、エタノールで再結晶して融点 $113\sim 114^\circ\text{C}$ の結晶を使用した。

触媒：三硫化モリブデンの調製は従来どおりチオモリブデン酸アンモニウムの希硫酸による酸分解によった³⁾。

2. 反応の方法 反応は試料 (0.1 mol)、イオウ (0.3 mol)、三硫化モリブデン (1.9 g)、溶媒 30 ml をオートクレーブにとり、水素初圧 100 kg/cm^2 で加熱かきまぜた。反応時間は所定の温度に達してから $100\sim 300$ 分である。

3. 反応生成物の処理 i. 安息香酸からの生成物 反

* 日本大学理工学部工業化学科
()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University ()

応後のオートクレープ内容物は口過して不溶物を別け、溶媒留去後、蒸留し 110°C までの留分 (1) と 70~75°C/10 mmHg の留分 (2) と残分とに別けた。留分 (2) はチオールの反応を示し、2,4-ジニトロクロロベンゼンと反応させ融点 130°C の結晶を得たので α -トルエンチオール (その 2,4-ジニトロフェニルチオエーテルの融点の文献値⁹⁾ は 130°C) と判明した。残分はエタノールでの再結晶により得た結晶の融点および安息香酸との混融点とはともに 120~121°C を示したので安息香酸であった。生成物の定量はガスクロマトグラフの結果によった。

ii. 置換安息香酸からの反応生成物 安息香酸の場合とはほぼ同様に処理し、チオールの確認定量⁹⁾ を行なった。生成物は蒸留によりそれぞれの留分および残分に別ち、誘導体を合成して確認した。カルボン酸の定量はエステル化し、ガスクロマトグラフの結果によった。

iii. 無水フタル酸からの反応生成物 反応後の内容物は口過して、口液と不溶物に別ち、不溶物はクロロホルムで抽出し、抽出液は口液と合せる。

これを炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルム溶液はクロロホルムおよび溶媒を留去し、その残分を得た。残分の一部はガスクロマトグラフにより生成物の同定、定量を行なった。また残分を減圧蒸留して *o*-キシレンスルフィド (bp 105~110°C/14 mmHg の留分)、チオフタリド (bp 144°C/17 mmHg) を単離した。*o*-キシレンスルフィドは過酸化水素水により酸化しスルホン⁶⁾ (mp. 151.5°C, 文献値⁹⁾ 151.3~151.5°C) として確認した。またその赤外吸収スペクトルも文献⁹⁾ 記載のものと一致した。

スルホンの元素分析結果

分析値 C 57.90%, H 4.64%

$C_8H_6O_2S$ としての

計算値 C 57.12%, H 4.79%

チオフタリドはエタノールで再結晶し、融点 (57°C, 文献値⁹⁾ 59~60°C) および赤外吸収スペクトル、元素分析により確認した。

分析値 C 63.96%, H 3.90%

$C_8H_4O_3S$ としての

計算値 C 64.00%, H 4.00%

蒸留残分をエタノールで再結晶すると淡黄色の結晶が得られた。これは融点、赤外吸収スペクトルおよび別途合成したチオ無水フタル酸との混融点より、チオ無水フタル酸であることを確認した。

不溶物は炭酸ナトリウム水溶液でよく抽出し、さきの炭酸ナトリウム水溶液と合わせ塩酸性にしてカルボン酸類を得た。

III. 結果と考察

1. 安息香酸 内容 200 ml のオートクレープ中で反応を行なう場合、水素初圧 100 kg/cm² では水素量は約 0.65 mol で、加熱かきまざると 150°C 以上ではイオウは硫化水素に還元されるが、過剰の水素も存在している。この様な条件下の反応では試料と硫化水素の反応、試料の水素化分解とが併発する可能性がある。

図 1

反応温度の影響

—○—安息香酸, —□— α -トルエン, —△— o -チオール
* 水素初圧 100kg/cm², 反応時間 140分
溶媒シクロヘキサン

図 1 に示すように 170°C 付近から α -トルエンチオールの生成が認められるが、200°C で 6%, 250°C でも 11% にすぎない。一方トルエンは 200°C 以上で生成し、急増し 275°C では未反応試料その他を残さずトルエンになってしまう。チオールの収率が低いのは生成する α -トルエンチオールの炭素-イオウ結合がベンジル型で、200°C 以下で容易に開裂⁹⁾ してしまうためである。一方安息香酸そのものの水素化分解も 200°C 以上では容易で、試料の水素化による直接トルエンの生成⁹⁾ も進行するためである。しかしイオウと水素をほぼ等モル使用した水素初圧 50 kg/cm² の反応では 250°C でも安息香酸が大部分回収されてチオ酸、チオール、トルエンなどは認められなかった。したがって硫化水素は安息香酸との直接反応と考えるよりも触媒上に吸着された試料がまず水素化を受けるが、その中間生成物はさらに水素化されると同時に触媒上に多量に存在する硫化水素¹⁰⁾ によって硫化されチオアルデヒド¹¹⁾、チオール¹²⁾ を生ずるものと考えられる。しかしこれらは容易にトルエンへの開裂をしてしまうので、チオールの収率は低い。

脂肪酸カルボン酸の場合、対応するチオールが90%以上の収率で得られその他副生物はなく中間にチオ酸が確認され、炭化水素は高温において生成しているが¹⁾、このことは硫化水素が脂肪酸と直接反応することを示している。これは芳香族カルボ酸と脂肪酸の反応性の相異と共に触媒に対する吸着状態が異なることを示唆するものである。

表1 安息香酸の反応におけるイオウ/水素比の影響
反応条件; 250°C, 140分, 溶媒シクロヘキサン

No.	仕込水素量	イオウ	生成物(%)		回収試料
			α-トルエンチオール	トルエン	
1	0.6 mol	0.3 mol	11.5	61	17.6(%)
2	0.5	0.3	3.5	55.5	36.9
3	0.3	0.3	—	—	90.9
4	0.6	—	—	82	+

2. 置換安息香酸の反応 オルトまたはパラ位に置換基を有する安息香酸の還元チオール化を行ない置換基の影響などについて検討した。

i. 電子供与性基を有する場合 一般に安息香酸にくらべ反応は促進されたが、チオールは確認できなかった。また脱炭酸生成物が多量生成し安息香酸あるいは電子吸引性置換基を有する場合にくらべ対称的であった。表2に示すように *o*-置換体であるサリチル酸、アントラニル酸からはそれぞれ主生成物として、フェノール、アニリンが得られ、*o*-クレゾール、*o*-トルイジンは少量にすぎなかった。*p*-アミノ安息香酸の場合もアニリンが主生成物であったが、*p*-ヒドロキシ安息香酸の場合は *p*-クレゾールが主生成物で、フェノールは少量であった。*o*-クレゾール、*o*-トルイジンは同様条件での水素化反応では安定であることからフェノール、アニリンの生成は脱炭酸のためである。

p-置換体では脱炭酸は次の順序で容易であった。

p-置換サリチル酸¹³⁾ や *p*-または *o*-ヒドロキシ安息香酸¹⁴⁾ の脱炭酸反応は置換基の電子供与性の増加と共に促進されるが、本反応においても類似的傾向がみとめられた。しかし *o*-置換体では電子供与性との関係とともにオルト効果の影響もあって *o*-ヒドロキシ安息香酸では *p*-体にくらべ脱炭酸生成物が多量に生成した。これは *o*-体では隣接カルボキシル基とのキレート環形成

が脱炭酸を促進するためと考えられる。*o*-メトキシ安息香酸の場合、主に *o*-メチルアニソールが生成したことは *o*-ヒドロキシ安息香酸ではキレート環形成が脱炭酸を促進するという考えを支持している。

表2 置換安息香酸の反応 (1)
反応条件; 250°C, 140分, 溶媒シクロヘキサン

置換基	生成物(%)	回収試料(%)
H	C ₆ H ₅ CH ₂ SH 11.5	17.6
	C ₆ H ₅ CH ₃ 56.0	
<i>o</i> -OH	C ₆ H ₅ OH 53.2	28.0
	<i>o</i> -OHC ₆ H ₄ CH ₃ 28.8	
<i>p</i> -OH	C ₆ H ₅ OH 21.9	9.0
	<i>p</i> -OHC ₆ H ₄ CH ₃ 69.6	
<i>o</i> -CH ₃ O	<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃ 55.0	
<i>o</i> -NH ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ 49.9	
	<i>o</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ 11.6	
<i>p</i> -NH ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ 74.8	
	<i>p</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ 7.8	

ii. 電子吸引性基を有する場合 表3に示すようにスルホアミド基やカルボキシル基、塩素などの電子吸引性の置換基を有するものは反応性はやや低下したがチオールが少量得られ、脱炭酸はほとんどおこらなかった。*p*-スルホアミノ安息香酸は未反応物が多かったのは溶媒に対する溶解性も影響している。

また *p*-チオクレゾールの生成はスルホアミド基のメルカプト基への還元による¹⁵⁾ ものである。テレフタル酸ジメチルでは *p*-メチル-α-トルエンチオールが20% 生成した。フタル酸、無水フタル酸は特異で、チオフタリドが主生成物として得られた。以上のように置換基の影響はその電子供与性と吸引力とでは対称的であった。すなわち電子供与性基は水素化の反応性を増大¹⁶⁾ し、同時に脱炭酸が促進され、チオールをほとんど生成しなかった。

表3 置換安息香酸の反応 (2)

置換基	生成物(%)	回収試料(%)
<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₃ 75.5	14.4
<i>p</i> -H ₂ NSO ₂	<i>p</i> -HSC ₆ H ₄ CH ₃ 10.0*	80.0
<i>o</i> -COOH	C ₆ H ₄ (COSCH ₃) 54.4	
	C ₆ H ₄ (CO)O 22.3	
テレフタル酸ジメチル	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ SH 20	23.1
	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH 21.3	
	<i>p</i> -HOOC ₆ H ₄ COOH 18.1	
	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ ++	

* *p*-HSC₆H₄CH₂SH を含む
反応条件は表2と同じ

3. 無水フタル酸の反応 反応はもっとも容易で

200℃ では生成物のほとんどがチオフタリドで、250℃ ではチオフタリドは一部 *o*-キシレンスルフィドまで還元された。またイオウを 0.4 mol もちい反応時間を 300 分とした場合、*o*-キシレンスルフィドは増加したが *o*-キシレンまでの還元は進行しなかった。イオウ (0.3 mol) に対応量の水素 (0.33 mol) を用いると生成物の大部分はチオ無水フタル酸であった。

これらのことから反応はまず酸無水物が硫化水素と反応してチオ無水フタル酸となり、これがさらに還元されチオフタリドとなることがわかった。無水フタル酸の場合のみイオウ化合物が多量得られたことからイオウを含む五員環は水素化に安定であると考えられる。

表 4 無水フタル酸の反応

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
反応条件	水素初圧 (kg/cm ²)	100	100	100	50	121
	イオウ (mol)	0.3	0.3	0.4	0.3	—
	温度 (℃)	200	250	250	250	250
	時間 (分)	140	140	300	140	60
生成物 (%)	チオ無水フタル酸	—	—	—	70.5	19.0*
	チオフタリド	40	48.3	54.4	4.7	56.0**
	<i>o</i> -キシレンスルフィド	+	10.0	31.5	—	—
	回収試料	43.3	35.0	—	14.3	—

* トルエン, ** *o*-キシレン
溶媒シクロヘキサン

i. 溶媒の影響 水を溶媒としたイオウによる *o*-キシレンのフタル酸への酸化では中間体としてチオフタリドが生成し、この反応は可逆的に進行する¹⁷⁾。そこで本反応において水を溶媒とした場合とその他の溶媒を用いた結果を比較した。

表 5 溶媒の影響

反応条件: 250℃, 140分, 水素初圧 100 kg/cm², イオウ 0.3 mol

溶 媒	反 応 生 成 物 (%)		
	チオフタリド	<i>o</i> -キシレンスルフィド	そ の 他
水	76.1	++	4.1 g (タール状物)
酢 酸	63.3	++	(エタンチオール微量)
トルエン	52.0	16.9	15.0(未反応物)
ジオキサン	67.3	10.0	9.0(未反応物)
シクロヘキサン	48.3	10.0	35.0(未反応物)

水、酢酸の場合は生成物の大部分がチオフタリドであった。しかし水溶媒では黒色タール状物、酢酸溶媒では酢酸自体が一部チオール化されエタンチオールとなった。シクロヘキサン、トルエン、ジオキサンなどの非極性溶媒を用いるとチオフタリドはさらに水素化されて *o*-キシレンスルフィドも生成した点が特異である。水

を溶媒として反応温度の影響を調べた。反応は 170℃ 付近からみられるが、チオ無水フタル酸の段階にとどまらずチオフタリドが得られ、250℃ でも *o*-キシレンスルフィドまでの還元は進まず収率 80% でチオフタリドが得られ、チオフタリド生成には適当な溶媒であった。

ii. 反応経路 イオウがまず還元され硫化水素となり、無水フタル酸に付加し、チオ酸となり脱水閉環してチオ無水フタル酸になるが、この反応はカルボン酸との反応にくらべて容易であり、試料の水素化に優先する。

チオ無水フタル酸は水素化され、チオフタリドを生ずるが、これは水素化に対してかなり安定で *o*-キシレンスルフィドまで還元するにはより強い条件が必要で、*o*-キシレンへの開裂は進行しがたい。この間、硫化水素による [3] に示すような無水フタル酸の還元も可能であるが¹⁸⁾、表 4 の No. 4 の実験にみられるようにほとんど進行しない。

無水フタル酸の三硫化モリブデン触媒による水素化ではまず開環して *o*-トルイル酸を生じ、さらに *o*-キシレンおよび脱炭酸によるトルエンのみが得られ、フタリドあるいは *o*-キシレンオキシドは全く認められず、水素化では無水物環がまず開裂してしまうことが知られている⁹⁾。これにたいしチオ無水フタル酸では、一般の

表 6 水素化分解
溶媒シクロヘキサン、触媒三硫化モリブデン

試 料		チオ無水フタル酸	チオフタリド
反応条件	水素初圧 (kg/cm ²)	50	100
	温度 (℃)	200	250
	時間 (分)	100	100
生成物 (%)	チオフタリド	11.2	—
	<i>o</i> -キシレンスルフィド	3.8	62.5
	<i>o</i> -キシレン	—	15.1
	回収試料	71.8	++

スルフィドが水素化反応に対して安定で開裂しがたいのと同様¹⁹⁾, この五員環が水素化に対し安定であることが判った。

本研究を行なうにあたりご指導をいただいた日本大学理工学部庄野信司教授に感謝いたします。

(日化第22年会 (1969) にて一部発表)

文 献

- 1) 板橋国夫, 有合化 **21** 531 (1963)
- 2) A. Reissert, H. Holle, *Ber.* **44** 3027 (1911)
- 3) 庄野信司, 板橋国夫ら, 工化 **64** 1357 (1961)
- 4) 実験化学講座 続5 (下) p. 1178 (1966) 丸善
- 5) J.W. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **43** 1199 (1921)
- 6) S.F. Birch, R.A. Dean, E.V. Whitehead, *J. Inst. Petrol.* **40** 76 (1954)
- 7) V. Prey, B. Kerres, H. Berbalk, *Monatsh.* **91** 319 (1960)
- 8) 板橋国夫, 有合化 **17** 464 (1959)
- 9) 板橋国夫, 有合化 **17** 287 (1959)
- 10) R.L. Wilson, C. Kemball, A.K. Galway, *Trans. Faraday Soc.* **58** 583 (1962)
- 11) E. Campaign, "*Organic Sulfur Compounds*" Vol. 1, p. 134 (1961) Pergamon Press.
- 12) 中野紘一, 板橋国夫, 工化 **72** 1029 (1969)
- 13) A.V. Willi, *Trans. Faraday Soc.* **55** 433 (1959)
- 14) B.R. Brown, D.L. Hammick, A.J.B. Scholefield, *J. Chem. Soc.* **1950** 778
- 15) 板橋国夫, 有合化 **19** 271 (1961)
- 16) 板橋国夫, 未発表
- 17) W.G. Toland, *J. Org. Chem.* **26** 2929 (1961)
- 18) W.G. Toland, R.W. Campbell, *J. Org. Chem.* **28** 3124 (1963)
- 19) D.J. Martin, *J. Org. Chem.* **34** 473 (1969)

— 書 評 —

有 機 分 子 の 構 造

N.L. Allinger, J. Allinger 著

伊東 徹, 杉山 宏訳

東京化学同人 発行, 137 ページ, 550 円

本書は Illinois 大学の K.L. Rinehart, Jr. 教授によって編集されている "*Foundations of Modern Organic Chemistry Series*" (全18巻) の第1巻である。著者は分子構造, 立体配座を中心に多くの研究を発表している Allinger 教授夫妻であり, 主として大学の学部学生を対照として平易ではあるが最新の研究結果をとり入れた有機化学の教科書である。

この本は有機分子の構造が化学反応から全く分離して取り扱えるという考えに基いて書かれている。原著者は有機化学を大学院学生に個人的に教えるのと同じ方法, 順序でもっと若い学生にも十分理解させることができると信じてきた。最初に分子の構造を論じ, 次いで近代的

な手法でどのようにしてその構造が確立されるかを述べる。理論や物理的手段, 分子の三次元構造に重点を置き分子の構造や立体化学を理解すれば, 化学反応はずっと容易に理解することができるのである。

内容は原子, 分子構造, 不飽和および環状炭化水素, 官能基をもった化合物, 回転異性, 化学反応中間体, 化学反応の8章からなり, 各章の終りに簡単な問題と, 関連する代表的な参考書とがあげられているのが特徴である。訳は東北大学の伊東教授と Wayne 大学の Allinger 教授のもとに留学されていた杉山博士の手になるものできわめて流暢で解り易く, 有機化学の入門書として好適な書物といえよう。 (内丸文彦)